

Mecânica quântica e estrutura atômica

Hoje fiz uma descoberta tão importante quanto a de Newton.

— Max Planck falando a seu filho em 1900.*

Até aqui, focalizamos, principalmente, as propriedades macroscópicas da matéria. A termodinâmica e a cinética química forneceram informações importantes a respeito de processos químicos, mas não explicaram o que ocorre no nível molecular durante esses processos. Agora, olharemos mais de perto as propriedades de átomos e moléculas. Para fazê-lo, precisamos nos familiarizar com a mecânica quântica. Neste capítulo, descrevemos de modo breve o desenvolvimento da teoria quântica proposta por Max Planck em 1900. Para compreender a teoria quântica de Planck, primeiro precisamos saber um pouco sobre a natureza da radiação. Como a radiação envolve emissão e transmissão de energia na forma de ondas através do espaço, começaremos com uma discussão sobre as propriedades de ondas e a teoria ondulatória da luz.

14.1 A teoria ondulatória da luz

A primeira investigação quantitativa da natureza da luz foi realizada por Newton no século XVII. Usando um prisma de vidro, Newton mostrou que a luz do Sol é composta de sete cores diferentes, e que elas podem ser recombinadas com a ajuda de um segundo prisma, virado no sentido contrário ao primeiro, para produzir luz branca. O trabalho dos físicos nos séculos XVIII e XIX estabeleceu de forma segura o fato de que a luz tem propriedades ondulatórias.

A Figura 14.1 mostra a propagação de uma onda senoidal ao longo da direção x . A velocidade da onda, v , é dada por

$$v = \lambda \nu \quad (14.1)$$

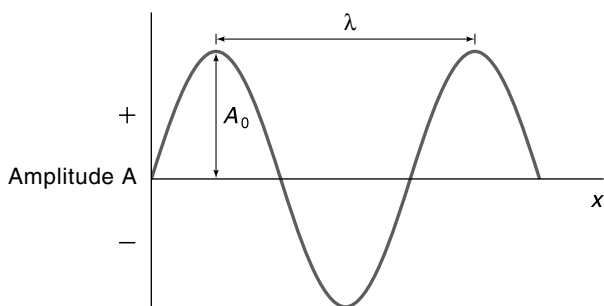
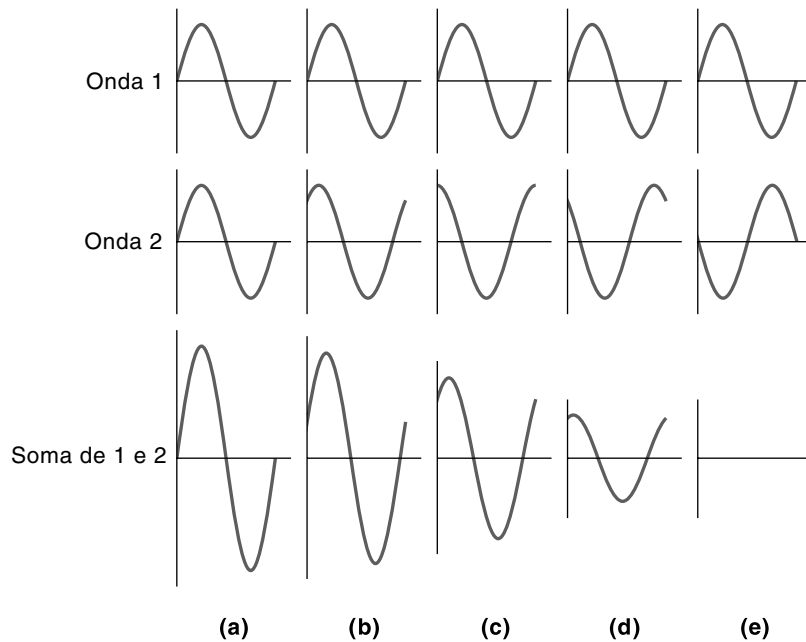


Figura 14.1
Onda senoidal da forma $A = A_0 \sin x$, em que A_0 é a amplitude da onda.

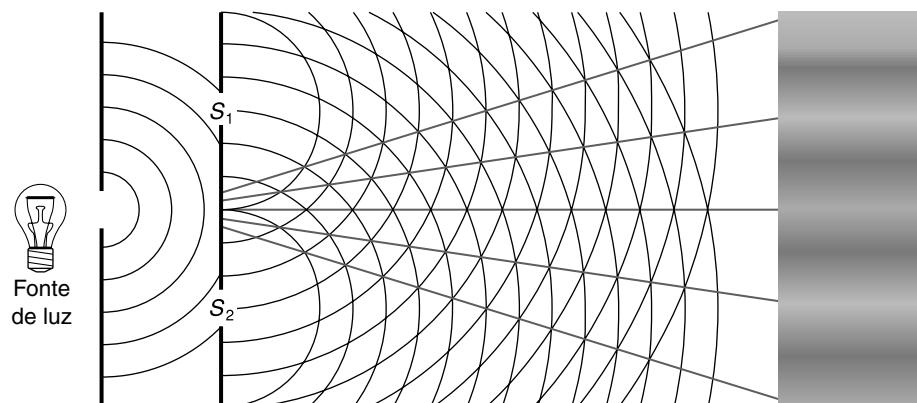
* CROPPER, H. W. *Quantum Physicists*, Nova York: Oxford University Press, 1970, p. 7. Utilizado sob permissão.

**Figura 14.2**

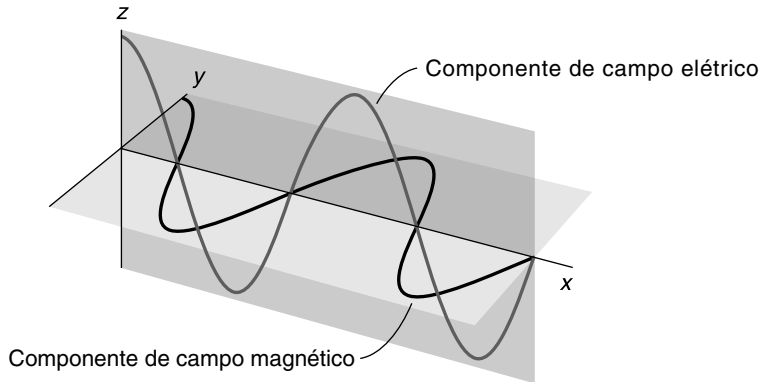
Interferência construtiva e destrutiva entre duas ondas com comprimentos de onda e amplitudes iguais: (a) duas ondas completamente em fase; (b)–(d) duas ondas parcialmente fora de fase; (e) duas ondas completamente fora de fase.

em que λ é o comprimento de onda (em cm ou m) e ν é a frequência da onda (em s^{-1} ou hertz, Hz, em homenagem ao físico alemão Heinrich Rudolf Hertz, 1857–1894).

O fenômeno de interferência é uma demonstração convincente da teoria ondulatória da luz. Considere a interação de duas ondas no espaço como mostrado na Figura 14.2. Dependendo do deslocamento relativo ou da *diferença de fase* (isto é, se os máximos e os mínimos das ondas localizam-se nos mesmos pontos no espaço), a interação pode levar à interferência construtiva ou destrutiva. Experimentalmente, esse fenômeno pode ser observado usando o arranjo mostrado na Figura 14.3. Uma fonte de luz é direcionada a um filtro que seleciona luz de aproximadamente um comprimento de onda. As aberturas S_1 e S_2 são pequenos orifícios (comparativamente

**Figura 14.3**

Experimento da fenda dupla, que demonstra o fenômeno de interferência. O padrão na tela consiste de bandas claras e escuras alternadas.

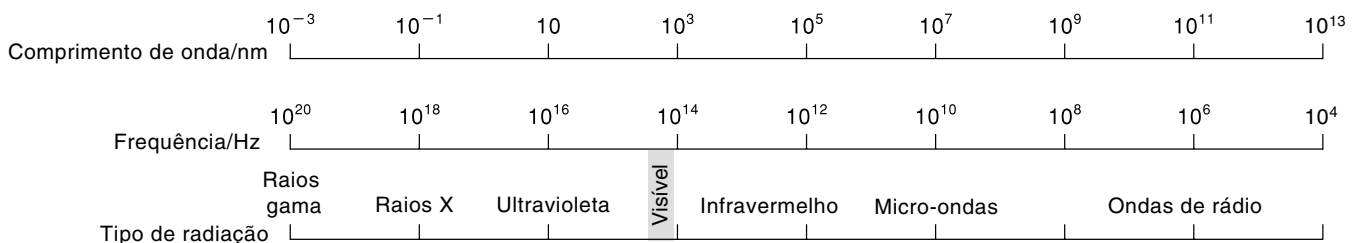
**Figura 14.4**

Componentes de campo elétrico e de campo magnético de uma onda eletromagnética. A onda se desloca na direção x .

à distância entre eles) que podem agir como duas fontes de luz distintas. Ocorre interferência entre essas duas ondas e padrões construtivos e destrutivos são observados na tela na forma de regiões claras e escuras.

Maxwell mostrou, em 1873, que a luz é somente uma forma de radiação eletromagnética. As outras são: micro-ondas, infravermelho, ultravioleta (UV), raios X, e assim por diante. Uma onda eletromagnética consiste de dois componentes mutuamente perpendiculares: um campo elétrico e um campo magnético oscilando no espaço com frequência ν . A direção de oscilação é perpendicular à direção de propagação da onda (Figura 14.4). Para luz comum, não-polarizada, os componentes de campo elétrico e de campo magnético podem girar, e de fato giram, em torno do eixo x (a direção de propagação), embora estejam sempre perpendiculares um ao outro. Na luz polarizada, esses dois componentes podem oscilar somente nos dois planos fixos (os planos xy e xz). Discutiremos com mais detalhes esse ponto no Capítulo 18.

A Figura 14.5 mostra as regiões do espectro eletromagnético juntamente com seus comprimentos de onda e frequências. A velocidade da luz depende do meio em que ela viaja, mas para a maioria dos propósitos pode-se tomá-la como $3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ (tanto no ar como no vácuo).

**Figura 14.5**

Tipos de radiação eletromagnética. O intervalo de luz visível se estende de um comprimento de onda de 400 nm (violeta) a 700 nm (vermelho).

