

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo



Ernest Rutherford
(1871-1937)

Neste capítulo, nós discutiremos a evolução do entendimento das propriedades atômicas a partir dos experimentos de Rutherford e do modelo atômico proposto por Bohr.

Rutherford, ex-aluno de J. J. Thomson, a partir da análise de experimentos de espalhamento de partículas α por átomos, concluiu que a carga positiva está toda concentrada em uma região muito pequena no centro do átomo, em desacordo com o modelo do seu *mentor* (*pudim de passas*).

As questões sobre a estabilidade do átomo nuclear e os espectros de emissão átomo de hidrogênio.

O modelo de Bohr e a hipótese de quantização dos estados eletrônicos.

O princípio da correspondência e os limites do modelo de Bohr.

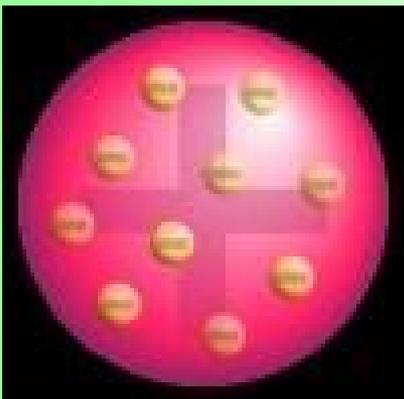


Niels Bohr
(1885-1962)

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

- A idéia atomística da matéria surgiu com os Gregos já nos anos 450 a.c.
- Democritus, o mais famoso atomista da idade antiga, dizia: “Tudo o que existe é formado por átomos ou pela ausência deles.”
- No época do experimento de Rutherford, 1911, acumulavam-se evidências de que os átomos continham elétrons e que o número de elétrons Z era aproximadamente igual a $A/2$, onde A é peso atômico do átomo considerado. Como a maioria dos átomos era neutra, os átomos deveriam conter também Z prótons.

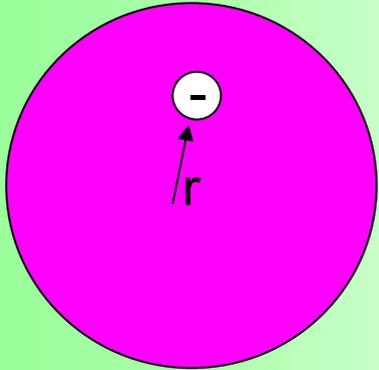
O Modelo de Thomson (“pudim de (passas) ameixas”)



- J. J. Thomson propôs uma tentativa de descrição, ou modelo, de um átomo, segundo o qual os elétrons carregados negativamente estariam localizados no interior de uma distribuição esférica contínua de carga positiva.

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

O Modelo de Thomson para o átomo de H.



- De acordo com o modelo de Thomson, os átomos em seus estados excitados, teriam os seus elétrons vibrando em torno de suas posições de equilíbrio. Esta hipótese continha um problema óbvio já para o átomo de hidrogênio. (Exemplo 4.1)

Usando a Lei de Gauss podemos calcular:

$$F = -\frac{\rho e a}{3\epsilon_0} = -ka$$

e

$$k = \frac{e}{\frac{4}{3}\pi R^3} \frac{e}{3\epsilon_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} = 2,3 \times 10^3 \text{ N/m}$$

Então:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = 2,5 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

o que leva a:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = 1500 \text{ \AA}$$

como a única frequência característica do átomo de H, contrariando os resultados experimentais.

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

O Experimento de Rutherford:



Ernest Rutherford
(1871-1937)

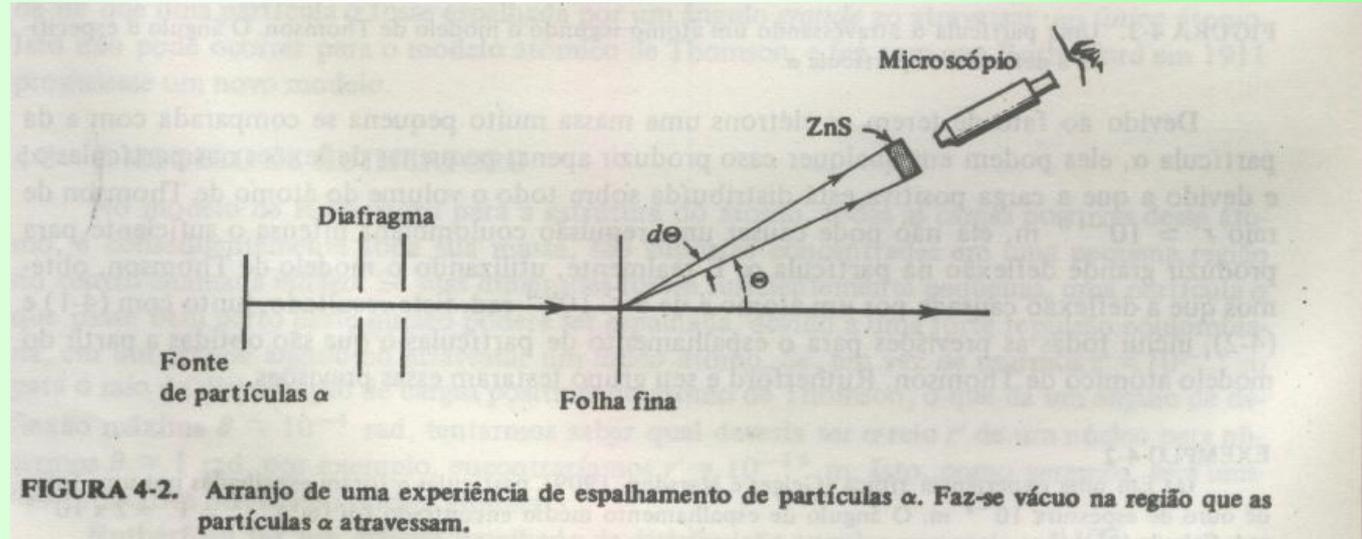


FIGURA 4-2. Arranjo de uma experiência de espalhamento de partículas α . Faz-se vácuo na região que as partículas α atravessam.

