


Química Quântica

02/2016



Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori
UFSC – CFM – 2016



Essas coisas que parecem não terem beleza nenhuma, é simplesmente porque não houve nunca quem lhes desse ao menos um segundo olhar! (Mario Quintana)

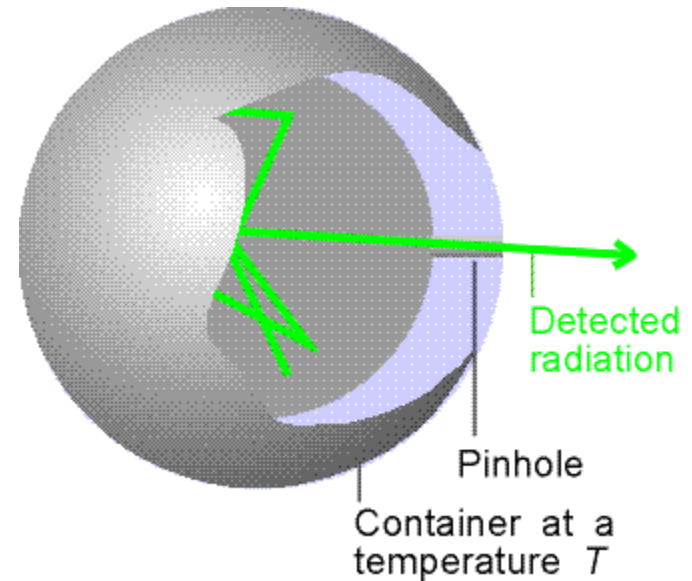
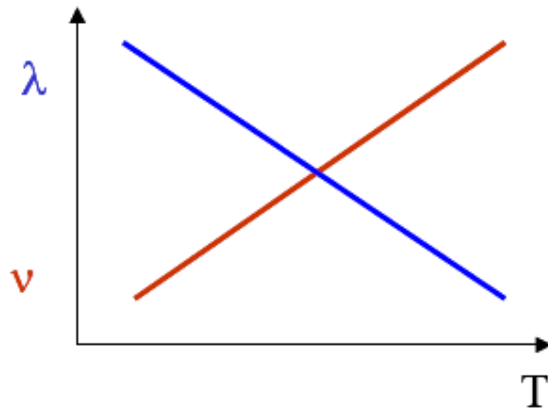
Por que estudar Química quântica

- Química quântica constitui uma parte essencial da linguagem da química moderna:
 - orbitais moleculares.
 - interações $p\pi-d\pi$.
 - reações químicas proibidas por simetria.
 - ordem de ligação
 - relações entre ligação e energia.
- Espectroscopia.
- Geometria e estrutura molecular.
- Mecanismos de reações.
- Caminhos para dissipação de energia de estados excitados.

O surgimento da Teoria Quântica

- Radiação do corpo negro
- Hipótese de Planck – Catástrofe do UV
- Einstein usa hipótese de Planck para explicar o efeito fotoelétrico.
- O Efeito Compton
- H tem espectro de linhas.
- Fórmula de Rydberg e o espectro de linhas do H.
- A dualidade onda partícula – de Broglie
- Teoria de Bohr do átomo de hidrogênio.
- Princípio da Incerteza de Heisenberg.

Radiação do corpo negro



- Corpo que absorve toda a radiação (energia radiante) que incidir sobre ele.
- Coeficiente de absorção = 1.
- Radiação térmica absorvida ou emitida por um corpo negro é chamada radiação do corpo negro.

Radiação do corpo negro

Lei de Kirchoff: 1859

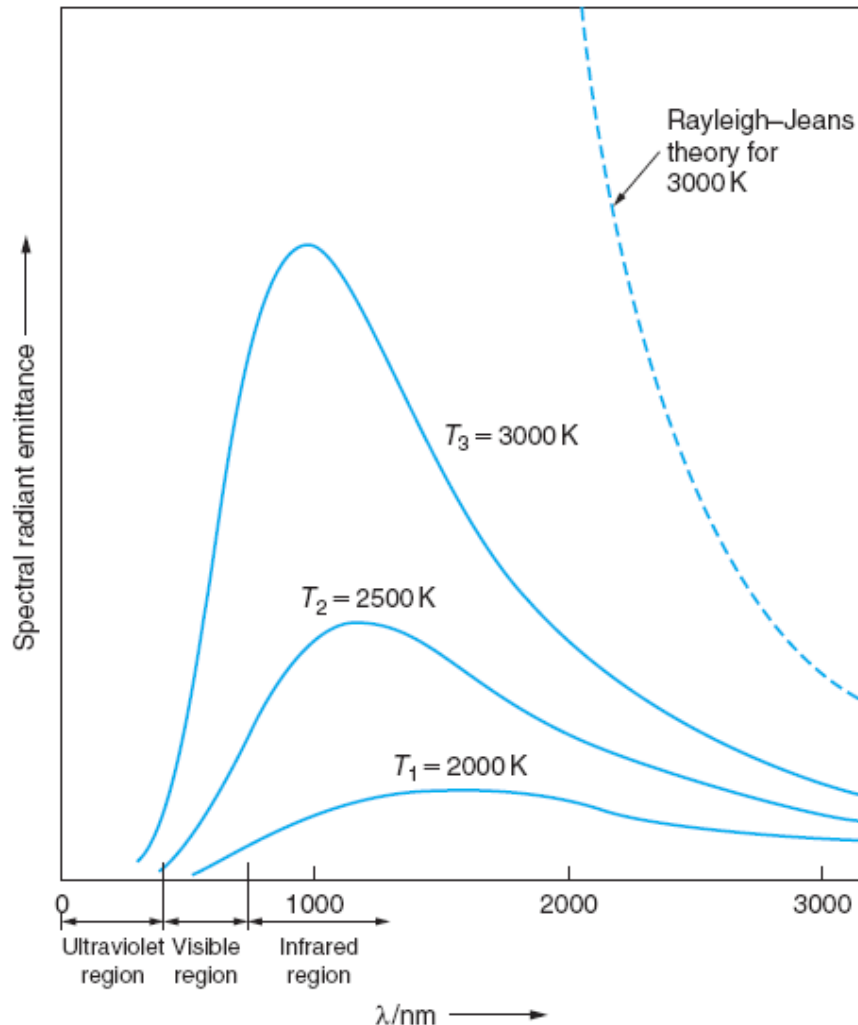
- Relação entre o poder emissivo (R) e o poder de absorção (A) para radiação de um mesmo λ , a uma mesma temperatura, é o mesmo para todos os corpos.

$$\frac{\text{Capacidade de emissão}}{\text{Capacidade de absorção}} = \frac{R}{A} = f(\lambda, T)$$

- Corpo negro $A = 1$

$$R(\lambda, T) \propto f(\lambda, T)$$

Radiação do corpo negro



Poder emissivo total $\eta(T)$:

Emissão sobre todos os comprimentos de onda, corresponde à área sob a curva.

Lei de Stefan-Boltzman é uma relação empírica que relaciona o poder emissivo total e a temperatura do corpo negro:

$$\eta(T) = \sigma T^4$$

$$\begin{aligned} \sigma &= 5.67051 \times 10^{-8} \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4} \\ &= 5.67051 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4} \end{aligned}$$

Figure 14.10 The Quantized Energies of an Oscillator as Postulated by Planck. The horizontal line segments are plotted at the heights of the assumed energy values, $0, h\nu, 3h\nu, 4h\nu, 5h\nu, 6h\nu, 7h\nu$, etc.

Radiação do corpo negro

Rayleigh-Jeans:

- construíram um modelo teórico clássico para a radiação do corpo negro.
- Inúmeras ondas eletromagnéticas estacionárias poderiam existir dentro do corpo de material condutor, apresentando nós nas paredes do corpo.
- Computa a energia média de cada onda estacionária como uma função da temperatura.

$$\eta(\lambda) d\lambda = \frac{2\pi ck_B T}{\lambda^4} d\lambda$$

$$k_B = \frac{R}{N_{Av}} = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Radiação do corpo negro

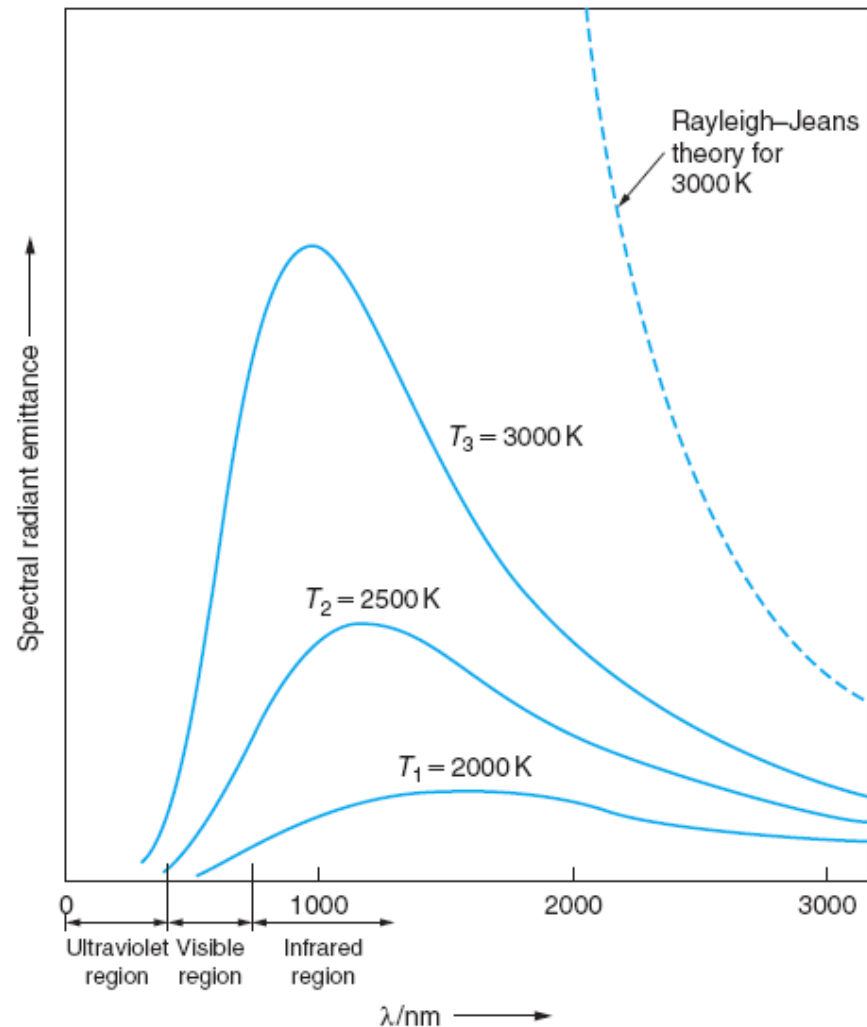


Figure 14.10 The Quantized Energies of an Oscillator as Postulated by Planck. The horizontal line segments are plotted at the heights of the assumed energy values, 0 , $h\nu$, $3h\nu$, $4h\nu$, $5h\nu$, $6h\nu$, $7h\nu$, etc.

