

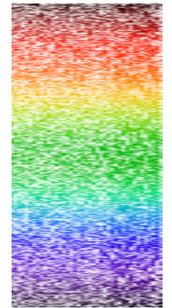
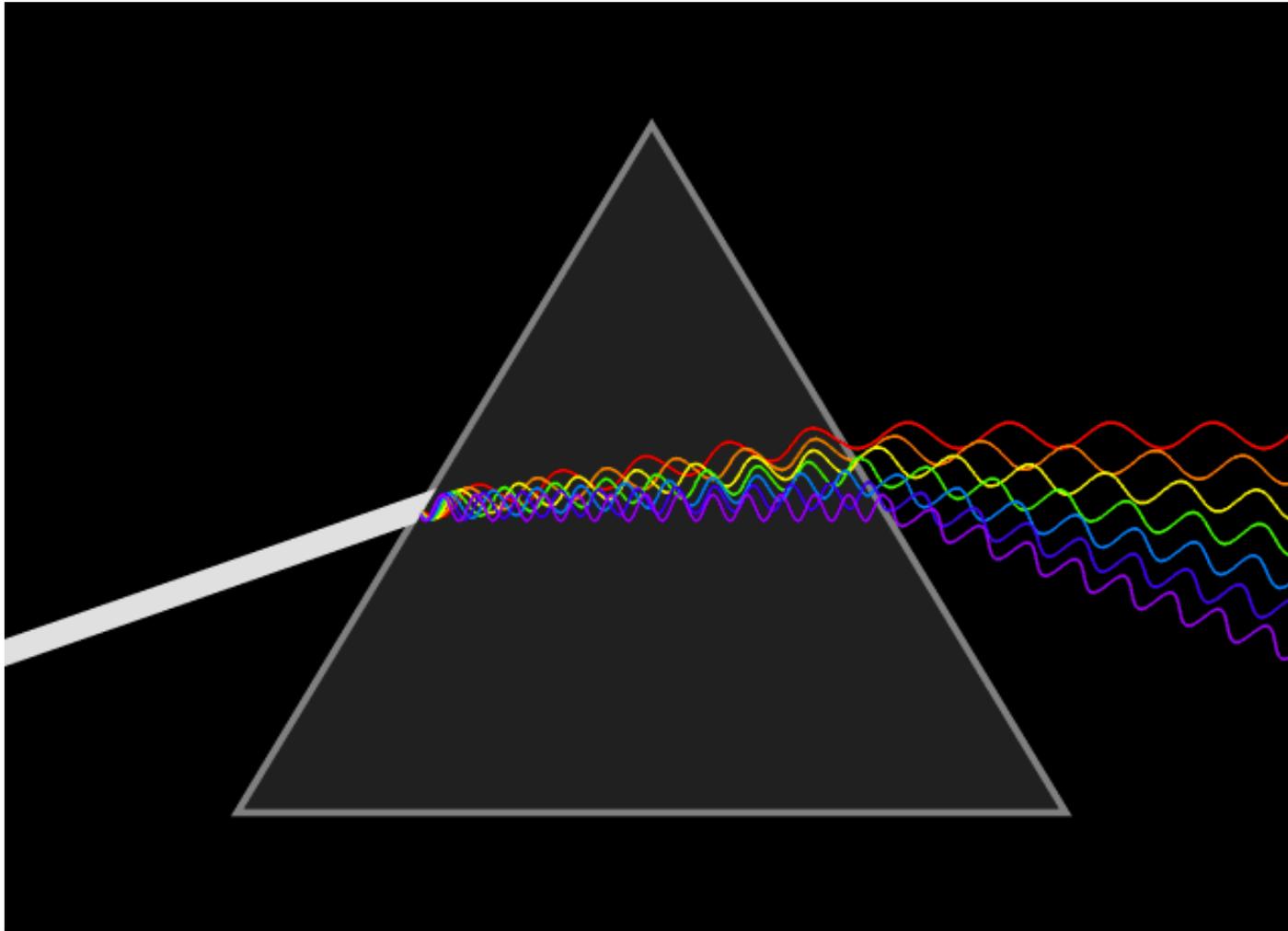