14.2 Teoria quântica de Planck

No final do século XIX, a física se encontrava em um estado seguro. A teoria ondulatória da luz estava bem estabelecida e a mecânica de Newton, desde sua formulação no século XVII, foi bem-sucedida na descrição do movimento de sistemas com tamanhos que variavam de bolas de bilhar a planetas. A ciência da termodinâmica havia se tornado uma ferramenta poderosa para a resolução de problemas químicos e físicos. Entretanto, esse estado confortável de bem-estar não foi duradouro. Em 1899, os físicos alemães Otto R. Lummer (1860–1925) e Ernst Pringsheim (1859–1917), entre outros, estudaram a emissão de radiação por sólidos em função da temperatura e obtiveram uma série de curvas que não podiam ser explicadas pela teoria ondulatória da luz ou pela termodinâmica. A busca por uma explicação adequada rapidamente levou a uma nova e excitante era na física.

Todos os corpos a uma temperatura acima do zero absoluto emitem radiação em um intervalo de comprimentos de onda. O brilho vermelho de um aquecedor elétrico e a luz branca brilhante de uma lâmpada elétrica são exemplos familiares. Se medíssemos a intensidade da radiação emitida em função do comprimento de onda para diferentes temperaturas, obteríamos uma série de curvas similares às mostradas na Figura 14.6. Esses gráficos são normalmente conhecidos como curvas de radiação do corpo negro. Um *corpo negro* é definido como um corpo absorvente perfeito porque absorve toda a radiação que nele incide. Como ele está em equilíbrio térmico com sua vizinhança, é também um emissor perfeito de radiação.

Em 1900, o físico alemão Max Planck (1858–1947) resolveu o mistério das curvas da radiação do corpo negro com uma suposição que se afastava drasticamente da física clássica. Na física clássica se supunha que a energia radiante emitida por uma coleção de osciladores (átomos ou moléculas) em um sólido poderia ter qualquer valor de energia em um intervalo contínuo. Entretanto, essa abordagem preconizava que o perfil de radiação não teria um máximo e que tenderia para o infinito em comprimentos de onda muito curtos (um efeito denominado *catástrofe ultravioleta*). O que Planck propôs foi que a energia radiante não poderia ter um valor arbitrário qual-

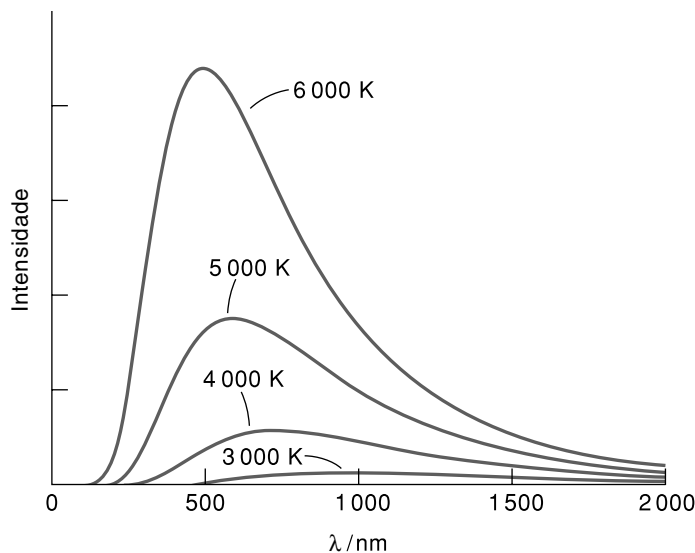
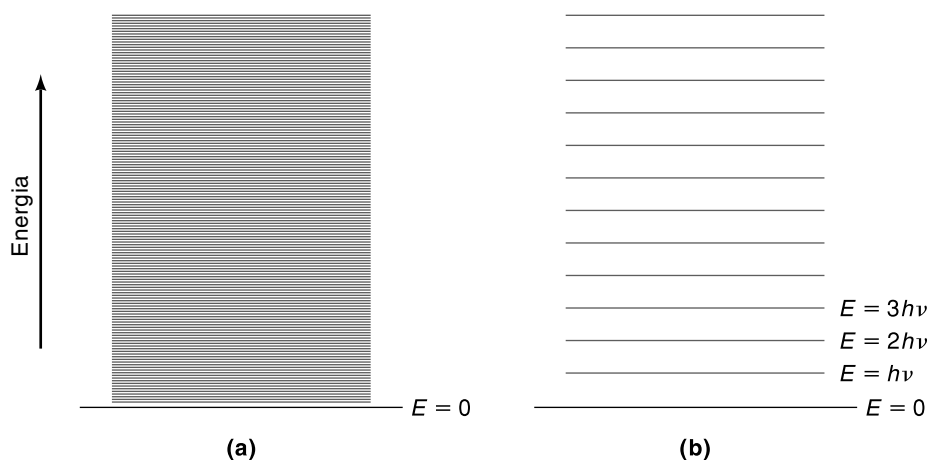


Figura 14.6
Curvas de radiação do corpo negro em várias temperaturas.

**Figura 14.7**

Varição de energia para um oscilador: (a) o modelo clássico e (b) o modelo de Planck. O espaçamento entre níveis sucessivos em (a) é tão pequeno que a energia pode ser considerada como se variasse continuamente.

quer; em vez disso, a energia poderia ser emitida somente em pequenas quantidades discretas, as quais denominou *quanta*. A energia da radiação emitida, E , é proporcional à frequência ν do oscilador:

$$\begin{aligned} E &\propto \nu \\ &= h\nu \end{aligned} \quad (14.2)$$

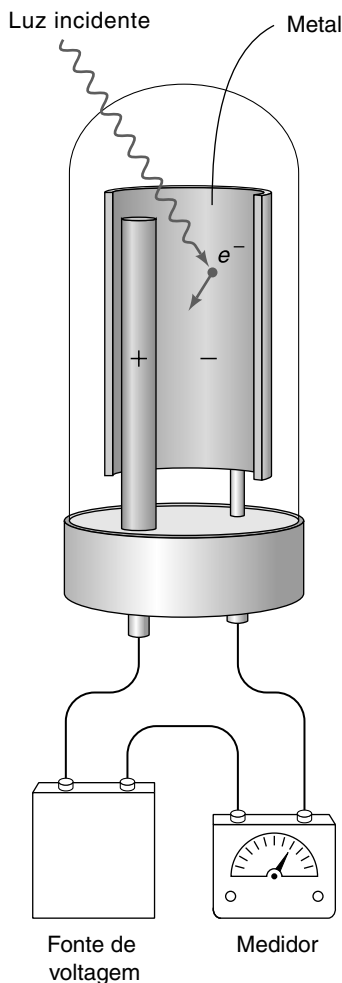
em que h é a constante de Planck, igual a $6,626 \times 10^{-34}$ J s. Segundo a teoria quântica de Planck, a energia é sempre emitida em múltiplos de $h\nu$; por exemplo, $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$,..., mas nunca $1,68h\nu$, ou $3,52h\nu$.* A diferença entre o modelo clássico e o de Planck está ilustrada na Figura 14.7.

14.3 O efeito fotoelétrico

Em ciência, uma única descoberta de destaque ou a formulação de uma teoria importante pode desencadear uma avalanche de atividades. Esse foi o caso da teoria quântica. Em um período de poucos anos, a hipótese de Planck ajudou a explicar muitas observações anteriores desconcertantes. Um desses enigmas era o efeito fotoelétrico.

Quando a luz de determinada frequência incide sobre uma superfície metálica limpa, elétrons são ejetados do metal. Experimentalmente, constatou-se que (1) o número de elétrons ejetados é proporcional à intensidade da luz; (2) a energia cinética dos elétrons ejetados é proporcional à frequência da luz incidente; e (3) nenhum elétron pode ser ejetado se a frequência da luz for menor que determinado valor, de-

* Para uma discussão interessante da lei de radiação de Planck, ver LEHMAN, T. A., *J. Chem. Educ.* **49**, 832, 1972.

**Figura 14.8**

Aparelhagem para o estudo do efeito fotoelétrico. A luz de determinada frequência incide em uma superfície metálica limpa. Os elétrons ejetados são atraídos em direção ao eletrodo positivo. O fluxo de elétrons é registrado por um detector. Não é mostrada a grade na qual se aplica o potencial retardante que permite que a energia cinética dos elétrons ejetados seja medida.

nominado *frequência limiar* (ν_0). A Figura 14.8 mostra a aparelhagem utilizada para estudar o efeito fotoelétrico.

Segundo a teoria ondulatória da luz, a energia de uma radiação é proporcional ao quadrado de sua amplitude. Dessa forma, a energia está relacionada à intensidade e não à frequência da radiação. Isso parece contradizer o item 2 citado anteriormente. Em 1905, o físico teuto-americano Albert Einstein (1879–1955) resolveu esse dilema da seguinte forma. Ele supôs que a luz consistia de partículas chamadas *quanta* de luz, ou *fótons*, de energia $h\nu$, em que ν é a frequência da luz.[†] Então, podemos imaginar a luz atingindo um metal como uma colisão entre fótons e elétrons. Segundo a lei da conservação da energia, devemos ter que a energia inicial fornecida deve ser igual à energia final liberada. Se a frequência ν está acima da frequência limiar, então a equação fotoelétrica de Einstein pode ser escrita como

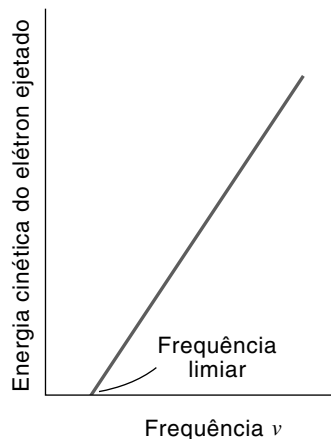
$$h\nu = \Phi + \frac{1}{2}m_e v^2 \quad (14.3)$$

em que Φ — denominada *função trabalho* — representa a energia mínima que o fóton deve possuir para remover um elétron do metal, e $\frac{1}{2}m_e v^2$ é a energia cinética do elétron ejetado. A função trabalho Φ é uma medida de quão fortemente presos estão os elétrons no metal. Um gráfico da energia cinética dos elétrons ejetados em função da frequência da luz é mostrado na Figura 14.9.

A Equação 14.3 permite explicar as observações experimentais. Como o número de fótons aumenta com a intensidade da luz, mais elétrons são ejetados para intensidades mais altas. Além disso, a energia dos fótons aumenta com a frequência da luz, de modo que os elétrons ejetados em frequências mais altas também possuirão energias cinéticas mais altas.

Figura 14.9

Gráfico da energia cinética do elétron ejetado em função da frequência da radiação incidente.



[†] A energia do fóton tem a mesma expressão da Equação (14.2) porque a radiação eletromagnética é emitida e absorvida na forma de fótons.

EXEMPLO 14.1

A cor da clorofila é uma consequência da absorção pela molécula de luz azul em 435 nm e de luz vermelha em 680 nm, de modo que a luz transmitida é, na maior parte, verde. Calcule a energia por mol de fótons nesses dois comprimentos de onda.