Para um feixe incidente com I partículas α , media-se o número de partículas que eram defletidas de um ângulo Θ , mais precisamente:

$$N(\Theta)d\Theta = \text{número de partículas defletidas no intervalo } [\Theta + d\Theta]$$

Vamos ao quadro discutir a previsão de $N(\Theta)$ dentro do modelo de Thomson.

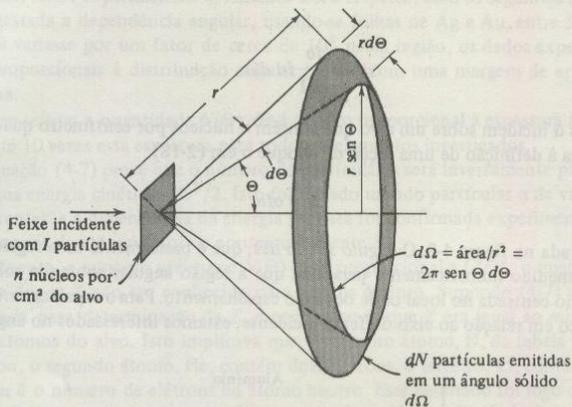


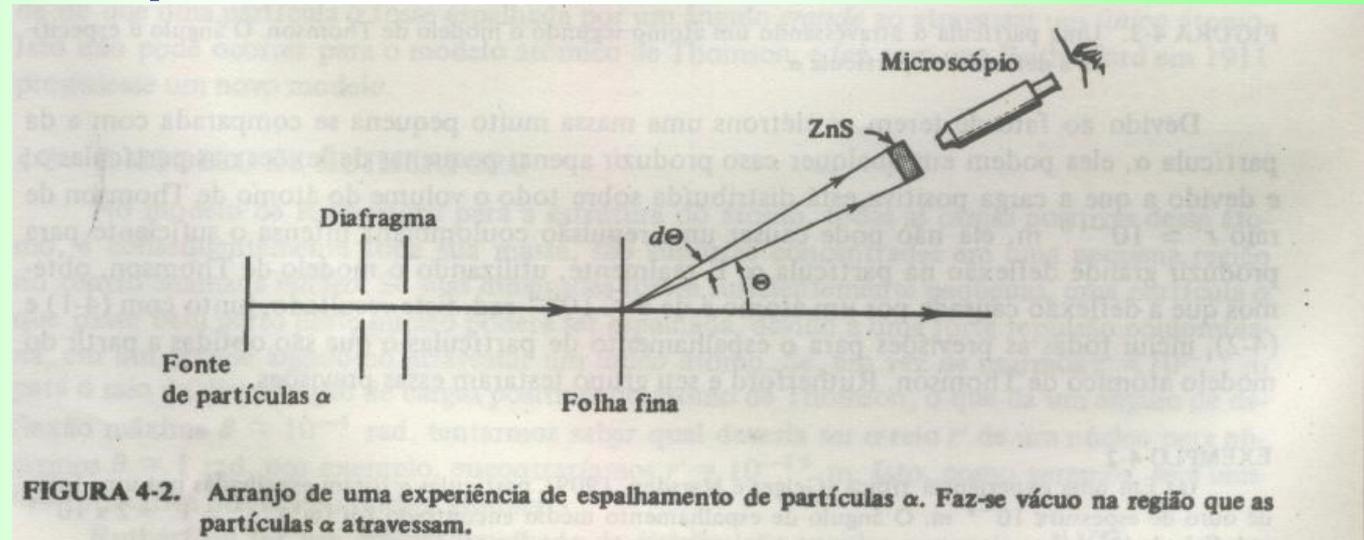
FIGURA 4-8. Ilustração da definição de seção de choque diferencial $d\sigma/d\Omega$. Se o alvo for suficientemente fino para que uma partícula incidente tenha uma possibilidade desprezível de interagir com mais de um núcleo ao atravessá-lo, então $dN = (d\sigma/d\Omega) I n d\Omega$.

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

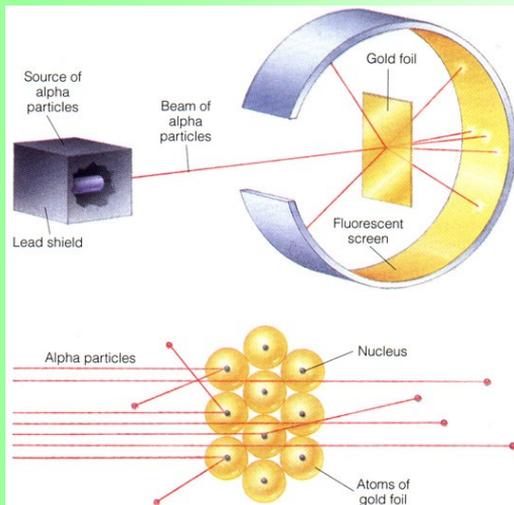


Ernest Rutherford
(1871-1937)

O Experimento de Rutherford:



<http://ap.polyu.edu.hk/Our%20Applets/RutherfordScattering/Scattering.html>



$N(\Theta)d\Theta =$ número de partículas defletidas
no intervalo $[\Theta + d\Theta]$

Rutherford encontrou um número apreciável de eventos de espalhamento para $\Theta > 90^\circ$ em desacordo com o modelo de Thomson. Vamos descrever o modelo de Rutherford no quadro.

