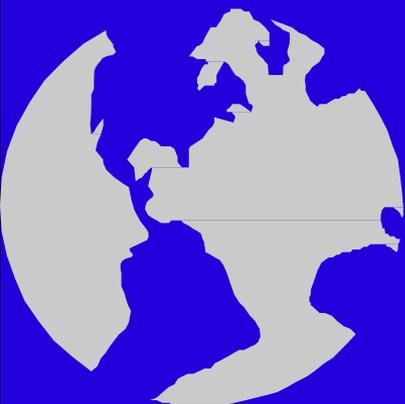




# Química Geral 1 - Aulas 11



Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy  
Ribeiro

Laboratório de Ciências Químicas – LCQUI

Prof. Sergio Luis Cardoso



## **Radiação**

energia na forma de ondas ou partículas

## **Energia**

Potencial para causar transformações

(definição genérica)

Capacidade de realizar trabalho mecânico

(conceito em ciência naturais)

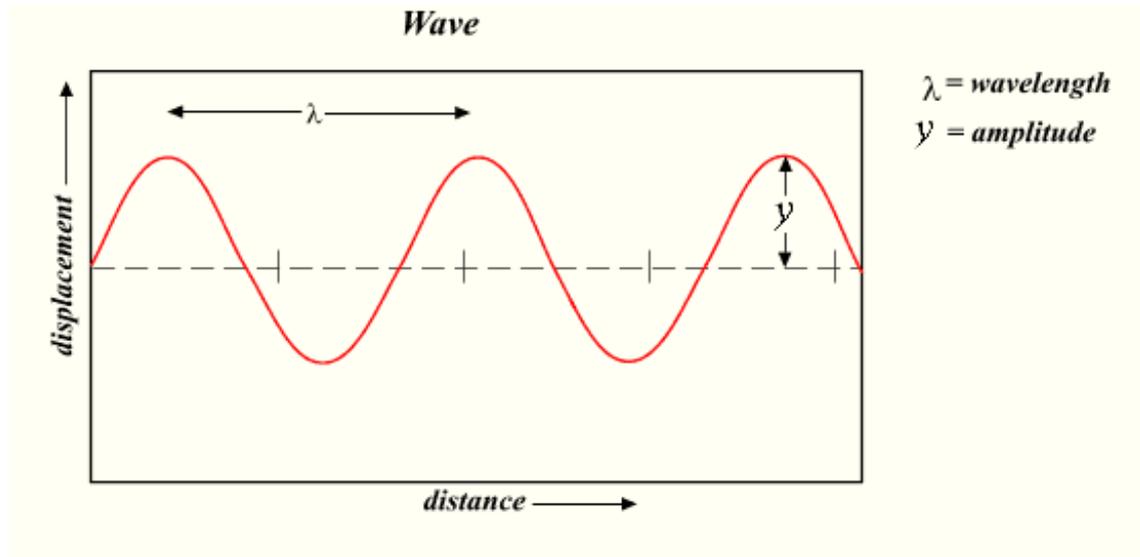
- Qual a natureza da energia e da matéria?
- Qual a natureza da luz?

Isaac Newton (1642-1727) – modelo corpuscular

Até 1850 – a teoria ondulatória de propagação da luz ainda não havia sido realmente aceita (mesmo com o acúmulo de evidências experimentais).

Início Sec. XX (1900) – a teoria ondulatória estava consolidada

A energia luminosa se propaga **através do espaço** na forma de movimento ondulatório (experimentalmente: difração de Raios-X)



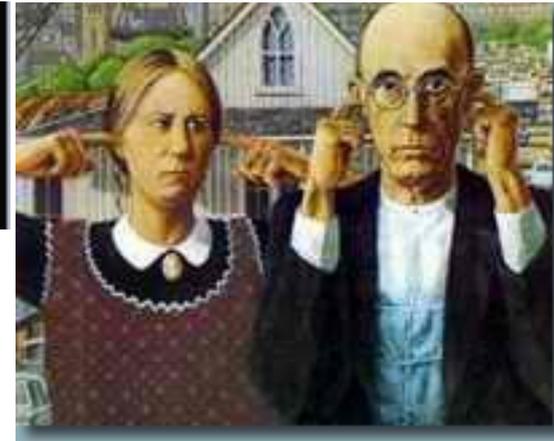
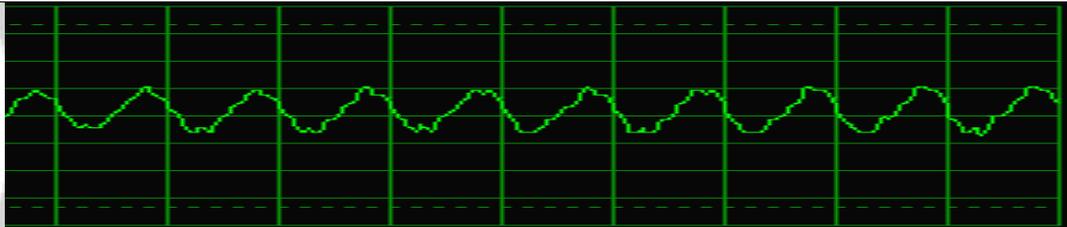
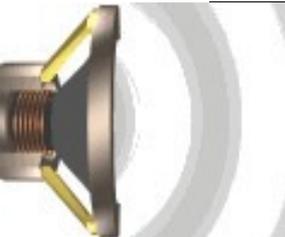
**Onda Comum (semelhante as ondas que se propagam num lago ao se jogar uma pedra)**

**A ou  $\gamma =$  amplitude máxima da perturbação**

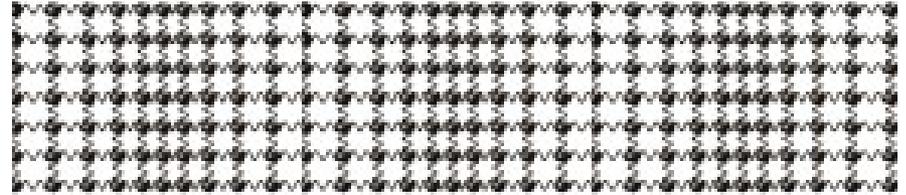
**$\lambda =$  distância crista-crista ou vale-vale = comprimento de onda**

**Afinal quem está certo: a luz é uma onda ou uma partícula?**

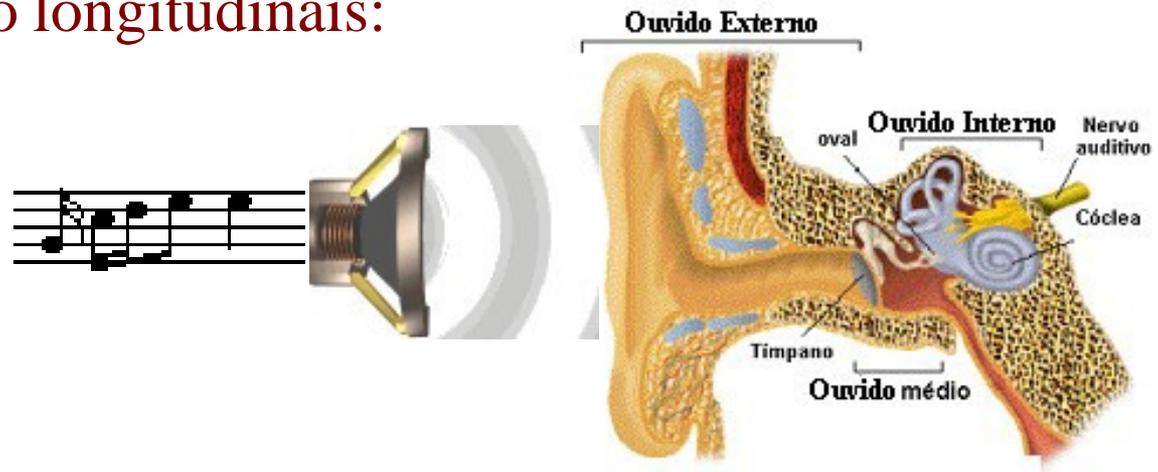
# Ondas.



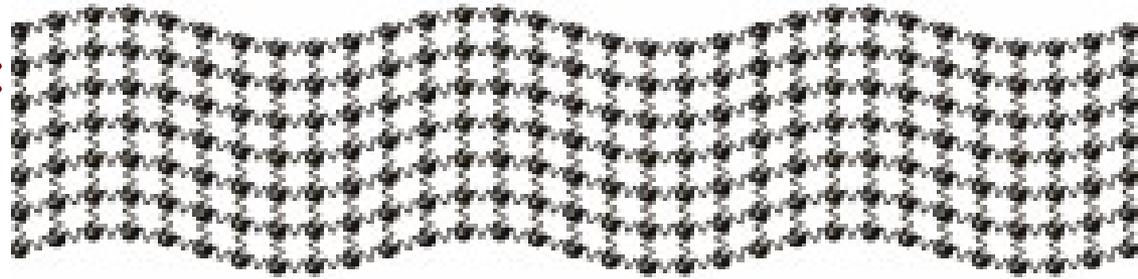
Ondas podem ser longitudinais:



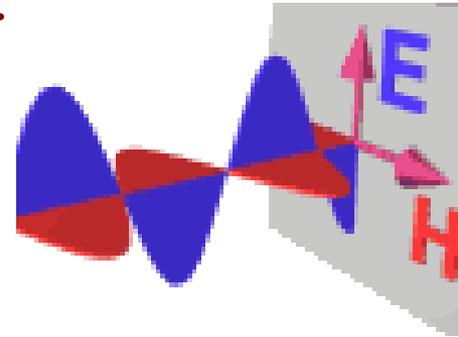
Ondas sonoras são longitudinais:



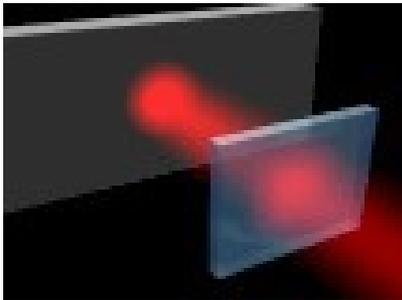
Ondas podem ser transversais:

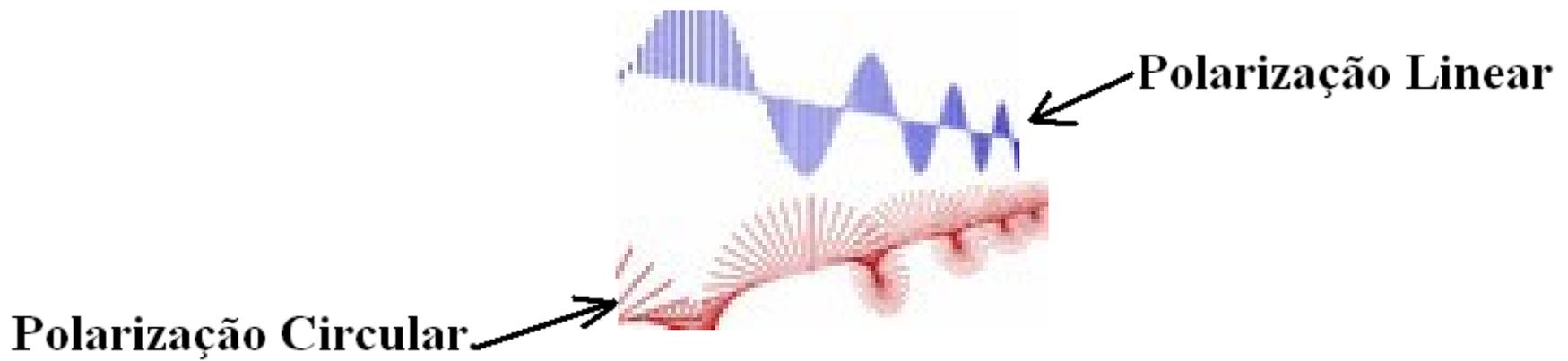


Ondas eletromagnéticas são transversais:

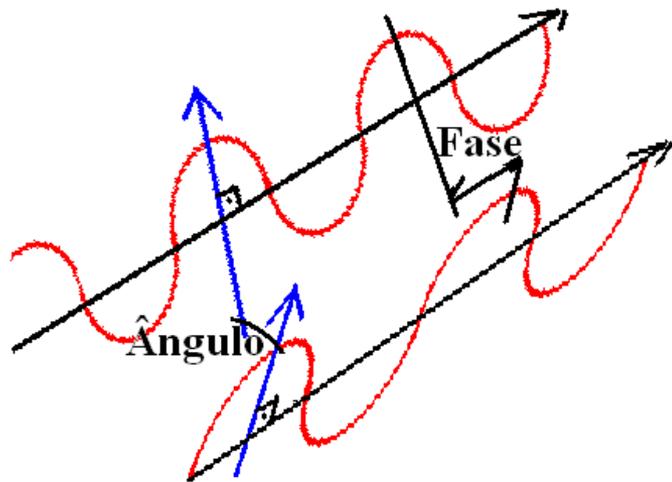


Ondas transversais exibem o fenômeno de polarização linear que quando combinadas podem gerar ondas circularmente polarizadas.



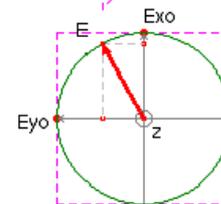
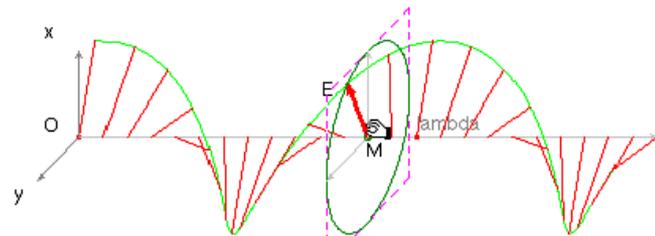


Duas ondas transversais com eixos de polarização formando um certo ângulo e diferentes fases, quando combinadas, exibem o fenômeno de polarização circular:



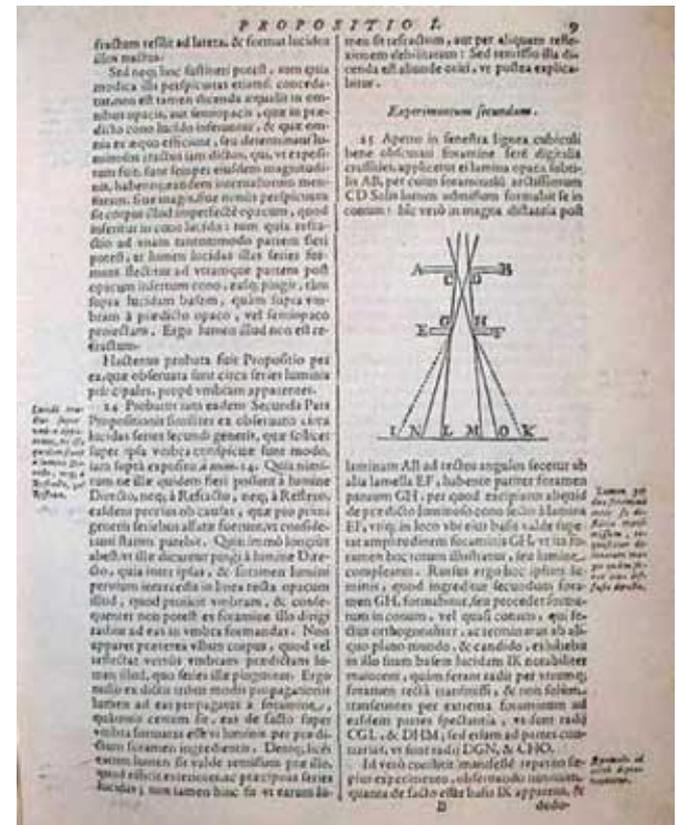
$$E_x = E_{yo} \cos(2\pi (t/T - z/\lambda))$$

$$E_y = E_{zo} \cos(2\pi ((t - t_0)/T - z/\lambda))$$



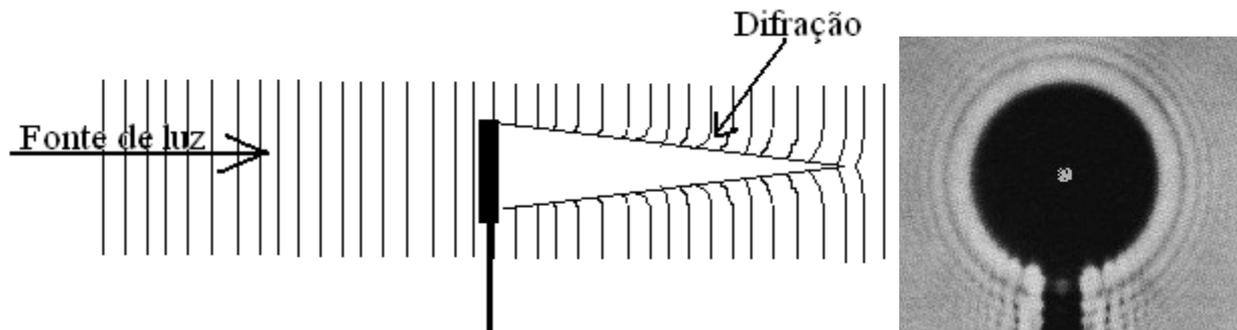
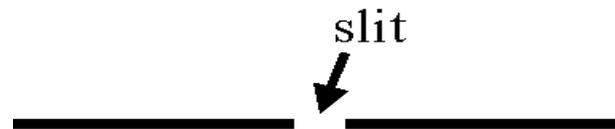


Uma particularidade das ondas e que serve para identificar um fenômeno ondulatório daquele causado por um feixe de partículas é a **difração**.

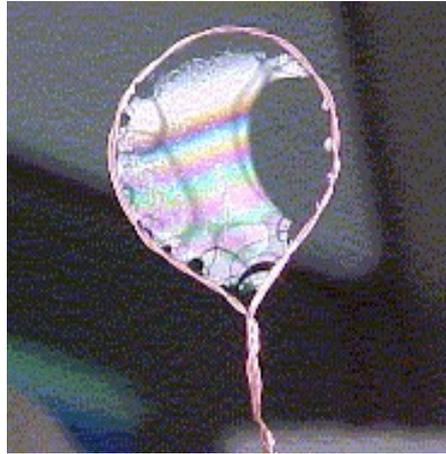


Inicialmente identificado já no século XVII por Francesco Maria Grimaldi.

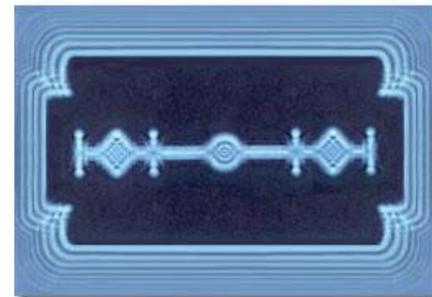
A difração foi estudada por Fresnel, dentre outros, a partir do século XIX. A difração caracteriza-se por uma dispersão do fenômeno ondulatório para regiões além da sua linha de propagação original.