RESPOSTA

Da Equação 14.1 e $E = hv$ para fótons, podemos calcular a energia dos fótons com o comprimento de onda de 435 nm como

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{435 \text{ nm} (1 \times 10^{-9} \text{ m/1 nm})}$$

$$= 4,57 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Essa é a energia de um fóton nesse comprimento de onda. Para um mol de fótons, temos

$$E = (4,57 \times 10^{-19} \text{ J})(6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

$$= 2,75 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 275 \text{ kJ mol}^{-1}$$

De modo semelhante, para os fótons em 680 nm, temos

$$E = 176 \text{ kJ mol}^{-1}$$

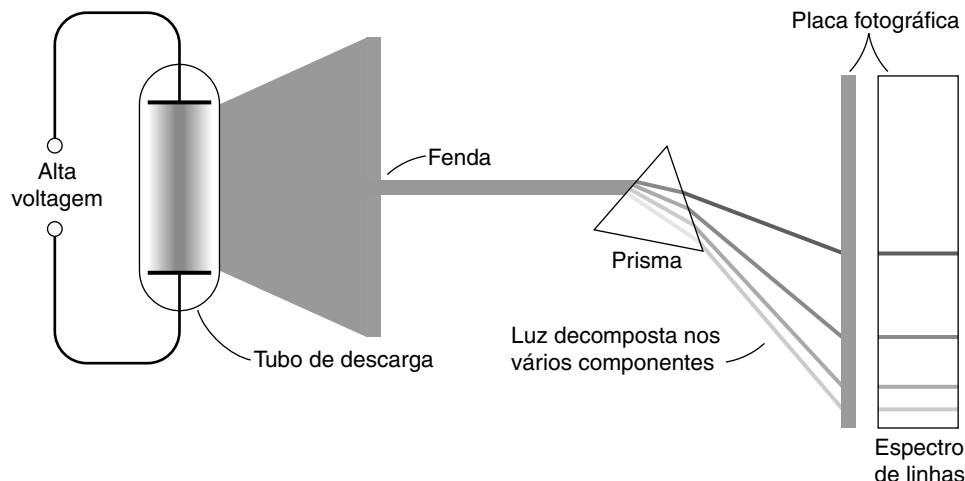
Ao respondermos uma questão sobre a luz, a Equação 14.3 nos coloca outra: qual é a natureza da luz? De um lado, as propriedades ondulatórias da luz têm sido provadas acima de qualquer dúvida. De outro lado, o efeito fotoelétrico pode ser explicado somente nos termos de fótons particulados. Pode a luz se assemelhar tanto a uma onda como a uma partícula? Essa ideia era estranha e desconhecida na época em que a teoria quântica foi postulada, mas os cientistas estavam começando a perceber que as partículas submicroscópicas se comportam de modo muito diferente dos objetos macroscópicos.

14.4 A teoria de Bohr do espectro de emissão do átomo de hidrogênio

O trabalho de Einstein pavimentou o caminho para a solução de outro mistério do século XIX na física: os espectros de emissão atômica.

Sabia-se, havia muito tempo, que os átomos, quando submetidos a altas temperaturas ou a uma descarga elétrica, emitem radiação eletromagnética com frequências características. A Figura 14.10 mostra o arranjo para estudar o espectro de emissão do hidrogênio atômico, que consiste de uma série de linhas distintas e bem definidas. Átomos diferentes dão origem a conjuntos diferentes de frequências. Embora a origem dessas linhas não fosse bem compreendida, o fenômeno era utilizado para identificar os elementos em amostras desconhecidas ou em estrelas distantes comparando seus espectros com os de elementos conhecidos.

Com base em dados experimentais, o físico sueco Johannes Rydberg (1854–1919) formulou a equação que se segue, a qual reproduz as linhas observadas nos

**Figura 14.10**

Arranjo experimental para o estudo de espectros de emissão de átomos e moléculas. O gás (hidrogênio) em estudo é colocado em um tubo de descarga que contém dois eletrodos. Como os elétrons fluem do cátodo para o ânodo, colidem com as moléculas de H_2 , que então se dissociam em átomos. Os átomos de H são formados em um estado excitado e rapidamente decaem para o estado fundamental com a emissão de luz. A luz emitida é espalhada em seus vários componentes por um prisma. Cada cor componente é focalizada em uma posição definida, de acordo com seu comprimento de onda, e forma uma imagem da fenda na tela (ou placa fotográfica). As imagens coloridas da fenda são chamadas linhas espectrais.

espectros de emissão do hidrogênio:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (14.4)$$

A Equação 14.4 é conhecida como a fórmula de Rydberg, em que $\tilde{\nu}$ é o número de onda (número de ondas por centímetro ou por metro; é uma unidade comum em espectroscopia), R_H é a *constante de Rydberg*, e n_f e n_i são inteiros ($n_i > n_f$). As linhas de emissão podiam ser agrupadas de acordo com valores particulares de n_f . A Tabela 14.1 apresenta cinco séries no espectro de emissão do hidrogênio, nomeadas em homenagem aos seus descobridores.

Tabela 14.1
Séries no espectro de emissão do hidrogênio atômico

Série	n_f	n_i	Região
Lyman	1	2, 3, ...	UV
Balmer	2	3, 4, ...	Visível, UV
Paschen	3	4, 5, ...	IV
Brackett	4	5, 6, ...	IV
Pfund	5	6, 7, ...	IV

A estrutura de átomos estava razoavelmente bem compreendida no começo do século XX graças ao trabalho do físico britânico Joseph John Thomson (1856–1940), do físico neozelandês Ernest Rutherford (1871–1937) e de outros. Em uma experiência na qual bombardeou uma folha de ouro com partículas α , Rutherford descobriu que um átomo consiste de um núcleo composto de partículas carregadas positivamente chamadas prótons. Partículas neutras foram postuladas para a estabilidade nuclear, e o nêutron foi mais tarde descoberto pelo físico britânico James Chadwick (1891–1972). Como os átomos são espécies eletricamente neutras, devem ter um número de partículas negativamente carregadas, denominadas elétrons, igual ao número de prótons para cada átomo. Acreditava-se que os elétrons estariam fora do núcleo rodopiando em torno dele em órbitas circulares e em altas velocidades. Embora esse modelo fosse atraente, porque se assemelhava ao movimento dos planetas ao redor do Sol, tinha um problema sério. As leis da Física clássica prediziam que esse elétron perderia energia rapidamente e espiralaria em direção ao núcleo, emitindo radiação eletromagnética. Usando a hipótese quântica de Planck e a noção de que a luz consiste de fótons, o físico dinamarquês Niels Bohr (1885–1962), em 1913, apresentou um novo modelo do átomo de hidrogênio que explicava o espectro de emissão.

O ponto de partida de Bohr foi o mesmo da visão convencional — elétrons nos átomos movem-se em órbitas circulares de raio r em torno do núcleo. A força (f) que mantém o elétron em uma órbita circular é fornecida pela força de atração coulômbica entre o próton e o elétron (lei de Coulomb):

$$f = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (14.5)$$

em que Z é o número atômico (o número de prótons no núcleo)*, e a carga elétrica do elétron, ϵ_0 a permissividade do vácuo (ver o Apêndice 8.1) e r o raio da órbita. A força coulômbica é balanceada pela força centrífuga:

$$f = \frac{m_e v^2}{r} \quad (14.6)$$

em que m_e é a massa do elétron e v é a velocidade instantânea; isto é, em qualquer instante, o elétron pode ser pensado como se movendo tangencialmente à órbita circular. Igualando as duas equações acima, obtemos

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad (14.7)$$

A energia total, E , do elétron pode ser expressa como a soma da energia cinética e da energia potencial da seguinte forma

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (14.8)$$

O sinal negativo em frente do termo de energia potencial indica que a interação entre o elétron e o núcleo é atrativa. Da Equação 14.7, temos

* Incluímos o número atômico aqui de modo que o resultado final possa também ser aplicado a íons do tipo do hidrogênio (sistemas de um elétron) como He^+ e Li^{2+} .

$$m_e v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (14.9)$$

Substituindo a Equação 14.9 em 14.8, obtemos

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} m_e v^2 - m_e v^2 \\ &= -\frac{1}{2} m_e v^2 \end{aligned} \quad (14.10)$$

Neste ponto, Bohr impôs uma restrição, fundamentada na teoria quântica, de que o momento angular (ver o Apêndice A) do elétron ($m_e v r$) deve ser quantizado; isto é, ele só pode ter determinados valores, dados por

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (14.11)$$

em que n é um *número quântico*. Dividindo a Equação 14.9 pela Equação 14.11, obtemos

$$v = \frac{Ze^2}{2nh\epsilon_0} \quad (14.12)$$

Substituindo a Equação 14.12 em 14.10, temos

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (14.13)$$

Observe que adicionamos um n subscrito à energia E na Equação (14.13) porque cada valor de n (1, 2, 3, ...) fornece um valor diferente para E . O sinal negativo nessa equação significa que os valores permitidos de energia do elétron são *menores* que no caso em que o elétron e o próton estão infinitamente separados, ao qual atribuímos arbitrariamente o valor zero. Quanto mais negativo E_n , mais forte é a atração entre o elétron e o próton. Dessa forma, o estado mais estável é aquele para o qual $n = 1$, que é chamado *estado fundamental*.

Podemos agora derivar uma expressão para o raio da órbita como se segue. Das Equações 14.11 e 14.12,

Para o átomo de H, $r = 0,529 \text{ \AA}$
para $n = 1$. Esse valor é
chamado raio de Bohr.

$$\begin{aligned} r_n &= \frac{nh}{2\pi m_e v} \\ &= \frac{nh}{2\pi m_e} \times \frac{2nh\epsilon_0}{Ze^2} \\ &= \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{Z\pi m_e e^2} \end{aligned} \quad (14.14)$$

em que r_n é o raio da n -ésima órbita. Como as energias do elétron são quantizadas, podemos esperar que somente determinadas órbitas estejam disponíveis. A Equação 14.14 confirma nossa expectativa porque os valores de r_n estão restritos pelo valor de n . Além disso, ela prevê que o tamanho da órbita deve aumentar com n^2 .

EXEMPLO 14.2

Calcule o raio da menor órbita do átomo de hidrogênio, conhecido como *raio de Bohr*.

RESPOSTA

Da Equação 14.14 e usando as constantes

$$\begin{aligned}\epsilon_0 &= 8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2} & h &= 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s} \\ m_e &= 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg} & e &= 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}\end{aligned}$$

escrevemos, para $n = 1$,

$$\begin{aligned}r &= \frac{(1^2)(6,626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2 (8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2})}{(1)\pi(9,109 \times 10^{-31} \text{ kg})(1,602 \times 10^{-19} \text{ C})^2} \\ &= 5,29 \times 10^{-11} \text{ m} \\ r &= 0,529 \text{ \AA}\end{aligned}$$

em que $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$.