Hipótese de Planck – Catástrofe do UV

$$d\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

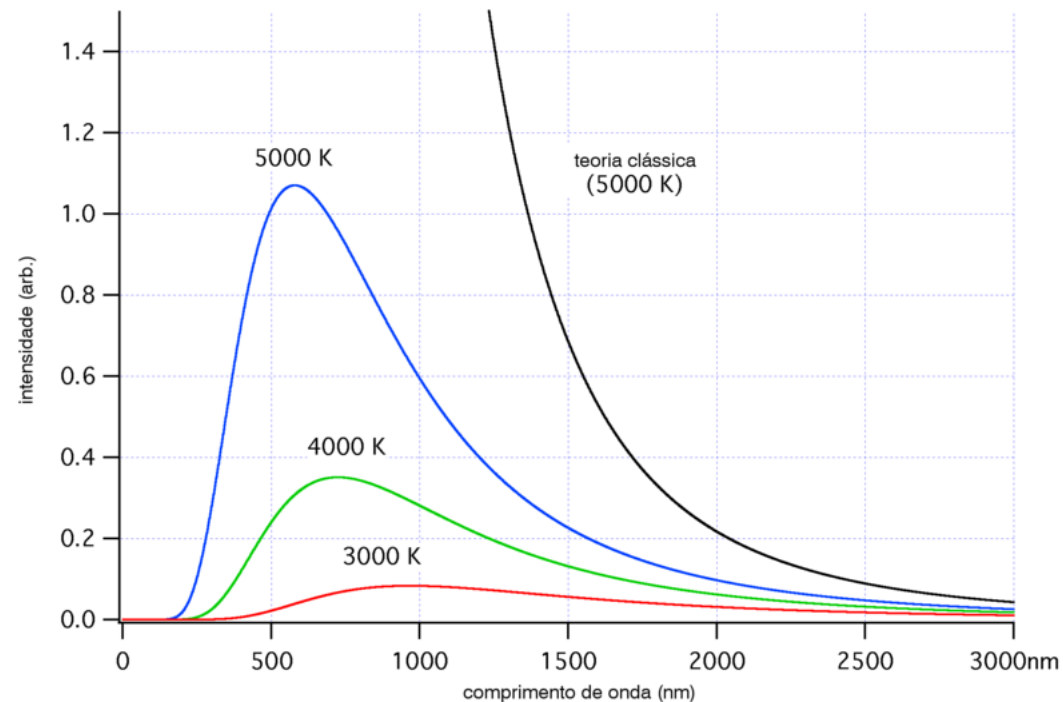
Planck

$$d\rho(\nu, T) = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 d\nu$$

Rayleigh-Jeans

$$\lambda_{\max} T = 2.90 \times 10^{-3} \text{ m.K}$$

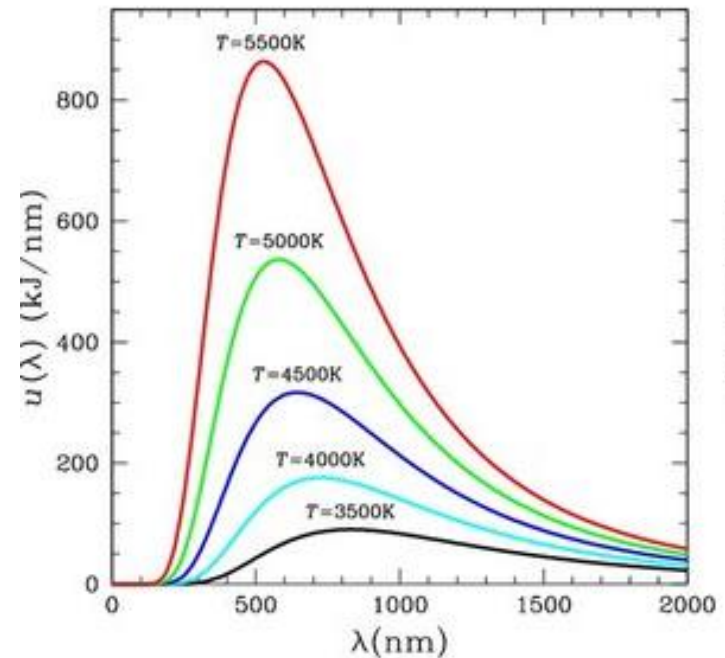
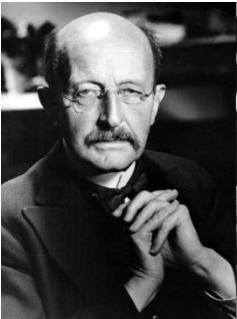
Lei do deslocamento de Wien



Hipótese de Planck – Catástrofe do UV

$$E = nh\nu$$

$$d\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$



1900, Max Planck:

-Explica a radiação do corpo negro assumindo que as energias das oscilações dos elétrons deveriam ser proporcionais a múltiplos inteiros da frequência

Hipótese de Planck – Catástrofe do UV

Energia de um oscilador de uma determinada frequência ν não pode possuir valores arbitrários entre zero e infinito, mas somente valores discretos, $n\varepsilon_0$ (n é um número inteiro, positivo).

Quantum de energia:

$$n\varepsilon_0 = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

h é a constante de Planck

- $6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J s} = 4.1356692 \times 10^{-15} \text{ eV s}$

Distribuição de Planck:

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1}$$

k é a constante de Boltzmann

- $1.3806568 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 8.617385 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1} =$
 $69.50387 \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1} = 2.083674 \times 10^{10} \text{ Hz K}^{-1}$

Hipótese de Planck – Catástrofe do UV

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1}$$

Comprimento de onda grande ($\lambda \rightarrow \infty$)

$$\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) : \lambda \rightarrow \infty; \frac{hc}{\lambda} \ll kT$$

$$\rho(\lambda, T) \rightarrow \frac{8\pi kT}{\lambda^4}$$

Etapas quânticas são pequenas em comparação à energia térmica kT . Estados quânticos são quase que distribuídos continuamente.

Hipótese de Planck – Catástrofe do UV

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1}$$

Comprimento de onda pequeno ($\lambda \rightarrow 0$)

$$\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) : \lambda \rightarrow 0; \frac{hc}{\lambda} \gg kT$$
$$\rho(\lambda, T) \rightarrow 0$$

Separação é muito grande em comparação à energia térmica. Estados quânticos são acessíveis somente pela absorção de “quanta” de alta energia, o que é um evento com pequena probabilidade de ocorrer.

Hipótese de Planck – Catástrofe do UV

Hipótese de Planck concorda com a Lei de deslocamento de Wien

$$\eta(\lambda)d\lambda = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda k_B T} - 1)} d\lambda$$

$$\frac{d\eta}{d\lambda} = 2\pi hc^2 \frac{(hc/\lambda k_B) T e^{hc/\lambda k_B T} - 5(e^{hc/\lambda k_B T} - 1)}{\lambda^6 [e^{hc/\lambda k_B T} - 1]} = 0$$

$$\frac{hc}{\lambda_{\max} k_B T} = 5 \left(1 - e^{-hc/\lambda_{\max} k_B T} \right)$$

$$x = hc/\lambda_{\max} k_B T$$

$$x = 5(1 - e^{-x})$$

$$x = 4.965$$

$$\lambda_{\max} = \frac{1}{4.965} \frac{hc}{k_B T} = \frac{2.898 \times 10^{-3} \text{ mK}}{T}$$

Hipótese de Planck concorda com a Lei de Stefan-Boltzmann

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

$$\int_0^{\infty} \eta(\lambda) d\lambda = \int_0^{\infty} \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda k_B T} - 1)} d\lambda$$

$$x = \frac{hc}{\lambda k_B T}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda k_B T} - 1)} d\lambda = 2\pi hc^2 \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^5 \left(\frac{hc}{k_B T} \right) \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

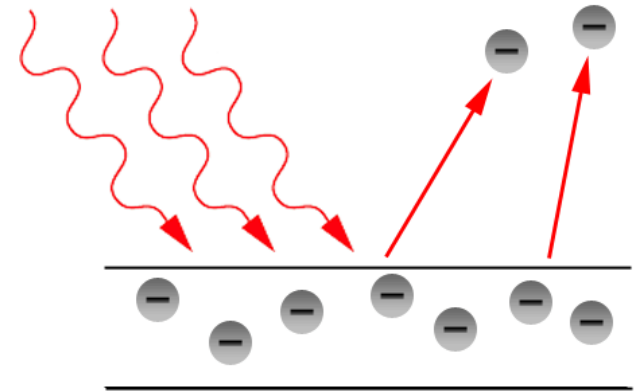
$$= 2\pi hc^2 \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^4 \frac{\pi^4}{15} = \frac{2\pi^5 k^4}{15 h^3 c^2} T^4 = \sigma T^4$$

$$\sigma = \frac{2\pi^5 (1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})^4}{15 (6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s})^3 (2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})^2}$$

$$= 5.671 \times 10^{-8} \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$$

$$5.669 \times 10^{-8} \text{ J m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$$

O Efeito Fotoelétrico



1886-1887, Heinrich Hertz:

- Descobriu que a luz ultravioleta poderia fazer com que os elétrons fossem ejetados de uma superfície metálica

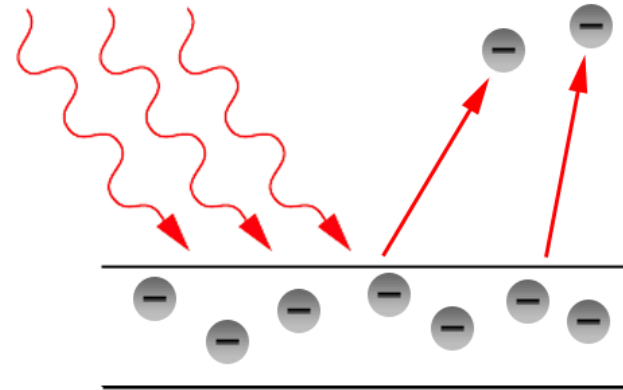
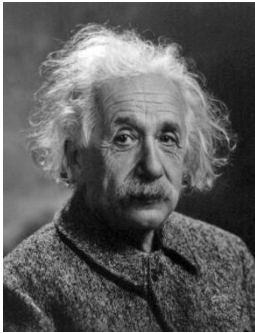
Teoria Clássica Ondulatória:

- **Intensidade da luz** \propto **amplitude da onda**:
- Maior intensidade \rightarrow elétrons ejetados com maior energia cinética

Experimentos:

- **Energia cinética dos elétrons ejetados** \propto **freqüência da luz**:
- Intensidade da Luz \rightarrow afeta quantidade de elétrons ejetados e não suas energias cinéticas.