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo



Ernest Rutherford
(1871-1937)

O Experimento de Rutherford:

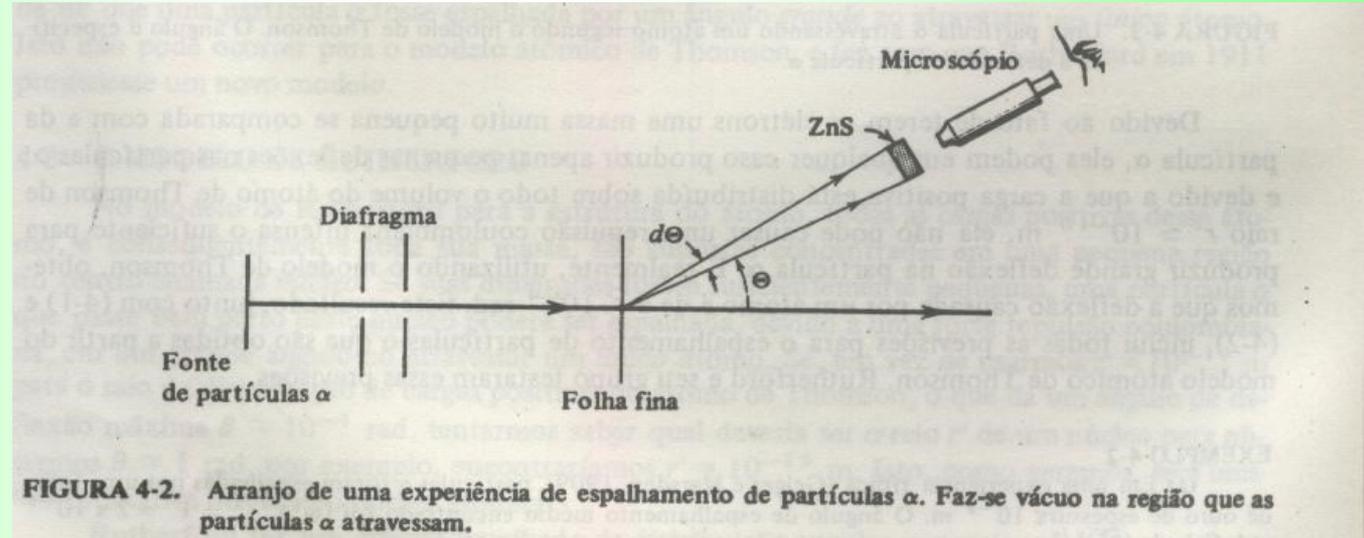
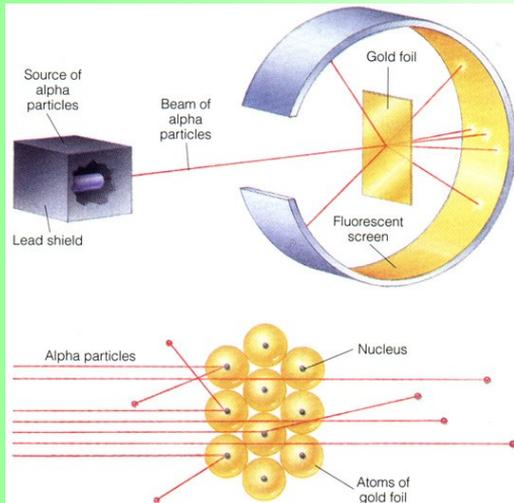


FIGURA 4-2. Arranjo de uma experiência de espalhamento de partículas α . Faz-se vácuo na região que as partículas α atravessam.

<http://ap.polyu.edu.hk/Our%20Applets/RutherfordScattering/Scattering.html>

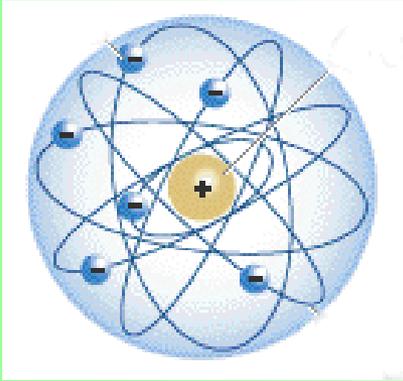


$$N(\Theta)d\Theta = 2\pi\rho tI \left[\frac{zZe^2}{4\pi\epsilon_0 2Mv^2} \right] \frac{\text{sen}\Theta}{\text{sen}^4\left(\frac{\Theta}{2}\right)}$$

O modelo de Rutherford descrevia com sucesso vários resultados experimentais, mas....

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

A Instabilidade do átomo nuclear.



Uma hipótese plausível seria a de que os elétrons deveriam orbitar em órbitas elípticas em torno do núcleo, em analogia ao sistema planetário.

Mas nesse caso, os elétrons são partículas carregadas, e por estarem aceleradas, deveriam emitir radiação continuamente até colapsarem no núcleo.