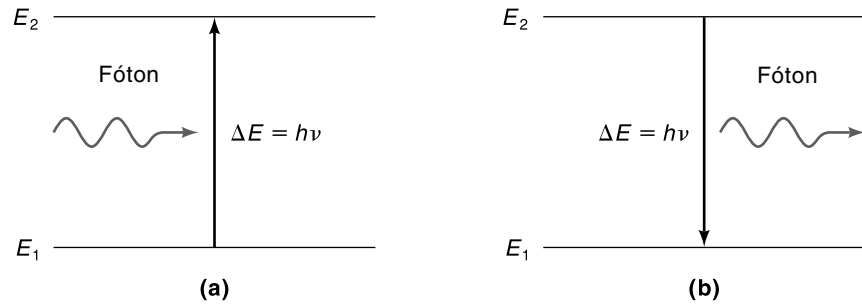
COMENTÁRIO

Embora o angstrom (\AA) não seja uma unidade SI, é ainda utilizado para descrever dimensões atômicas e moleculares, porque os comprimentos de ligação são tipicamente da ordem de 1 \AA .

A Equação 14.13 fornece a base para a análise do espectro de emissão do hidrogênio atômico. No contexto do modelo de Bohr, quando o elétron sofre uma transição de um nível mais alto de energia para um mais baixo, um fóton é emitido. Essa “condição de ressonância” para uma transição eletrônica é dada por

$$\Delta E = E_f - E_i = hv \quad (14.15)$$

em que E_f e E_i são as energias dos níveis final e inicial envolvidos na transição e hv é a energia do fóton emitido. Exatamente o oposto acontece em um processo de

**Figura 14.11**

Interação da radiação eletromagnética com átomos e moléculas. (a) Absorção, (b) emissão. Em cada caso, a energia do fóton ($h\nu$) é igual a ΔE , a diferença de energia entre os dois níveis.

absorção (Figura 14.11). Aplicando a Equação 14.13 a um processo de emissão, em que o elétron cai de um nível mais alto para um mais baixo, escrevemos

$$\Delta E = E_f - E_i = \left(\frac{m_e Z^2 e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \right) \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (14.16)$$

e o número de onda correspondente é dado por

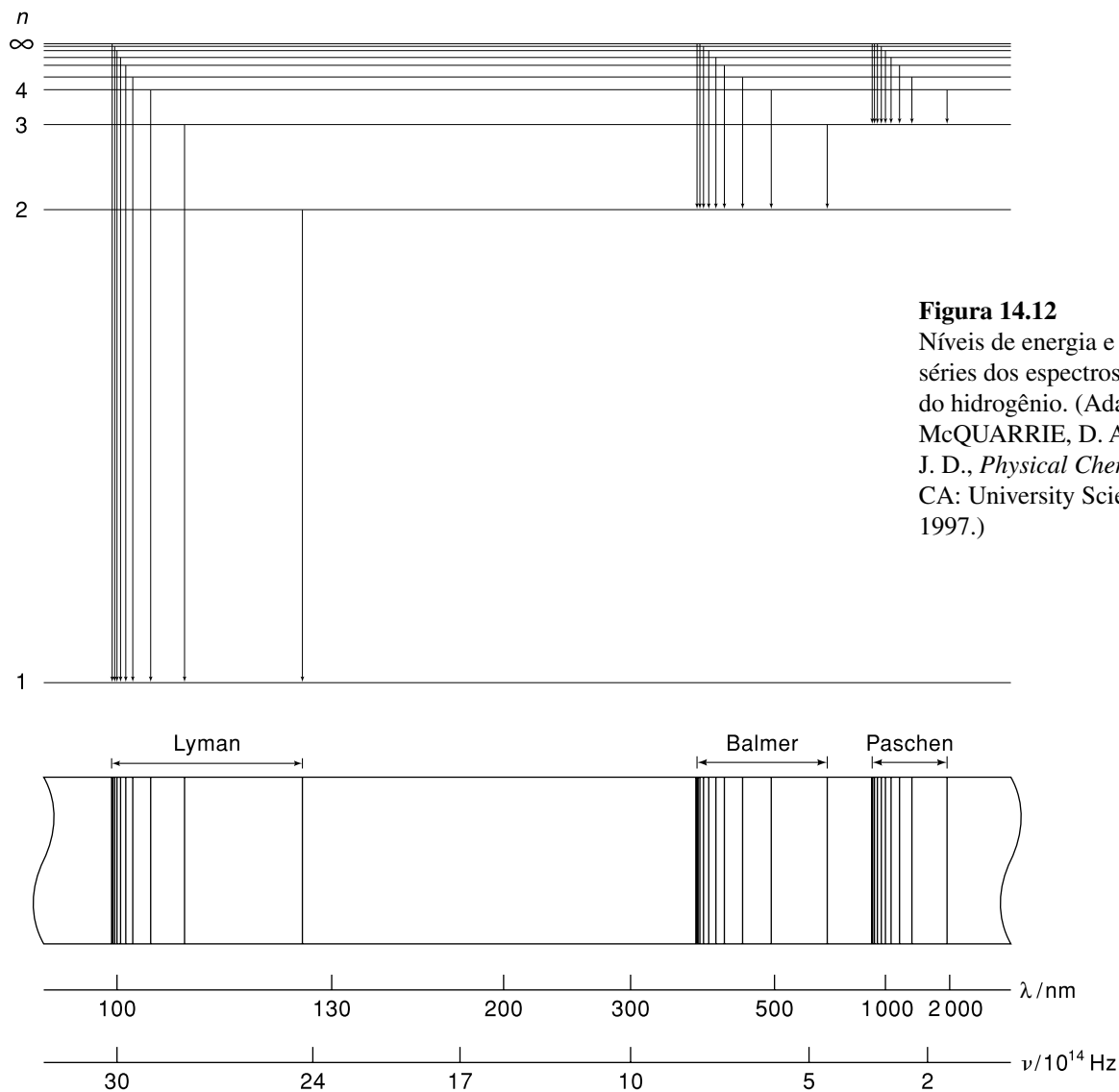
$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\Delta E}{hc} = \left(\frac{m_e Z^2 e^4}{8ch^3 \epsilon_0^2} \right) \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \\ &= R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \end{aligned} \quad (14.17)$$

em que a constante de Rydberg (ver o Problema 14.13) é (para $Z = 1$)

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8ch^3 \epsilon_0^2} = 109737,31534 \text{ cm}^{-1} \quad (14.18)$$

Usaremos nos cálculos o valor 109737 cm^{-1} para R_H . Um comentário sobre os sinais de ΔE e $\tilde{\nu}$ nas Equações 14.16 e 14.17 se faz necessário. Na absorção, $n_f > n_i$, de modo que ΔE e $\tilde{\nu}$ são positivos. Na emissão, $n_f < n_i$, de modo que ΔE é um valor negativo, que é consistente com o fato de que a energia é liberada pelo sistema na vizinhança. Entretanto, $\tilde{\nu}$ também se torna um valor negativo, que não tem nenhum significado físico. Para garantir que o valor calculado de $\tilde{\nu}$ seja sempre positivo, independentemente de a transição ser uma absorção ou uma emissão, podemos tomar o *valor absoluto* (isto é, sua magnitude, mas não o sinal) de $[(1/n_i^2) - (1/n_f^2)]$.

A Figura 14.12 mostra o diagrama de níveis de energia do átomo de hidrogênio e as várias emissões que dão origem às séries espectrais apresentadas na Tabela 14.1.

**Figura 14.12**

Níveis de energia e algumas das séries dos espectros de emissão do hidrogênio. (Adaptado de McQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D., *Physical Chemistry*, Sausalito, CA: University Science Books, 1997.)

EXEMPLO 14.3

Calcule o comprimento de onda em nanômetros da transição $n = 4 \rightarrow 2$ no átomo de hidrogênio.

RESPOSTA

Esse é um processo de emissão. Como $n_f = 2$, essa linha pertence à série de Balmer. Calculamos o valor absoluto de $\tilde{\nu}$ a partir da Equação 14.17:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= (109\,737\text{ cm}^{-1}) \left| \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{2^2} \right) \right| \\ &= 2,058 \times 10^4\text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{2,058 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}} \\ &= 4,86 \times 10^{-5} \text{ cm} \\ &= 486 \text{ nm}\end{aligned}$$

COMENTÁRIO

Quatro linhas espectrais na série de Balmer estão na região visível, incluindo este caso.

14.5 O postulado de de Broglie

Os físicos estavam perplexos e intrigados pela teoria de Bohr. Eles questionavam por que as energias do elétron no hidrogênio seriam quantizadas. Ou, expressando a questão mais concretamente, por que no átomo de Bohr o elétron está limitado a orbitar o núcleo a determinadas distâncias fixas? Por uma década, ninguém — nem mesmo Bohr — deu uma explicação lógica. Em 1924, o físico francês Louis de Broglie (1892–1977) deu a resposta.

De Broglie deduziu a conexão entre propriedades de partículas e ondulatórias a partir da expressão de Einstein-Planck para a energia de uma onda eletromagnética e o resultado clássico para o momento dessa onda. As duas expressões são

$$\begin{aligned}E &= h\nu \\ p &= \frac{E}{c}\end{aligned}\tag{14.19}$$

em que p é o momento e c é a velocidade da luz. Se substituirmos E por $h\nu = hc/\lambda$, chegaremos à relação de de Broglie:

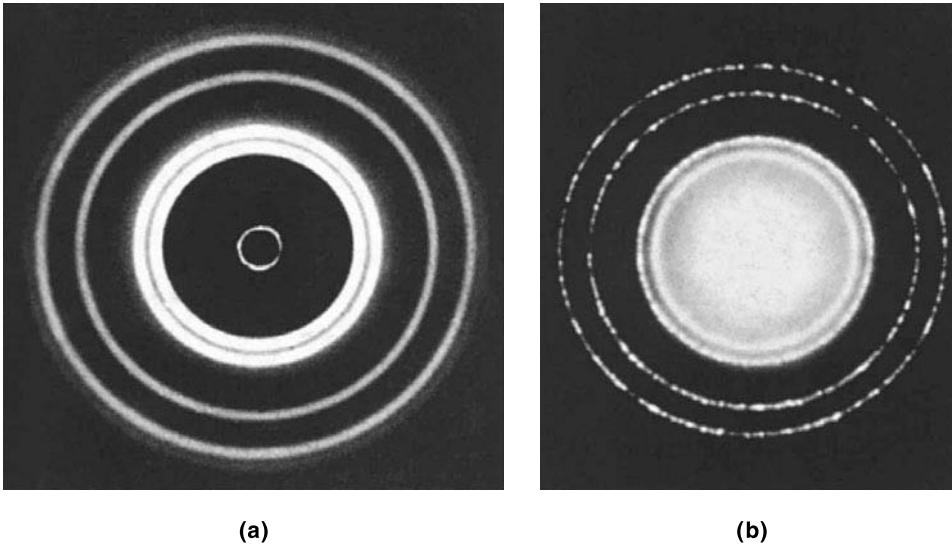
$$p = \frac{h}{\lambda}$$

ou

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}\tag{14.20}$$

A Equação 14.20 diz que qualquer partícula de massa m movendo-se com velocidade v terá propriedades do tipo de uma onda caracterizada por um comprimento de onda λ .

