

B.1 – Estrutura eletrônica em átomos e moléculas

As técnicas instrumentais mais avançadas usadas em química baseiam-se em interações entre matéria e radiação. Para compreender melhor tais interações é necessário recordar a natureza ondulatória e corpuscular das radiações e aprofundar conhecimentos sobre o modelo quântico de átomos. As transições eletrônicas que ocorrem nos átomos são características dos elementos químicos, por analogia consideradas as suas «impressões digitais», e podem ser usadas em análise elementar ou para identificar espécies químicas em materiais. Várias técnicas espectroscópicas fundamentam-se em conhecimentos sobre ligação química. A quantização da energia, eletrônica e vibracional, em moléculas permite explicar a absorção seletiva de radiações por materiais. A espectrofotometria e a colorimetria utilizam-se quando a absorção ocorre nas regiões visível e ultravioleta do espectro. Estas técnicas permitem obter informação sobre a composição quantitativa da generalidade das espécies químicas em solução aquosa. Caso a absorção de radiação ocorra na região do infravermelho, pode utilizar-se a espectroscopia de infravermelhos, uma técnica eficaz para identificar substâncias.

B.1.1 Interações entre radiação e matéria

As análises que resultam de interações de luz com materiais são amplamente usadas em química. Aplicam técnicas que se fundamentam em **espectroscopia**. Estas técnicas baseiam-se na medição da porção de luz que é absorvida, ou emitida, por uma determinada amostra de matéria.

Para compreender estas técnicas é importante conhecer melhor a natureza das radiações eletromagnéticas e as variações de energia que estas podem provocar em espécies químicas (átomos, moléculas, iões).

1.1.1 Espectro eletromagnético

A luz ou radiação visível é apenas uma pequena parte da chamada **radiação eletromagnética**. Radiação diz respeito a propagação de energia no espaço. Como esta energia está associada a fenómenos elétricos e magnéticos, a radiação chama-se eletromagnética.

A luz do Sol pode ser decomposta com um prisma de vidro (Fig. 1). Isso significa que é constituída por uma gama de radiações que inclui todas as cores do arco-íris. Dizemos, por isso, que a luz do Sol é branca ou policromática (tem várias cores).



Figura 1 – Decomposição da luz do Sol por um prisma.

O arco-íris também resulta da **dispersão** (decomposição) da luz, que é provocada por gotas de água presentes na atmosfera.

Ao resultado da decomposição da luz chama-se **espectro**, que significa «gama» ou «variedade». O que se vê no arco-íris é uma gama de cores, que vai do azul ao vermelho: é o espectro da luz solar. Ao espectro total da luz, visível e invisível, chama-se **espectro eletromagnético** (Fig. 2).

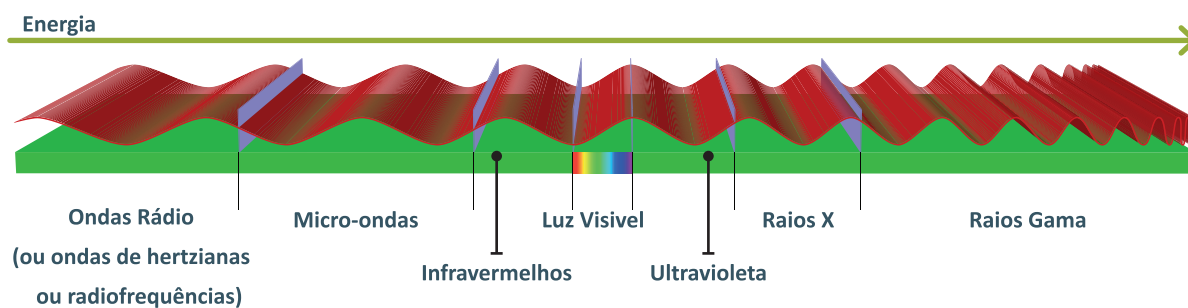


Figura 2 – Espectro eletromagnético.