Suponhamos que o elétron esteja em uma órbita circular de raio $r_0 = 10^{-10}$ m, sua Energia total seria:

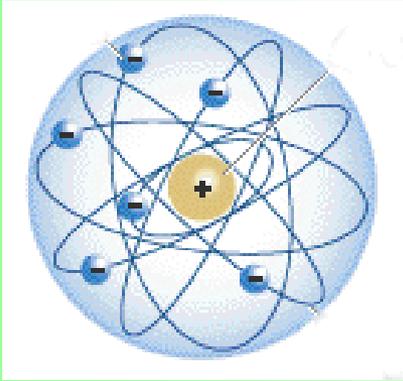
$$E = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0}$$

mas a força elétrica age como força centrípeta e:

$$|F| = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0^2} = \frac{m v^2}{r_0} \Rightarrow \frac{m v^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0} \Rightarrow E = - \frac{1}{2} \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_0}$$

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

A Instabilidade do átomo nuclear.



Uma hipótese plausível seria a de que os elétrons deveriam orbitar em órbitas elípticas em torno do núcleo, em analogia ao sistema planetário.

Mas nesse caso, os elétrons são partículas carregadas, e por estarem aceleradas, deveriam emitir radiação continuamente até colapsarem no núcleo.

Como $E = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$ podemos calcular: $\frac{dE}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{d(1/r_0)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \dot{r}_0$

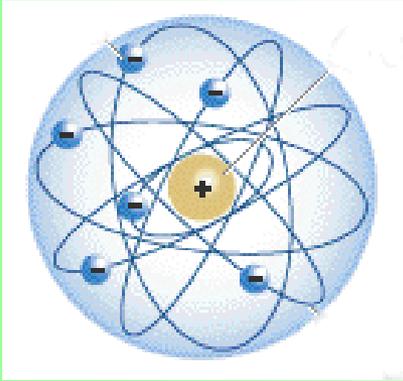
Mas a perda de energia por irradiação eletromagnética é dada pela fórmula de Larmor (Apêndice B):

$-\frac{dE}{dt} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3} \frac{a}{c^3}$ Fazendo $a = \frac{F}{m} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 m r_0^2}$ temos:

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{2}{3} \frac{Z^2 e^6}{(4\pi\epsilon_0)^3 m^2 c^3 r_0^4} = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0) r_0^2} \dot{r}_0$$

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

A Instabilidade do átomo nuclear.



Uma hipótese plausível seria a de que os elétrons deveriam orbitar em órbitas elípticas em torno do núcleo, em analogia ao sistema planetário.

Mas nesse caso, os elétrons são partículas carregadas, e por estarem aceleradas, deveriam emitir radiação continuamente até colapsarem no núcleo.

Assim:

$$\dot{r}_0 = -\frac{4}{3} \frac{Ze^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 c^3 r_0^2} = -\frac{K}{r_0^2}$$

Integrando a Eq. diferencial:

$$\int_{r_0}^0 r_0^2 dr_0 = -K \int_{t_i}^{t_f} dt = -K\Delta t$$

o que nos leva a:

$$\Delta t = \frac{1}{3K} r_0^3 = \frac{r_0^3}{4} \frac{(4\pi\epsilon_0)^2 m^2 c^3}{Ze^4} = \frac{Z}{4} \frac{r_0}{c} \left[\frac{mc^2}{(Ze^2 / (4\pi\epsilon_0)^2 r_0)} \right]^2 \approx 10^{-12} s \text{ para o H.}$$

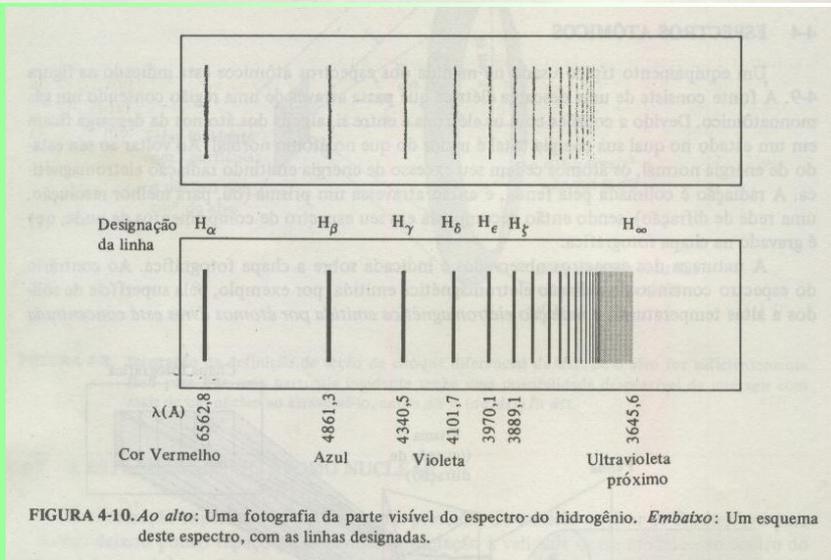
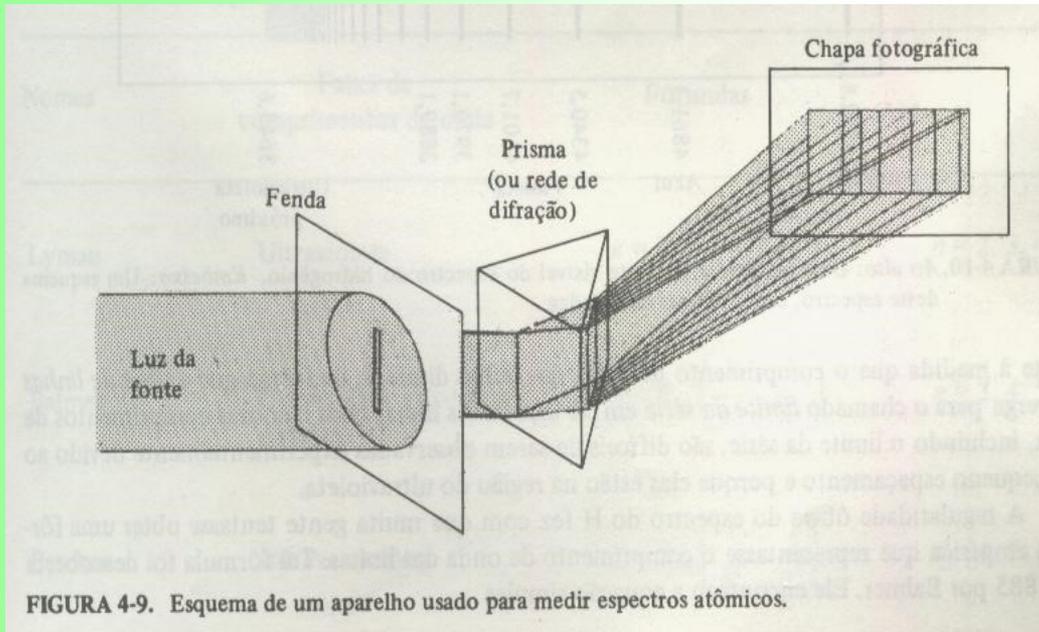
Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