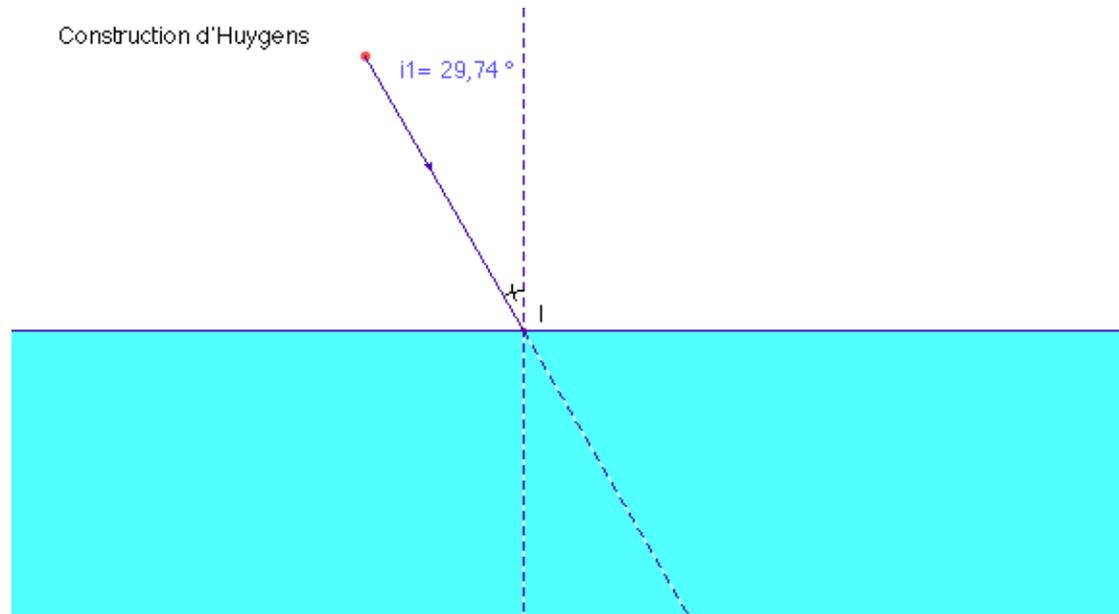
**Evidências das características ondulatórias na luz já eram percebidas pela simples observação dos fenômenos naturais.**



**Newton sustentava que a natureza da luz era particular enquanto Hook, Huygens e outros defendiam a natureza ondulatória.**



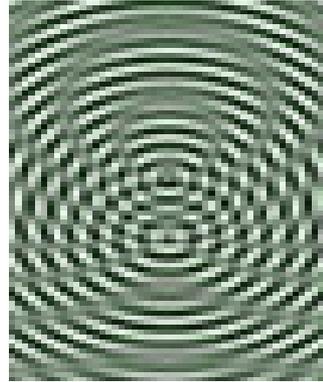
Foi Huygens o primeiro a se utilizar da concepção ondulatória da Luz para explicar o fenômeno da refração.



A refração é resultante da diferença de velocidade das oscilações luminosas percorrendo diferentes meios com diferentes índices de refração.



**Thomas Young**



**August  
Fresnel**

**Finalmente, Thomas Young, Fresnel e outros confirmaram a natureza ondulatória da LUZ.**

**Posteriormente, em 1905, esta afirmação sofreu uma revisão devido a Einstein e a natureza quântica do mundo microscópico.**



**Na foto: Max Plank e A. Einstein.**

- Max Planck – 1900 – ressuscitou o modelo corpuscular (radiação do corpo negro)

“Se a energia radiante que passa por um orifício puntiforme de um forno fechado e muito quente, for analisada por um prisma e, se fizermos um gráfico da quantidade de energia em função do comprimento de onda.... (ver gráfico)”

A física classica da época não conseguia explicar o fenômeno (tanto quanto a forma como quanto na dependência quanto a temperatura)!

### **3 fenômenos que não podiam ser explicados pelo modelo ondulatório da luz:**

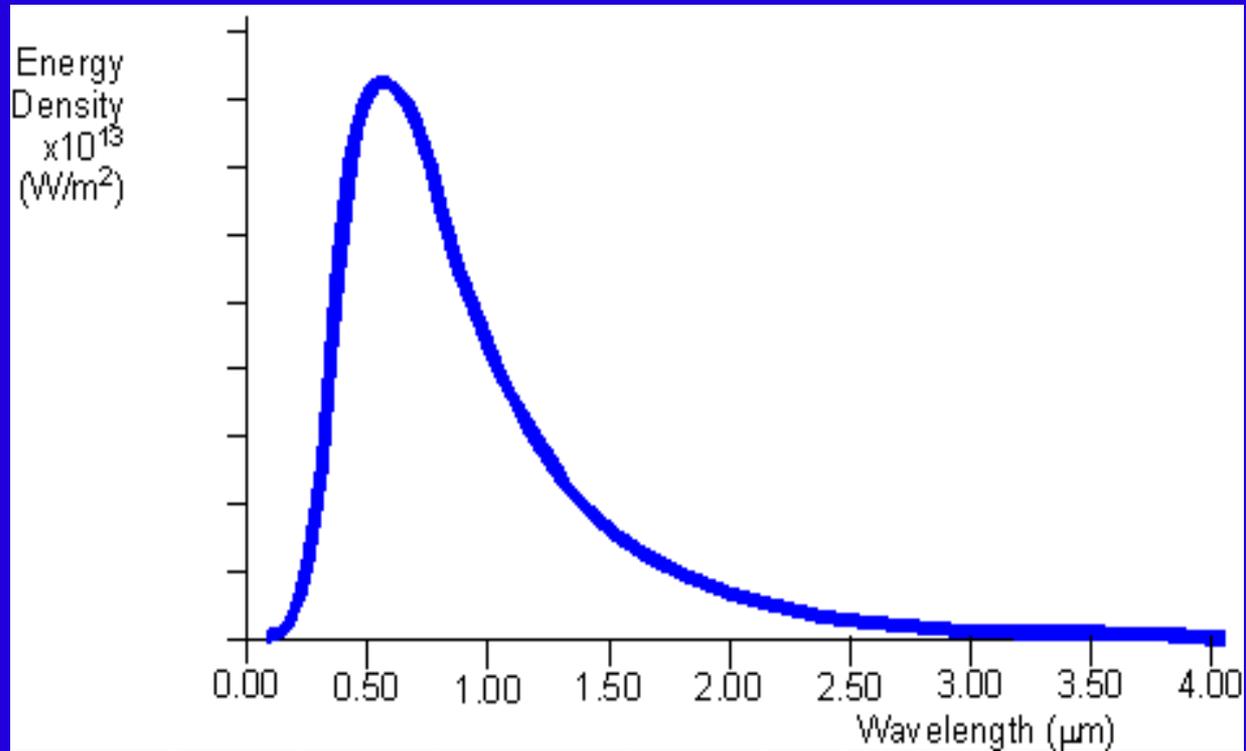
**A emissão de luz por objetos quentes (radiação do corpo negro)**

**2– Emissão de elétrons através de uma superfície metálica onde a luz incide (efeito fotoelétrico)**

**3 – Emissão de luz a partir de átomos de gás excitados eletronicamente (espectros de emissão)**

# CURVAS DE RADIAÇÃO DE UM CORPO NEGRO

Curva teórica para a emissão de um corpo negro a 5000K

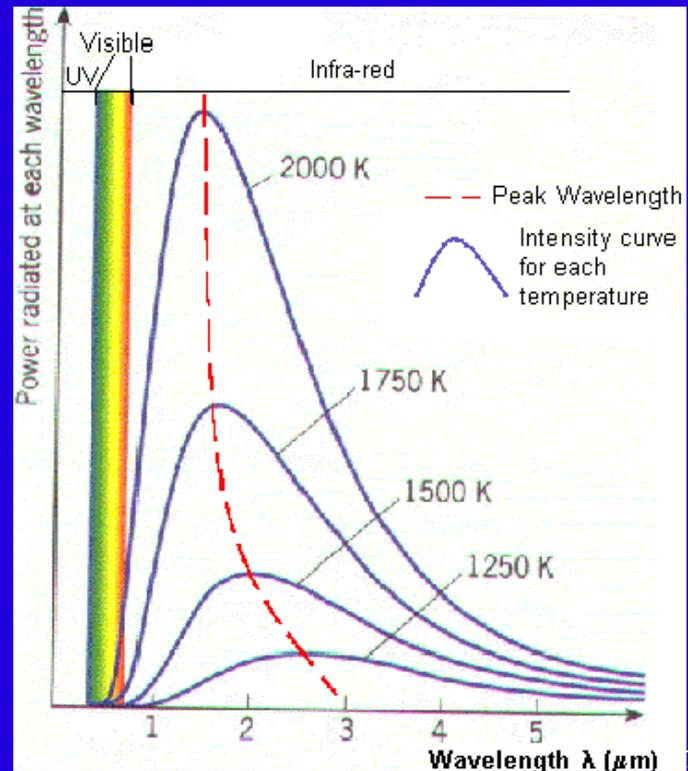


- o corpo negro irradia energia em todos os comprimentos de onda
- A esta temperatura o corpo negro apresenta um pico de emissão em  $5 \times 10^{-7}$  m (500 nm) – região visível (verde-amarelo)
- A cada temperatura o corpo emite uma quantidade padrão de energia (área sob a curva)

