

Cap. 3 Átomos

3.1 Neste capítulo começamos a descrição da teoria quântica, que é a ferramenta para o estudo de fenômenos envolvendo objetos ^{microscópicos} pequenos, de tamanho atômico ou menores.

Vamos aqui fazer um retrospecto descritivo das principais propriedades dos átomos - tamanho, massa, constituição,

3.2 Elementos, átomos e moléculas

O conceito de átomo nasce da busca pela identificação dos constituintes básicos da matéria. Os filósofos gregos da antiguidade reconheceram que esta busca requer responder a 2 perguntas:

(i) quantas e quais são as substâncias básicas - ou elementos - das quais toda a matéria é formada?

(ii) a subdivisão de uma amostra material pode prosseguir indefinidamente ou termina ao se encontrar unidade indivisível - o átomo?

Os esforços experimentais relevantes que resultaram na identificação dos elementos iniciaram-se no século XVIII, e estão associados ao trabalho de Lavoisier, Priestley e outros químicos. No final do século XIX, cerca de 80 elementos haviam sido corretamente identificados

(e.g. H, He, C, Cu, O, Na, Al, Cl, Fe, N, Pb, U)

Hoje sabemos que há 90 elementos que ocorrem naturalmente em nosso planeta. Toda a matéria na Terra é formada destes, puros ou, mais usualmente, como compostos de 2 ou mais ou como misturas destes compostos.

Além destes 90, cerca de 2 dúzias podem ser criados artificialmente em reações nucleares. Eles são instáveis e se desintegram, com meias-vida muito menores que a idade da Terra.

A evidência experimental que levou à conclusão da existência dos átomos começou a surgir por volta de 1800, com a descoberta pelos químicos da lei de proporções definidas:

- quando 2 elementos se combinam para formar um composto puro, eles sempre o fazem em proporções de massa bem definidas.

Exemplo: $C + O \rightarrow CO$

3g 4g 7g

se fizermos



Esta lei foi interpretada por John Dalton como evidência para a existência dos átomos: se $\frac{m_C}{m_O} = \frac{3}{4}$ e CO é o resultado do emparelhamento de 1 átomo de cada espécie $\Rightarrow$ lei das proporções definidas.

Complicação: $C + O \rightarrow CO_2$

$\begin{matrix} 3g & 8g & 11g \\ \Rightarrow & \text{lei das proporções múltiplas, situação} \\ & \text{corretamente interpretada por Dalton} \\ & \text{como evidência de que o átomo de C} \\ & \text{pode se combinar com 1 } (\Rightarrow CO) \text{ ou} \\ & \text{2 } (\Rightarrow CO_2) \text{ átomos de O.} \end{matrix}$

Um grupo estável de átomos (eg. CO e CO_2) é chamado uma molécula, menor unidade de um composto. Também podemos ter moléculas de átomos de 1 único elemento - O_2 - o elemento ocorre como um grupo de átomos agregados.

Outras evidências vêm da teoria cinética dos gases (3.7 a 3.9), que supõe que um gás é composto por muitas moléculas em rápido movimento. A aplicação das leis de Newton a este modelo pode explicar várias propriedades importantes dos gases (lei de Boyle, viscosidade, movimento Browniano, etc) e este sucesso deu suporte a hipótese atômica e molecular. Além disso, a teoria cinética conseguiu dar informações a respeito do tamanho e massa das moléculas - dando, por exemplo, uma expressão para a viscosidade de um gás em termos do tamanho individual.

de suas moléculas: a medida da viscosidade permite a determinação deste tamanho (Loschmidt, 1885)

No início do século XX se estabelecia como paradigma que a matéria era feita de elementos, cujas menores unidades eram átomos. Estes podiam se juntar para formar moléculas, o que explicava os compostos químicos. As massas relativas de muitos átomos e moléculas eram conhecidas com razoável precisão e tinha-se estimativas razoavelmente confiáveis para suas massas.

3.3 Elétrons, prótons e nêutrons

A descoberta da 1ª partícula subatômica, o elétron carregado negativamente, é atribuída a J.J. Thomson (1897) - ver 3.10: átomo é divisível.

A experiência de espalhamento de partículas alfa lançadas contra folhas finas de ouro (Rutherford, 1911) foi o principal suporte para a concepção do átomo como um sistema planetário microscópico. O resultado experimental é que a grande maioria das partículas alfa atravessa o obstáculo sem sofrer desvio significativo em suas trajetórias, mas algumas sofrem grandes deflexões

Em 1919 Rutherford mostrou que o núcleo atômico também é divisível, ao conseguir quebrar o núcleo do nitrogênio por colisão nuclear. Uma das partículas ejetadas nestas colisões foi identificada como o núcleo do hidrogênio, chamado por ele de próton ("o primeiro").