Espectros atômicos

O espectro de emissão de radiação eletromagnética dos átomos poderia conter informações valiosas sobre a estrutura atômica. Átomos excitados por descargas elétricas emitem um espectro característico ao retornar ao seu estado fundamental.

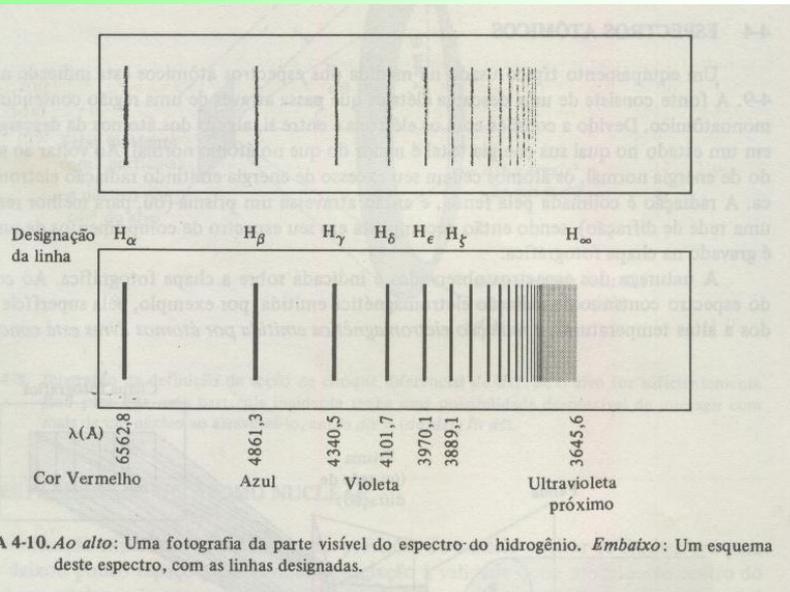
A regularidade do espectro de emissão do H fez com que os cientistas tentassem obter uma fórmula empírica para os vários comprimentos de ondas das linhas. Tal fórmula foi descoberta em 1885 por Balmer:

$$\lambda = 3646\text{\AA} \frac{n^2}{n^2 - 4} \quad n = 3, 4, 5, \dots$$



Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

Espectros atômicos



Outros pesquisadores escreveram séries equivalentes para outras faixas de comprimento de onda: Lyman, Paschen, Bracket e Pfund.

A partir do trabalho de Balmer, iniciou-se uma busca por fórmulas empíricas mais gerais que pudessem ser identificadas, inclusive em espectros de outros elementos, com destaque para o trabalho de Rydberg, que reescreveu a fórmula para a série de Balmer da seguinte forma:

$$k = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

onde $R_H = 10967757,6 \pm 1,2 \text{ m}^{-1}$ é a constante de Rydberg.

Para os átomos de elementos alcalinos, Rydberg encontrou:

$$k = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{(m-a)^2} - \frac{1}{(n-b)^2} \right)$$

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

O Modelo de Bohr

Na tentativa de encontrar um modelo atômico consistente com os experimentos de Rutherford e com o espectro de emissão do átomo de H, Bohr propôs (1913) um modelo baseado nos seguintes postulados:

- 1) Um elétron em um átomo se move em órbitas circulares em torno do núcleo sob a influência da atração Coulombiana entre o elétron e o núcleo, obedecendo as leis da Mecânica Clássica.
- 2) As únicas órbitas possíveis são aquelas na qual seu momento angular é um múltiplo inteiro de $h/2\pi$.
- 3) Apesar de estar constantemente acelerado, o elétron se movendo na sua órbita não emite radiação, e mantém uma energia constante E .
- 4) O elétron emite radiação eletromagnética quando muda descontinuamente o seu movimento de uma órbita com energia E_i para outra energia E_f . A frequência da radiação emitida é dada pela diferença $(E_i - E_f)$ dividida pela constante de Planck.