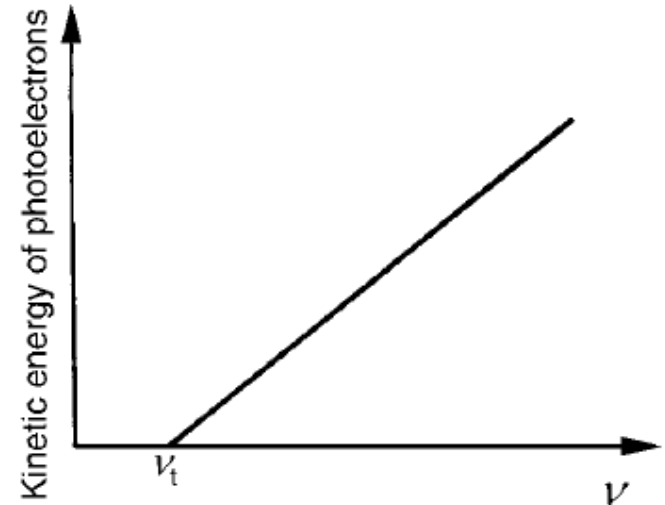
Einstein usa hipótese de Planck para explicar o efeito fotoelétrico.



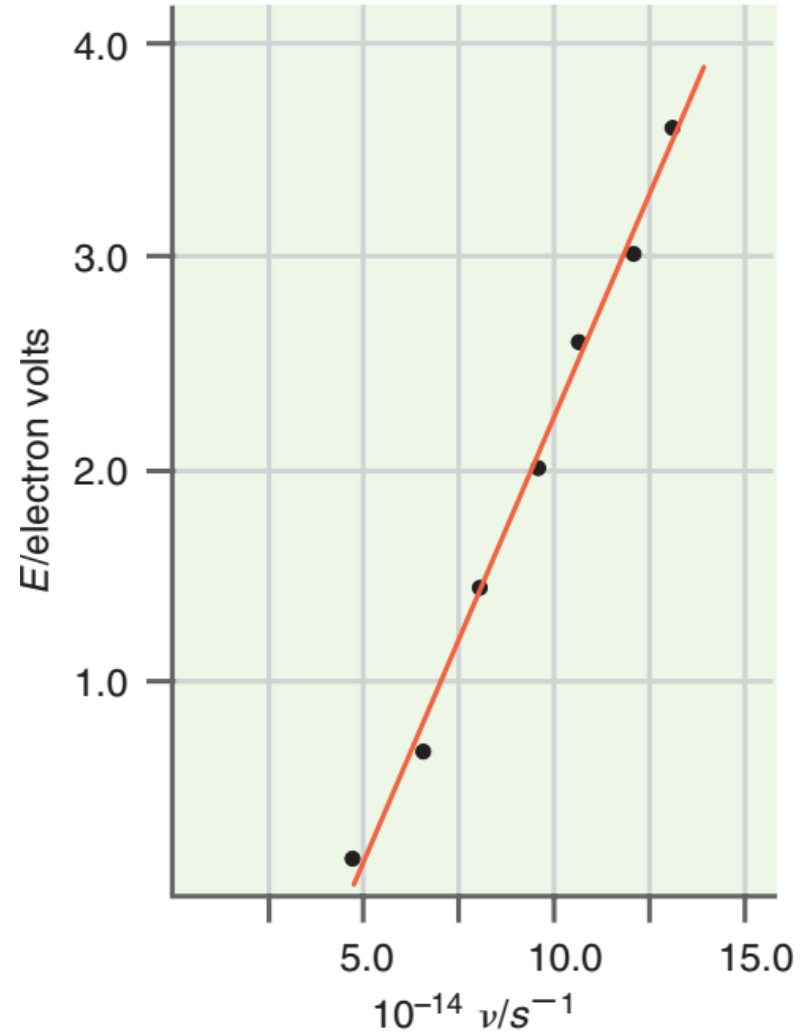
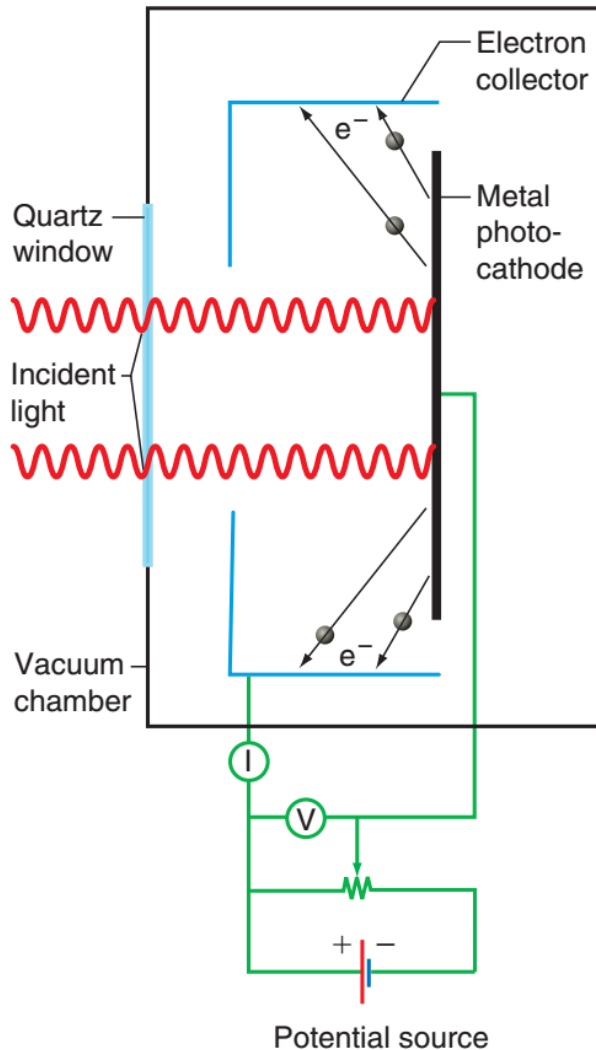
$$E = h\nu$$

$$KE = h\nu - \phi = \frac{1}{2}m\mathcal{V}^2$$

$$KE = h(\nu - \nu_0) \quad \nu > \nu_0$$

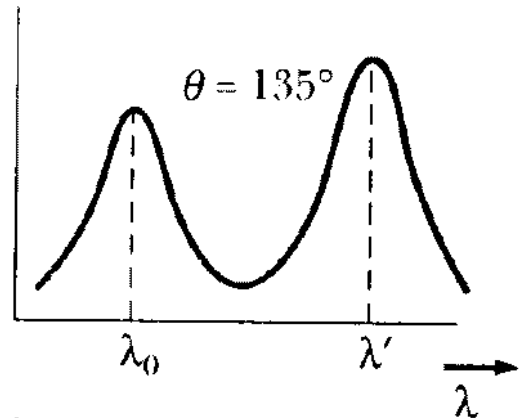
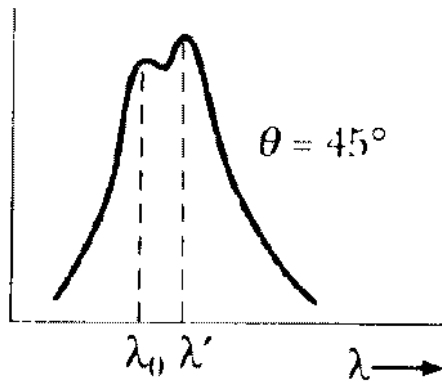
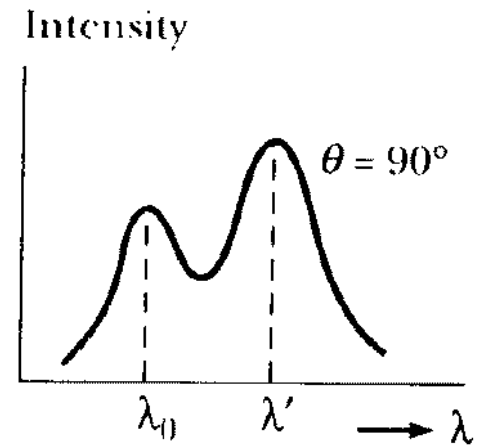
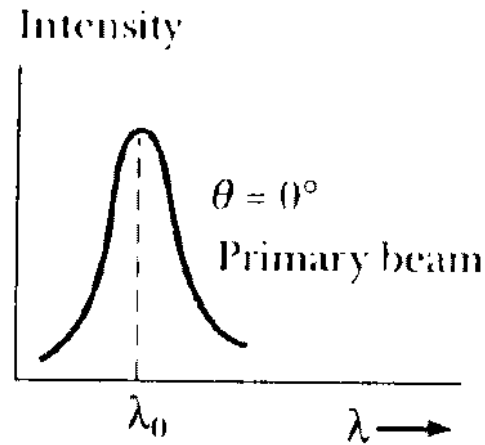
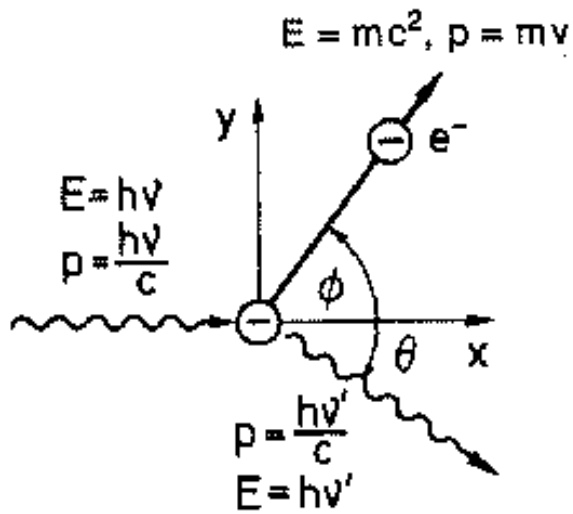


Efeito fotoelétrico.