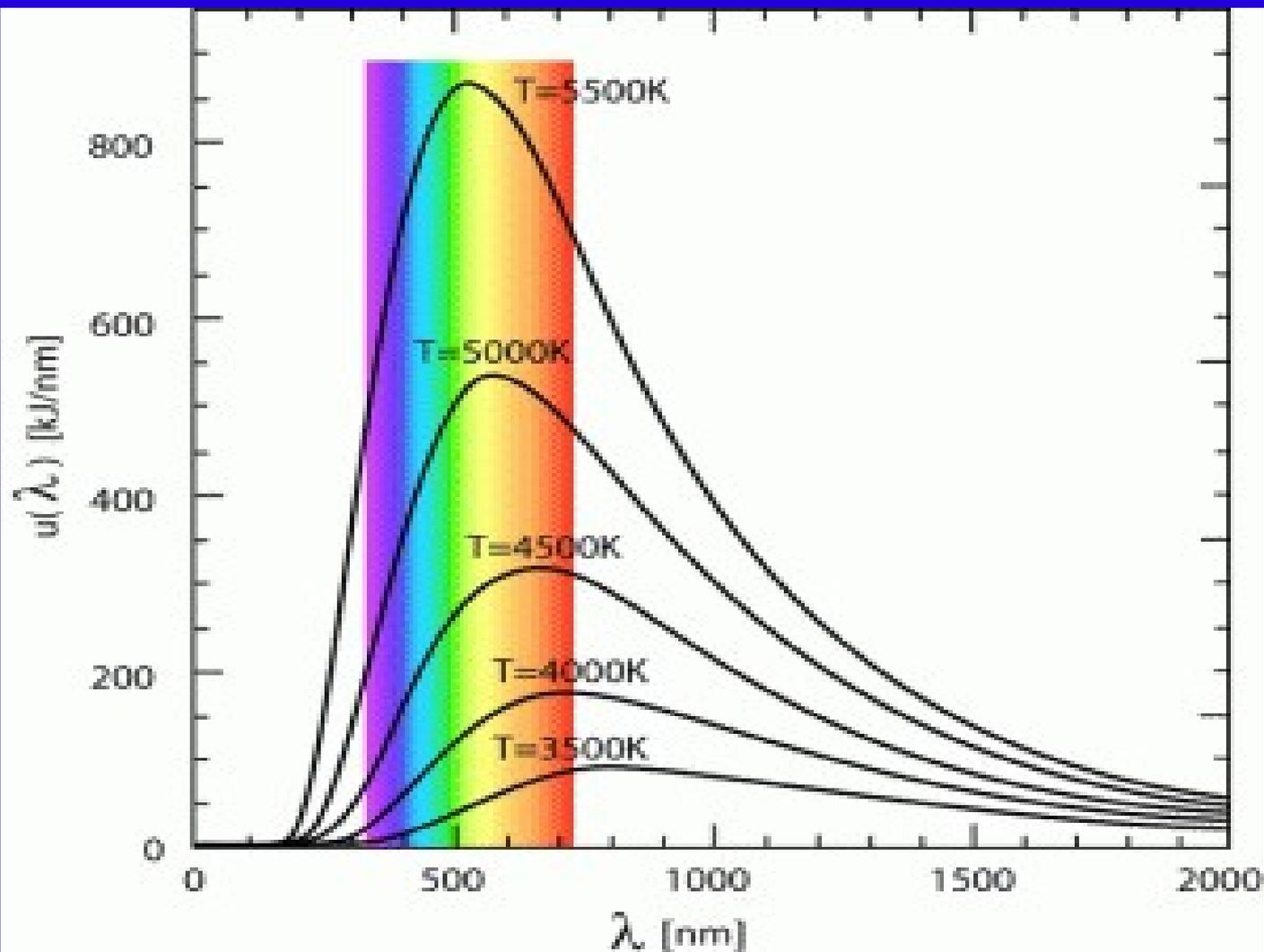
# Radiação do Corpo Negro

- **Corpo Negro** – objeto que teoricamente absorveria 100% da radiação incidente sobre ele - Na ausência total de transmissão e reflexão de radiação o objeto apareceria totalmente negro.
- A quantidade e o comprimento de onda da radiação emitida (radiação de um corpo negro) por um corpo negro está diretamente relacionada a sua temperatura
- Todo objeto emite radiação a temperaturas acima do zero absoluto (0 K).
- Um corpo negro a temperatura de 700 K (430 °C) produz pouca radiação na região do visível (aparecerá como negro – por isso o nome = **corpo negro**)
- Na prática, nenhum material que absorva 100% da radiação foi encontrado. Carbono na grafite absorve 97% da radiação incidente. Carbono também é um perfeito emissor de radiação.
- A uma determinada temperatura, um corpo negro emitiria a quantidade máxima de energia possível para esta temperatura (**RADIAÇÃO DO CORPO NEGRO**)
- Um **Corpo Negro** também emite uma quantidade de energia definida para cada comprimento de onda a uma determinada temperatura. Podemos gerar curvas teóricas de radiação do corpo negro para cada temperatura mostrando a energia irradiada x comprimento de onda.

Curvas de emissão de radiação de um corpo negro mostrando o pico de emissão em várias temperaturas



- Observe que nestas temperaturas os máximos de emissão ocorrem no infra-vermelho (porém o corpo negro sempre emite em todos os comprimentos de onda do espectro).
- Conforme a temperatura aumenta, o comprimento de onda do pico de emissão diminui
- Conforme a temperatura aumenta, o total de energia emitida também aumenta
- A relação é não linear (a área não aumenta em intervalos regulares em função da temperatura – a taxa de aumento da área “energia” aumenta com o aumento de temperatura) [voltar ou frente](#)



Adapted by Frontiers of Science from "Wien's Law of Radiation" / Prawo Wiena.  
GNU Free Documentation License.

Curiosidade: veja o link

[www.astro.umass.edu/~a100/longlecture13.html](http://www.astro.umass.edu/~a100/longlecture13.html)

## Exemplos:

- Objetos a temperatura ambiente: emitem principalmente radiação infra-vermelha (invisível).
- O sol emite a maior parte de sua radiação na região do visível – particularmente no amarelo.
- As estrelas se comportam aproximadamente como um corpo negro.

# CATASTROFE ULTRAVIOLETA

- Rayleigh e Jeans (1905) propuseram uma fórmula considerando que a radiação dentro da cavidade do corpo negro consistia em uma série de ondas estacionárias. (radiação eletromagnética era emitida por átomos oscilantes da parede do corpo negro e esta radiação produzia uma onda estacionária entre as paredes do corpo negro:

- Rayleigh-Jeans

$$f(\lambda) = \frac{8\pi k}{c} \frac{T}{\lambda^4}$$

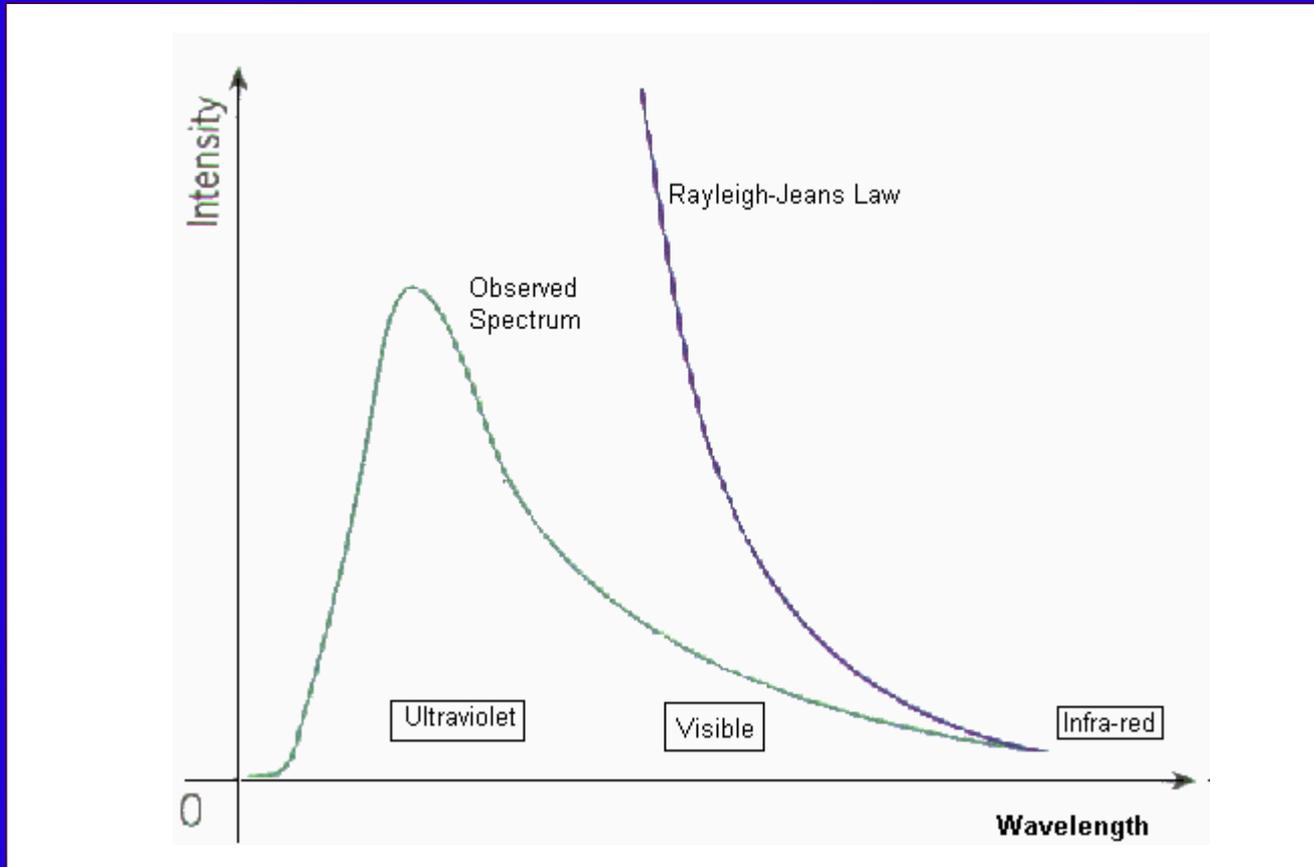
- Planck

$$f(\lambda) = \frac{8\pi h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

- $K =$  cte Boltzmann

- 
- Esta fórmula apresentava um sério problema: Para grandes comprimentos de onda a equação estava de acordo com os dados experimentais. Porém, para comprimentos de onda pequenos, a equação previa uma densidade de energia infinita. O termo  $\lambda$  do denominador era o problema!