Niels Bohr
(1885-1962)

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

O Modelo de Bohr

Usando os postulados de Bohr, nós encontramos:

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}{mZe^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots \text{(órbitas possíveis)}$$

$$v = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\hbar n} \quad n = 1, 2, 3 \dots \text{(órbitas possíveis)}$$

$$E = -\frac{mZ^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3 \dots \text{(quantização da energia)}$$

Para $n = 1$:

$$r \sim 0.5 \text{ \AA}$$

$$v \sim 2,2 \times 10^6 \text{ m/s}$$

$$E \sim -13,6 \text{ eV}$$

Niels Bohr
(1885-1962)

Usando o quarto postulado:

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{mZ^2 e^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

como $k = 1/\lambda = \nu/c$:

$$k = \frac{Z^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) = Z^2 R_\infty \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

onde:

$$R_\infty = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{me^4}{4\pi\hbar^3 c}$$

fornecia valores bastante razoáveis para a constante de Rydberg R_H .

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

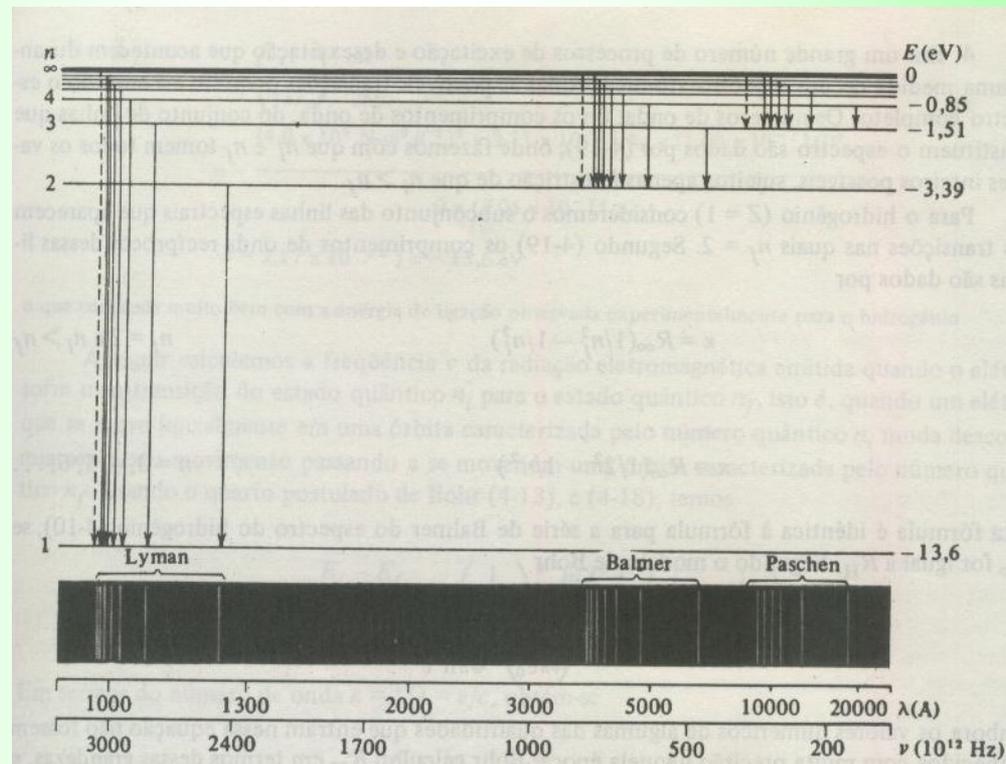
O Modelo de Bohr

Além do mais, da expressão:

$$k = R_{\infty} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

As séries de Lyman ($n_f = 1$), de Balmer ($n_f = 2$), de Paschen ($n_f = 3$), de Brackett ($n_f = 4$) e para Pfund ($n_f = 5$) podem ser obtidas pelo modelo de Bohr.