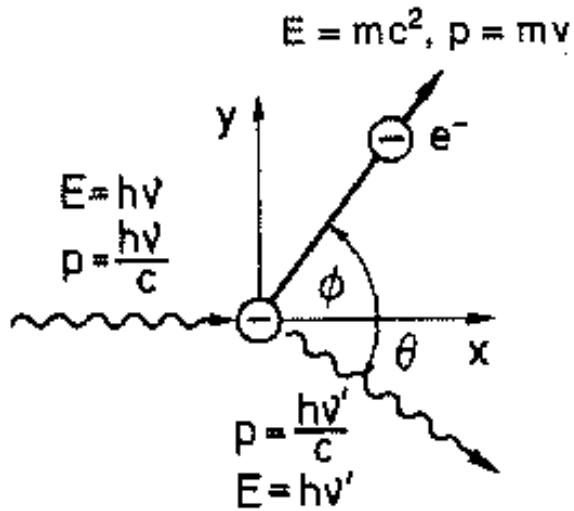
O Efeito Compton

- Arthur Holly Compton – Nobel 1927



(b)

O Efeito Compton



-Tratou os raios-x como fótons – feixe de partículas

-Há conservação do momento

$$\vec{p}_i = \vec{p}_f + \vec{p}_e$$

-Há conservação da Energia (relativística)

$$h\nu_i + m_e c^2 = h\nu_f + \sqrt{p_e c^2 + m_e^2 c^4}$$

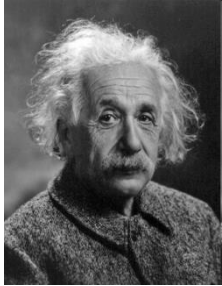
Linha modificada (λ_1): fótons espalhados por elétrons fracamente ligados.

Linha não modificada (λ_0): fótons espalhados por elétrons fortemente ligados.

$$\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_0 = 2\lambda_c \sin^2 \left(\frac{\Theta}{2} \right)$$

$$\frac{h}{m_e c} = \frac{hc}{m_e c^2} = \frac{1240 \text{ eV nm}}{0.511 \text{ MeV}} = .00243 \text{ nm} \quad \text{Compton wavelength for the electron}$$

A dualidade onda partícula – Louis de Broglie



-momento de um fóton

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

$$E = h\nu \quad \lambda\nu = c$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad E = mc^2$$

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



1924 de Broglie:

- “ Se a luz pode apresentar caráter corpuscular, por que a matéria não poderia apresentar um caráter ondulatório em outras situações?”

$$\lambda = \frac{h}{m\mathcal{G}}$$

1927, Davisson e Germer:

- Validam experimentalmente a hipótese de de Broglie.

A dualidade onda partícula – Louis de Broglie

-hipótese de de Broglie justifica as considerações do modelo de Bohr, mas também mostra a deficiência do mesmo.

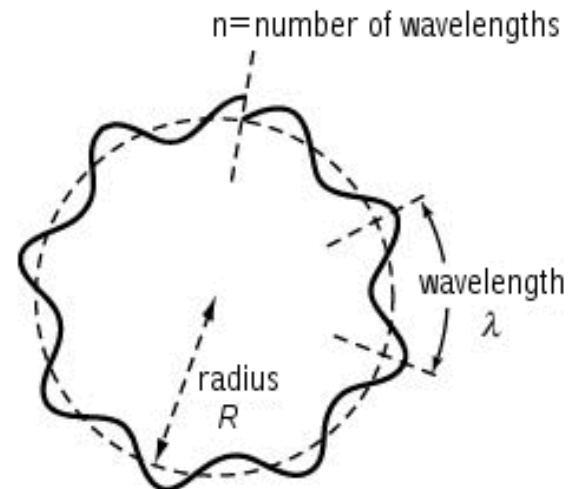
$$l = m r \mathcal{G} = n \hbar$$

-Pensar no elétron como onda:
- Órbita estável: A onda deve completar um número inteiro de comprimentos de onda durante sua órbita.