A confirmação experimental da Equação 14.20 foi fornecida pelos físicos norte-americanos Clinton Davisson (1881–1958) e Lester Germer (1896–1972) em 1927, e pelo físico britânico G. P. Thomson (1892–1975) em 1928. Quando Thomson

**Figura 14.13**

(a) Padrão de difração de raios X de uma folha de alumínio. (b) Padrão de difração de elétrons de uma folha de alumínio. A semelhança entre esses dois padrões mostra que os elétrons podem se comportar como raios X e exibir propriedades de ondas. (*Education Development Center, Newton, MA.*)

bombardeou com elétrons uma lâmina fina de uma folha de ouro, o padrão resultante de anéis concêntricos produzidos na tela se assemelhava ao padrão feito por raios X, que eram conhecidos como ondas. A Figura 14.13 mostra um padrão de difração de ondas de elétrons e de raios X que surgem de uma folha de alumínio.

EXEMPLO 14.4

Os saques mais rápidos no tênis atingem cerca de 140 mph, ou 62 m s^{-1} . Calcule o comprimento de onda associado a uma bola de tênis de $6,0 \times 10^{-2} \text{ kg}$ que viaja a essa velocidade. Repita o cálculo para um elétron que viaja com a mesma velocidade.

RESPOSTA

Usando a Equação 14.20, escrevemos

$$\lambda = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{(6,0 \times 10^{-2} \text{ kg})(62 \text{ m s}^{-1})}$$

O fator de conversão é $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$. Portanto,

$$\lambda = 1,8 \times 10^{-34} \text{ m}$$

Esse é um comprimento de onda extremamente pequeno, porque o tamanho do átomo em si é da ordem de $1 \times 10^{-10} \text{ m}$. Por essa razão, as propriedades ondulatórias dessa bola de tênis não podem ser detectadas por nenhum medidor existente.

Para o elétron, temos

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{(9,10939 \times 10^{-31} \text{ kg})(62 \text{ m s}^{-1})} \\ &= 1,2 \times 10^{-5} \text{ m} \\ &= 1,2 \times 10^4 \text{ nm}\end{aligned}$$

que se situa na região do infravermelho.

COMENTÁRIO

Esse exemplo mostra que a equação de de Broglie é importante somente para objetos submicroscópicos como os elétrons, os átomos e as moléculas.

De acordo com de Broglie, um elétron ligado ao núcleo se comporta como uma *onda estacionária*. Ondas estacionárias podem ser geradas dedilhando, digamos, uma corda de violão. As ondas são descritas como estacionárias porque não se movem ao longo da corda. (Figura 14.14). Alguns pontos na corda, chamados *nós*, nunca se movem; isto é, a amplitude da onda nesses pontos é zero. Quanto maior a frequência de vibração, mais curto é o comprimento de onda da onda estacionária e maior o número de nós. Como mostra a Figura 14.14, só pode haver determinados comprimentos de onda em qualquer um dos movimentos permitidos da corda. De Broglie argumentou que, se um elétron se comporta como uma onda estacionária no átomo de hidrogênio, o comprimento da onda deve se ajustar exatamente à circunferência da órbita (Figura 14.15). Caso contrário, a onda iria se cancelar parcialmente em cada órbita sucessiva. No final, a amplitude da onda estaria reduzida a zero e a onda não existiria.

A relação entre a circunferência de uma órbita permitida ($2\pi r$) e o comprimento de onda do elétron (λ) é dada por

$$2\pi r = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Usando a expressão para λ na Equação 14.20, obtemos

$$2\pi r = n \frac{h}{m_e v}$$

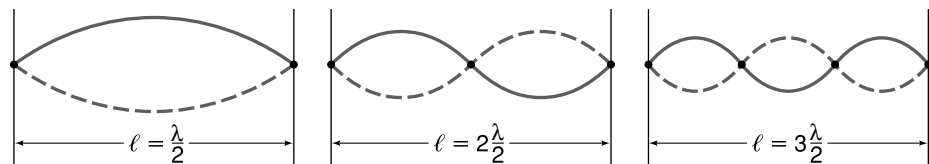
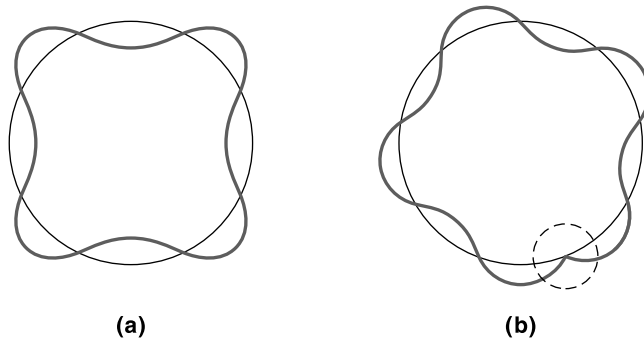


Figura 14.14

Ondas estacionárias geradas pelo dedilhar de uma corda de violão. O comprimento da corda, l , deve ser igual a um número inteiro multiplicado pela metade do comprimento de onda ($\lambda/2$).

**Figura 14.15**

(a) A circunferência da órbita é igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Essa é uma órbita permitida. (b) A circunferência da órbita não é igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Como consequência, a onda do elétron não se fecha em si mesma de forma natural. Essa não é uma órbita permitida.

Rearranjando a expressão anterior, obtemos

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi}$$

que é idêntica à Equação 14.11. Dessa forma, o postulado de de Broglie leva à quantização do momento angular e à quantização dos estados de energia do átomo de hidrogênio.

Uma aplicação prática do comportamento ondulatório dos elétrons está no uso do microscópio eletrônico. Os olhos humanos são sensíveis à luz de comprimentos de onda no intervalo de cerca de 400 nm a 700 nm. A capacidade de ver detalhes de pequenas estruturas está limitada pelo poder de resolução de nossos sistemas ópticos. A resolução se refere à distância mínima na qual os objetos podem ser distinguidos como entidades separadas. Quaisquer dois objetos separados por uma distância menor aparecerão borrados em um único objeto. O limite inferior de resolução do olho humano sem qualquer auxílio é aproximadamente 0,2 mm, abaixo do qual não podemos ver os objetos individualmente. Por outro lado, o limite de resolução de um microscópio óptico é aproximadamente 200 nm, ou 0,2 μm . Isso significa que, com o auxílio de um microscópio óptico, podemos ver objetos do tamanho de cerca da metade do comprimento de onda da luz violeta (400 nm), mas não menores. Maior resolução é possível com um microscópio eletrônico, porque um feixe de elétrons tem propriedades que correspondem a comprimentos de onda 100 mil vezes menores que o da luz visível. Quando um feixe de elétrons é direcionado através de um campo eletrostático acelerador (duas placas paralelas com uma diferença de potencial de V volts), a energia potencial ganha por cada elétron, eV , pode ser igualada à sua energia cinética como se segue:

$$eV = \frac{1}{2} m_e v^2$$

ou

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m_e}}$$

em que e é a carga do elétron. Usando a expressão acima para a velocidade na

Equação 14.20, obtemos

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}} \quad (14.21)$$

EXEMPLO 14.5

Qual é o comprimento de onda de um elétron quando acelerado por uma diferença de potencial de $1,00 \times 10^3$ V?

RESPOSTA

Da Equação 14.21, escrevemos

$$\lambda = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{\sqrt{2(9,109 \times 10^{-31} \text{ kg})(1,602 \times 10^{-19} \text{ C})(1000 \text{ V})}}$$

Usando o fator de conversão $1 \text{ J} = 1 \text{ C} \times 1 \text{ V}$, encontramos

$$\begin{aligned} \lambda &= 3,88 \times 10^{-11} \text{ m} \\ &= 0,0388 \text{ nm} \end{aligned}$$

Obter uma voltagem no intervalo de quilovolt ou mesmo megavolt é relativamente fácil, de modo que podem ser obtidos comprimentos de onda muito pequenos. Assim, um microscópio eletrônico difere de um óptico por ter sido a luz visível substituída por um feixe de elétrons. O comprimento de onda muito mais curto produz melhor resolução. Essa técnica nos permite “ver” moléculas grandes como também átomos pesados. A maior vantagem da microscopia eletrônica em relação à difração de raios X está no fato de que os elétrons são partículas carregadas e podem ser focalizados facilmente gerando imagens através de campos elétricos e magnéticos que atuam como lentes. Os raios X não têm carga e, portanto, não podem ser focalizados dessa maneira; não são conhecidas lentes condensadoras para raios X.

14.6 O princípio da incerteza de Heisenberg

Em 1927, o físico alemão Werner Heisenberger (1901–1976) propôs um princípio que tem importância suprema nos fundamentos filosóficos da mecânica quântica. Ele deduziu que, quando as incertezas nas medidas *simultâneas* de momento e posição de uma partícula são multiplicadas, o produto é aproximadamente igual à constante de Planck dividida por 4π . Matematicamente, isso pode ser expresso como

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad (14.22)$$

em que Δ significa “incerteza em.” Assim, Δx é a incerteza na posição, e Δp é a incerteza no momento. Claro que, se as incertezas medidas na posição e no momento

forem grandes, seu produto pode ser substancialmente maior que $h/4\pi$. A Equação 14.22, que é a expressão matemática do *princípio da incerteza de Heisenberg*, significa que, mesmo nas condições mais favoráveis para medir a posição e o momento, o limite inferior da incerteza será sempre dado por $h/4\pi$.