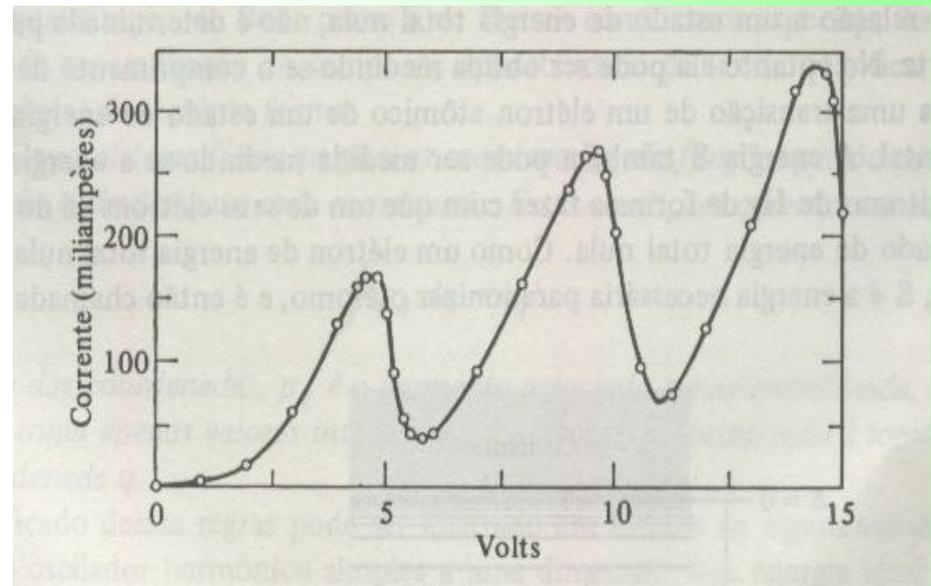
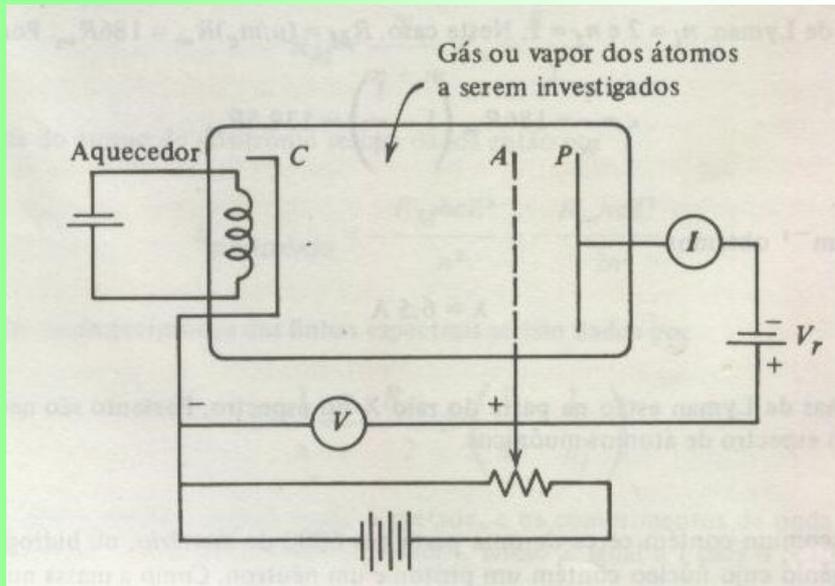
Niels Bohr
(1885-1962)



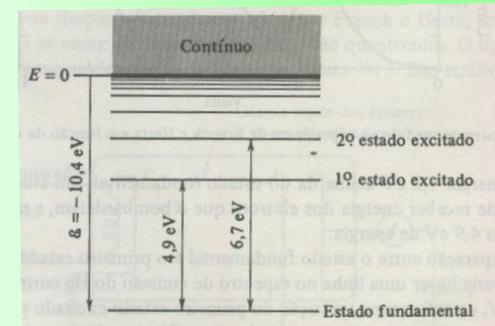
Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

O Modelo de Bohr – Evidência experimental dos estados atômicos quantizados.

Um experimento simples que permite a verificação experimental dos estados atômicos discretos foi realizado por Franck e Hertz em 1914.



O experimento revelou que os elétrons só excitam os átomos de vapor de Hg quando possuem certos valores de energia cinética.



Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

Uma interpretação para as Regras de Quantização

Em busca de uma melhor compreensão das regras de quantização, em 1916, Wilson e Sommerfeld um conjunto de regras de quantização para qualquer sistema físico cujo as coordenadas fossem funções periódicas do tempo.

Para qualquer sistema físico na qual as coordenadas são funções periódicas do tempo, existe uma condição quântica para cada coordenada. Estas condições quânticas são:

$$\oint p_q dq = n_q h$$

onde q é uma coordenada, p_q é o momento associado a esta coordenada, n_q é um número inteiro, e a integração é tomada sobre um período da coordenada q .

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

Regras de Quantização de Wilson-Sommerfeld: Exemplo

Considere um oscilador harmônico simples em uma dimensão:

$$E = K + V = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$$

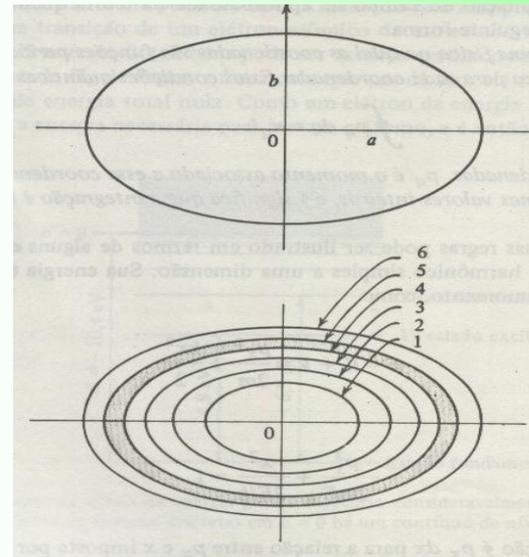
$$\frac{p_x^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/k} = 1$$

A relação p-q, no caso p_x e x define o espaço de fase, no caso define uma elipse.

$$\oint p_x dx = \pi ab$$

$$\oint p_x dx = \frac{2\pi E}{\sqrt{k/m}}$$

$$\oint p_x dx = \frac{2\pi E}{2\pi\nu} = nh \Rightarrow E = nh\nu$$



Lei de quantização de Planck.

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

Regras de Quantização de Wilson-Sommerfeld: Exemplo

Considere um elétron se movendo em órbita circular de raio r , com momento angular constante $L = mvr$:

$$\oint p_q dq = n_q h$$

$$\oint L d\theta = nh$$

Nesse caso:

$$\oint L d\theta = L2\pi = nh$$

$$L = n\hbar$$

Lei de quantização de Bohr.