## Comparação dos dados experimentais da emissão de um corpo negro e a Lei de Rayleigh-Jeans



Max Planck (1858-1947) propôs como modelo para o comportamento da radiação do corpo negro a seguinte relação:

$$E = h\nu$$

e conseqüentemente, esta proposta tinha como implicações as seguintes questões:

- 1– A radiação eletromagnética não é emitida pela fonte de em forma de ondas contínuas.
- 2– A emissão de luz pelo corpo deve ser feita “blocos” ou “pacotes” de energia.
- 3– Em termos de luz, estes pacotes, as menores porções de energia que poderiam existir são chamados de fótons.

Nesta nova teoria, a luz seria “quantizada” sendo formulada mais ou menos assim:

1– Ondas de luz poderiam se propagar apenas em pequenos blocos de energia.

2– O tamanho destes blocos era determinado pela constante de Planck ( $h$ )

3– A luz não seria composta por ondas e sim por partículas tão pequenas que dariam a impressão de se propagarem como ondas

5 anos depois do modelo de Planck, o trabalho de Einstein levou ao atual modelo dual da luz:

A luz comporta-se macroscopicamente como onda

- **LEI DE PLANCK PARA A RADIAÇÃO DE CORPO NEGRO (1900)**

- Descreve a radiança espectral da radiação eletromagnética em todos os comprimentos de onda para um corpo negro a temperatura T (radiança por intervalo de frequência ou radiança por unidade de comprimento de onda (não são equivalentes))

$$I(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$I(\nu, T) d\nu = I(\lambda, T) d\lambda$$

$$I(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

- Onde:  $I(\nu)d\nu$  = quantidade de energia por unidade de superfície, por unidade de tempo, por unidade de ângulo sólido emitida numa faixa de frequência entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$

T = temperatura (K) do corpo negro)

h = constante de Planck =  $6,6260693 \times 10^{-34}$  J.s

c = velocidade da luz no vácuo =  $3,00 \times 10^8$  m/s

K = constante de Boltzmann =  $1,3806505 \times 10^{-23}$  J/K

- Obs – ângulo sólido  $\Omega = k S/R^2$  está relacionado a área superficial de uma esfera da mesma forma que o ângulo ordinário está relacionado a circunferência de um círculo (o ângulo sólido de uma esfera medido de seu centro =  $4\pi$  esteradianos (sr)). O ângulo sólido obtido do centro de um cubo pela projeção de um de seus lados é 1/6 do ângulo sólido da esfera =  $2\pi/3$  sr

∇  $\nu$  (unidade SI = hertz)

$\lambda$  (unidade SI = metro)

Lembre-se:

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

- Modelo hipotético do sistema (forno) – precisava deduzir teoricamente a fórmula empírica encontrada!
- Comparou átomos que constituíam a parede do forno com um grande conjunto de osciladores com todas as frequências de vibração – absorvendo e emitindo energia.
- Os osciladores poderiam variar sua energia absorvendo ou emitindo apenas **quantidades definidas** de energia (pacotes)  
= **QUANTA**
- **A luz se propaga em pacotes de energia**

- 1 quantum de energia estava relacionado com a frequência  $\nu$  do oscilador:

$$E = h\nu$$

**$h$  = cte de proporcionalidade = cte de Planck**

Quando se calculava a probabilidade de emissão e absorção de um grupo de osciladores, resultava na distribuição de energia radiante conforme: [figura](#)

Planck não atribuiu qualquer significado físico às suas descobertas – interpretou como ferramenta matemática que possibilitou obter uma expressão teórica para o corpo negro de acordo com os resultados experimentais!

- Até esta época:

Um corpo em vibração poderia variar sua energia de uma quantidade **arbitrária** ( $0,111\text{ hv}$ ;  $0,697\text{ hv}$ ; etc) – as idéias de Planck só foram aceitas com o emprego do conceito quântico de Einstein (1905) – quando da explicação do efeito fotoelétrico:

**Fenômeno experimental:** expulsão de elétrons da superfície de certos metais quando bombardeados com luz.....

- **Resultados:** relação da intensidade da luz incidente com o número de elétrons libertados e suas velocidades – modelo ondulatório não aplicável!
- Explicação: colisão entre os elétrons do metal e “pacotes” de luz chamados

**fótons –  $E = h\nu$**

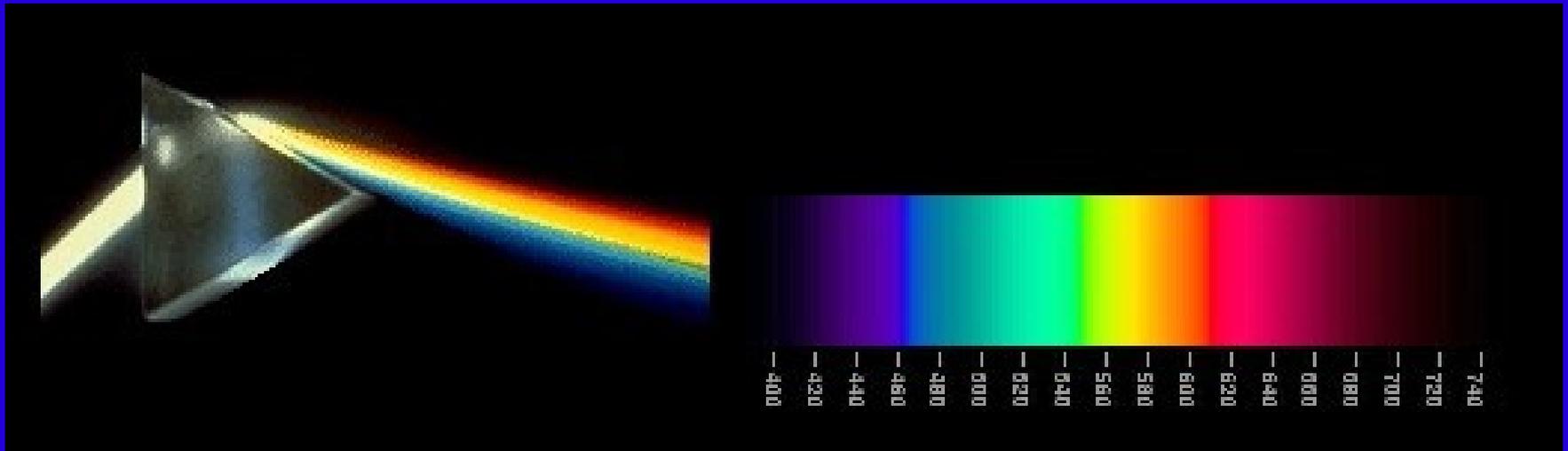
**UM PROCESSO DE COLISÃO É UM FENÔMENO CORPUSCULAR!**

**O espectro emitido por um forno é um contínuo (todos os comprimentos de onda sem descontinuidade)**

- LUZ BRANCA = mistura de todos os comprimentos de onda (visual).....
- A **quantização da energia** assumida por **Planck** e a **hipótese do fóton** feita por **Einstein** – Base Fundamental para o desenvolvimento da **mecânica quântica**
- **Difração de raios-X – prova experimental da natureza ondulatória da luz!**
- Carater ondulatório do elétron.....(simetria da natureza – **de Broglie** postulou que se a luz tem carater tanto ondulatório quanto corpuscular – propriedade semelhante existe com a matéria
- Demonstrou que um comprimento de onda bem definido podia ser associado ao movimento de corpos materiais.

A velocidade de propagação das ondas depende da natureza do meio em que ela se propaga e da sua frequência.

O prisma é o melhor exemplo. A decomposição da luz branca em suas componentes é resultado das características do ângulo de incidência e da velocidade da luz no prisma em função da sua respectiva cor.