Conceitualmente, podemos ver por que o princípio da incerteza deve existir. Qualquer medida em um sistema tem de, necessariamente, resultar em alguma perturbação no sistema. Suponha que queiramos determinar a posição de um objeto mecânico-quântico, digamos um elétron. Para localizar o elétron em um intervalo de distância Δx , precisamos empregar luz com um comprimento de onda da ordem de $\lambda \approx \Delta x$. Durante a interação (colisão) entre o fóton e o elétron, parte do momento do fóton ($p = h/\lambda$) será transferida para o elétron. Dessa forma, o próprio ato de tentar “ver” o elétron mudou seu momento. Se quisermos localizar o elétron mais precisamente, então teremos de usar uma luz de comprimento de onda menor. Consequentemente, os fótons da luz possuirão um momento maior, resultando em uma correspondente maior variação do momento do elétron. Em essência, para tornar Δx tão pequeno quanto possível, a incerteza no momento (Δp) se tornará ao mesmo tempo correspondentemente maior. De modo similar, se projetarmos uma experiência para determinar o momento do elétron tão precisamente quanto pudermos, então a incerteza na sua posição se tornará simultaneamente grande. Tenha em mente que essa incerteza *não* é o resultado de medidas ou técnicas experimentais pobres — é uma propriedade fundamental do ato de medida em si.

E os objetos macroscópicos? Por causa de seu grande tamanho comparado com os sistemas mecânico-quânticos, as incertezas decorrentes das interações de observação na medida da posição e do momento de uma bola de beisebol, por exemplo, são completamente desprezíveis. Assim, podemos determinar precisamente a posição e o momento de um objeto macroscópico simultaneamente. A constante de Planck é um número tão pequeno que se torna importante somente quando lidamos com partículas na escala atômica.

EXEMPLO 14.6

(a) No exemplo 14.2, vimos que o raio de Bohr do átomo de hidrogênio é $0,529 \text{ \AA}$, ou $0,0529 \text{ nm}$. Supondo que conhecemos a posição de um elétron nessa órbita com uma precisão de 1% do raio, calcule a incerteza na velocidade do elétron. (b) Uma bola de beisebol ($0,15 \text{ kg}$) lançada a uma velocidade de 100 mph tem um momento de $6,7 \text{ kg m s}^{-1}$. Se a incerteza na medida desse momento é $1,0 \times 10^{-7}$ do momento, calcule a incerteza na posição da bola.

RESPOSTA

(a) A incerteza na posição do elétron é

$$\begin{aligned}\Delta x &= 0,01 \times 0,0529 \text{ nm} \\ &= 5,29 \times 10^{-4} \text{ nm} \\ &= 5,29 \times 10^{-13} \text{ m}\end{aligned}$$

Da Equação 14.22,

$$\begin{aligned}\Delta p &= \frac{h}{4\pi\Delta x} \\ &= \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{4\pi(5,29 \times 10^{-13} \text{ m})} \\ &= 9,97 \times 10^{-23} \text{ kg m s}^{-1}\end{aligned}$$

Como $\Delta p = m\Delta v$, a incerteza na velocidade é dada por

$$\begin{aligned}\Delta v &= \frac{9,97 \times 10^{-23} \text{ kg m s}^{-1}}{9,1095 \times 10^{-31} \text{ kg}} \\ &= 1,1 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}\end{aligned}$$

Vemos que a incerteza na velocidade do elétron é da mesma ordem de grandeza que a velocidade da luz ($3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$). Nesse nível de incerteza, praticamente não temos nenhuma ideia da velocidade do elétron.

(b) A incerteza na posição da bola de beisebol é

$$\begin{aligned}\Delta x &= \frac{h}{4\pi\Delta p} \\ &= \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{4\pi \times 1 \times 10^{-7} \times 6,7 \text{ kg m s}^{-1}} \\ &= 7,9 \times 10^{-29} \text{ m}\end{aligned}$$

Esse é um número tão pequeno que não tem nenhuma consequência.

COMENTÁRIO

O princípio da incerteza é desprezível no mundo de objetos macroscópicos, mas é muito importante para objetos com massas muito pequenas, como o elétron. Note que usamos o sinal de igual em vez do sinal “maior que” na Equação 14.22 para obter o valor mínimo da incerteza.

Finalmente, salientamos que o princípio da incerteza de Heisenberg também pode ser expresso nos termos da energia e do tempo, conforme mostrado abaixo. Como

$$\begin{aligned}\text{momento} &= \text{massa} \times \text{velocidade} \\ &= \text{massa} \times \frac{\text{velocidade}}{\text{tempo}} \times \text{tempo} \\ &= \text{força} \times \text{tempo}\end{aligned}$$

Então,

$$\begin{aligned} \text{momento} \times \text{distância} &= \text{força} \times \text{distância} \times \text{tempo} \\ &= \text{energia} \times \text{tempo} \end{aligned}$$

ou

$$\Delta x \Delta p = \Delta E \Delta t$$

em que ΔE é a incerteza na energia quando o sistema se encontra em determinado estado, e Δt é o intervalo de tempo durante o qual o sistema está nesse estado. A Equação 14.22 pode agora ser escrita como

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{h}{4\pi} \quad (14.23)$$

Assim, não podemos medir a energia (cinética) de uma partícula com precisão absoluta (isto é, ter $\Delta E = 0$) em um intervalo finito de tempo. A Equação 14.23 é particularmente útil para estimar as larguras de linhas espectrais (ver a Seção 17.1). Na linguagem da mecânica quântica, o momento e a posição formam um *par conjugado*, assim como a energia e o tempo. Retornaremos a esse ponto no Capítulo 17.

14.7 A equação de onda de Schrödinger

A teoria de Bohr do átomo de hidrogênio foi um dos primeiros triunfos da teoria quântica. Entretanto, logo se verificou que era inadequada, pois não podia explicar os espectros de emissão de átomos mais complexos (como o hélio), ou o comportamento dos átomos em um campo magnético. Além disso, a noção de que o elétron se encontra em círculos ao redor do núcleo em uma órbita bem determinada é inconsistente com o princípio da incerteza. Uma equação geral era necessária para os sistemas submicroscópicos, comparável à de Newton para os corpos macroscópicos. Em 1926, o físico austríaco Erwin Schrödinger (1887–1961) forneceu a equação necessária.

Quando expressa em uma dimensão (digamos x), a equação de Schrödinger é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi \quad (14.24)$$

em que V é a energia potencial, E é a energia total do sistema e \hbar é a familiar constante de Planck. As propriedades de partículas estão representadas pela massa m , e as propriedades ondulatórias pela função de onda ψ . A Equação 14.24 não contém o tempo e é chamada *equação de Schrödinger independente do tempo*. As funções de onda obtidas da Equação 14.24 são chamadas *funções de onda dos estados estacionários* porque elas não variam com o tempo.* Na mecânica clássica, a energia total (E) é dada pela soma da energia cinética (T) e da energia potencial (V):

$$T + V = E \quad (14.25)$$

* Uma equação de Schrödinger mais geral contém uma dependência com o tempo e pode ser aplicada ao estudo de transições espectroscópicas, por exemplo. Entretanto, muitos problemas de interesse químico podem ser descritos pela equação de Schrödinger independente do tempo.

A principal diferença entre as Equações 14.24 e 14.25 está no fato de que, na primeira, T é substituído por um operador de energia cinética (ver o Apêndice A):

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

Tenha em mente que a equação de onda de Schrödinger, como as leis de movimento de Newton, não pode ser obtida de primeiros princípios. Ao contrário, foi obtida por analogia com a mecânica clássica e com a óptica.

Como devemos interpretar ψ ? Como uma função de onda matemática, ela não tem nenhum significado físico. De fato, ela até pode ser uma função complexa; isto é, pode conter o termo $i = \sqrt{-1}$. Entretanto, o físico alemão Max Born (1882–1970) sugeriu em 1926 que, para um sistema unidimensional, por exemplo, a probabilidade de achar a partícula entre x e $x + dx$ é dada por $\psi^2(x)dx$.[†] O produto $\psi^2(x)$ pode ser interpretado como uma densidade de probabilidade. Anteriormente, havíamos mencionado que a intensidade da luz é proporcional ao quadrado da amplitude da onda. Analogamente, se ψ representa a propriedade ondulatória da partícula, então a probabilidade de localizar a partícula em algum ponto do espaço é dada pelo valor de ψ^2 nesse ponto.

Para a Equação 14.24 se aplicar a qualquer sistema, ψ deve ser uma função de onda “bem comportada”, e as condições para isso são

1. ψ deve ser unívoca em qualquer ponto.
2. ψ deve ser finita em qualquer ponto.
3. ψ deve ser uma função suave ou contínua de suas coordenadas, e suas derivadas primeiras relativamente às coordenadas devem ser também contínuas.

A condição 1 significa que pode haver somente uma probabilidade de encontrar o sistema (partícula) em determinado ponto no espaço. A condição 2 é necessária porque muitas soluções matematicamente aceitáveis da equação de Schrödinger levam a soluções infinitas e que, portanto, são fisicamente não aceitáveis. Como a equação de Schrödinger é uma equação diferencial de segunda ordem, a condição 3 impõe que $d^2\psi/dx^2$ seja bem definida; isso significa que ψ e $d\psi/dx$ devem ser contínuas. A Figura 14.16 mostra alguns exemplos de funções de onda não aceitáveis.

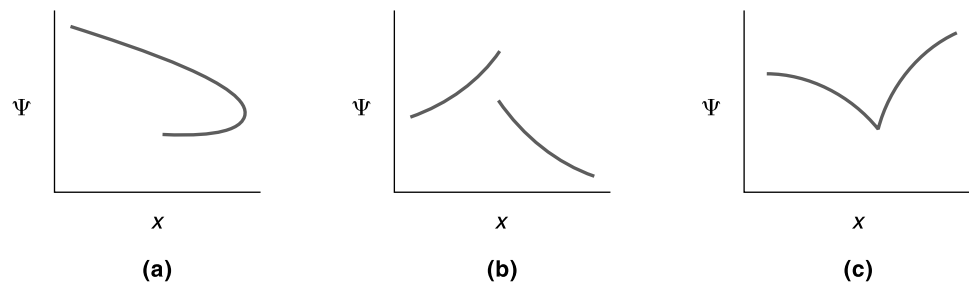


Figura 14.16

Funções de onda não aceitáveis. (a) A função de onda não é unívoca. (b) A função de onda não é contínua. (c) O coeficiente angular da função, $d\psi/dx$, é descontínuo.

[†] Rigorosamente falando, essa probabilidade deve ser dada por $\psi^*(x) \psi(x) dx$, em que $\psi^*(x)$ é o conjugado complexo de $\psi(x)$. Acha-se o conjugado complexo substituindo i por $-i$ em todo lugar em que aparecer na função $\psi(x)$. Por exemplo, se $\psi(x)$ é uma função complexa dada por $a + ib$, então $\psi^*(x) = a - ib$, e $\psi^*(x) \psi(x) = (a + ib)(a - ib) = a^2 + b^2$. Dessa forma, o produto $\psi^*(x)\psi(x)$ será sempre positivo e real. Se $\psi(x)$ é uma função real (isto é, não contém i), então $\psi^*(x)$ é igual a $\psi(x)$.