Em 1932 Chadwick mostrou que o núcleo contém um segundo tipo de partícula, o nêutron (eletricamente neutro). Com esta descoberta, a concepção moderna da estrutura do átomo se completou: descreva-a!

Nos átomos leves o número de prótons e nêutrons é igual; à medida que avançamos na tabela periódica, o número de nêutrons passa a ser um pouco maior que o de prótons. Nos átomos mais pesados o número de nêutrons é cerca de 50% maior que o de prótons.

O elétron e o próton têm a menor carga elétrica observada: (e os quarks?)

$$q_p = -q_e = e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Sabemos agora que algumas destas partículas subatômicas têm estrutura interna, sendo constituídas por quarks. Para os propósitos da física atômica - e muito da física nuclear - não precisamos levá-los em conta.

3.4 Alguns parâmetros atômicos

A distribuição dos elétrons no interior dos átomos ("em suas órbitas atômicas") e dos prótons e nêutrons nos núcleos são dois dos principais alvos da teoria quântica, e são ainda objeto de pesquisa. No entanto, um número surpreendentemente grande de propriedades atômicas e nucleares podem ser compreendidas com um conhecimento aproximado de alguns parâmetros, tais como o tamanho das órbitas eletrônicas e as massas dos constituintes do átomo.

O tamanho do átomo não é uma quantidade precisamente definida; pode ser caracterizado grosseiramente pelo raio da órbita eletrônica mais externa.

Este raio varia pouco entre os átomos: vai de $\sim 0,05 \text{ nm}$ (He) a $\sim 0,3 \text{ nm}$ (Ce).

Na maioria dos átomos, está entre $0,1$ e $0,2 \text{ nm}$:

$$\text{raio do átomo} \sim 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

O raio do núcleo é muito menor, e é usualmente expresso em femtômetro - ou fermi (fm): $1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$. Varia de 1 fm para núcleos leves até $\sim 8 \text{ fm}$ para os pesados (U).

$$\text{raio do núcleo} \sim \text{alguns fm}$$

O fato mais significativo a respeito destes raios (tamanhos) é sua grande diferença: se núcleo é representado por ervilha, o átomo tem o tamanho de um estádio de futebol!

Nas reações químicas os átomos se aproximam até que suas órbitas eletrônicas mais externas se sobreponham: as propriedades químicas dos átomos são determinadas quase completamente pela distribuição eletrônica, e são substancialmente independentes do que ocorre no interior do núcleo. Além disso, a mecânica quântica prevê que a distribuição dos elétrons seja quase completamente determinada pelo número de elétrons (num átomo neutro). Portanto, é este número - o número atômico Z - que determina as propriedades químicas de um átomo:

número atômico Z = número de elétrons
no átomo neutro

= número de prótons
no núcleo

Muitos átomos podem ganhar ou perder elétrons com alguma facilidade; quando isto ocorre, dizemos que o átomo está ionizado, e nos referimos

ao átomo carregado como um ion.

Todos os átomos de um dado elemento têm o mesmo Z ; e vice-versa. Z vai de 1 a 109 - último elemento reconhecido oficialmente com um nome, o Meitnerium.

A massa de um átomo depende das massas de seus constituintes.

$$m_e = 0,511 \text{ MeV}/c^2 = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$m_p = 938,3 \text{ MeV}/c^2 = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_n = 939,6 \text{ MeV}/c^2 = 1,675 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\begin{array}{c} \Downarrow \\ m_p \approx m_n \approx m_H \approx 940 \text{ MeV}/c^2 \end{array}$$

Nesta aproximação, o cálculo de massas atômicas é extremamente simples: basta contar o número de nucleons.

$$m_{\text{He}} \approx 4 m_H, \quad m_{\text{C}} \approx 12 m_H$$

O número de nucleons (protons + neutrons) é chamado o número de massa A :

$A = \text{número de nucleons} =$

número de protons + número de neutrons

Um átomo com número de massa A tem massa aproximadamente igual a $A m_H$.

Dois átomos com o mesmo Z mas número de neutrons diferentes são ditos isótopos.

