

Estrutura atômica / Ligações interatômicas.

- 2.13** A energia potencial líquida entre dois íons adjacentes, E_L , pode ser representada pela soma das Eq. 2.8 e 2.9, isto é,

$$E_L = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (2.11)$$

Calcule a energia de ligação E_0 em termos dos parâmetros A , B e n usando o seguinte procedimento:

1. Obtenha a derivada de E_L em relação a r , e então iguale a expressão resultante a zero, uma vez que a curva de E_L em função de r apresenta um mínimo em E_0 .
2. Resolva esta equação para r em termos de A , B e n , o que fornece r_0 , o espaçamento interiônico em condições de equilíbrio.
3. Determine a expressão para E_0 pela substituição de r_0 na Eq. 2.11.

2.13 (a) Differentiation of Equation (2.11) yields

$$\frac{dE_L}{dr} = \frac{A}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}} = 0$$

(b) Now, solving for r ($= r_0$)

$$\frac{A}{r_0^2} = \frac{nB}{r_0^{n+1}}$$

or

$$r_0 = \left(\frac{A}{nB} \right)^{1/(1-n)}$$

(c) Substitution for r_0 into Equation (2.11) and solving for E ($= E_0$)

$$\begin{aligned} E_0 &= -\frac{A}{r_0} + \frac{B}{r_0^n} \\ &= -\frac{A}{\left(\frac{A}{nB} \right)^{1/(1-n)}} + \frac{B}{\left(\frac{A}{nB} \right)^{n/(1-n)}} \end{aligned}$$

2.15 Considere algum par iônico hipotético $X^+ - Y^-$ para o qual os valores do espaçamento interiônico e da energia de ligação em condições de equilíbrio sejam de 0,35 nm e $-6,13$ eV, respectivamente. Se for de conhecimento que n na Eq. 2.11 possui um valor de 10, usando os resultados para o Problema 2.13 determine explicitamente expressões para as energias atrativa e repulsiva E_a e E_R , respectivamente, das Eq. 2.8 e 2.9.

2.15 This problem gives us, for a hypothetical $X^+ - Y^-$ ion pair, values for r_o (0.35 nm), E_o (-6.13 eV), and n (10), and asks that we determine explicit expressions for attractive and repulsive energies of Equations 2.8 and 2.9. In essence, it is necessary to compute the values of **A** and **B** in these equations. Expressions for r_o and E_o in terms of n , **A**, and **B** were determined in Problem 2.13, which are as follows:

$$r_o = \left(\frac{A}{nB} \right)^{1/(1-n)}$$

$$E_o = - \frac{A}{\left(\frac{A}{nB} \right)^{1/(1-n)}} + \frac{B}{\left(\frac{A}{nB} \right)^{n/(1-n)}}$$

Thus, we have two simultaneous equations with two unknowns (viz. **A** and **B**). Upon substitution of values for r_o and E_o in terms of n , these equations take the forms

$$0.35 \text{ nm} = \left(\frac{A}{10B} \right)^{1/(1-10)}$$

$$-6.13 \text{ eV} = - \frac{A}{\left(\frac{A}{10B} \right)^{1/(1-10)}} + \frac{B}{\left(\frac{A}{10B} \right)^{10/(1-10)}}$$

Simultaneous solution of these two equations leads to **A** = 2.38 and **B** = 1.88×10^{-5} . Thus, Equations (2.8) and (2.9) become

$$E_A = - \frac{2.38}{r}$$

$$E_R = \frac{1.88 \times 10^{-5}}{r^{10}}$$

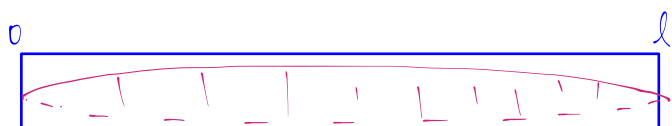
Of course these expressions are valid for r and **E** in units of nanometers and electron volts, respectively.

Quantização

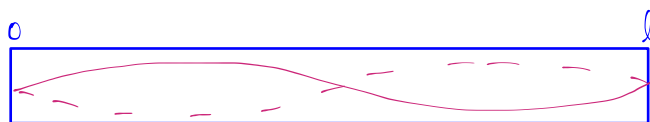
(1) Vbtemha as energias possíveis para um elétron livre dentro de um metal condutor unidimensional de comprimento l .