A equação de onda de Schrödinger marcou o começo de uma nova era na física, conhecida como era da mecânica ondulatória ou da mecânica quântica.

14.8 Partícula em uma caixa unidimensional

A equação de onda de Schrödinger permite resolver um problema particularmente simples, ou seja, o de uma partícula em uma caixa unidimensional. A situação é a de um problema-modelo, que pode ser aplicado a situações reais de interesse químico e biológico.

Suponha que temos uma partícula de massa m confinada em uma caixa unidimensional de comprimento L e imagine que a partícula esteja se movendo ao longo de um pedaço de fio reto. Por simplicidade, vamos supor que a partícula tem uma energia potencial igual a zero dentro da caixa (ou no fio), isto é, $V = 0$; ela tem energia cinética somente. Em cada extremidade da caixa está uma parede de energia potencial infinita, de modo que é nula a probabilidade de encontrar a partícula nas paredes ($x = 0$ e $x = L$) ou fora da caixa (Figura 14.17). Agora a Equação 14.24 pode ser escrita como

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (14.26)$$

Estamos interessados em conhecer os valores de E e de ψ que a partícula pode ter. A Equação 14.26 nos diz que a função de onda, ψ , é tal que, quando derivada duas vezes em relação a x , obtém-se a função original de volta. Exemplos desse tipo são as funções trigonométricas e as exponenciais. Como tentativa de solução, façamos:

$$\psi = A \sin kx + B \cos kx \quad (14.27)$$

em que A , B e k são constantes. Essa é uma solução geral da equação diferencial de segunda ordem de Schrödinger. Para continuar e encontrar uma solução em particular, é preciso determinar as constantes usando as *condições de contorno*. Como a probabilidade de encontrar a partícula em cada extremidade da caixa é zero, tanto $\psi(0)$ como $\psi(L)$ são zero. Para $x = 0$, temos $\sin 0 = 0$ e $\cos 0 = 1$; portanto, B deve ser zero. A Equação 14.27 se reduz, então, a

$$\psi = A \sin kx \quad (14.28)$$

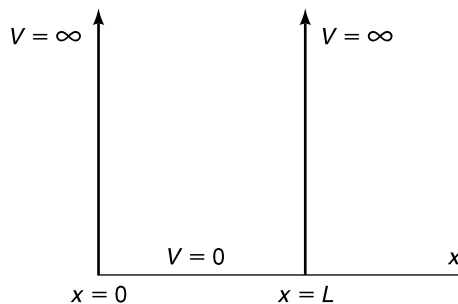


Figura 14.17

Caixa unidimensional com barreiras de potencial infinitas.

Agora derivamos ψ em relação a x para obter

$$\begin{aligned}\frac{d\psi}{dx} &= kA \cos kx \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} &= -k^2 A \operatorname{sen} kx \\ &= -k^2 \psi\end{aligned}\tag{14.29}$$

Das Equações 14.26 e 14.29, obtemos

$$k^2 = \frac{8\pi^2 mE}{h^2}$$

ou

$$k = \left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2} \right)^{1/2}\tag{14.30}$$

Substituindo a Equação 14.30 na Equação 14.28 resulta

$$\psi = A \operatorname{sen} \left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2} \right)^{1/2} x\tag{14.31}$$

Matematicamente, um número infinito de soluções pode satisfazer a Equação 14.31, porque A pode ter qualquer valor. Fisicamente, entretanto, ψ deve satisfazer as seguintes condições de contorno:

$$\text{em } x = 0, \quad \psi = 0$$

e

$$\text{em } x = L, \quad \psi = 0$$

A segunda condição, quando aplicada à Equação 14.31, resulta em

$$0 = A \operatorname{sen} \left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2} \right)^{1/2} L$$

Como $A = 0$ é uma solução trivial, em geral, temos*

$$\left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2} \right)^{1/2} L = n\pi \quad \text{em que } n = 1, 2, 3, \dots$$

Notando que

$$\operatorname{sen} \pi = \operatorname{sen} 2\pi = \operatorname{sen} 3\pi = \dots = 0$$

* Note que a condição $n = 0$ é eliminada porque leva ao resultado $(8\pi^2 mE/h^2)^{1/2} = 0$ e assim, da Equação 14.31, $\psi = 0$ para todos os valores de x . Esse é um resultado fisicamente impossível porque significa que a probabilidade de encontrar a partícula em algum lugar na caixa é sempre zero.

chegamos ao resultado

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (14.32)$$

em que E_n é a energia do n -ésimo nível. Substituindo a Equação 14.32 na Equação 14.31, obtemos

$$\psi_n = A \operatorname{sen} \frac{n\pi}{L} x \quad (14.33)$$

O próximo passo é determinar A . Começamos sabendo que, como a partícula deve permanecer dentro da caixa, a probabilidade total de encontrá-la entre $x = 0$ e $x = L$ deve ser unitária. Dessa forma, realizamos o processo de *normalização* escrevendo

$$\int_0^L \psi^2 dx = 1 \quad (14.34)$$

em que $\psi^2 dx$ fornece a probabilidade de encontrar a partícula entre x e $x + dx$. Substituindo a função de onda, temos

$$A^2 \int_0^L \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi}{L} x dx = 1$$

A resolução da integral definida na expressão acima leva a*

$$A^2 \frac{L}{2} = 1$$

ou

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Finalmente, temos a função de onda *normalizada*

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \operatorname{sen} \frac{n\pi}{L} x \quad (14.35)$$

A quantidade $\sqrt{\frac{2}{L}}$ é denominada constante de normalização.

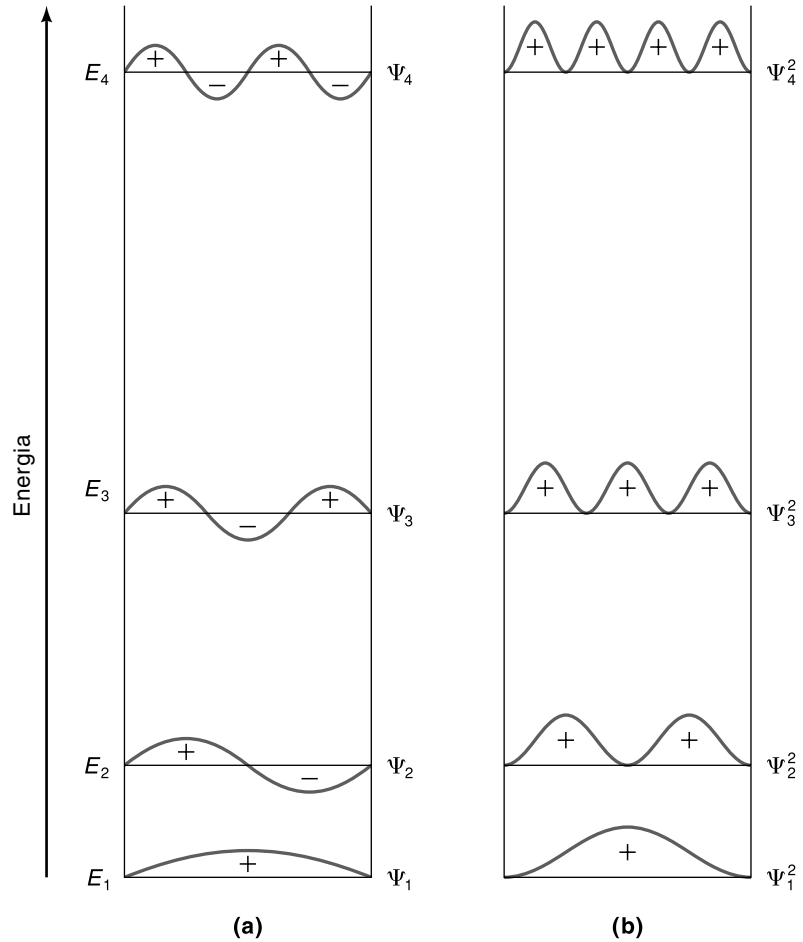
Gráficos dos níveis de energia permitidos, como também de ψ e ψ^2 são mostrados na Figura 14.18.

Várias conclusões importantes podem ser obtidas desse modelo:

1. A energia (cinética) da partícula é quantizada conforme a Equação 14.32.
2. O nível mais baixo de energia não é zero, mas igual a $h^2/8mL^2$. Essa *energia do ponto zero* pode ser explicada pelo princípio da incerteza de Heisenberg. Se a partícula pudesse ter energia cinética nula, sua velocidade também seria zero;

* Essa integral definida é calculada usando a relação

$$\int \operatorname{sen}^2 ax dx = \frac{x}{2} - \frac{\operatorname{sen} 2ax}{4a}$$

**Figura 14.18**

Gráficos de (a) ψ e (b) ψ^2 para os quatro primeiros níveis de energia em uma caixa unidimensional com barreiras de potencial infinitas.

consequentemente, não haveria incerteza na determinação de seu momento. De acordo com a Equação 14.22, Δx seria infinito. Se a caixa é de tamanho finito, entretanto, a incerteza na determinação da posição da partícula não pode exceder L ; portanto, uma energia igual a zero violaria o princípio da incerteza de Heisenberg. Tenha em mente que a energia do ponto zero significa que a partícula nunca pode estar em repouso porque sua energia mais baixa não é zero.

- Dependendo do valor de n , o comportamento ondulatório da partícula é descrito pela Equação (14.35), mas a probabilidade é dada por ψ_n^2 , que é sempre positiva. (De fato, as funções de onda assemelham-se a ondas estacionárias vibrando em uma corda, como mostrado na Figura 14.14.) Para $n = 1$, a probabilidade máxima está em $x = L/2$; para $n = 2$, o máximo ocorre em $x = L/4$ e $x = 3L/4$, e a probabilidade é zero em $x = L/2$. O ponto no qual ψ (e daí ψ^2) é zero é denominado nó. Em geral, o número de nós aumenta com o aumento na energia. Na mecânica clássica, a probabilidade de encontrar a partícula é a mesma para todos os pontos ao longo da caixa, independentemente de sua energia cinética.

4. Como mostra a Equação 14.32, a energia do sistema é inversamente proporcional à massa da partícula. Para objetos macroscópicos, m é muito grande, de modo que a diferença de energia entre níveis sucessivos seria extremamente pequena. Isso significa que a energia do sistema não é quantizada; ao contrário, pode variar continuamente. A dependência inversa da energia com L^2 significa que, se confinarmos a molécula em um recipiente de dimensões macroscópicas, a energia também variará de maneira contínua, em vez de uma forma quantizada. Já encontramos esse resultado anteriormente em nossa derivação da energia cinética translacional de gases no Capítulo 3. Em resumo, quando tratamos com sistemas de dimensões macroscópicas, os efeitos mecânico-quânticos desaparecem e temos um comportamento mecânico clássico.