DFNAE

# Laboratório de Estrutura da Matéria I

Espectroscopia

# Espectroscopia



# Espectroscopia

Espectro  
contínuo



Linhas  
espectrais



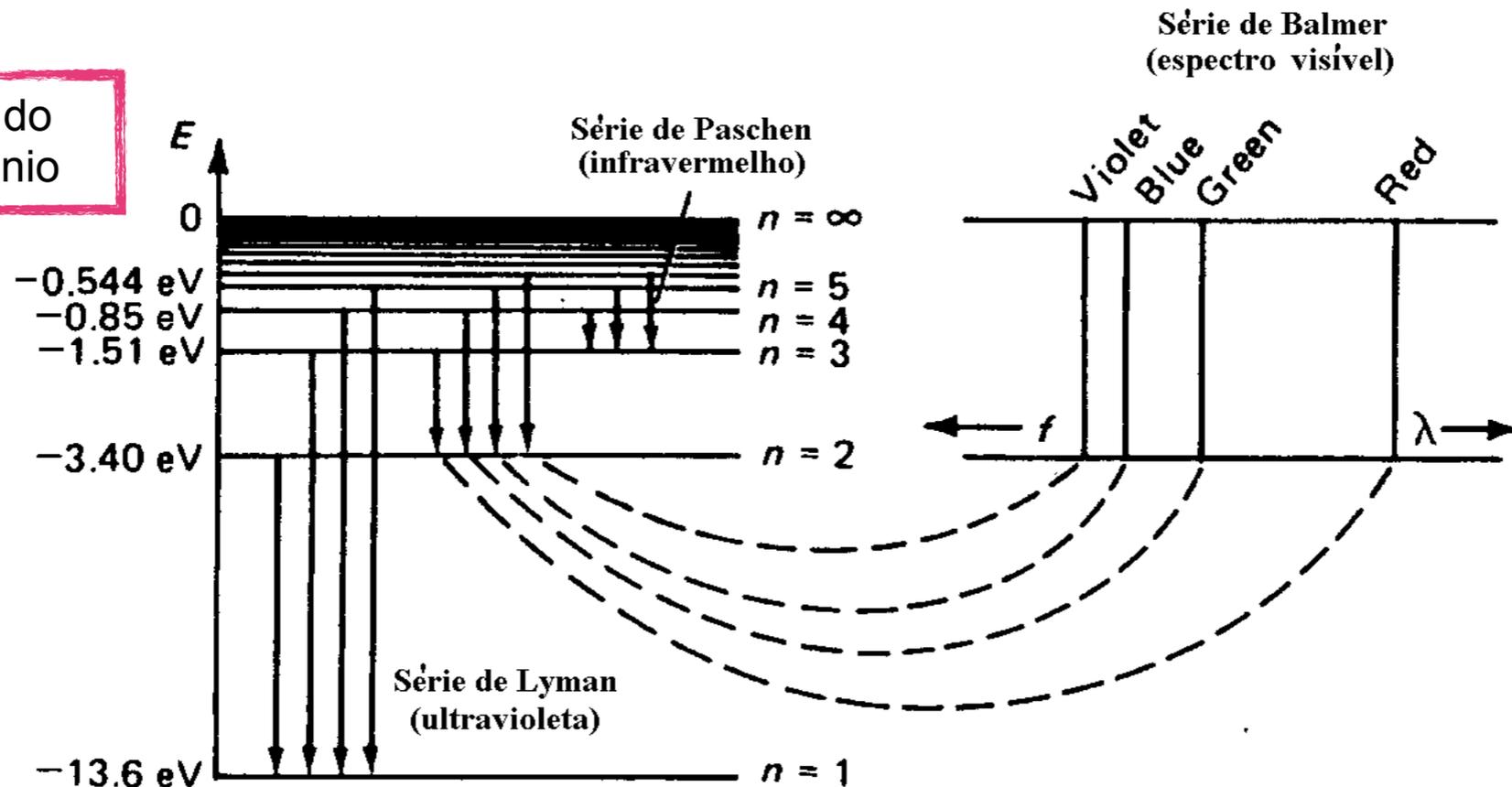
# Linhas de emissão e estrutura atômica

Os átomos excitados de um gás monoatômico emitem luz numa cor característica do seu elemento químico

- neon → luz vermelho-alaranjada
- mercúrio → luz azul-esverdeada
- hidrogênio → luz azul-violeta.

Ao **dispersar a luz** emitida pelo gás usando um prisma ou uma rede de difração, observa-se um espectro de linhas característico do elemento químico.