A maioria dos elementos tem 2 ou mais isótopos estáveis. Como as propriedades químicas de átomos isótopos são muito similares, a proporção de isótopos que acontece na natureza não é significativamente alterada por processos químicos. Isto significa que a massa atômica de um elemento, medida pelos químicos, é a média ponderada das massas de seus isótopos "naturais" - o que explica porque algumas massas atômicas (químicas) não são múltiplos inteiros de m_H .

Exemplo: na natureza encontramos 75% de ^{35}Cl e 25% de ^{37}Cl

⇒ massa atômica (química) do elemento cloro é $\frac{3}{4} \times 35 + \frac{1}{4} \times 37 = 35,5 m_H$

Esta complicação causou alguma confusão no desenvolvimento histórico da teoria atômica.

3.5 Unidade de massa atômica

Como todas as massas atômicas são aproximadamente múltiplos inteiros da massa do átomo de hidrogênio m_H , esta seria a unidade de massa natural a usar neste contexto.

Para entender a definição exata da unidade de massa atômica, considere um átomo de número atômico Z , e número de massa A e número de

neutrons N : $A = Z + N$

Vamos ignorar por enquanto efeitos relativísticos; então, a massa m deste átomo é

$$m = Zm_e + Zm_p + Nm_n = Zm_H + Nm_n$$

Como $m_n \approx m_H$,

$$m \approx (Z + N)m_H = Am_H$$

Como m_H e m_n não são exatamente iguais, a diferença sendo de 1 parte em 1000, o resultado acima é só aproximado, com erro equivalente.

Uma razão + importante para que o resultado acima seja apenas uma aproximação vem de efeitos relativísticos. De fato, um sistema ligado estável tem menos massa que a soma de seus constituintes, e este defeito de massa é $\Delta m = \frac{B}{c^2}$, onde B é a energia de ligação (trabalho necessário para "quebrar" o sistema).

Exemplo:

$$B(^4\text{He}) \approx 28 \text{ MeV}$$

$\Downarrow$

$m(^4\text{He}) \approx 4000 - 28 \text{ MeV}/c^2$, uma correção de 7 partes em 1000.

Esta correção devida a energia de ligação nuclear deve ser feita para todos os átomos (exceto hidrogênio), e em todos eles ela tem importância semelhante

Portanto, se quisermos escala de massa na qual os valores sejam tão próximos quanto possível de inteiros, devemos escolher outro átomo como referência. Por acordo internacional este é o ^{12}C .

$$1 \text{ uma} = 1 \text{ u} = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = 1,661 \times 10^{-27} \text{ kg} \\ (\text{amu}) \quad \quad \quad = 931,5 \text{ MeV}/c^2$$

⇓

massa de átomo com A nucleons $\approx Au$.

3.6 O número de Avogadro e o mol

Maneira natural de medir uma quantidade de matéria é contar seu número de moléculas (átomos). Como este número é em geral muito grande, usamos unidade maior, o mol.

O número de Avogadro N_A é, por definição, o número de átomos em 12 gramas de ^{12}C .

$$\Rightarrow N_A \times (12 \text{ u}) = 12 \text{ g} \\ \Rightarrow N_A = \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ u}}$$

Um mol de objetos é, por definição, N_A objetos. Logo, a massa de 1 mol é proporcional a massa do objeto em questão.

Em química, ao invés de se dizer que massa de 1 átomo de $^{12}\text{C} = 12 \text{ u}$

diz-se que

$$\text{massa de 1 mol de } ^{12}\text{C} = 12 \text{ g}$$

Esta massa é às vezes inadequadamente chamada de massa atômica (ou molecular)

O mol não é uma unidade fundamental. É uma unidade conveniente, mas arbitrária.

Costuma-se escrever

$N_A = 6,022 \times 10^{23}$ objetos/mol, onde o número de Avogadro aparece com a aparente dimensão mol^{-1} .

3.7 Teoria Cinética

É a descrição das propriedades macroscópicas de gases em termos do comportamento microscópico dos átomos. Em 1900 a teoria atômica ainda não era aceita por toda a comunidade científica - átomos individuais só foram "vistos" pela 1ª vez em 1953 com microscópio de campo iônico. As evidências químicas eram fortes mas indiretas, e consideradas inconclusivas por alguns cientistas. Só com o acordo entre as previsões cada vez mais precisas da teoria cinética e as experiências é que a comunidade científica finalmente abraçou a hipótese atômica. Os últimos céticos foram finalmente convencidos quando a experiência verificou a teoria do movimento browniano desenvolvida por Einstein.