1.1.2 Radiação eletromagnética (fenómeno ondulatório)

A radiação eletromagnética é um fenómeno ondulatório, isto é, uma onda eletromagnética. O que se propaga no espaço são variações de campos elétricos e magnéticos, que se geram mutuamente e que, por isso, são inseparáveis (Fig. 3).

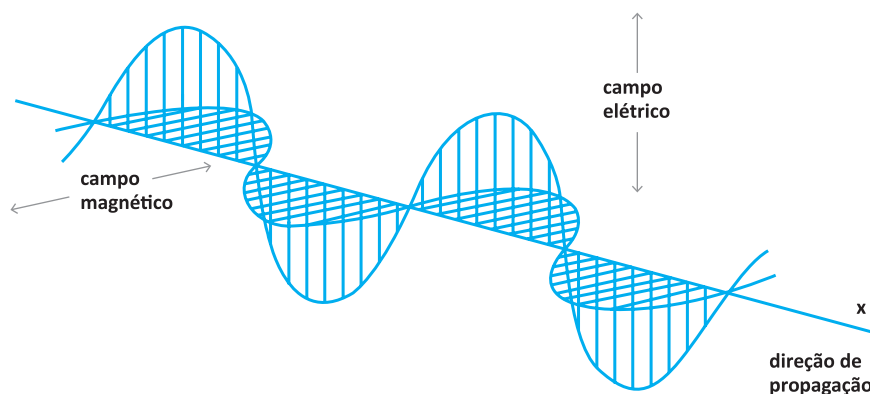


Figura 3 – Radiação eletromagnética.

Velocidade de propagação – toda a radiação eletromagnética se propaga no vácuo com uma velocidade constante, c , de valor 300 000 km/s aproximadamente, que corresponde a $3,00 \times 10^8$ m/s. A velocidade de propagação no ar é da mesma ordem de grandeza (Tab. 1).

A velocidade de propagação de radiação eletromagnética depende do meio, mas é sempre muito elevada. A tabela 1 dá alguns exemplos.

Meio de propagação	Velocidade de propagação km/s
Vácuo/vazio	299 792
Ar (PTN)	299 706
Água	225 000
Vidro	197 000

Tabela 1 — Velocidade da luz visível em vários meios.

Comprimento de onda, λ , é a distância entre dois pontos consecutivos da onda na mesma fase de vibração (Fig. 4). A unidade SI de comprimento de onda é o metro, m.

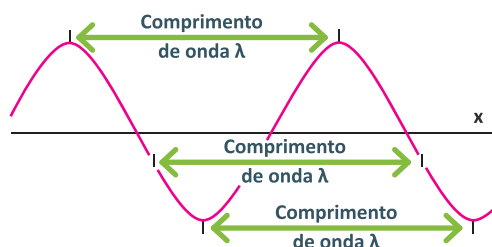


Figura 4 — Comprimento de onda.

Quando o comprimento de onda é usado para caracterizar radiações da região visível exprime-se em nanómetros, nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Os comprimentos de onda das radiações visíveis variam entre 400 e 750 nm.

Número de onda, $\bar{\nu}$, é o número de comprimentos de onda que existem em 1 metro. A unidade SI é o inverso do metro, m^{-1} . Dependendo da ordem de grandeza do número de onda também se exprime em cm^{-1} , como por exemplo no caso das radiações infravermelhas. Note-se que:

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}}$$

Frequência, f , ou ν (niú), é o número de oscilações por unidade de tempo, isto é, por segundo (s^{-1}), no SI. Exprime-se em hertz, Hz. Uma frequência de 20 000 Hz significa que existem 20 000 oscilações por segundo. A frequência é a característica mais constante da onda, pois depende apenas da fonte que originou a radiação.

Período, T , é o tempo que demora uma oscilação completa. Geralmente é expresso em segundos, s. Pode também ser definido como o tempo necessário para que a distância de propagação da onda seja de um comprimento de onda. Note-se que:

$$T = \frac{1}{f}$$

A velocidade de propagação relaciona-se com o comprimento de uma onda e com a frequência pela seguinte equação:

$$\lambda \times f = v$$

comprimento de onda, em metros frequência, em hertz velocidade, em metros por segundo

No caso de radiações eletromagnéticas, usa-se, quase sempre, o valor $3,00 \times 10^8$ m/s para v , considerado para a velocidade de propagação no vácuo (e no ar).