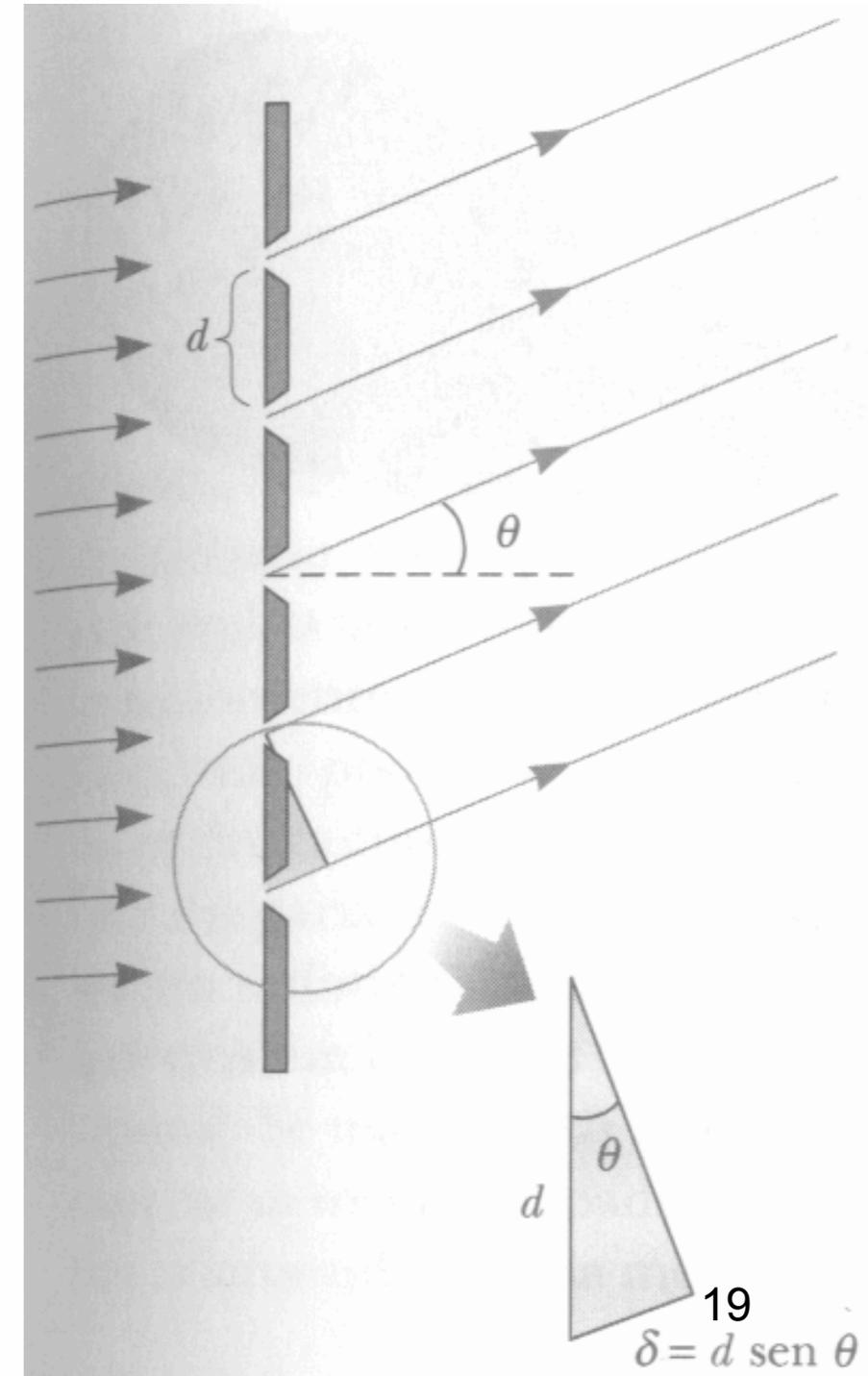
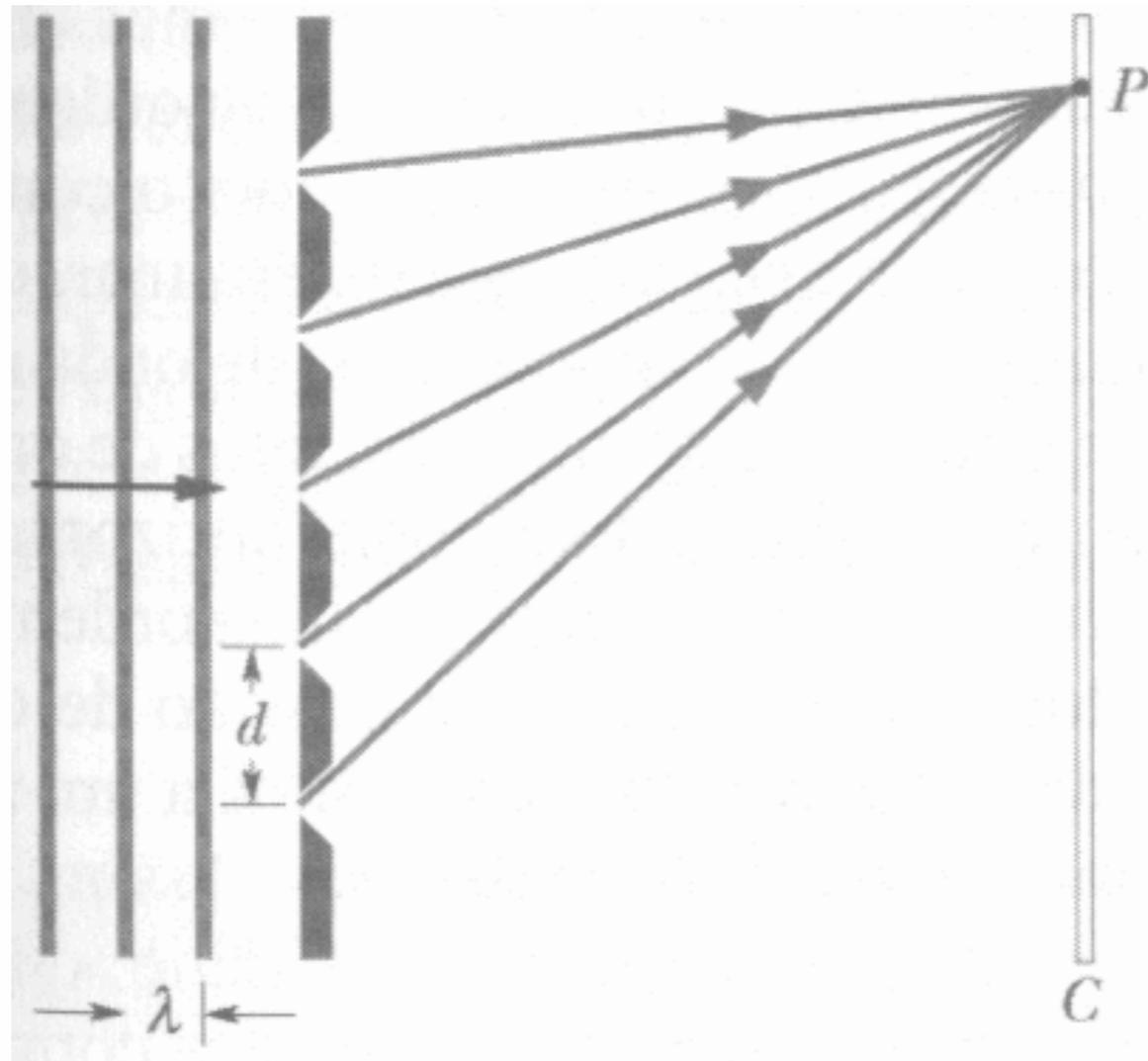
níveis de energia do átomo de hidrogênio