Como primeira aplicação, vou mostrar que a equação de estado dos gases ideais, obtida experimentalmente, pode ser deduzida por uma análise dinâmica do movimento dos átomos. Costuma-se escrever esta lei na forma $pV = nRT$, n : número de mols e $R = 8,314 \text{ J/K.mol}$ é a constante universal dos gases. Os físicos usualmente pensam em termos do número N de moléculas:

$$pV = Nk_B T, \quad k_B = \frac{R}{N_A} = \frac{1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}}{6,02 \times 10^{23}} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$= 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$$

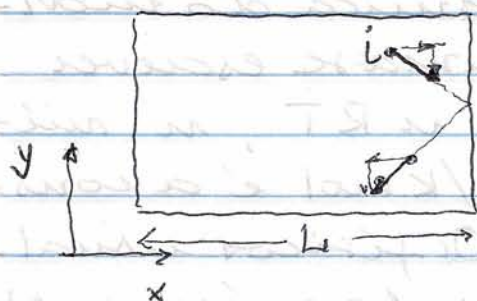
Em 1900 o valor de R estava firmemente estabelecido pela comparação com o resultado experimental, mas N_A não era bem conhecido - estimativas de seu valor variavam por um fator 100 ou maior, e este fato contribuía a favor dos cépticos com a hipótese atômica.

Vamos deduzir esta equação de estado. Considere N átomos ou moléculas, cada um com massa m , em equilíbrio térmico no interior de um recipiente (paralelepípedo de aresta L e secção reta A). Vamos supor:

- gás muito diluído
- interação entre as moléculas é fraca

$\Rightarrow$ vamos usar um modelo de gás ideal, com moléculas não interagentes. Vamos obter uma expressão que determine a

pressão p que o gás exerce sobre as paredes do recipiente em termos das propriedades microscópicas das moléculas.



A partícula i se move para a direita e colide com a parede - se esta é lisa e rígida a colisão é elástica, e a componente x da

velocidade v_{xi} é invertida, enquanto v_{yi} permanece a mesma:

$$\Delta p_{xi} = p'_{xi} - p_{xi} = m(-v_{xi} - v_{xi}) = -2mv_{xi}$$

O tempo entre 2 colisões consecutivas da partícula i com a parede da direita é

$$\Delta t_i = \frac{2L}{v_{xi}}$$

A média temporal da força que ela exerce é

$$F_{xi} = \frac{|\Delta p_{xi}|}{\Delta t_i} = \frac{2mv_{xi}}{2L/v_{xi}} = \frac{mv_{xi}^2}{L}$$

A pressão total do gás é

$$p = \frac{\sum_i F_{xi}}{A} = \frac{m \sum_i v_{xi}^2}{AL} = \frac{Nm}{V} \frac{\sum_i v_{xi}^2}{N}$$

O último fator é o valor médio de v_x^2 :

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\sum_i v_{xi}^2}{N} \Rightarrow p = \frac{Nm}{V} \langle v_x^2 \rangle$$

A direção x não tem nada de especial

$$\Rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle, \text{ e}$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$$

$$\Rightarrow pV = N \cdot m \cdot \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

(Daniel Bernoulli, 1760),

que é a equação empírica de

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT, \text{ o que}$$

não só prediz a equação de estado como dá significado físico ao conceito de temperatura. Esta definição pode ser generalizada no contexto da mecânica estatística, mas a ideia básica permanece a mesma: temperatura é uma medida da energia por átomo.

3.8 Livre caminho médio e difusão

Vamos examinar as consequências das moléculas que formam um gás terem tamanho finito (não nulo). Isto não modifica o resultado anterior.

A distância média percorrida por uma molécula entre 2 colisões consecutivas é seu livre caminho médio, que depende do tamanho e da densidade de moléculas. Se aproximarmos a molécula por uma esfera de raio R , há colisão se a distância entre os centros de duas ficar menor que $2R$.

A seção de choque de colisão é a área de colisão que uma molécula oferece,

$\sigma = \pi (2R)^2$. Vamos mostrar a conexão entre o livre caminho médio λ e a densidade $n = \frac{N}{V}$ de moléculas com um raciocínio

simplista, que ignora o movimento de todas as moléculas menos uma; esta, ao se mover de distância λ , varre um volume $\lambda\sigma$ no qual encontra 1 molécula.