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

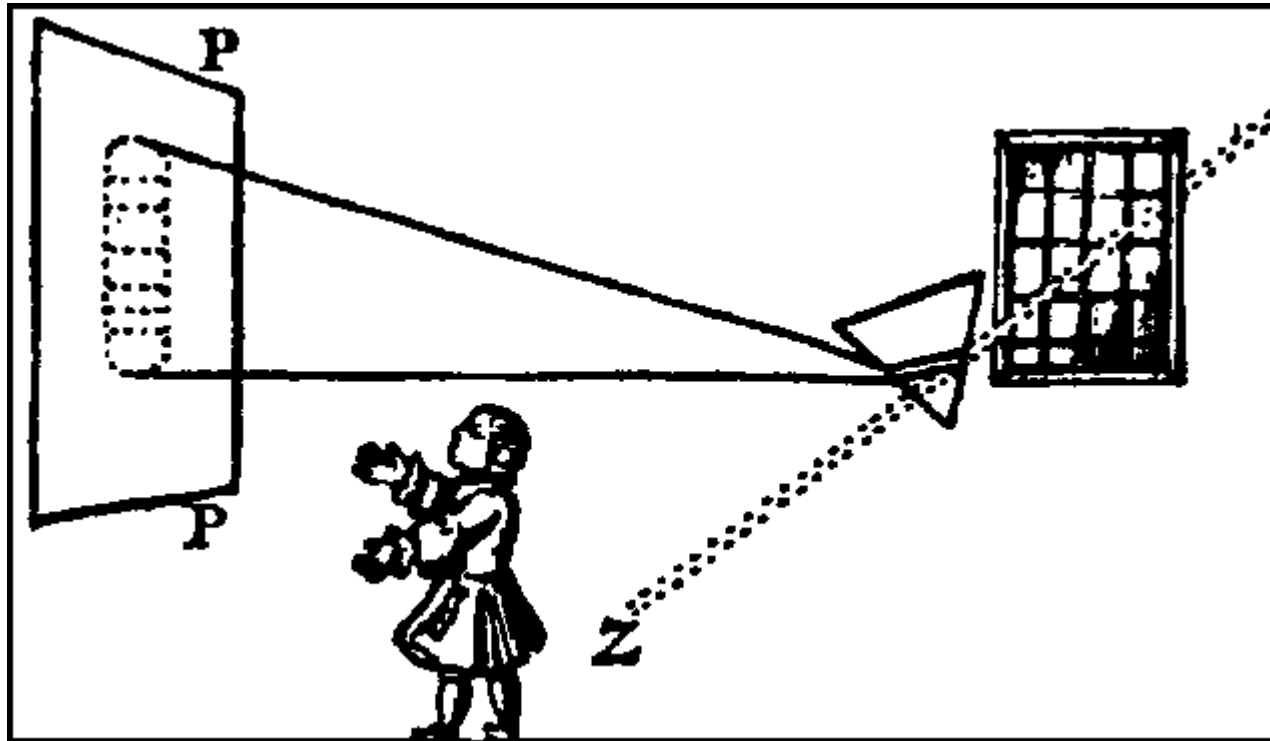
$$p = \frac{h}{\lambda}$$

$$l = m r \mathcal{G} = n \hbar$$



n must be an integer for a standing wave

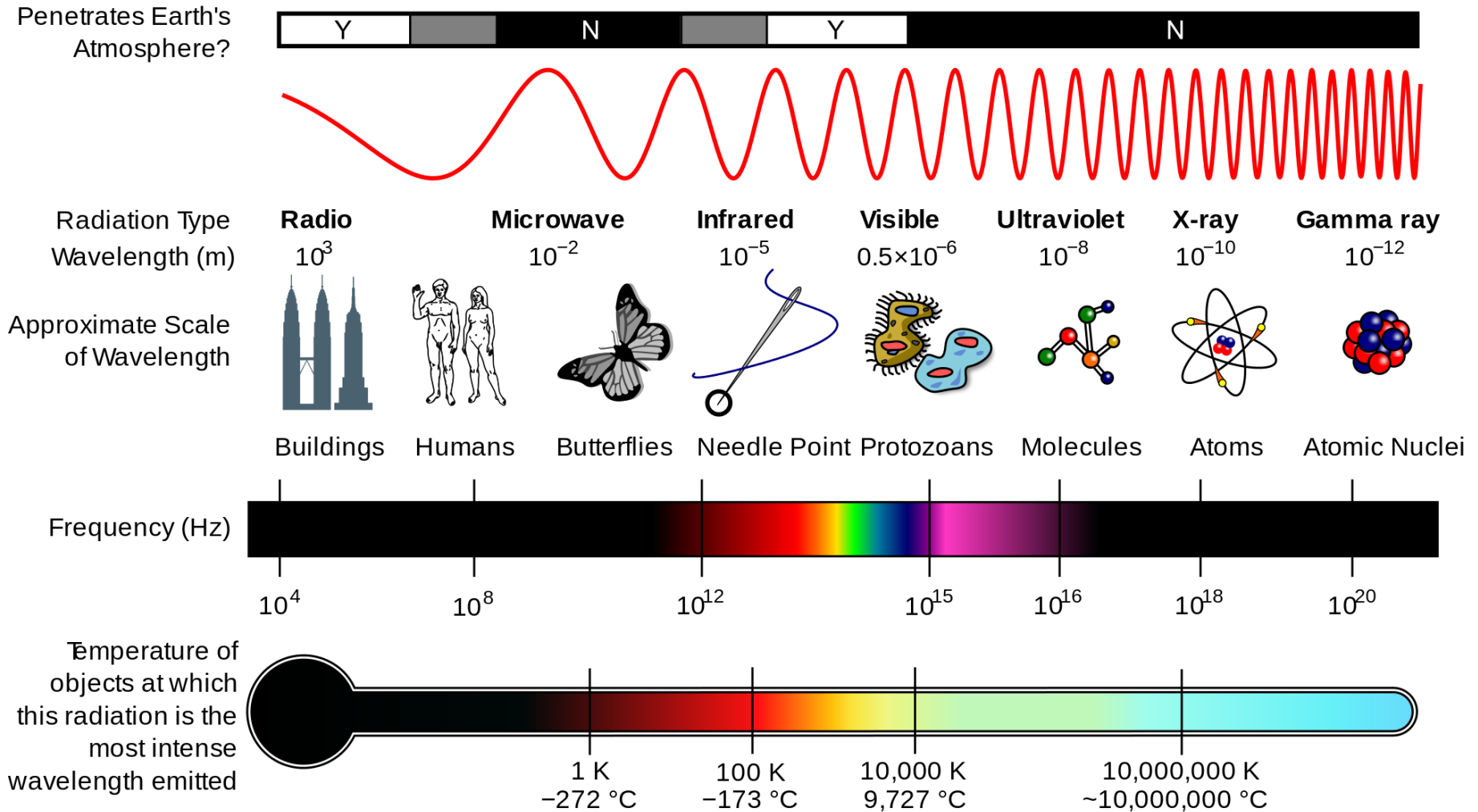
Origens da Espectroscopia



Newton e o descobrimento da dispersão¹

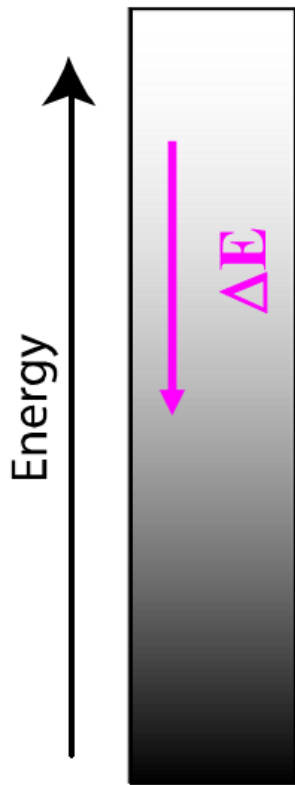
¹ Condon, E. U.; Shortley, G. H. *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge Uni. Press. 1953.

Origens da Espectroscopia



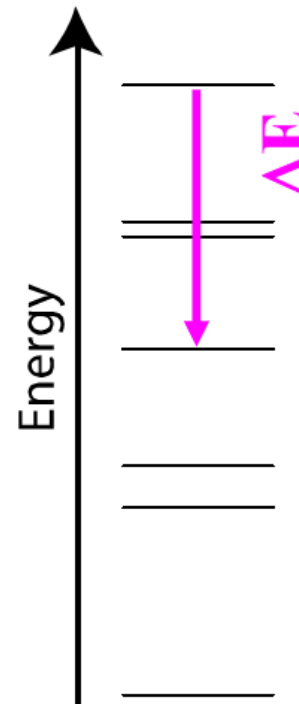
Luz é emitida de átomos de H.

“Continuous” spectrum
(Sunlight)



Any ΔE is possible

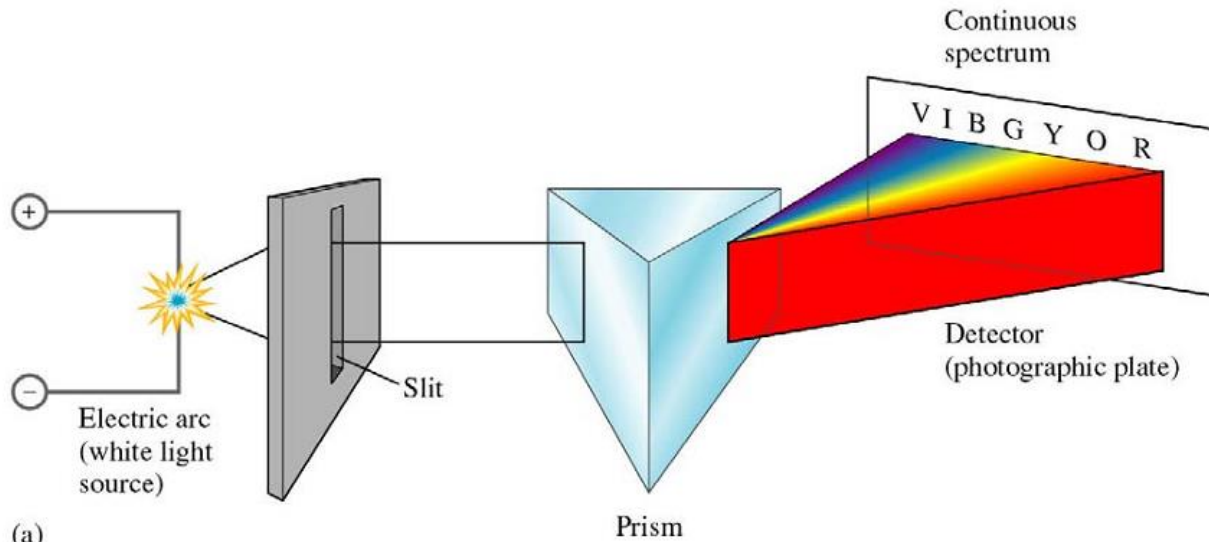
IF “Quantized” spectrum



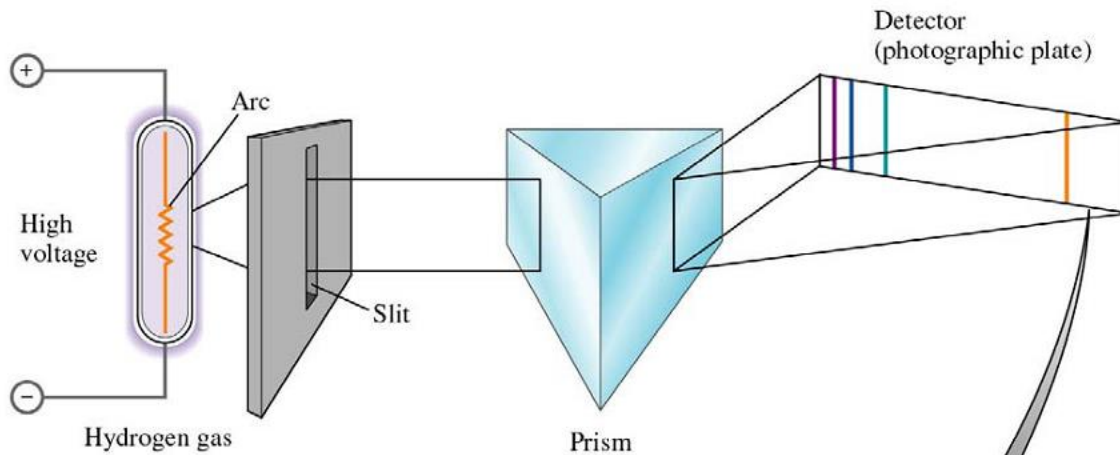
Only certain ΔE are allowed

Átomos relaxam para estados de menor energia, liberando energia na forma de luz

Espectro de Emissão do H.



Light Bulb (Sunlight)



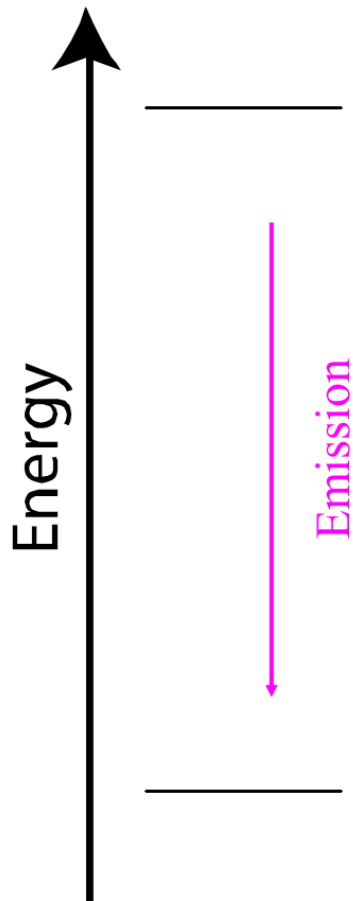
Hydrogen Lamp (video)



Quantized, not continuous

Emissão de fóton

- Átomos absorvem energia e se excitam.
- Elétrons relaxam de um nível de maior energia para um de menor energia, através da emissão de um fóton.
- Diferença de energia entre níveis corresponde à energia do fóton.