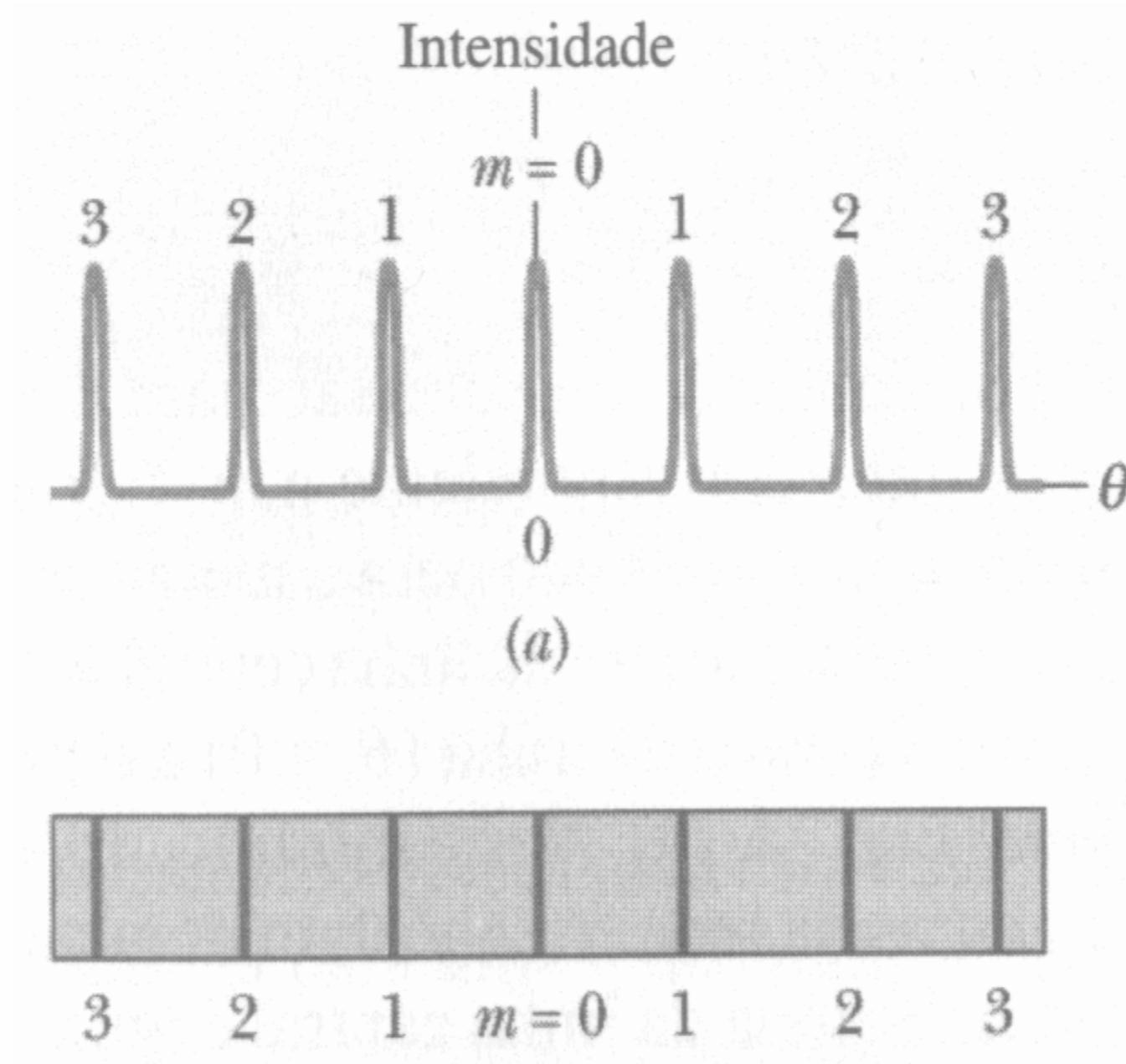
# Rede de Difração

- Os máximos no anteparo ocorrem quando:

$$d \operatorname{sen} \theta = m \lambda ; \quad (m = 0, 1, 2, \dots)$$



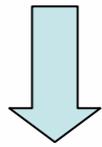
A rede de difração tem uma resolução muito superior a uma fenda dupla, por exemplo:



Pode ser utilizada para determinar um  $\lambda$  desconhecido a partir do  $\theta$  com grande precisão.

Determinar um  $\lambda$  desconhecido a partir do ângulo  $\theta$  :