Logo, $V = N \cdot \lambda\sigma \Rightarrow n = \frac{1}{\lambda\sigma}$, ou $\lambda = \frac{1}{n\sigma}$

Raciocínio mais rigoroso leva a $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}$

O movimento em zigzag de uma molécula colidindo com outras em um gás é um exemplo de movimento difusivo, ou difusão. Neste tipo de movimento, o módulo médio do deslocamento D sofrido por uma molécula ao longo de um tempo t é proporcional a $t^{1/2}$:

$$D_{\text{dif}} \propto \sqrt{t}$$

em contraste com o que ocorre num movimento balístico no qual $D_{\text{bal}} \propto t$

A difusão também é chamada de movimento (de caminharante) aleatório, ou passeio do bêbado. Este problema matemático pode ser formulado assim: um caminharante se move em $\text{dim} (= 1, 2, 3, \dots)$ dimensões e dá uma sequência de passos $i = 1, 2, \dots, N$. O passo i é descrito por vetor $\vec{d}_i$ de módulo d e direção aleatória.

Depois de N passos, o deslocamento resultante, relativo ao ponto de partida, é

$$\vec{D} = \sum_{i=1}^N \vec{d}_i$$

No caso do gás, ~~dim=3~~ $\dim=3$ e $\lambda=d$.

Queremos determinar a distância média à origem depois de N passos - mas uma média especial $\langle \dots \rangle$ (porque?), a média quadrática

$$D_{\text{rms}} = \sqrt{\langle D^2 \rangle}$$

$\langle \dots \rangle$ simboliza média sobre todos os possíveis percursos de N passos ("média no ensemble")

Vamos mostrar que $D_{\text{rms}} = \sqrt{N} d$

$$\begin{aligned} \vec{D} \cdot \vec{D} = D^2 &= \left(\sum_i \vec{d}_i \right) \left(\sum_j \vec{d}_j \right) = \underbrace{\sum_i d_i^2}_{Nd^2} \\ &+ \sum_{i \neq j} \vec{d}_i \cdot \vec{d}_j \end{aligned}$$

$$\text{Mas } \left\langle \sum_{i \neq j} \vec{d}_i \cdot \vec{d}_j \right\rangle = 0$$

$$\Downarrow \quad \langle D^2 \rangle = Nd^2 \text{ e}$$

$$D_{\text{rms}} = \sqrt{N} d.$$

Vamos usar estas ideias para determinar o quanto uma molécula de um gás se difunde num tempo t . Da identificação física da temperatura vem

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Definimos o tempo entre colisões τ pela equação $v_{\text{rms}} = \frac{\lambda}{\tau}$

O tempo que leva para dar N "passos" é portanto $t = N\tau$

$$D_{rms} = \sqrt{N} \lambda = \sqrt{\frac{t}{\tau}} \lambda = \sqrt{\frac{v_{rms} t}{\lambda}} \lambda = \sqrt{\lambda v_{rms}} \sqrt{t}$$

e

$$D_{rms} \approx \frac{1}{\sqrt{n\sigma}} \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/4} \sqrt{t}$$

3.9 Movimento browniano

Em 1828 o botânico escocês Robert Brown descobriu que grãos de pólen minúsculos suspensos em água e observados ao microscópio exibiam um movimento irregular, mais tarde chamado de browniano. No final da década de 1880 foi sugerido que este movimento ~~se devia~~ era causado pelo choque com as moléculas do fluido em movimento aleatório.

Em 1905 Einstein deduziu, a partir da hipótese molecular, uma equação para o deslocamento quadrático médio de uma partícula em movimento browniano contendo quantidades mensuráveis experimentalmente. Ele mostrou que D_{rms} no intervalo t para uma partícula esférica de raio a suspensa num fluido de viscosidade η era dado por

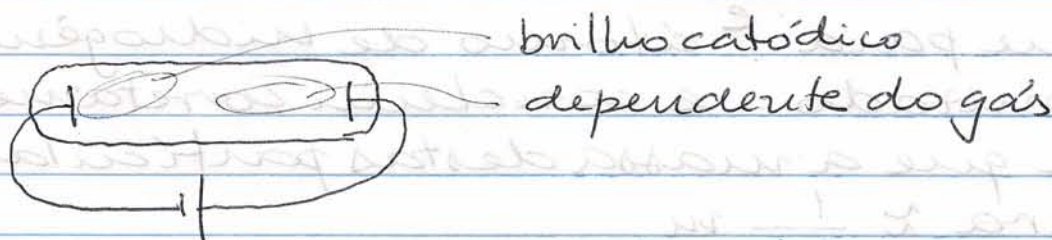
$$D_{rms} = \sqrt{\frac{kT}{3\pi\eta a}} \sqrt{t}$$

O francês Jean-Baptiste Perrin verificou experimentalmente a validade desta equação e a usou para determinar o valor da constante de Boltzmann k_B , e portanto o número de Avogadro $N_A = \frac{R}{k_B}$.