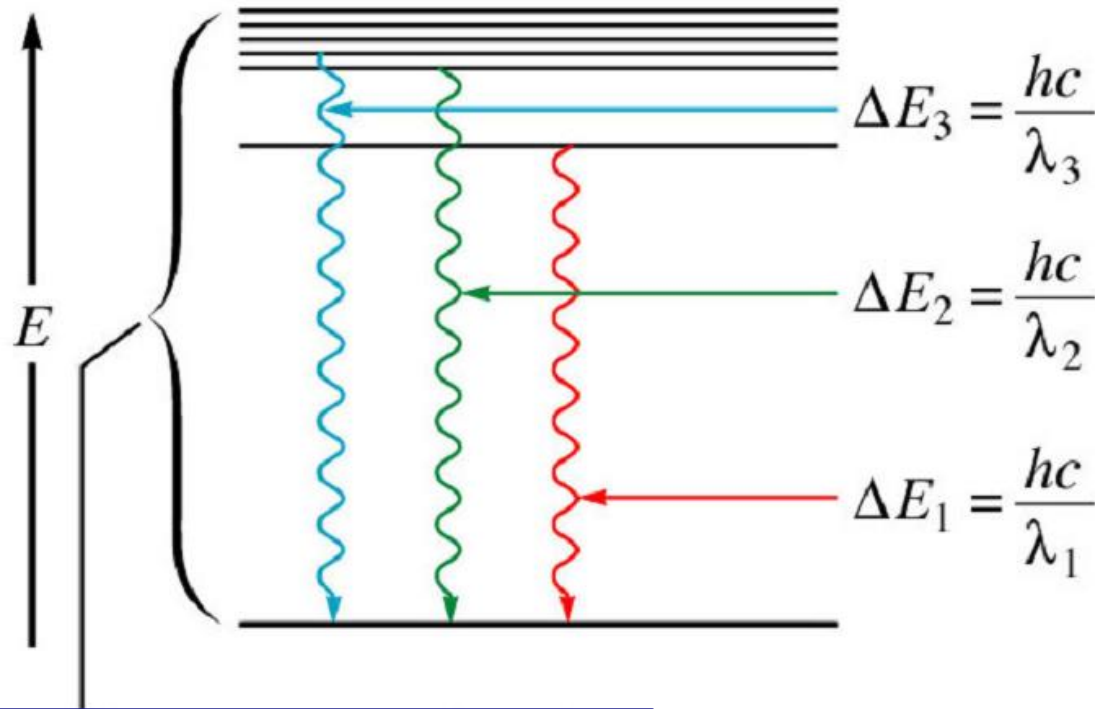
$$-\Delta E_{Atom} = E_{photon} = h\nu = hc / \lambda$$

$$\lambda = 440nm \text{ (Blue Light)}$$

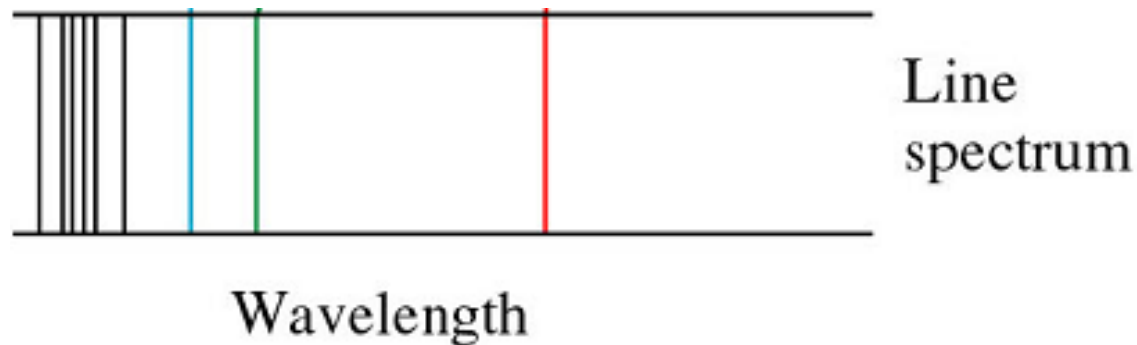
$$E_{photon} = h\nu = hc / \lambda = \frac{6.6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{440 \cdot 10^{-9}} = 4.5 \cdot 10^{-19} J$$

$$\Delta E_{Atom} = -4.5 \cdot 10^{-19} J$$

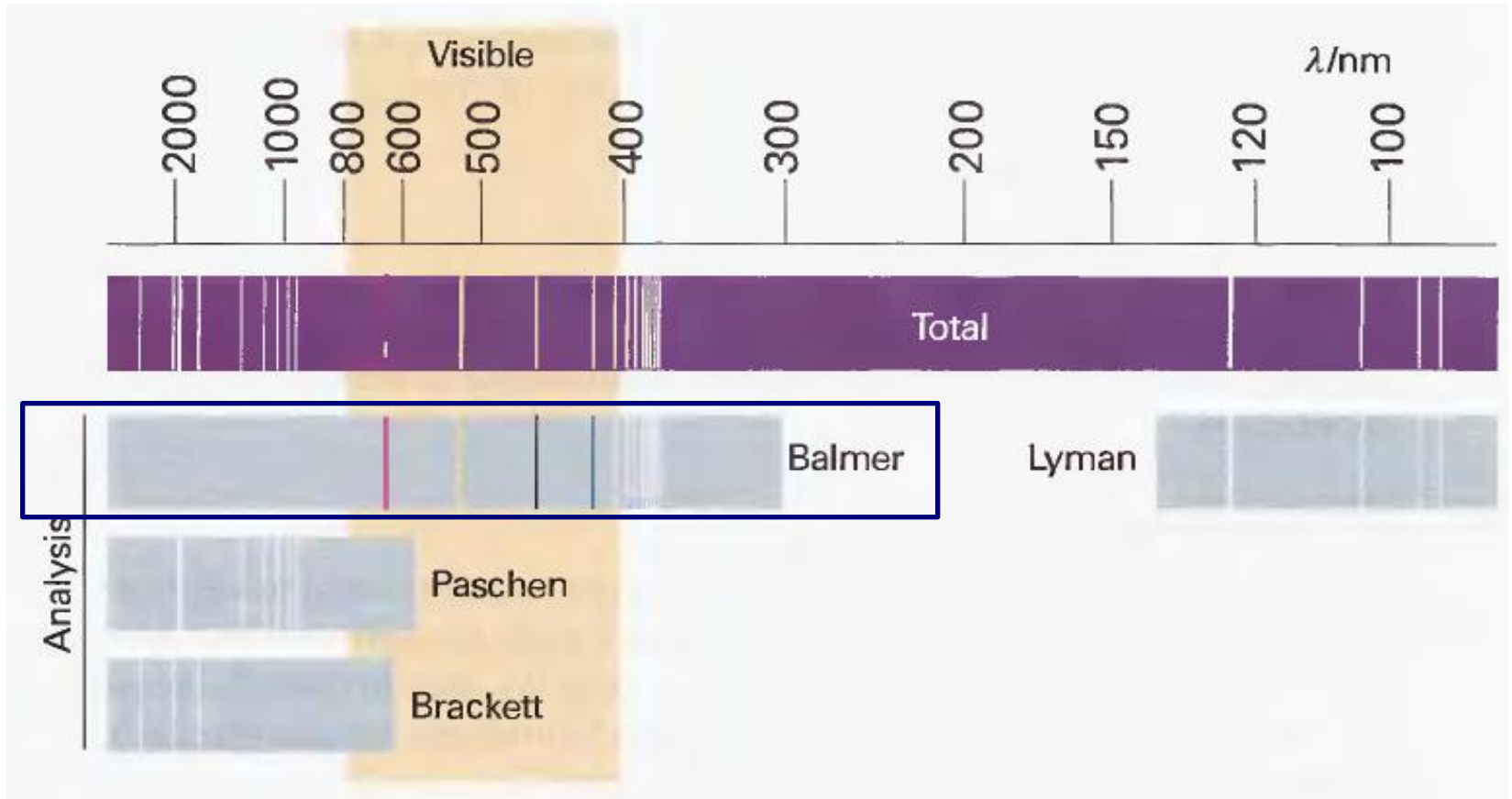
Espectro de emissão do H



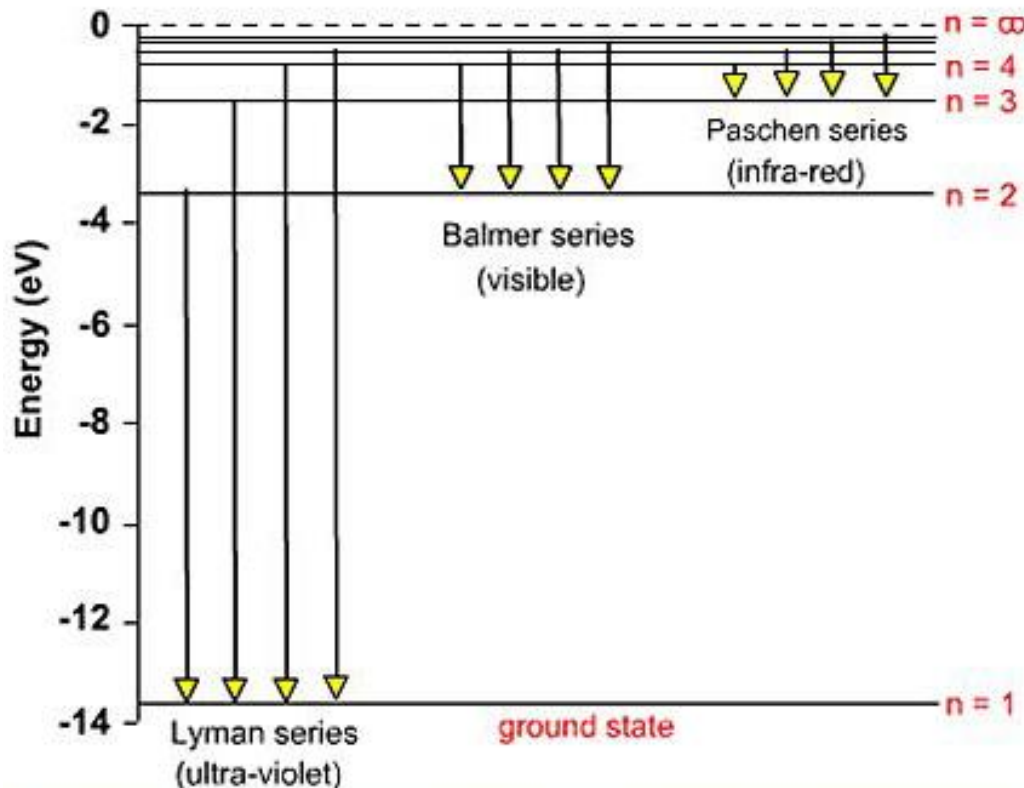
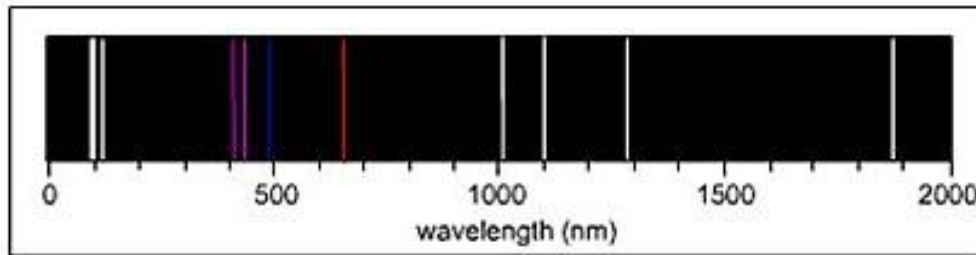
- Vários níveis de energia no átomo de H