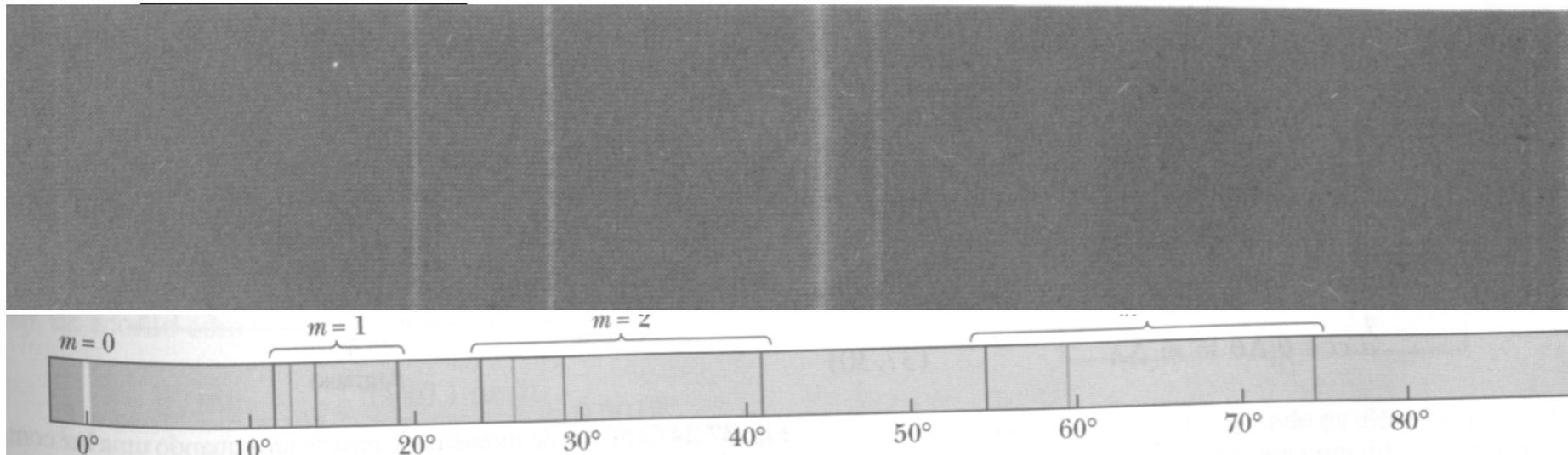
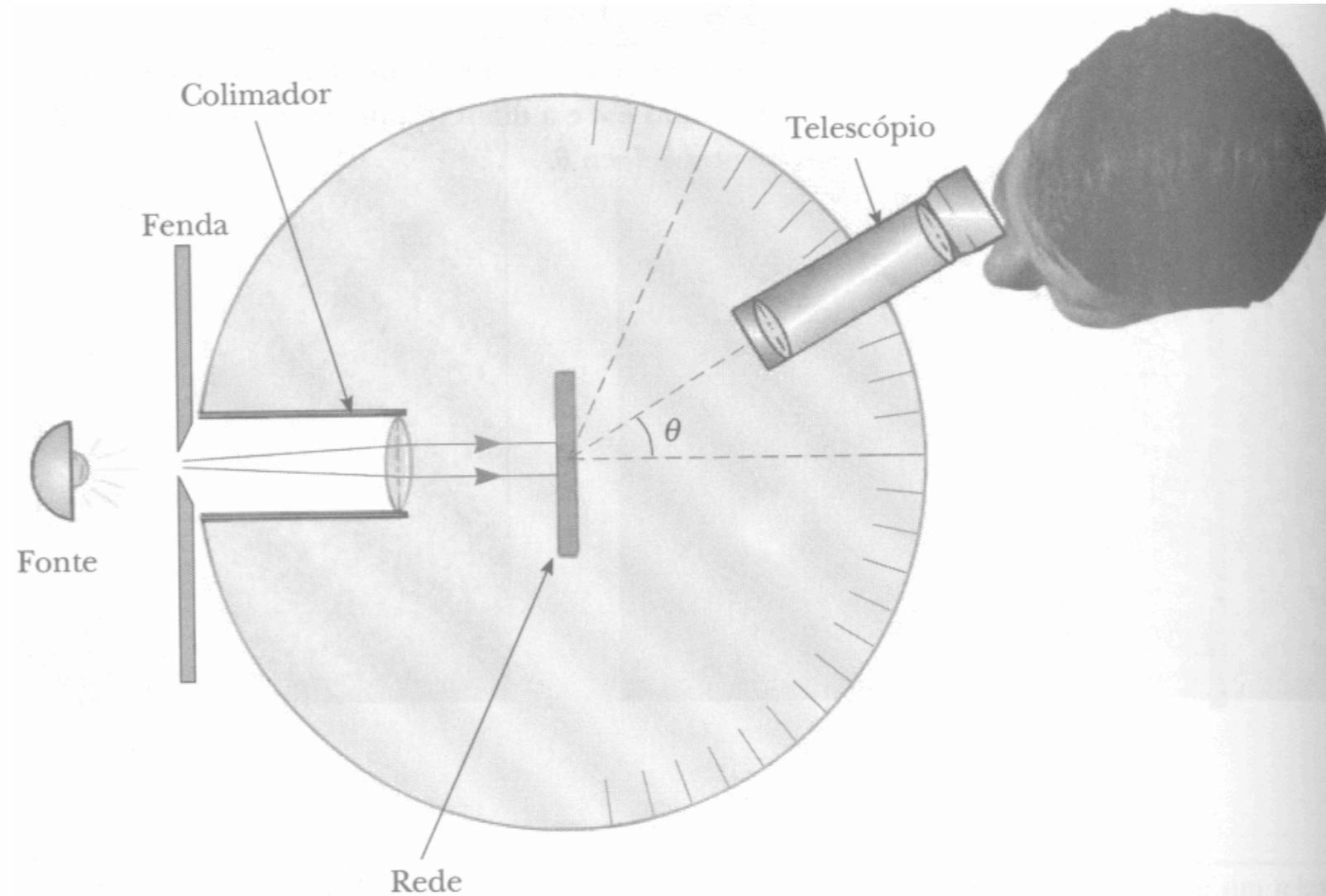
$$d \operatorname{sen} \theta = m \lambda$$