3.10 Thomson e a descoberta do elétron

Uma série de experimentos realizados em 1897 por J.J. Thomson mostrou que os "raios catódicos" eram feixes de partículas de carga negativa, agora chamadas de elétrons.

M. Faraday observou, ao estudar o comportamento de descargas elétricas no interior de tubo com gás rarefeito, a ocorrência de dois tipos diferentes de luminosidade.

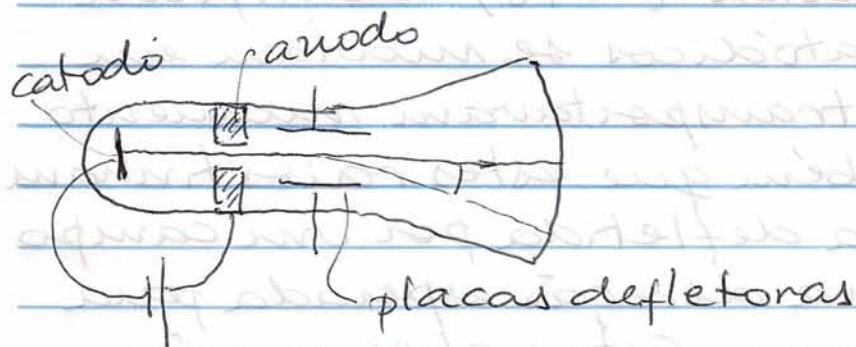


William Crookes (1879) identificou que os raios catódicos se moviam em linha reta e transportavam momento. Mostrou também que estes raios tinham sua trajetória defletida por um campo magnético, na direção esperada para cargas negativas. Estas observações sugeriam ser estes raios compostos por partículas de carga negativa. No entanto, tentativas de defletir estes raios por

um campo elétrico transversal fracassaram - sabemos hoje que por culpa da densidade gasosa: com bombas de vácuo mais sofisticadas, conseguiram-se finalmente observar esta deflexão.

Thomson mostrou experimentalmente que

- se os raios eram defletidos em direção a objeto metálico isolado, este se tornava carregado negativamente
- os raios eram defletidos por campo elétrico transversal, na direção esperada para partículas de carga negativa - e explicou o motivo dos fracassos anteriores na identificação deste fenômeno.
- a razão m era 2000 vezes menor que para e átomo de hidrogênio ionizado - e concluiu corretamente que a massa destas partículas era $\approx \frac{1}{2000} m_H$

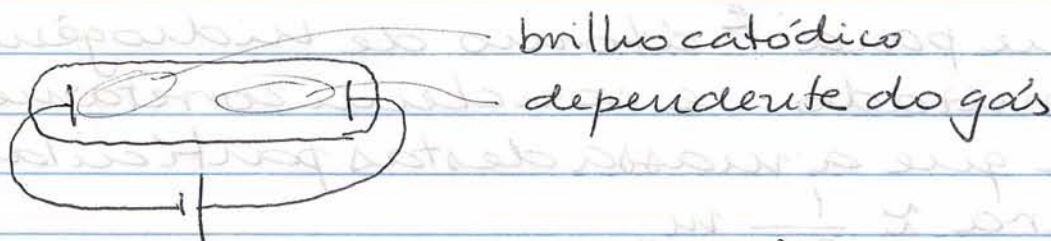


O francês Jean-Baptiste Perrin verificou experimentalmente a validade desta equação e a usou para determinar o valor da constante de Boltzmann k_B , e portanto o número de Avogadro $N_A = \frac{R}{k_B}$.

3.10 Thomson e a descoberta do elétron

Uma série de experimentos realizados em 1897 por J.J. Thomson mostrou que os "raios catódicos" eram feixes de partículas de carga negativa, agora chamadas de elétrons.

M. Faraday observou, ao estudar o comportamento de descargas elétricas no interior de tubo com gás rarefeito, a ocorrência de dois tipos diferentes de luminosidade.



William Crookes (1879) identificou que os raios catódicos se moviam em linha reta e transportavam momento. Mostrou também que estes raios tinham sua trajetória defletida por um campo magnético, na direção esperada para cargas negativas. Estas observações sugeriam ser estes raios compostos por partículas de carga negativa. No entanto, tentativas de defletir estes raios por