Solução: Considera-se a característica ondulatória do elétron. Como a amplitude da onda está associada com a densidade de probabilidade de o elétron ser encontrado em uma dada região do espaço; então a amplitude da onda deve ir a zero nas extremidades do condutor, afinal o elétron em questão está preso dentro do condutor.

→ Nós de onda nas extremidades. As possibilidades são:



$$l = \frac{\lambda}{2}$$



$$l = \lambda$$



$$l = \frac{2}{3} \lambda$$



$$l = 2\lambda$$

etc...

Note que: $l = 1 \frac{\lambda}{2} ; 2 \frac{\lambda}{2} ; 3 \frac{\lambda}{2} ; 4 \frac{\lambda}{2} ; \dots ; m \frac{\lambda}{2}$

Com $m = \text{inteiro}$.

$$\Rightarrow l = m \frac{\lambda}{2}$$

$$\Rightarrow \lambda_m = \frac{2l}{m} \quad *$$

Energia:

Se o elétron está livre, então só possui energia cinética

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

Mas $p = \hbar k$ e $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

$$\Rightarrow E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$E = \frac{\hbar^2 4\pi^2}{2m \lambda^2} \quad \text{Utilizando } \lambda_m = \frac{2l}{n}:$$

$$E_m = \frac{4\hbar^2 \pi^2}{2m 4l^2} n^2$$

$$E_m = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m l^2} n^2$$

Obs: O mínimo valor de n é 1.

$\Rightarrow$ A energia do estado fundamental é, portanto,

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m l^2}$$

dimensão

$$[E] = \frac{\text{J}^2 \cdot \text{s}^2}{\text{kg} \cdot \text{m}^2} = \frac{\text{J}^2}{\text{kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{J}^2} \cdot \text{m}} = \frac{\text{J}^2}{\text{J}} = \text{Joule}$$

* Calcule a energia fundamental para um condutor de comprimento $l = 1\text{cm}$.

$$\Rightarrow \hbar = 1,054 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad \text{ou} \quad \hbar = 6,58 \times 10^{-16} \text{ eV}\cdot\text{s}$$

$$m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$l = 0,01\text{m} \quad \Rightarrow E_1 = \frac{1,054^2 \times 3,14^2}{2 \times 9,11} \times \frac{(10^{-34})^2 \times 10^3}{(10^{-2})^2} = 0,57 \times 10^{-33} \text{ J}$$

$$E_1 = 5,7 \times 10^{-34} \text{ J}$$

Em electronvolts

$$\Rightarrow 1 \text{ eV} \equiv 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_1 = \frac{5,7 \times 10^{-34}}{1,6 \times 10^{-19}} \text{ eV}$$

$$E_1 = 3,56 \times 10^{-15} \text{ eV}$$

Uma radiação eletromagnética se desloca à velocidade da luz, $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, com uma frequência de $4,32 \times 10^{14}$ oscilações por segundo.

a) Calcule o comprimento de onda da radiação em nm?

b) Quantas ondas há em um centímetro?

c) Localize no espectro eletromagnético (Figura 4) a radiação cujo comprimento de onda você calculou no item (a).

São dados no exercício: $c = 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ e $\nu = 4,32 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$

a) Para calcular o comprimento de onda, λ , da radiação, aplicamos a equação:

$$c = \nu \lambda$$

$$c = \nu \lambda \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu} \Rightarrow \lambda = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{4,32 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}}$$

$$\lambda = 6,94 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Consultando a Tabela 1, vamos efetuar a conversão de metros (m) para nanômetro (nm).