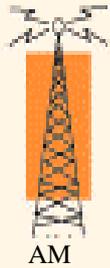


Comprimento de onda (m)

$10^3$   $10^2$   $10^1$  1  $10^{-1}$   $10^{-2}$   $10^{-3}$   $10^{-4}$   $10^{-5}$   $10^{-6}$   $10^{-7}$   $10^{-8}$   $10^{-9}$   $10^{-10}$   $10^{-11}$   $10^{-12}$



Fontes

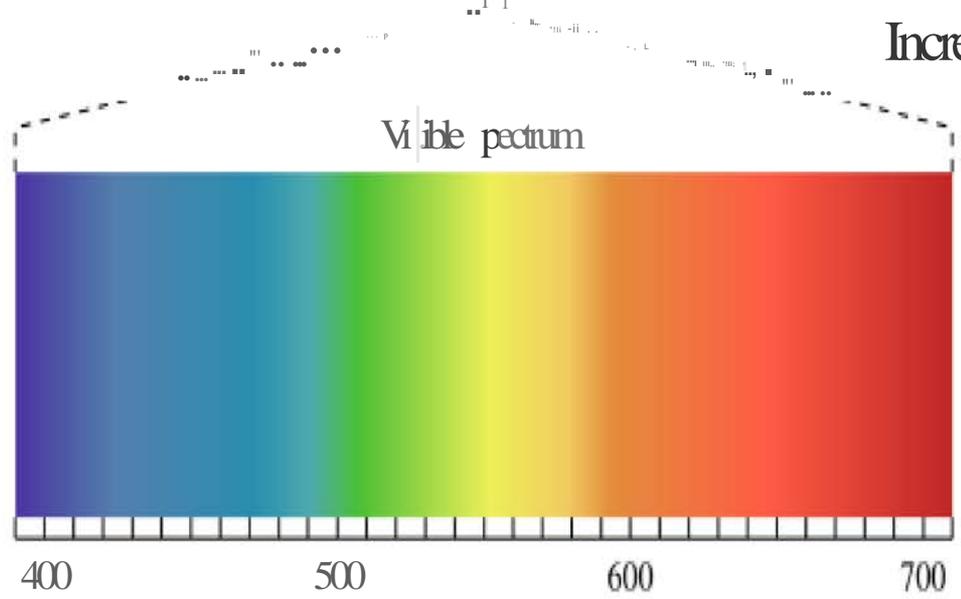
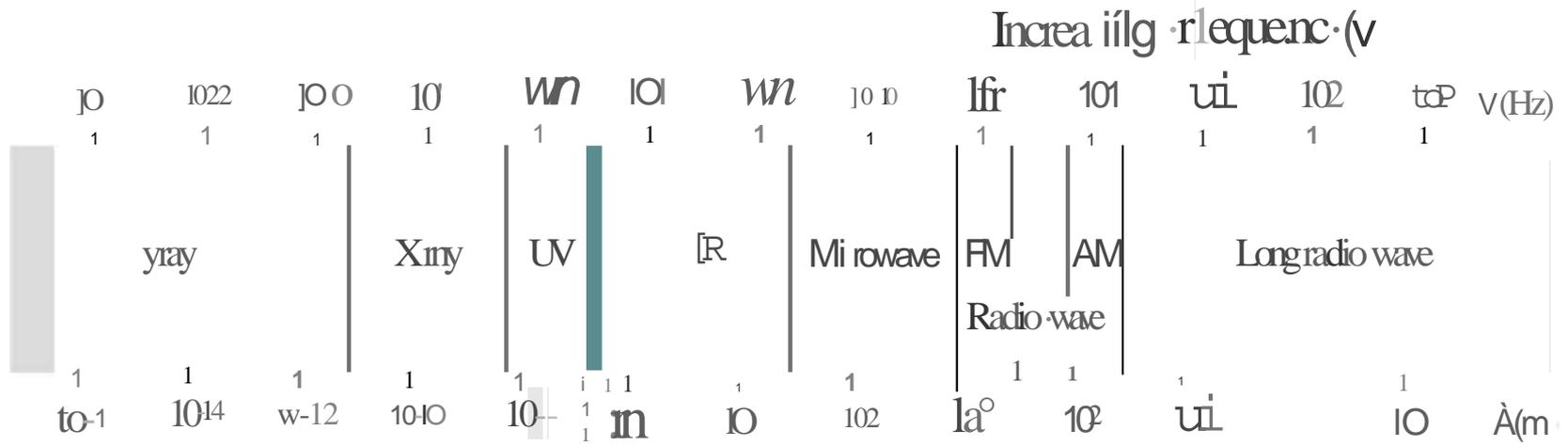


Frequência (Hz)

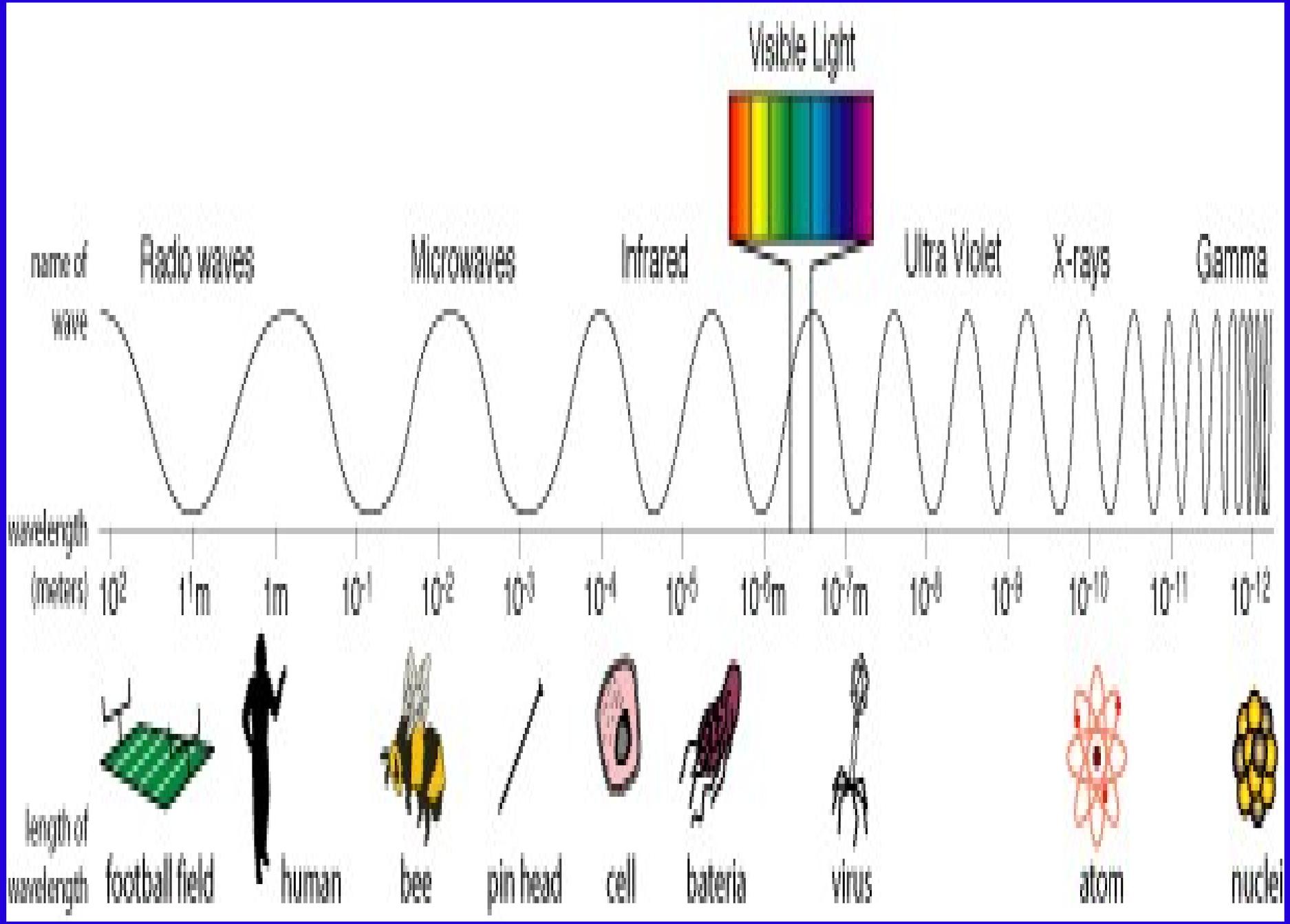
$10^6$   $10^7$   $10^8$   $10^9$   $10^{10}$   $10^{11}$   $10^{12}$   $10^{13}$   $10^{14}$   $10^{15}$   $10^{16}$   $10^{17}$   $10^{18}$   $10^{19}$   $10^{20}$

Energia (eV)

$10^{-9}$   $10^{-8}$   $10^{-7}$   $10^{-6}$   $10^{-5}$   $10^{-4}$   $10^{-3}$   $10^{-2}$   $10^{-1}$  1  $10^1$   $10^2$   $10^3$   $10^4$   $10^5$   $10^6$