Questão



Uma radiação azul de comprimento de onda 430 nm propaga-se no vácuo.

- a) Calcula a frequência da referida radiação.
- b) Calcula o número de onda, expresso em cm^{-1} .

Resposta: a) $\lambda \times f = v$; no vácuo $v = 3,00 \times 10^8$ m/s. Então $430 \times 10^{-9} \times f = 3,00 \times 10^8 \Leftrightarrow f = 1,43 \times 10^{15}$ m;

b) $\bar{\nu} = 1/\lambda \Leftrightarrow \bar{\nu} = 2,33 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$

1.1.3 Quantização de energia de radiações eletromagnéticas

Uma das criações mais importantes da física moderna foi estabelecer que qualquer radiação eletromagnética é formada por **fótons**. Cada fóton transporta a menor fração da energia total da radiação.

A energia de um fóton depende da frequência da radiação a que pertence e é dada pela equação de Plank:

$$E = hf$$

energia do fóton, em joules (J) constante de Planck = $6,6 \times 10^{-34}$ J s frequência, em hertz (Hz)

A **quantização** da energia é uma característica do mundo sub-microscópico, isto é, do mundo ao nível atómico e molecular, que também é chamado *mundo quântico*.

Um fóton de luz vermelha terá menor energia do que um fóton de luz azul que, por sua vez, é muito menos energético do que um fóton de radiação gama.

Assim, a energia de uma radiação eletromagnética é diretamente proporcional à energia de cada fotão e ao número total de fotões que a constituem:

$$E_{\text{rad}} = N \times E_f$$

↓
↓
↓

energia da radiação, em joules número de fotões energia do fotão, em joules

Se a energia de cada fotão for muito elevada pode provocar danos mesmo com um reduzido número de fotões. Nos exames médicos com raios X (cujos fotões têm elevada energia) há o cuidado de reduzir as doses de exposição ao mínimo (poucos fotões), para evitar danos graves, por exemplo, alterações do ADN de células, o que pode resultar em cancro.

Um feixe de luz laser, acrónimo de *light amplification by stimulated emission of radiation*, isto é, amplificação de luz por emissão de radiação estimulada, é monocromático, constituído por fotões de igual energia, e muito intenso, pois contém muitos fotões. Tal feixe concentra numa pequena área uma enorme energia, o que permite fazer cortes com elevada precisão. É por isso usado, por exemplo, em cirurgia.

Questão



Um telemóvel comunica usando radiação eletromagnética de frequência 900 MHz.

- Calcula a energia de um fotão correspondente à emissão deste telemóvel;
- Calcula a energia de um feixe emitido contendo 0,50 mol de fotões.

Resposta: a) $E = hf \Leftrightarrow E = 6,6 \times 10^{-34} \times 900 \times 10^6 \Leftrightarrow E = 5,94 \times 10^{-25} \text{ J};$

b) $E_{\text{rad}} = N \times E_{\text{fot}} \Leftrightarrow E = N \times hf \Leftrightarrow E = n \times N_A \times hf \Leftrightarrow E = 0,50 \times 6,02 \times 10^{23} \times 5,94 \times 10^{-25} \Leftrightarrow E = 1,79 \text{ J}$

1.1.4 Aplicações de radiações eletromagnéticas

São inúmeros os equipamentos que funcionam com base em radiações eletromagnéticas. Na tabela 2 estão alguns exemplos relacionados com controlo de qualidade, segurança e saúde.

A frequência (ou o comprimento de onda, ou o número de onda) e a energia dos fotões de uma determinada gama de radiações determinam as suas propriedades e as suas aplicações. Algumas das aplicações indicadas na tabela 2 resultam das radiações eletromagnéticas interagirem com a matéria. Nesse caso, também é possível obter informação sobre a composição dos materiais, o que permite explicar que as radiações eletromagnéticas sejam utilizadas em análises químicas, físicas e em imagiologia (obtenção de imagens).