$$\theta = \operatorname{arcsen} \left( \frac{m \lambda}{d} \right)$$

$$\lambda = d \operatorname{sen} \theta / m$$

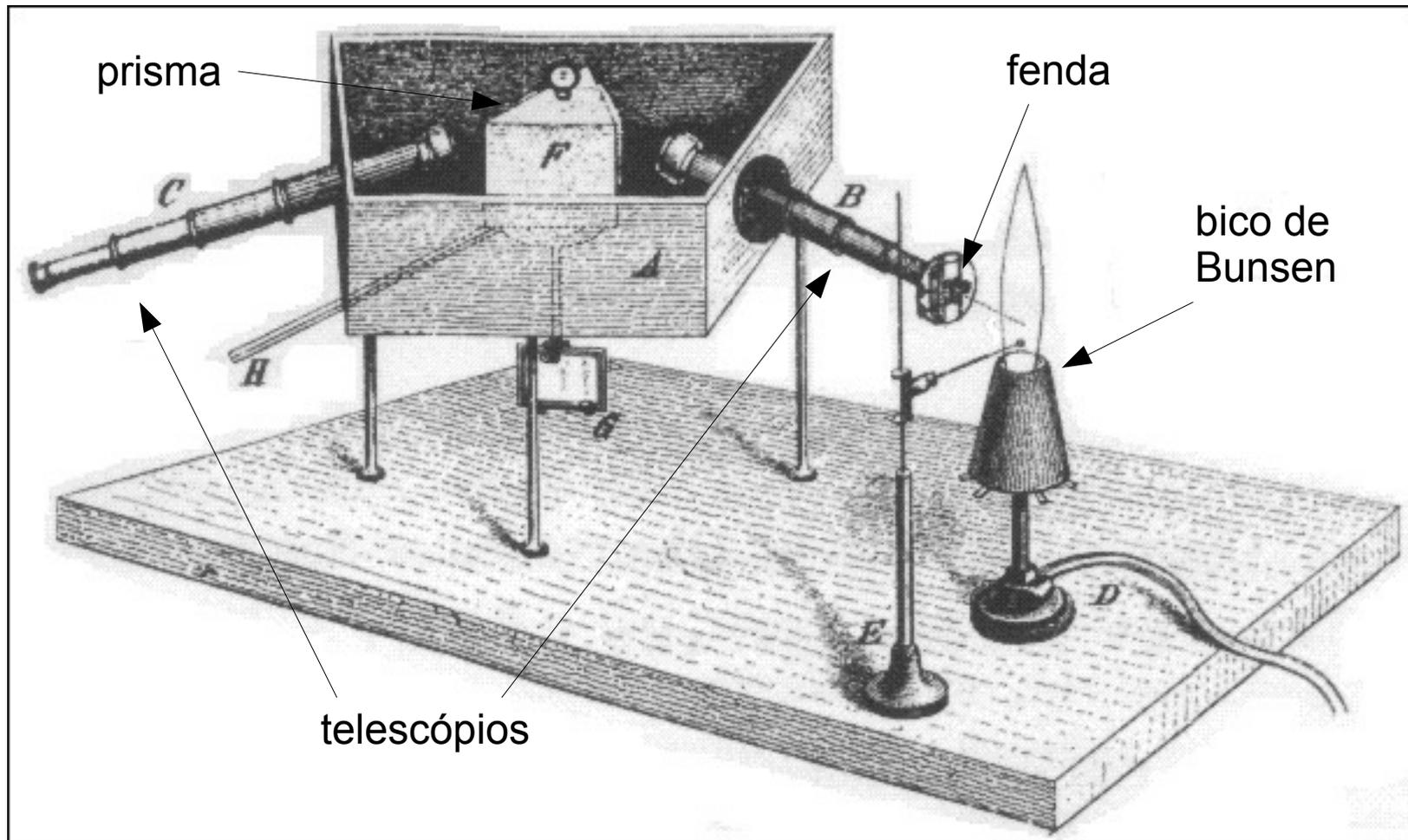
Espectrômetro de Rede de Difração



37.22 Linhas de emissão do hidrogênio na faixa da luz visível, até a quarta ordem. Observe que as linhas são mais afastadas para g

# Espectroscopia

Robert Wilhem Bunsen e Gustav Kirchhoff investigaram a radiação emitida pela matéria sólida ou gasosa através da elevação da temperatura das amostras (1869).



# Espectroscopia

Em 1885, investigando o espectro do hidrogênio (H), Johann Balmer notou que existia uma relação entre cada uma das linhas com o valor 364,56 nm. Ele deduziu então a seguinte fórmula que reproduz os comprimentos de onda da luz visível:

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

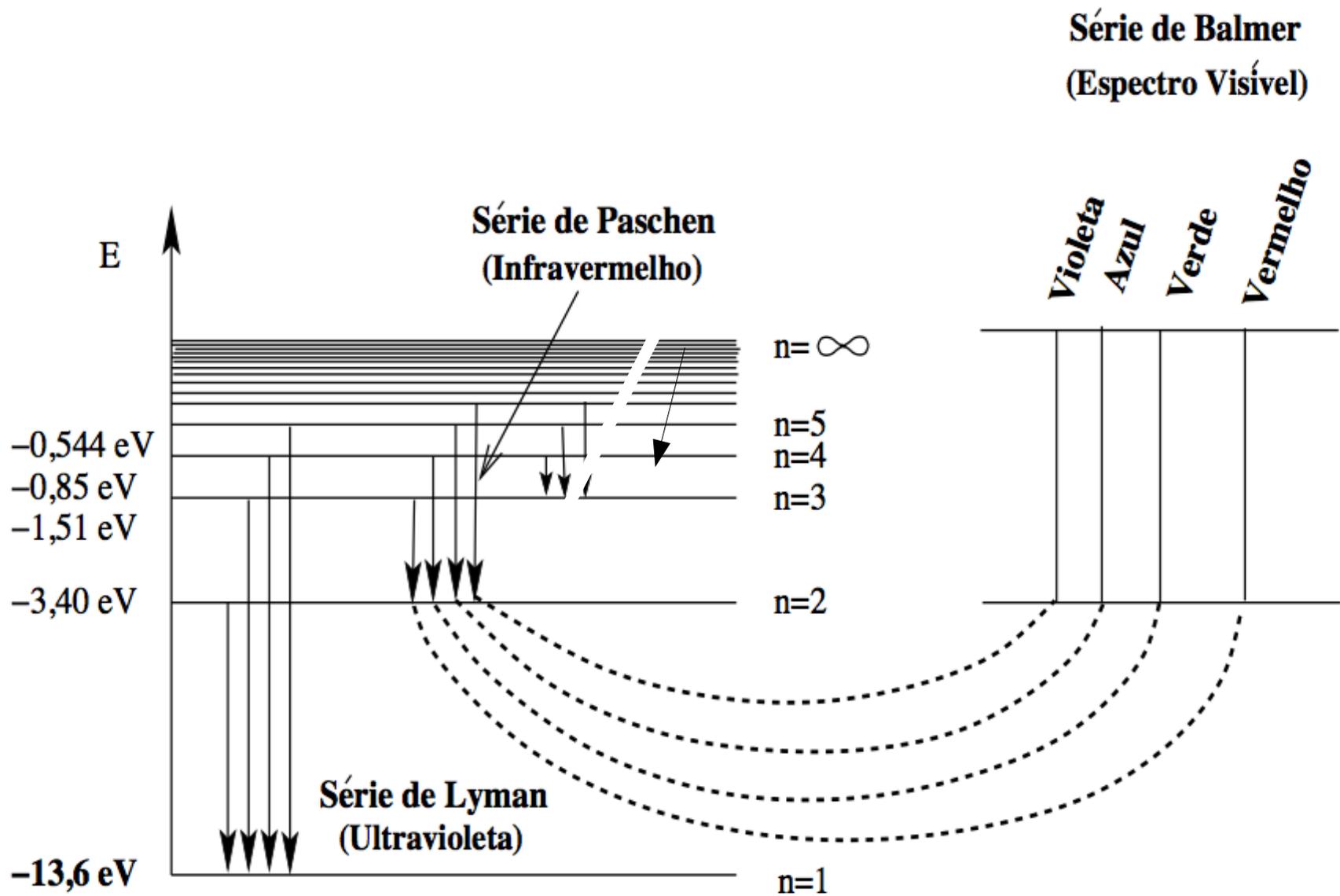
Onde:

$\lambda$  é o comprimento de onda,  
B é a constante de Balmer  
com o valor 364,56 nm,  
n é igual a 2,  
m é um inteiro tal que  $m > n$ .

Em 1888 Johannes Rydberg generalizou a equação de Balmer para todas as transições do hidrogênio. A chamada equação de Rydberg é um simples rearranjo da equação de Balmer e é dada por:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), n = 3, 4, 5, \dots$$

A constante de Rydberg  $R_H$  vale  $10973731,55 \text{ m}^{-1}$



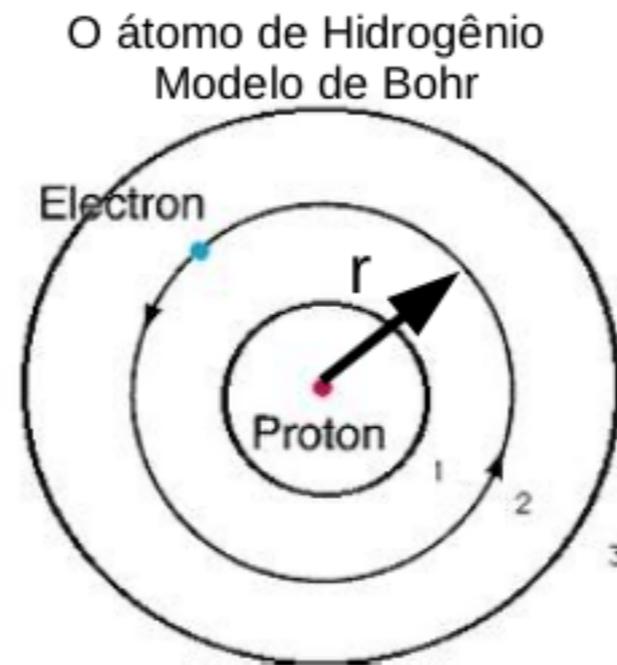
# O átomo de Hidrogênio

- modelo de Bohr para o átomo de Hidrogênio → primórdios da Física quântica!
- O que se sabia na época (~1900):
  - O átomo de Hidrogênio só emite e absorve alguns comprimentos de onda específicos;
  - Esses comprimentos de onda podem ser calculados a partir da equação de Balmer:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad \text{para } n=3,4,5 \text{ e } 6$$

Onde R é uma constante.

- Por que o átomo de hidrogênio não emitia e absorvia luz em qualquer comprimento de onda?  
==> formulação começou com Bohr em 1913, com o modelo do átomo de hidrogênio.