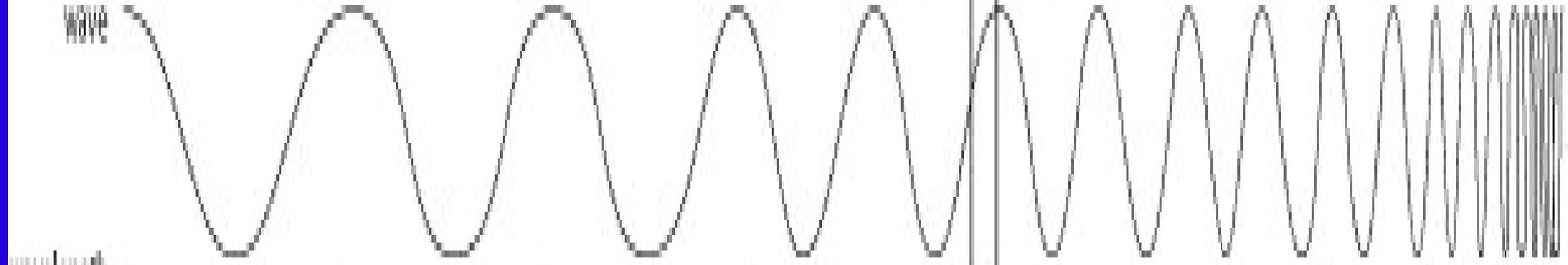
Increasing wavelength (λ) in nm →



Visible Light



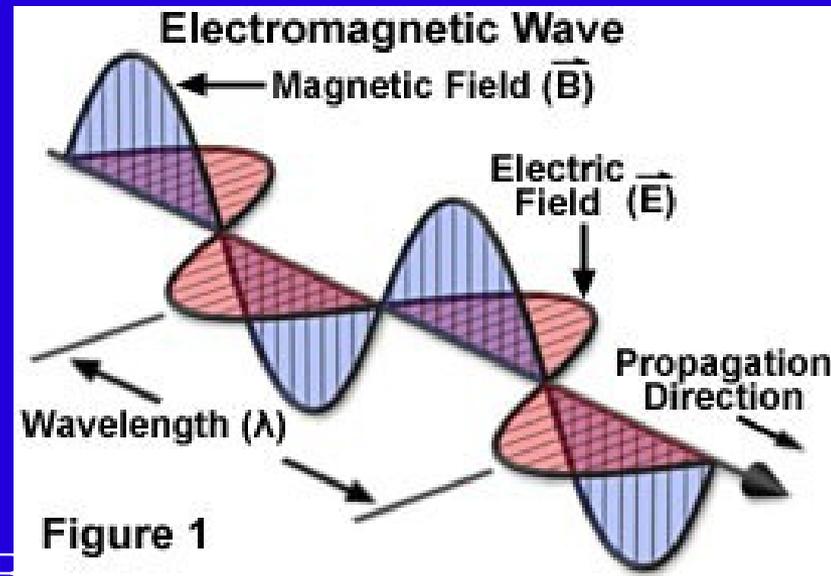
name of wave: Radio waves, Microwaves, Infrared, Visible Light, Ultra Violet, X-rays, Gamma



wavelength (meters):  $10^2$ , 1m,  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ m,  $10^{-7}$ m,  $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$ ,  $10^{-10}$ ,  $10^{-11}$ ,  $10^{-12}$

length of wavelength: football field, human, bee, pin head, cell, bacteria, virus, atom, nuclei

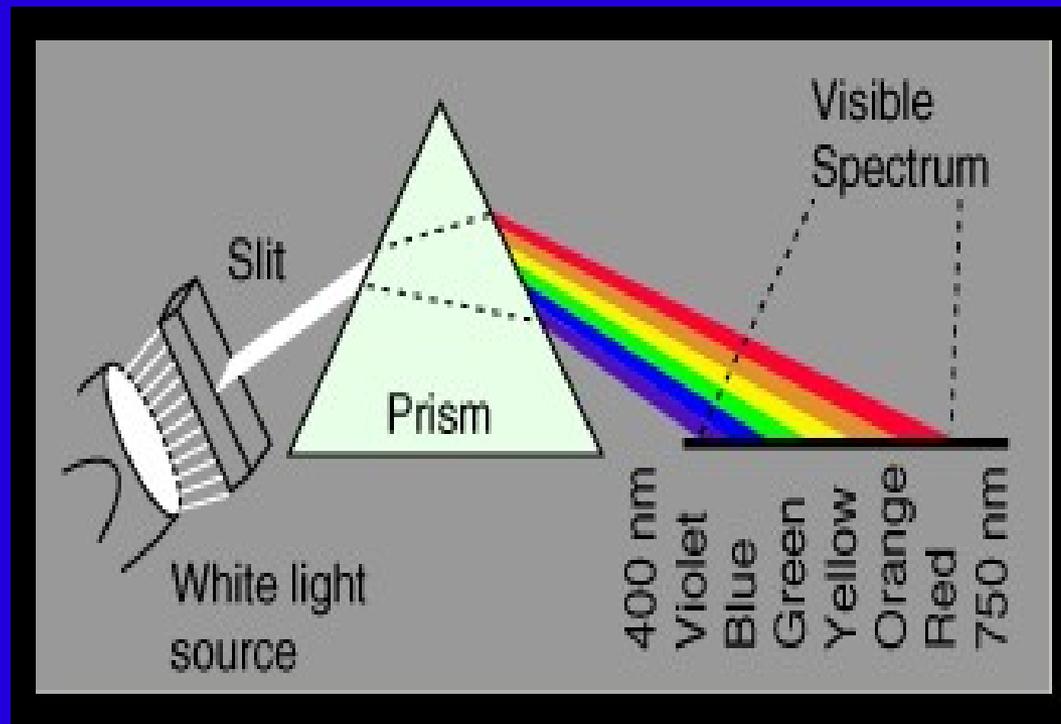
- Ondas eletromagnéticas – formadas pelo acoplamento de um campo elétrico com um campo magnético (perpendiculares entre si e a direção de propagação).



- Lembre-se:  $E = h\gamma$ ,  $\gamma = c/\lambda$  e
- $(SI = m^{-1}) = \text{número de onda}$
- $\tilde{\nu} = 1/\lambda$  ciclos completos de uma onda eletromagnética em 1 metro de espaço linear.

# Espectros atômicos e moleculares

- Frequências da radiação absorvidas ou emitidas por átomos e moléculas – resultados experimentais que indicavam a quantização da energia.