EXEMPLO 14.7

Um elétron é colocado em uma caixa unidimensional de comprimento 0,10 nm (aproximadamente do tamanho de um átomo). (a) Calcule a diferença de energia entre os estados do elétron com $n = 2$ e $n = 1$. (b) Repita o cálculo em (a) para uma molécula de N_2 em um recipiente cujo comprimento é 10 cm. (c) Para o caso (a), calcule a probabilidade de encontrar o elétron entre $x = 0$ e $x = L/2$ no estado $n = 1$.

RESPOSTA

(a) Da Equação 14.32, escrevemos a diferença de energia entre os estados $n = 1$ e $n = 2$, ΔE , como

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_2 - E_1 \\ &= \frac{2^2 h^2}{8mL^2} - \frac{1^2 h^2}{8mL^2} \\ &= \frac{(4 - 1)(6,626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8(9,109 \times 10^{-31} \text{ kg})[(0,10 \text{ nm})(1 \times 10^{-9} \text{ m/1 nm})]^2} \\ &= 1,8 \times 10^{-17} \text{ J}\end{aligned}$$

Essa diferença de energia é de magnitude comparável à obtida entre os estados $n = 1$ e $n = 2$ no átomo de hidrogênio (ver a Equação 14.16).

(b) A massa de uma molécula de N_2 é $4,65 \times 10^{-26}$ kg; portanto, escrevemos

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_2 - E_1 \\ &= \frac{(4 - 1)(6,626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8(4,65 \times 10^{-26} \text{ kg})[(10 \text{ cm})(1 \times 10^{-2} \text{ m/1 cm})]^2} \\ &= 3,5 \times 10^{-40} \text{ J}\end{aligned}$$

Essa diferença de energia é cerca de 23 ordens de grandeza menor que a de (a), significando que a energia translacional da molécula de N_2 varia de maneira essencialmente contínua. Esse resultado confirma nossa afirmação anterior de que,

quando as moléculas são confinadas em sistemas macroscópicos, seus movimentos translacionais são governados pela mecânica clássica.

(c) A probabilidade (P) de que o elétron seja encontrado entre $x = 0$ e $x = L/2$ é

$$P = \int_0^{L/2} \psi^2 dx$$

Usando a função de onda normalizada na Equação 14.35 e fazendo $n = 1$,

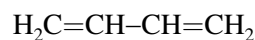
$$\begin{aligned} P &= \frac{2}{L} \int_0^{L/2} \sin^2 \frac{\pi}{L} x dx \\ &= \frac{2}{L} \left[\frac{x}{2} - \frac{\sin 2(\pi/L)x}{4(\pi/L)} \right]_0^{L/2} \\ &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

que não é um resultado inesperado tanto clássica como quanticamente.

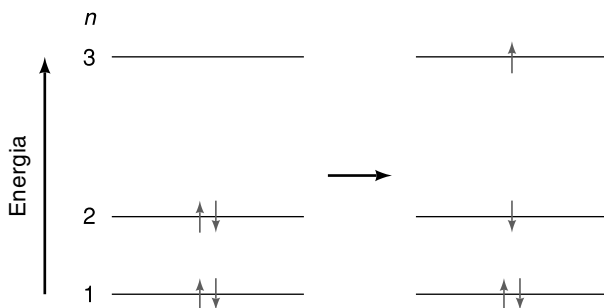
O problema da partícula em uma caixa unidimensional nos mostra que, quando uma partícula submicroscópica se encontra em um *estado ligado*, isto é, quando seu movimento está restrito por barreiras de potencial, seus valores de energia devem ser quantizados. Esse é exatamente o caso dos elétrons nos átomos. De fato, podemos prever várias propriedades atômicas usando o modelo de uma partícula em uma caixa tridimensional. Por exemplo, as energias de um elétron em um átomo de hidrogênio devem ser quantizadas. Além disso, o elétron deve possuir três números quânticos (um para cada dimensão). Esse sistema e outros correlatos serão discutidos mais adiante.

Espectro eletrônico de polienos

Uma aplicação do modelo da partícula em uma caixa unidimensional é a análise dos espectros eletrônicos de polienos. Os polienos são importantes sistemas π conjugados (com ligações C–C e C=C alternantes) que desempenham um papel na fotossíntese e na visão (ver o Capítulo 19). Considere o polieno mais simples, o butadieno,



que contém quatro elétrons π . Embora o butadieno, como todos os outros polienos, não tenha a forma linear, supomos que os elétrons π se movem ao longo da molécula como partículas em uma caixa unidimensional. A energia potencial ao longo da cadeia é constante, mas cresce abruptamente nas extremidades. Como consequência, as energias dos elétrons π são quantizadas. Essa suposição é chamada *modelo do elétron livre* e permite calcular as diferenças entre níveis de energia e prever o comprimento de onda associado com as transições eletrônicas.

**Figura 14.19**

Níveis de energia π no butadieno. A transição eletrônica ocorre entre o nível ocupado mais alto e o nível desocupado mais baixo.

A Figura 14.19 mostra os níveis de energia π para o butadieno. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli (ver a Seção 14.11), os elétrons em cada nível de energia têm *spins* opostos. A transição eletrônica que nos interessa é a do nível ocupado mais alto para o nível desocupado mais baixo (porque em geral é medido experimentalmente), isto é, a transição $n = 2 \rightarrow 3$. Da Equação 14.32, podemos derivar uma expressão geral para o comprimento de onda dessa transição como se segue. O número de níveis de energia ocupados é $N/2$, em que N é o número de átomos de carbono. Esse número ($N/2$) é também igual ao número quântico do nível ocupado mais alto. A transição, então, é do nível $N/2$ para o nível $(N/2) + 1$, e a diferença de energia é

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{[(N/2) + 1]^2 h^2}{8m_e L^2} - \frac{(N/2)^2 h^2}{8m_e L^2} \\ &= \left[\left(\frac{N}{2} + 1 \right)^2 - \left(\frac{N}{2} \right)^2 \right] \frac{h^2}{8m_e L^2} \\ &= (N + 1) \frac{h^2}{8m_e L^2} \end{aligned} \quad (14.36)$$

Usando as relações $c = \lambda\nu$ e $\Delta E = h\nu$, chegamos à seguinte expressão para o comprimento de onda

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8m_e L^2 c}{h(N + 1)} \quad (14.37)$$

Para o butadieno, temos $N = 4$. Para calcular o valor de L , o comprimento da molécula, usamos os comprimentos de ligação de $1,54 \text{ \AA}$ (154 pm) para as ligações C–C e $1,35 \text{ \AA}$ (135 pm) para as ligações C=C, mais a distância igual ao raio do átomo de carbono em cada extremidade ($0,77 \text{ \AA}$ ou 77 pm). Assim, o comprimento da molécula fica sendo $(2 \times 135 \text{ pm}) + 154 \text{ pm} + (2 \times 77 \text{ pm}) = 578 \text{ pm}$, ou $5,78 \times 10^{-10} \text{ m}$, de modo que

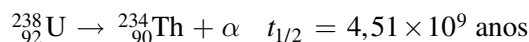
$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{8(9,1095 \times 10^{-31} \text{ kg})(5,78 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J s})(4 + 1)} \\ &= 2,20 \times 10^{-7} \text{ m, ou } 220 \text{ nm} \end{aligned}$$

O comprimento de onda medido experimentalmente é 217 nm. Considerando a simplicidade do modelo, a concordância é excepcionalmente boa.

14.9 Tunelamento mecânico-quântico

O que aconteceria se as paredes de potencial nas extremidades da caixa unidimensional não fossem infinitamente altas? A partícula escaparia quando sua energia cinética se tornasse igual ou maior que a energia potencial da barreira. O que é mais surpreendente, entretanto, é o fato de que podemos encontrar a partícula fora da caixa mesmo se sua energia cinética não for suficiente para alcançar o topo da barreira! Esse fenômeno, conhecido como *tunelamento mecânico-quântico*, não tem análogo na física clássica. Ele surge como consequência da natureza ondulatória das partículas. O tunelamento mecânico-quântico tem muitas implicações profundas na química e na biologia.*

O fenômeno do tunelamento mecânico-quântico foi introduzido pelo físico russo-americano George Gamow (1904–1968), entre outros, em 1928 para explicar o decaimento α , um processo no qual um núcleo decai espontaneamente emitindo uma partícula α , que é um núcleo de hélio (He^{2+}); por exemplo,



O dilema que os físicos enfrentavam era o seguinte: para o decaimento do U-238, a energia (cinética) medida da partícula α emitida era aproximadamente 4 MeV,[†] ao passo que a barreira coulômbica era da ordem de 250 MeV. (Imagine a partícula α no centro do núcleo. Ela está cercada por outros prótons e, portanto, se comporta como uma partícula presa em uma caixa unidimensional. As barreiras de potencial são o resultado de repulsões eletrostáticas em virtude dos outros prótons presentes. A altura da barreira pode ser calculada a partir do raio do núcleo e de seu número atômico.) A questão que surge naturalmente é como a partícula α pode sobrepor a barreira e escapar do núcleo. Gamow sugeriu que, sendo a partícula α um objeto mecânico-quântico, tem propriedades ondulatórias que lhe permitem penetrar a barreira de potencial, como mostrado na Figura 14.20. Essa explicação veio a ser correta. Em geral, para barreiras de potencial finitas, há sempre alguma probabilidade de encontrar a partícula fora da caixa.

A probabilidade (P) de ocorrer o tunelamento da partícula através da barreira é proporcional à quantidade[‡]

$$P = \exp\left[-\frac{4\pi a}{h}\{2m(V - E)\}^{1/2}\right] \quad V > E \quad (14.38)$$

em que \exp significa exponencial, V é a barreira de potencial, E é a energia da partícula e a é a largura da barreira. Claramente, a menos que $V = \infty$ ou $a = \infty$, há sempre uma probabilidade de que a partícula escape, embora P possa ser um número

* Ver SCOTT, W. T., *J. Chem. Educ.*, **48**, 524 (1971) para uma ilustração muito interessante do tunelamento mecânico-quântico.

[†] Na física nuclear e na química nuclear, a unidade comum de energia é o eV ou o MeV (1×10^6 eV), em que $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

[‡] Para uma derivação, ver PILAR, F. L. *Elementary Quantum Chemistry*, 2. Ed. Nova York: McGraw-Hill, 1990.