H tem espectro de linhas



H tem espectro de linhas



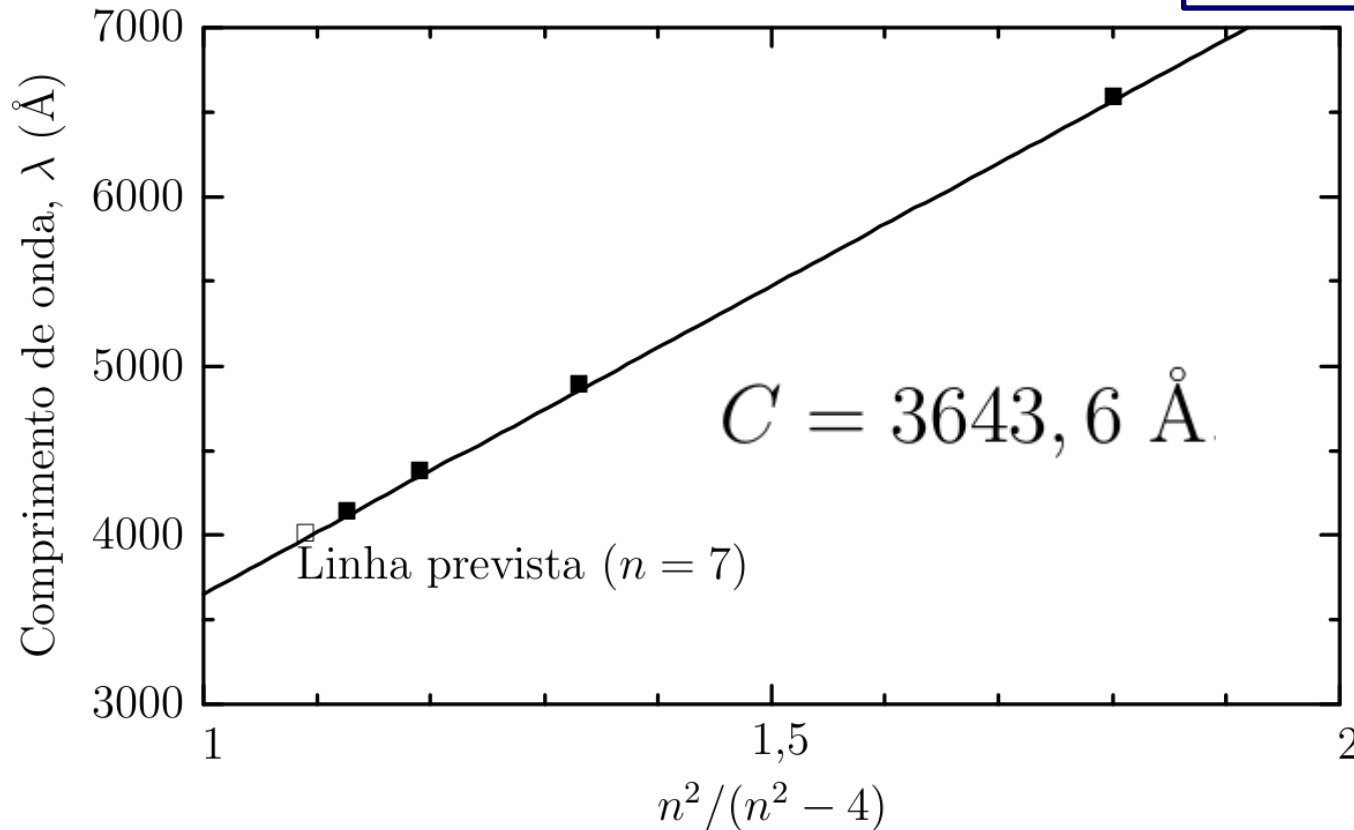
- Em 1885, Johann Balmer (1825-1890) escreveu um trabalho que dava uma fórmula simples para as linhas visíveis do espectro do hidrogênio

$$\lambda = C \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

- n é um inteiro maior ou igual a 3 e C uma constante obtida a partir da inclinação do gráfico

Série de Balmer

$$\lambda = C \frac{n^2}{n^2 - 4}$$



- Balmer generalizou a sua fórmula:

$$\lambda = C_m \frac{n^2}{n^2 - m^2}$$

Fórmula de Rydberg e o espectro de linhas do H

- Walter Ritz (1878-1909) e Johannes R. Rydberg (1854-1919) generalizaram a fórmula de Balmer e conseguiram prever algumas linhas presentes em todos os elementos com a expressão

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

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 109680 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{cm}^{-1} \quad n_2 > n_1$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{cm}^{-1}$$

$$R_H = 109677.581 \text{cm}^{-1}$$

Fórmula de Rydberg

- As séries para o hidrogênio têm em os nomes de seus descobridores: Lyman ($m = 1$), Balmer ($m = 2$), Paschen ($m = 3$), Brackett ($m = 4$) e Pfund ($m = 5$)

Modelo de Bohr do átomo de hidrogênio.

- Em 1913, conhecendo todos os resultados que acabamos de apresentar, Bohr construiu o primeiro modelo que fornecia uma explicação quantitativa para esses fenômenos. Suas três fontes de inspiração foram os trabalhos de Balmer, Planck e Rutherford
- supunha que o núcleo, constituído por um próton ficava imóvel – o que é justificável pelas diferenças de massas.
- O elétron orbitava numa trajetória clássica em torno do mesmo

$$\left. \begin{aligned} f_{coul} &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \\ f_{cent} &= \frac{mv^2}{r} \end{aligned} \right\} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

$$\frac{ke^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$



Modelo de Bohr do átomo de hidrogênio.

- Nessa situação a energia é constante e dada por:

$$E = T + V$$

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

$$V = -\frac{df_{coul}}{dr} = -\frac{ke^2}{r}$$

$$\frac{ke^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

$$v^2 = \frac{ke^2}{rm_e}$$

$$E = \frac{1}{2} m_e \left(\frac{ke^2}{rm_e} \right) - \frac{ke^2}{r} = -\frac{ke^2}{2r}$$

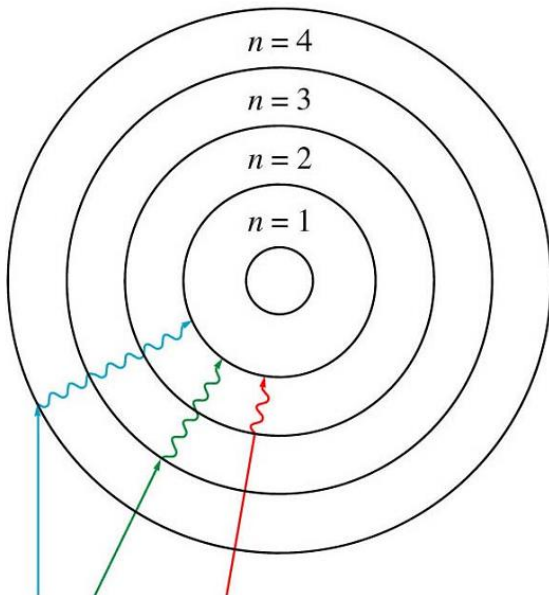
$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{ke^2}{r} = -\frac{ke^2}{2r}$$

- O sinal negativo significa que o elétron está ligado.
- Para arrancá-lo da ação da força eletrostática é necessário fornecer energia até que $E = 0$, ou $r \rightarrow \infty$

Modelo de Bohr do átomo de hidrogênio.

$$E = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{ke^2}{r} = -\frac{ke^2}{2r}$$

- Quando o átomo emite luz, sua energia deve diminuir.
- Pela eq. acima que fornece a energia do elétron numa órbita qualquer, conclui-se que a diminuição na energia implica necessariamente numa diminuição do raio
- do raio

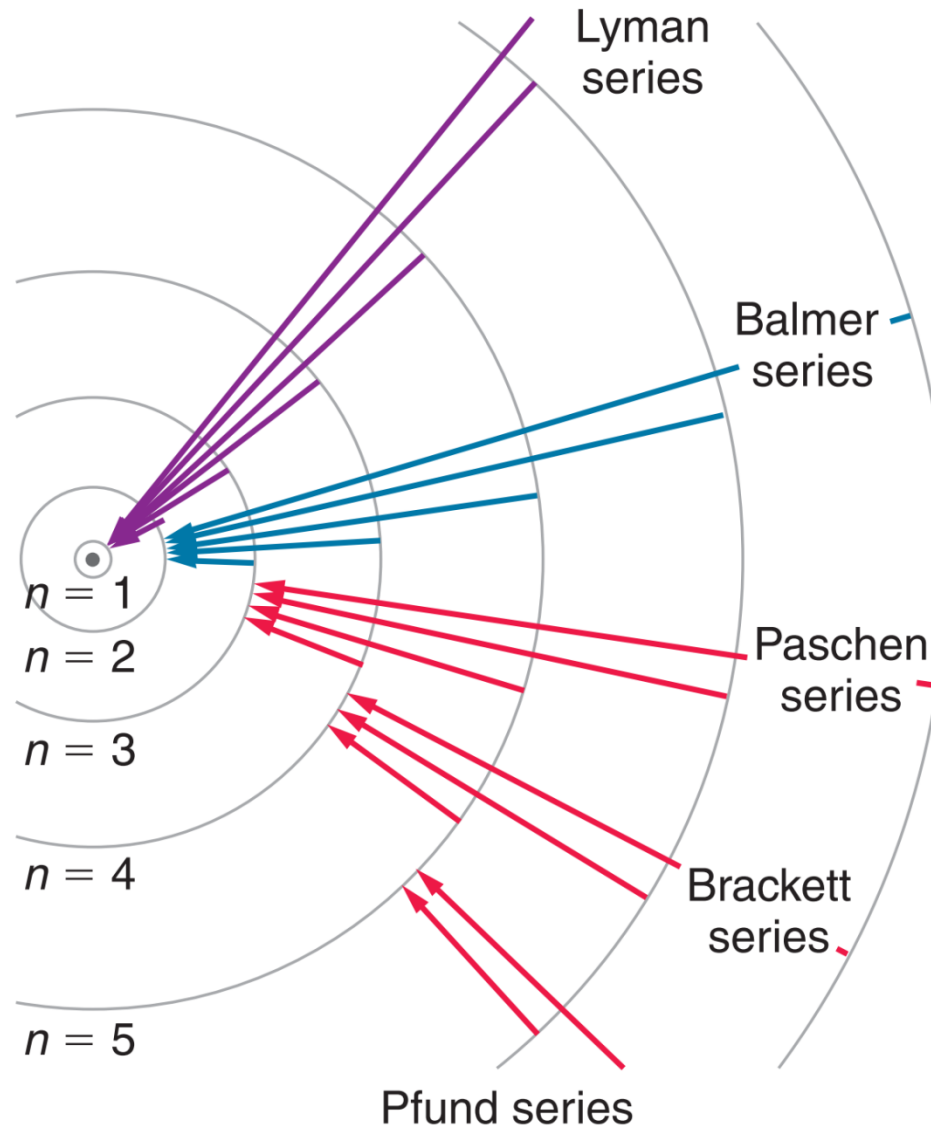


$$\Delta E_{i \rightarrow f} = -\frac{ke^2}{2r_i} - \left(-\frac{ke^2}{2r_f} \right) = \frac{ke^2}{2} \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i} \right)$$