Radiação eletromagnética	Aplicações	
Raios gama	Análise de defeitos em materiais, por exemplo em estruturas metálicas de aviões. Tratamento de cancro (figura à direita).	
Raios X	Diagnóstico médico: radiografias (figura à direita) e exames por TAC - tomografia axial computadorizada.	
Ultravioleta	Deteção de falsificações, por exemplo em notas ou bilhetes, com lâmpada ultravioleta (figura à direita); tratamento de doenças de pele.	
Luz visível	Iluminação; raios laser, usados em leitores e gravadores de CD, de DVD, e de códigos de barras (figura à direita).	
Infravermelhos	Fornos e aquecedores domésticos; termómetros clínicos (figura à direita); câmaras de deteção noturna.	
Micro-ondas	Fornos domésticos; comunicações por telemóvel (figura à direita).	
Radiofrequências	Emissões de rádio e de TV; comunicações de polícias, militares, bombeiros e operadores de emergência médica (figura à direita); exames por RMN - ressonância magnética nuclear.	

Tabela 2 – Radiações eletromagnéticas em controlo de qualidade, segurança e saúde.

1.1.5 Quantização de energia de eletrões nos átomos e espectros atómicos

A quantização da energia de radiações, traduzida por fotões, está relacionada com a quantização da energia de eletrões em átomos e moléculas.

De acordo com o modelo quântico, já anteriormente estudado (A.2.2 - 10º ano), também a energia dos eletrões nos átomos está **quantizada**, isto é, só pode assumir certos valores. Isto significa que para cada átomo:

- 1 - Há valores fixos para a energia dos eletrões, que correspondem aos chamados **níveis de energia**;
- 2 - A energia de um eletrão só se altera se ocorrer uma **transição** entre níveis.

As transições entre níveis podem ocorrer:

- a) Por **absorção** de energia, que corresponde a uma excitação do eletrão e, por isso, também do átomo (Fig. 5, A e B);
- b) Por **emissão** de energia, que corresponde a uma desexcitação do eletrão e, por isso, também do átomo (Fig. 5 C).

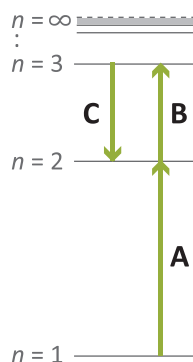


Figura 5 — Níveis de energia num átomo; as transições A e B correspondem a absorção de energia (excitação de um eletrão do átomo) e a transição C corresponde a emissão de energia (desexcitação de um eletrão do átomo).

I. Emissão e absorção de energia pelos átomos

A absorção de energia pelos átomos pode produzir-se de várias formas, por exemplo:

- Por radiação eletromagnética (colisão entre átomos e fotões);
- Por efeito térmico (colisão de átomos entre si);
- Por descargas elétricas (colisão entre átomos e eletrões de uma descarga elétrica).

Qualquer processo de absorção de energia é seguido de emissão de energia, isto é, à excitação de um eletrão num átomo segue-se a sua desexcitação. A radiação emitida pode ser utilizada para identificar elementos químicos que estão presentes na amostra.

Dado que cada elemento químico tem um conjunto característico de níveis de energia, as radiações emitidas devido a transições eletrónicas em átomos de um determinado elemento químico são diferentes das de qualquer outro elemento (Fig. 6).

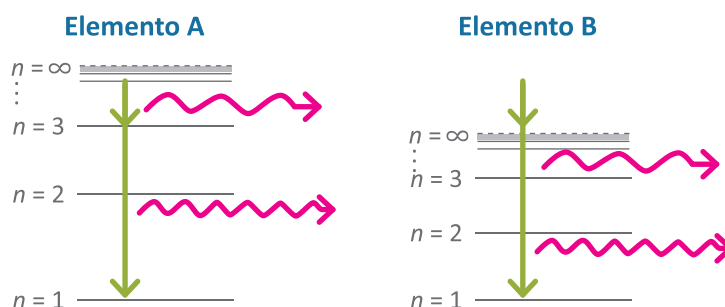


Figura 6 — Em elementos diferentes são diferentes as energias envolvidas nas transições de eletrões entre níveis de energia e, por isso, são diferentes as radiações emitidas por desexcitação.