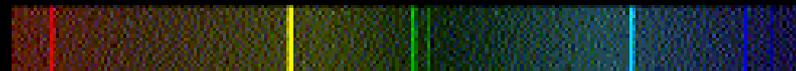
Continuous Spectrum



Hot Gas



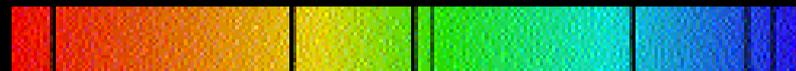
Emission Spectrum



Cold Gas

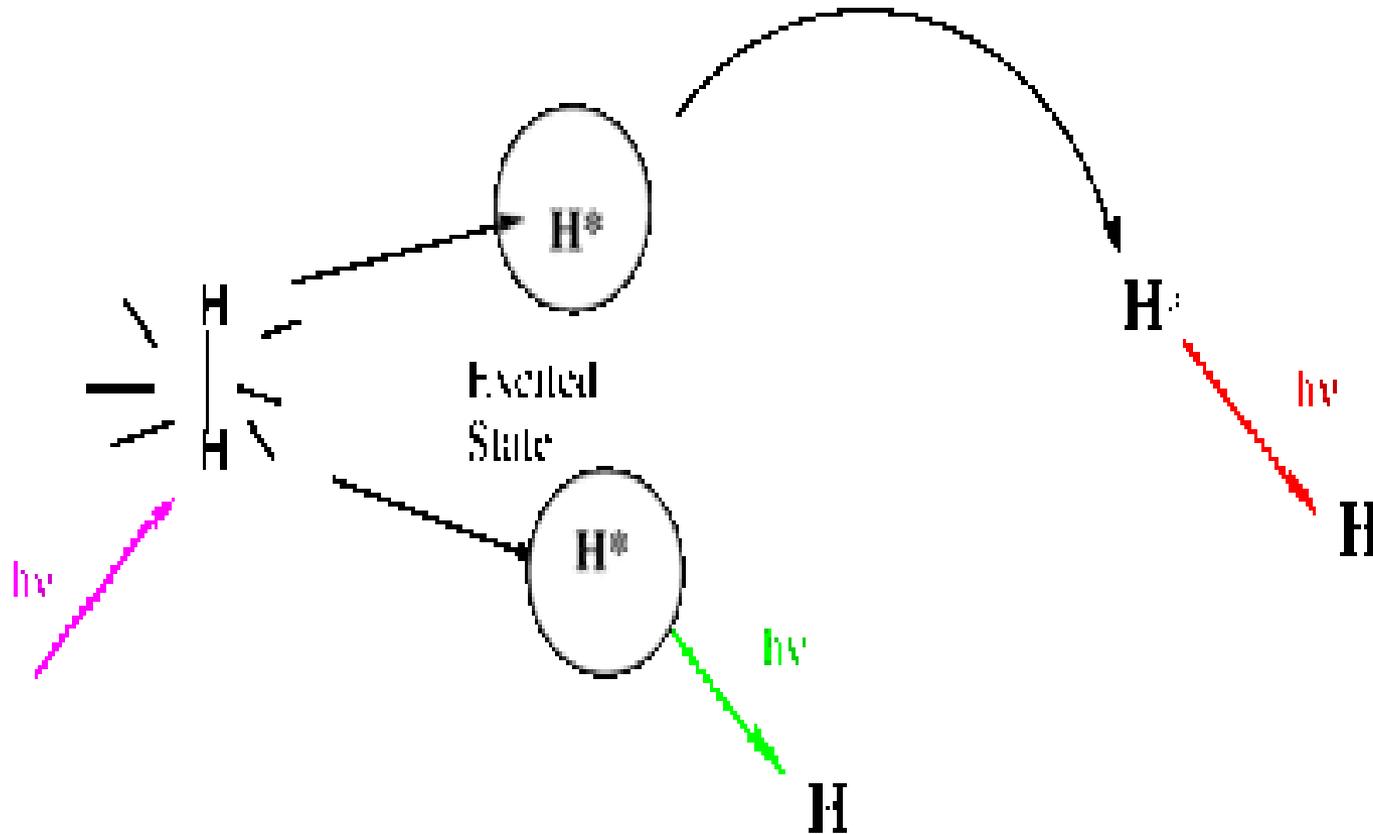


Absorption Spectrum



Sources of continuous, emission, and absorption spectra

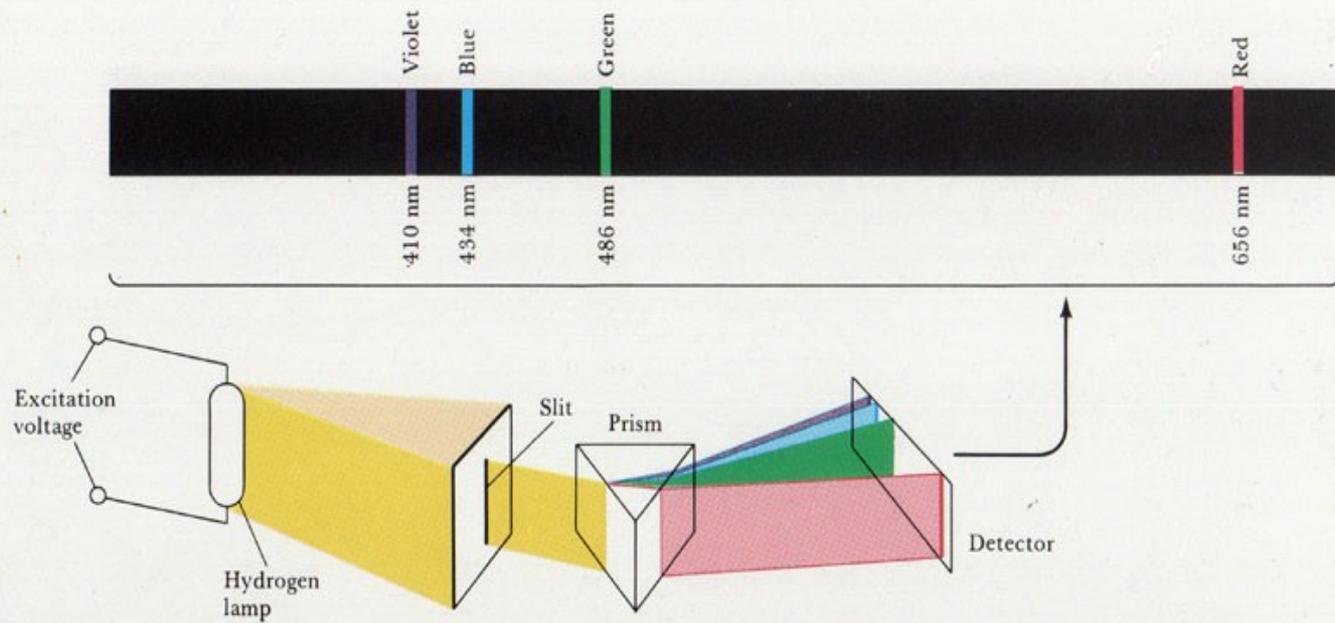
# ESPECTRO DE LINHAS DO HIDROGÊNIO



Quando o gás hidrogênio (ou outro elemento) absorve energia (ex. via descarga elétrica) ele emite radiação com comprimentos de onda específicos (característicos de cada elemento)

$H_2$  (g) absorve energia (ligações H-H são quebradas) formando átomos de H

# Espectro de Linhas do Hidrogênio



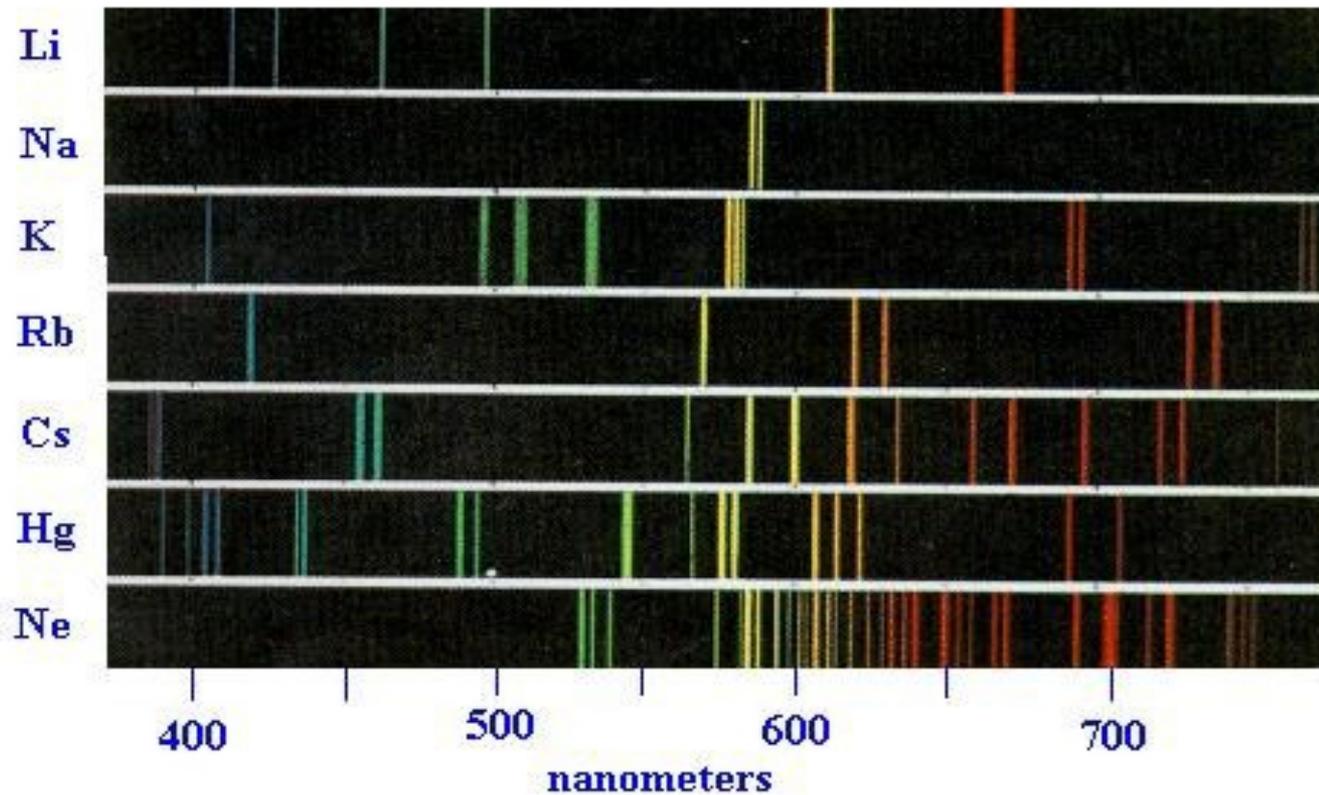
© 1988 by Prentice Hall  
A Division of Simon & Schuster  
Englewood Cliffs, New Jersey 07632

Fonte e emissão: lâmpada contendo gás hidrogênio

- 1- Os espectros de linhas produzidos pelos elementos, quando forçados a emitir luz são todos similares, ainda que distintos em relação a posição das linhas emitidas**
- 2– Os comprimentos de onda das linhas são característicos de um elemento particular e podem ser usados para a identificação destes elementos ou de novos elementos.**
- 3– Os espectros de emissão também podem ser utilizados para identificação de composição de misturas.**

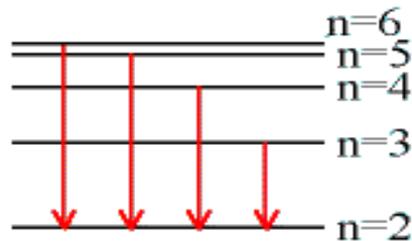
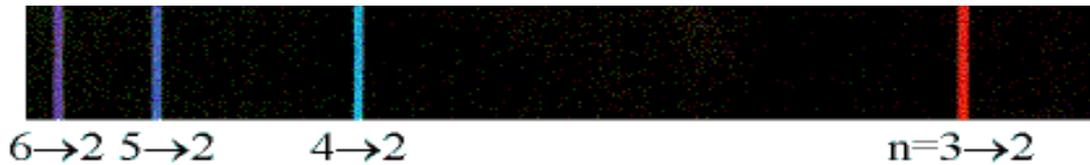
# Espectros de emissão de corpo negro e de linhas

corpo negro



## Balmer – 1885

Encontrou uma equação matemática simples que podia ser usada para calcular os comprimentos de onda de todas as linhas do espectro visível do hidrogênio



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

$\lambda$  = comprimento de onda

$n = 2$

$m =$  inteiro sendo que  $m > n$

$B =$  constante =  $3,6456 \times 10^{-7} \text{ m}$

= 364,56 nm

————— n=1 (Ground State)

## Rydberg – 1888

Generalizou a equação de Balmer para todas as linhas do espectro do hidrogênio

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

$\lambda$  = comprimento de onda

$n$  = inteiro variando de 3,4,5....,∞

$R_H$  = constante de Rydberg =  $1,0973731 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$   
=  $109737,31 \text{ cm}^{-1}$

Séries Espectrais	$n_i \leq n_j$		Região do Espectro
Lyman	1	2	Ultra-violeta (UV)
Balmer	2	3	U.V. próximo do visível
Ritz-Paschen	3	4	Infra-vermelho (I.V.)
Bracket	4	5	Infra-vermelho (I.V.)
Pfund	5	6	Infra-vermelho (I.V.)

Qual a relação do espectro de emissão atômica com a estrutura atômica? (modelo em vigor = Rutherford)



**Necessário novo modelo para tentar explicar a existência dos espectros de linha!**