- Bohr usa teoria de Einstein para associar a diferença de energia com a frequência.

$$\Delta E_{i \rightarrow f} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Modelo de Bohr do átomo de hidrogênio



Modelo de Bohr do átomo de hidrogênio.

$$\Delta E_{i \rightarrow f} = -\frac{ke^2}{2r_i} - \left(-\frac{ke^2}{2r_f} \right) = \frac{ke^2}{2} \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i} \right)$$

$$\Delta E_{i \rightarrow f} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{ke^2}{2hc} \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i} \right)$$

- Repare que essa expressão já contém uma diferença entre dois termos espectrais, como na fórmula de Balmer

$$\frac{ke^2}{2hcr_i(r_f)} \rightarrow \frac{R_H}{n^2(m^2)}$$

Modelo de Bohr do átomo de hidrogênio.

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{ke^2}{2hc} \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i} \right)$$

$$\frac{ke^2}{2hcr_i(r_f)} \rightarrow \frac{R_H}{n^2(m^2)}$$

- A introdução de inteiros só pode ser feita pelo raio da órbita do elétron.
- Para isso deve-se assumir a hipótese de que os **raios atômicos são quantizados** e os elétrons só podem existir nesses **estados estacionários**.
- Esses estados são especiais, não apenas por ser quantizados, mas também pelo postulado introduzido por Bohr de que nessas órbitas os elétrons não irradiam.
- **Como Justificar e obter uma expressão para o raio quantizado ??????**

Modelo de Bohr do átomo de hidrogênio.

- **Como Justificar e obter uma expressão para o raio quantizado ??????**
- Bohr usa o trabalho de Planck para quantizar o momento angular das órbitas:
- Constante de Planck tem unidades de momento angular (J. s)
- As órbitas permitidas têm momento angular quantizado e leva a raios quantizados.

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \quad \text{isolar a velocidade e substituir em:} \quad \frac{k e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

$$r_n = a_0 n^2, \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 k e^2 m_e} = 0,529 \text{ \AA}$$

raio de Bohr e corresponde à primeira órbita acessível ao elétron – estado fundamental do átomo do hidrogênio.

Modelo de Bohr do átomo de hidrogênio.

- A velocidade do elétron também fica quantizada:

$$v_n = \frac{2\pi ke^2}{nh}$$

$$r_n = a_0 n^2, \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 ke^2 m_e} = 0,529 \text{ \AA}$$

- O raio é proporcional ao quadrado do inteiro n, e que ao ser substituído na expressão abaixo reproduz a equação empírica de Rydberg.

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{ke^2}{2hc} \left(\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i} \right) \longrightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{ke^2}{2hca_0} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$E_n - E_m = h\nu_{n \rightarrow m} = \frac{ke^2}{2a_0} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

Modelo de Bohr do átomo de hidrogênio.

$$R_H = \frac{ke^2}{2hca_0} = 1,09737315 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$R_H = 109677.581 \text{ cm}^{-1}$$

- Modelo Apresenta excelente concordância com resultado experimental.

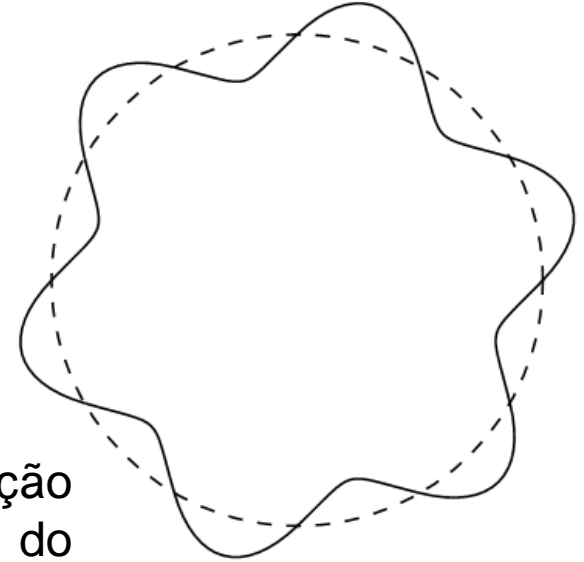
Modelo de Bohr do átomo de hidrogênio.



- Voltando a de Broglie:

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

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



- A teoria de de Broglie oferecia uma interpretação provocativa do átomo de Bohr. – A quantização do momento angular

$$L = n\hbar$$

$$mv = h/\lambda$$

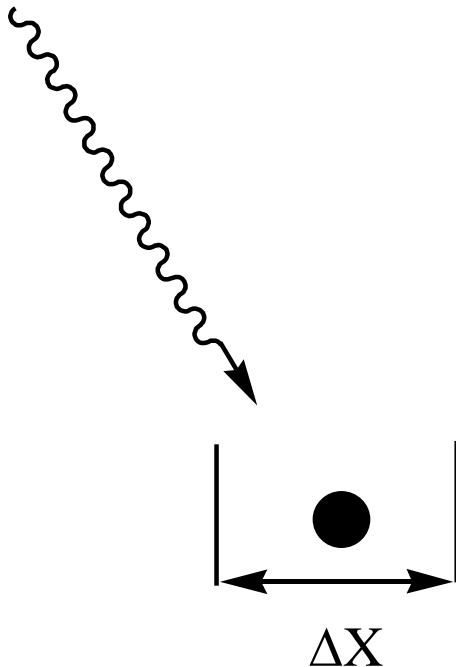
$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

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

- A circunferência de cada uma das órbitas de Bohr é exatamente igual ao número inteiro de comprimentos de onda associados ao elétron dessa órbita.

O princípio da incerteza de Heisenberg.

-Quanto mais precisamente for a medida de uma grandeza, mais imprecisa será a medida da grandeza canonicamente conjugada.



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

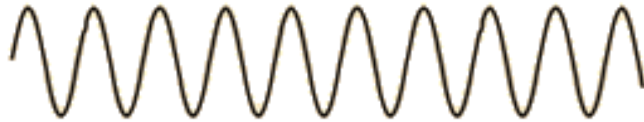
$$\Delta x \Delta p \geq h$$



-Modelo de Bohr contraria principio da incerteza, pois especifica ambos: raio e momento angular orbital

O princípio da incerteza de Heisenberg.

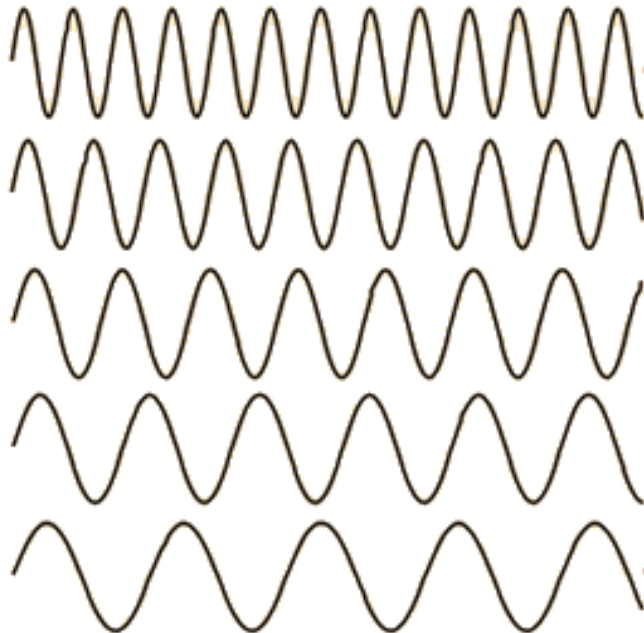
Precisely determined momentum



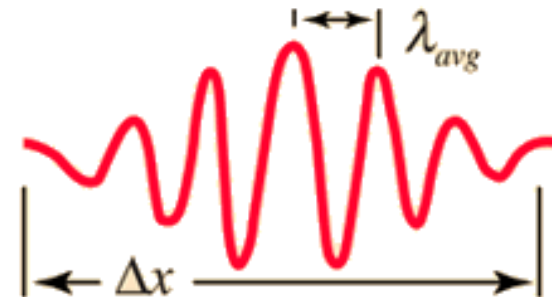
A sine wave of wavelength λ implies that the momentum is precisely known. But the wavefunction and the probability of finding the particle $\Psi^* \Psi$ is spread over all of space!

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

p precise
x unknown



Adding several waves of different wavelength together will produce an interference pattern which begins to localize the wave.



But that process spreads the momentum values and makes it more uncertain. This is an inherent and inescapable increase in the uncertainty Δp when Δx is decreased.

$$\Delta x \Delta p > \frac{\hbar}{2}$$

Referências

- McQuarrie, D. A.; Simon, J. D.; *Physical chemistry – A Molecular approach*, University Science Books, 1997.
- Levine, I.; *Quantum chemistry*, 7th. Edition, Prentice Hall, 2013.
- Notas de aulas disponíveis em: geem.sites.ufsc.br