II. Obtenção de espectros

Os chamados **espectros atômicos** correspondem a registros da decomposição da radiação emitida por uma amostra, a qual resulta de transições eletrônicas em átomos dos elementos químicos presentes na amostra em análise.

Um espectro atômico é obtido em condições especiais, geralmente da seguinte forma:

1. A amostra contendo o elemento a analisar é sujeita a aquecimento intenso, por exemplo com uma chama, ou encerra-se uma pequena porção da amostra num tubo de vidro, do qual se retirou o ar, e então sujeita-se a descargas elétricas;
2. Uma parte da radiação emitida passa por uma fenda, na direção de um prisma de vidro;
3. A radiação que atravessa o prisma é decomposta e obtém-se o espectro do elemento.

A radiação emitida pelo elemento origina um **espectro de emissão**. Os espectros assim obtidos são **espectros de riscas** (também chamados **espectros descontínuos**).

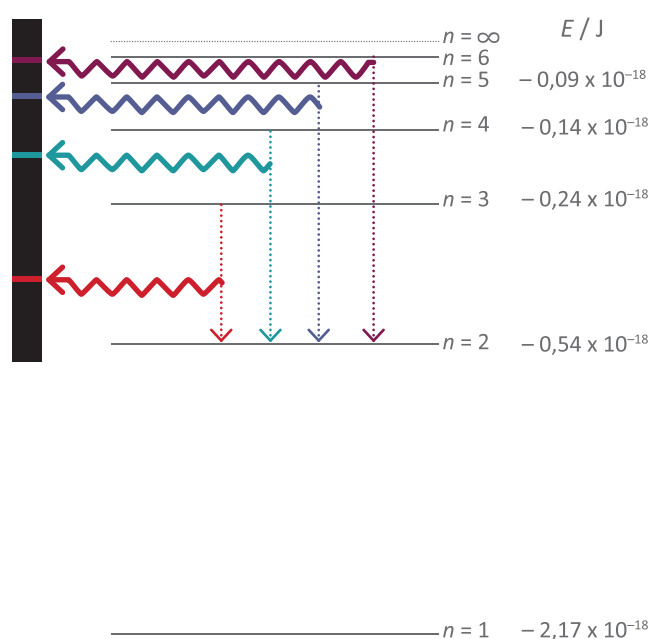


Figura 7 – O espectro visível do átomo de hidrogênio corresponde a transições para o nível 2.

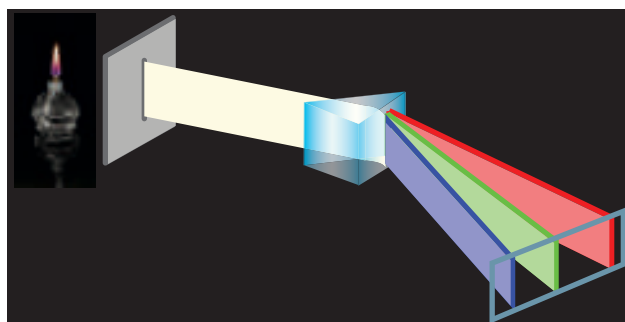


Figura 8 – Produção de um espectro atômico de emissão.

Cada uma das riscas corresponde a uma transição entre níveis de energia. No caso de espécies monoelétrónicas, como o átomo de hidrogénio ou os iões He^+ e Li^{2+} , é possível calcular a energia dos diferentes níveis através da expressão:

$$E_n = -\frac{2,17 \times 10^{-18} Z^2}{n^2} \text{ J}$$

Nesta expressão n é o número quântico principal ($n = 1, 2, 3, \dots$) e Z é o número atómico ($Z = 1$ para H, $Z = 2$ para He^+ e $Z = 3$ para Li^{2+}). Raciocinando com esta expressão pode concluir-se que quanto maior é a carga nuclear, maior é o módulo da energia de um dado nível, portanto menor é a sua energia. Consequentemente, as energias de determinado nível quântico principal em diferentes espécies monoelétrónicas serão tanto menores quanto maior for a sua carga nuclear.