$$\lambda = \frac{6,94 \times 10^{-7} \text{ m} \times 1 \text{ nm}}{10^{-9} \text{ m}}$$

$$\lambda = 694 \text{ nm}.$$

b) Para calcular o número de ondas em 1 cm, devemos efetuar a conversão de nm para cm. Efetuando a conversão de nm para cm, teremos:

$$\lambda = \frac{1 \times 10^{-7} \text{ cm} \times 694 \text{ nm}}{1 \text{ nm}}$$

$$\lambda = 6,94 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

Calculando λ em cm, podemos determinar o número de ondas em 1 cm, fazendo a seguinte regra de três:

$$6,94 \times 10^{-5} \text{ cm} \quad \text{---} \quad 1 \text{ onda}$$

$$1 \text{ cm} \quad \text{---} \quad \text{número de ondas } (\bar{\nu})$$

$$\bar{\nu} = \frac{1 \text{ cm} \times 1 \text{ onda}}{6,94 \times 10^{-5} \text{ cm}}$$

$$\bar{\nu} = 14409 \text{ ondas cm}^{-1}$$

c) A radiação cujo λ é 694 nm encontra-se na região do vermelho.

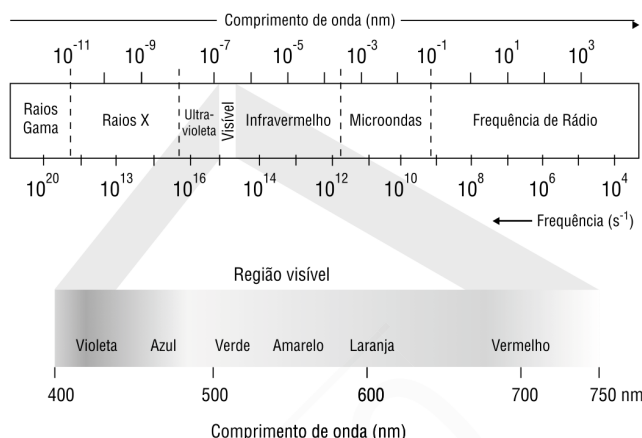


Figura 4 – Espectro eletromagnético e a denominação de suas regiões com os seus respectivos comprimentos de onda e frequências. Todas as radiações se deslocam com velocidade constante, c , velocidade da luz.

De acordo com Planck, a energia E de um *quantum* é dada pelo produto de uma constante h , conhecida como constante de Planck, cujo valor é $6,63 \times 10^{-34}$ J s, pela frequência da radiação, ν .

$$E = h\nu$$

Como a energia é quantizada, só são permitidos valores de energia que sejam múltiplos inteiros de $h\nu$. Por exemplo, $1h\nu, 2h\nu, 3h\nu, 4h\nu, \dots$

$$E = nh\nu$$

$$n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

Exemplo 2

1. Calcule a menor quantidade de energia radiante que um corpo pode emitir:
 - (a) de luz azul cujo comprimento de onda é 470 nm;
 - (b) de luz vermelha cujo comprimento de onda é 700 nm.
2. Localize essas radiações no espectro eletromagnético mostrado na Figura 4. Qual das duas radiações tem maior energia?

Resolvendo o exemplo 2

A menor quantidade de energia radiante que um corpo pode emitir ou absorver é um *quantum* de energia, $n = 1$

$$E = nh\nu \Rightarrow E = nh \frac{c}{\lambda}$$

São dados:

$$n = 1$$

$$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$c = 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{azul}} = 470 \text{ nm} = 4,70 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda_{\text{vermelha}} = 700 \text{ nm} = 7,00 \times 10^{-7} \text{ m}$$

1(a)

Substituindo os valores dados, na equação $E = nh \frac{c}{\lambda}$ teremos:

$$E_{\text{azul}} = 1 \times 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s} \left(\frac{3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{4,70 \times 10^{-7} \text{ m}} \right)$$

$$E_{\text{azul}} = 4,23 \times 10^{-19} \text{ J}$$

1(b)

$$E_{\text{vermelha}} = 1 \times 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s} \left(\frac{3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{7,00 \times 10^{-7} \text{ m}} \right)$$

$$E_{\text{vermelha}} = 2,84 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Resolvendo o item 2

Observando a Figura 4, verificamos que as radiações encontram-se na região do visível. Comparando os valores das energias calculadas nos itens 1(a) e 1(b), concluímos que a radiação de menor comprimento de onda, a luz azul, possui maior energia do que a luz vermelha de maior comprimento de onda.

Exercício:

O elétron do átomo de hidrogênio sofre uma transição de $n = 1$ para $n = \infty$. (a) Calcule a energia absorvida nessa transição. (b) Qual a energia necessária para que ocorra a transição eletrônica em um **mol** de átomos de hidrogênio?