Se usarmos:

$$L = mvr = pr = nh / 2\pi \quad \text{e} \quad p = h / \lambda \quad \text{encontramos:}$$

$$h / \lambda r = nh / 2\pi$$

$$2\pi r = n\lambda$$

as órbitas possíveis contém exatamente um número inteiro de comprimento de ondas de de Broglie.

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

O Modelo de Sommerfeld

Sommerfeld usou as regras de quantização de Wilson-Sommerfeld para tentar explicar a *estrutura fina* do espectro de hidrogênio, usando órbitas elípticas.

$$\oint L d\theta = n_{\theta} h$$

$$\oint p_r dr = n_r h \Rightarrow L(a/b - 1) = n_r \hbar$$

$$L = n_{\theta} \hbar$$

Respeitando essas condições, Sommerfeld calculou:

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{\mu Z e^2}$$

$$b = a \frac{n_{\theta}}{n}$$

$$E = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^3}$$

onde

$$n = n_{\theta} + n_r$$

como $n = 1, 2, 3, \dots$ e $n_{\theta} = 1, 2, 3, \dots, n$.

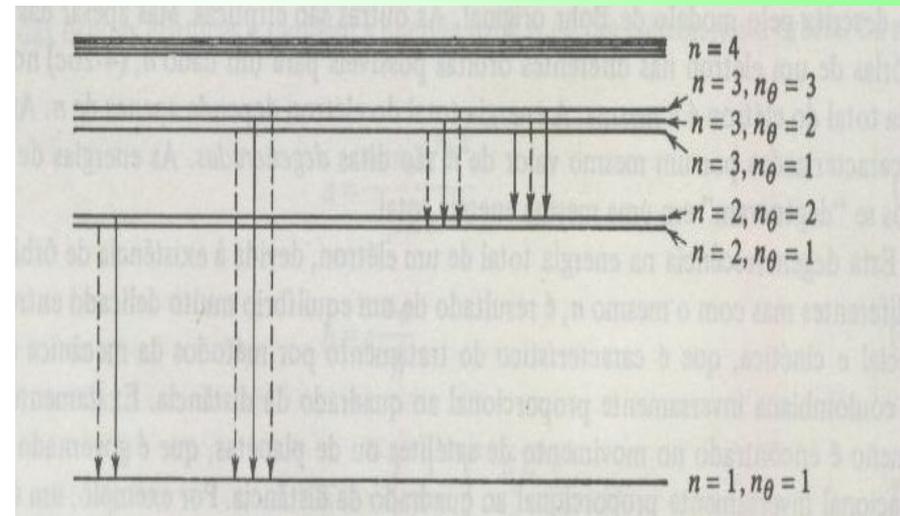
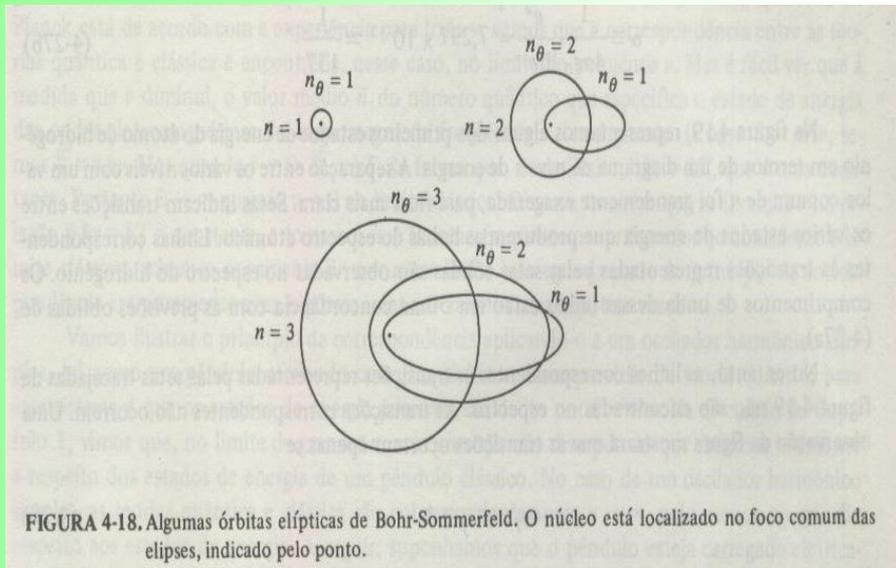
Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

O Modelo de Sommerfeld

Sommerfeld usou as regras de quantização de Wilson-Sommerfeld para tentar explicar a *estrutura fina* do espectro de hidrogênio, usando órbitas elípticas.

$$E = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{n_\theta} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad \text{onde}$$

é a constante de estrutura fina.



Regra de seleção

$$n_{\theta_i} - n_{\theta_f} = \pm 1$$

Cap. 4 – O Modelo de Bohr para o Átomo

O princípio da Correspondência

Bohr enunciou o princípio da correspondência em 1923, em duas partes:

- 1) As previsões da teoria quântica para o comportamento de qualquer sistema físico devem corresponder às previsões da física clássica no limite no qual os números quânticos que especificam os estado de um sistema se tornam muito grandes.
- 2) Um regra de seleção é válida para todos os números quânticos possíveis. Portanto, as regras necessárias para se obter a correspondência exigida no limite clássico (n grande) também se aplicam no limite quântico (n pequeno).



Niels Bohr
(1885-1962)

A segunda parte do princípio da correspondência falha com a experiência no caso do espectro de emissão do átomo de hidrogênio.