A partir da energia dos níveis é possível calcular a energia das transições que ocorrem entre esses níveis. A energia de cada transição que ocorre em espécies monoelétrónicas iguais corresponde a uma das radiações emitidas, que caracteriza a transição eletrónica.

Questão



Os valores para a energia do eletrão em espécies monoelétrónicas podem ser calculados pela expressão:

$$E_n = -\frac{2,17 \times 10^{-18} Z^2}{n^2} \text{ J}$$

No diagrama de energia da figura 7, está representada uma transição do eletrão no átomo de hidrogénio do nível 4 para o nível 2.

- A transição representada corresponde a uma excitação ou desexcitação do átomo de hidrogénio?
- Calcula a energia do fóton associado a essa transição.

Resposta: a) Desexcitação. b) Na desexcitação há perda de energia, pelo que a variação de energia é negativa e dada por

$$\Delta E = E_f - E_i \Leftrightarrow \Delta E = E_2 - E_4 \Leftrightarrow \Delta E = -\frac{2,17 \times 10^{-18}}{4} - \left(-\frac{2,17 \times 10^{-18}}{16} \right) = -4,07 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Como a energia do fóton é sempre positiva, então $E_f = |\Delta E|$, logo $E_f = 4,07 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Recorde-se que o **modelo quântico do átomo** caracteriza o comportamento dos eletrões nos átomos através de **orbitais**. As orbitais, além de informação sobre a energia de eletrões, fornecem imagens sobre o modo como os eletrões se situam no espaço exterior ao núcleo, através de nuvens eletrónicas.

As orbitais não têm todas a mesma forma. Podem ser do tipo s , p , d ou f (Tab. 3).

Tipo de orbitais	Forma das nuvens eletrônicas	Representação
s	Esférica	
p	De haltere	
d	De trevo e outras	

Tabela 3 – Tipos e formas de nuvens eletrônicas de orbitais.

A cada orbital estão associados: um nível de energia; uma forma; uma orientação no espaço.

Estas três características implicam que, a partir do nível $n = 1$, haja subníveis de energia.

Para **átomos polieletrônicos** (com mais de um elétron):

- A energia das orbitais varia com o subnível. Por exemplo, a energia da orbital $2s$ é menor que a energia de qualquer das orbitais $2p$;
- Para o mesmo subnível, as orbitais têm igual energia. Por exemplo, a energia da orbital $3p_x$ é igual à da $3p_y$ e à da $3p_z$.

Assim, nos espectros de átomos polieletrônicos existe um conjunto muito maior de transições possíveis do que no caso do átomo de hidrogénio (e de outras espécies monoelétrônicas). Para simplificar diz-se que as transições podem ocorrer entre orbitais. Entretanto, nem todas as transições entre orbitais são possíveis. As transições s - s , p - p ou d - d são proibidas, qualquer que seja o elemento.

A energia das orbitais é diferente de elemento para elemento. Assim, a energia envolvida nas transições entre orbitais são características para cada elemento. A energia de transição entre orbitais é, em última análise, a energia dos fótons absorvidos e ou emitidos. Assim, na análise de amostras, o que determina o tipo de radiação emitida ou absorvida é a presença de determinados elementos na amostra em estudo.

Por exemplo, é bem conhecida a transição correspondente a uma forte emissão de radiação de comprimento de onda 589 nm, correspondente à cor amarela das lâmpadas de sódio ou à chama amarela intensa que resulta do aquecimento do cloreto de sódio (Fig. 9).

Esta luz característica corresponde a uma transição de orbitais 3p para a orbital 3s em átomos de sódio e produz uma risca no espectro do sódio que é chamada a risca D do sódio (Fig. 9 e 10).