Resolvendo o item (a)

Para resolvermos o item (a) desse problema, substituímos os valores dados: $Z = 1$, $A = 2,18 \times 10^{-18} \text{J}$, $n_1 = 1$ e $n_2 = \infty$ na equação, $\Delta E = AZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$, obtendo

$$\Delta E = 2,18 \times 10^{-18} \text{J} \cdot 1^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right)$$

$$\Delta E = 2,18 \times 10^{-18} \text{J}$$

A energia do fóton que promove a transição do elétron do átomo de hidrogênio do **estado fundamental**, n_1 , para o $n = \infty$ é $2,18 \times 10^{-18} \text{J}$.

Resolvendo o item (b)

Neste item, vamos calcular a energia necessária para que ocorra a transição eletrônica em um mol de átomos de hidrogênio. Essa quantidade corresponde a $6,023 \times 10^{23}$ átomos. Portanto,

$$x = \frac{2,18 \times 10^{-18} \text{J} \times 6,023 \times 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ átomo}}$$

$$x = 131304,0 \text{ J/mol ou } 1313,014 \text{ kJ/mol}$$

Exercício

Calcule o comprimento de onda (em nm) de um fóton emitido pelo átomo de hidrogênio quando um elétron decai de um estado onde o $n = 5$ para um estado onde o $n = 3$. Este fóton encontra-se em qual região do espectro eletromagnético?

$$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

Resposta

$$\Delta E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} = \left(-2,18 \times 10^{-18} \text{ J} \right) \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$E_{\text{fóton}} = -2,18 \times 10^{-18} \text{ J} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$E_{\text{fóton}} = -2,18 \times 10^{-18} \text{ J} \times (1/9 - 1/25)$$

$$E_{\text{fóton}} = \Delta E = -1,55 \times 10^{-19} \text{ J}$$

(negativo para indicar que libera energia)

$$E_{\text{fóton}} = h \times c / \lambda$$

$$\lambda = h \times c / E_{\text{fóton}}$$

$$\lambda = 6,63 \times 10^{-34} \text{ (J.s)} \times 3,00 \times 10^8 \text{ (m/s)} / 1,55 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\lambda = 1280 \text{ nm}$$

Região do Infravermelho

Exercício

Qual é o comprimento de onda (em nm) de De Broglie associado ao movimento de uma bolinha de pingue-pongue de 2,5 g viajando a 15,6 m/s?

$$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s} \quad 1 \text{ J} = \text{Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

Resposta

$$\lambda = h / m \cdot v$$

$$\lambda = 6,63 \times 10^{-34} / (2,5 \times 10^{-3} \times 15,6)$$

$$\lambda = 1,7 \times 10^{-32} \text{ m} = 1,7 \times 10^{-23} \text{ nm}$$

Comprimento de onda muito pequeno para ser detectado

Calcule o número de fótons por segundo em 1,0 W de um feixe de luz de $\lambda = 514,5 \text{ nm}$.

R: $2,6 \times 10^{18}$ fótons/s

Solução: Um fóton possui energia $E = h\nu$
 $E = \frac{hc}{\lambda}$

$$\Rightarrow E_{\text{fóton}} = \frac{6,6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{514,5 \times 10^{-9}} = 0,03848 \times 10^{-17} \approx 3,85 \times 10^{-19} \text{ J}$$

A luz emite $1,0 \frac{\text{J}}{\text{s}}$

$$\Rightarrow \text{N}^\circ \text{ de fótons por segundo} = \frac{1,0 \times 10^{19}}{3,85}$$

$$\text{N}^\circ \approx 2,6 \times 10^{18} \text{ fótons/seg.}$$

Certo gás tem, no estado fundamental, os níveis de energia distribuídos conforme a figura abaixo.

a) Qual a energia mínima de ionização do gás?

R: 5eV

b) Uma radiação de 400nm é direcionada para o gás. Ela pode ser absorvida pelo gás? E uma radiação de 247nm? Se uma dessas radiações é absorvida, o que acontece em seguida? (obs.: Use só uma casa decimal para a resposta)

R: 247nm: Sim; ela é reemitida quando o elétron volta ao estado fundamental; 400nm: não. Ela atravessa o gás