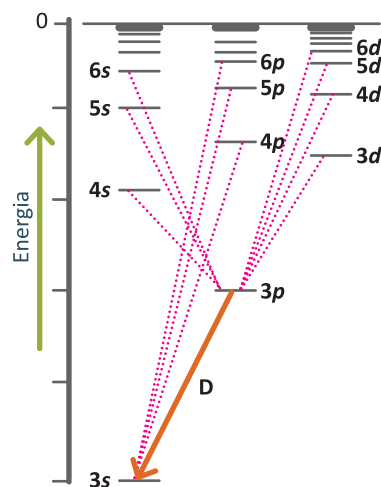


Figura 9 – Diagrama de transições entre orbitais do átomo de sódio indicando a transição correspondente à risca D.



Figura 10 – Espectro de emissão do sódio.

1.1.6 Espectros contínuos e espectros de riscas

Quando há excitação de um elétron num átomo, podem ocorrer duas situações:

- Aquém do limiar de ionização, a energia do elétron está quantizada e é uma soma de energia cinética (associada ao movimento do elétron) e de energia potencial (associada à atração entre o núcleo e o elétron e à repulsão entre o elétron e os outros elétrons do átomo):

$$\text{energia do elétron} = \text{energia cinética} + \text{energia potencial}$$

- Além do limiar de ionização, isto é, quando o elétron já está fora do átomo, a energia não está quantizada (pode assumir quaisquer valores). Como fora do átomo já não existe atração entre núcleo e o elétron, então:

$$\text{energia do elétron} = \text{energia cinética.}$$

Isto permite explicar que os espectros referidos até agora, que são **espectros de emissão**, possam ser:

- **Espectros de emissão de riscas**, por exemplo o espectro da luz de uma lâmpada fluorescente (Fig. 11 B);
- **Espectros de emissão contínuos**, por exemplo o espectro da luz de uma lâmpada de incandescência (Fig. 11 A).



Figura 11 – Espectros de emissão: contínuo (A) e de riscas (B).

Quando um átomo é ionizado, transforma-se num ião positivo e a energia do eletrão que sai deixa de estar quantizada, pois, fora do átomo, a energia (cinética) do eletrão pode assumir qualquer valor. Quando a ionização é provocada por colisão de um eletrão do átomo com um fotão, então podemos escrever:

$$\text{Energia fotão} = \text{energia de ionização do átomo} + \text{energia cinética do eletrão ejetado}$$

Questão



Um feixe de radiação eletromagnética tem comprimento de onda $\lambda = 1,00 \times 10^{-7}$ m. Fez-se incidir essa radiação sobre átomos de cobre. Calcula a energia cinética de cada eletrão ejetado.

Dados: Energia de ionização do cobre = 745 kJ/mol

$$h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ J/s} \quad c = 3,00 \times 10^8 \text{ m/s} \quad m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg} \quad N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Resposta: } E_f = E_i + E_c \Leftrightarrow hf = E_i + \frac{1}{2}mv^2 \Leftrightarrow hc/\lambda = E_i + \frac{1}{2}mv^2 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 6,6 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8 / 1,00 \times 10^{-7} = 745 \times 10^3 / 6,02 \times 10^{23} + \frac{1}{2} \times 9,11 \times 10^{-31} \times v^2 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 1,980 \times 10^{-18} = 1,238 \times 10^{-18} + 4,555 \times 10^{-31} \times v^2 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 7,420 \times 10^{-18} = 4,555 \times 10^{-31} \times v^2 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow v^2 = 1,629 \times 10^{13} \Leftrightarrow v = 4,04 \times 10^6 \text{ m/s}$$

Atividade



As lâmpadas de incandescência emitem espectros contínuos e as lâmpadas fluorescentes emitem espectros descontínuos, ou de riscas. Pesquisar que tipo de espectros, contínuos ou descontínuos, se podem obter a partir das seguintes fontes:

A - Lâmpada de halogéneo

B - Metal ao rubro

C - Néon de publicidade

D - Lâmpadas de iluminação pública

D - Luz solar

D - Fogo de artifício