# O átomo de Hidrogênio

→ Segundo o modelo de Bohr:

→ o raio orbital do elétron,  $r$ , é quantizado;

→ O menor raio orbital possível é igual a  $a$  → **raio de Bohr**;

→ O elétron não pode se aproximar do núcleo a uma distância menor que o raio de Bohr.

**a energia do átomo do Hidrogênio do Modelo de Bohr é quantizada.**

$$E_n = -\frac{me^4}{8\pi\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}, \quad E_n = -\frac{13,61 \text{ eV}}{n^2}, \quad \text{para } n=1,2,3,\dots$$

## Mudanças de energia

Quando um átomo de hidrogênio emite ou absorve luz, sua energia muda. A absorção ou emissão de luz só é possível se

$$hf = \Delta E = E_{\text{alta}} - E_{\text{baixa}},$$

Onde  $f$  é a frequência da luz e  $E_{\text{alta}}$  e  $E_{\text{baixa}}$  são duas energias permitidas.

Sabemos que:

$$f = \frac{c}{\lambda}, \quad E_{\text{alta}} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n_{\text{alto}}^2}, \quad E_{\text{baixa}} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n_{\text{baixo}}^2}$$

Logo, a diferença entre dois níveis de energia é dada por:

$$\frac{hc}{\lambda} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left( \frac{1}{n_{\text{alto}}^2} - \frac{1}{n_{\text{baixo}}^2} \right) \rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{n_{\text{baixo}}^2} - \frac{1}{n_{\text{alto}}^2} \right)$$

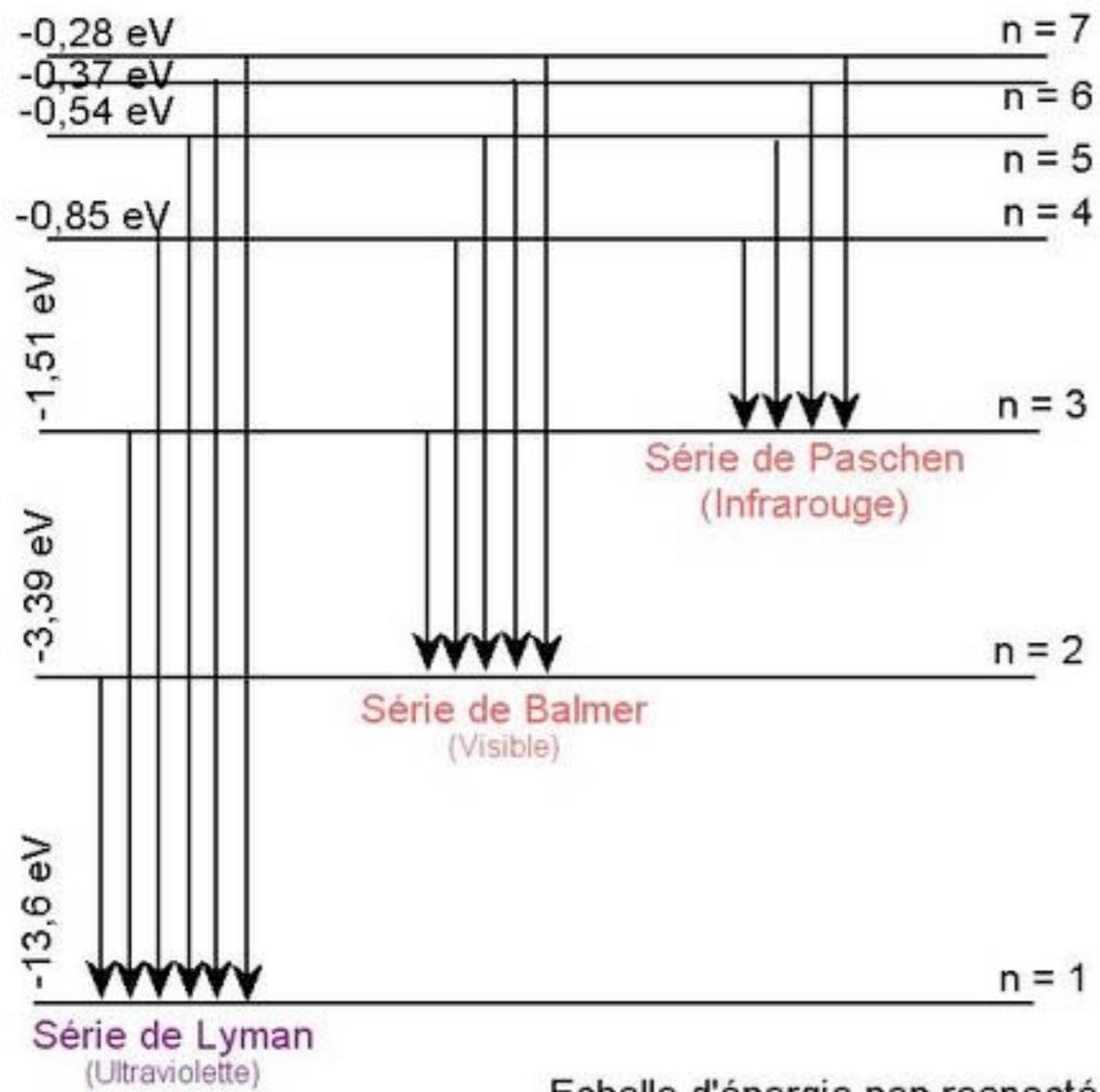
$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_{\text{baixo}}^2} - \frac{1}{n_{\text{alto}}^2} \right)$$

$$\text{onde } R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c} = 1,097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

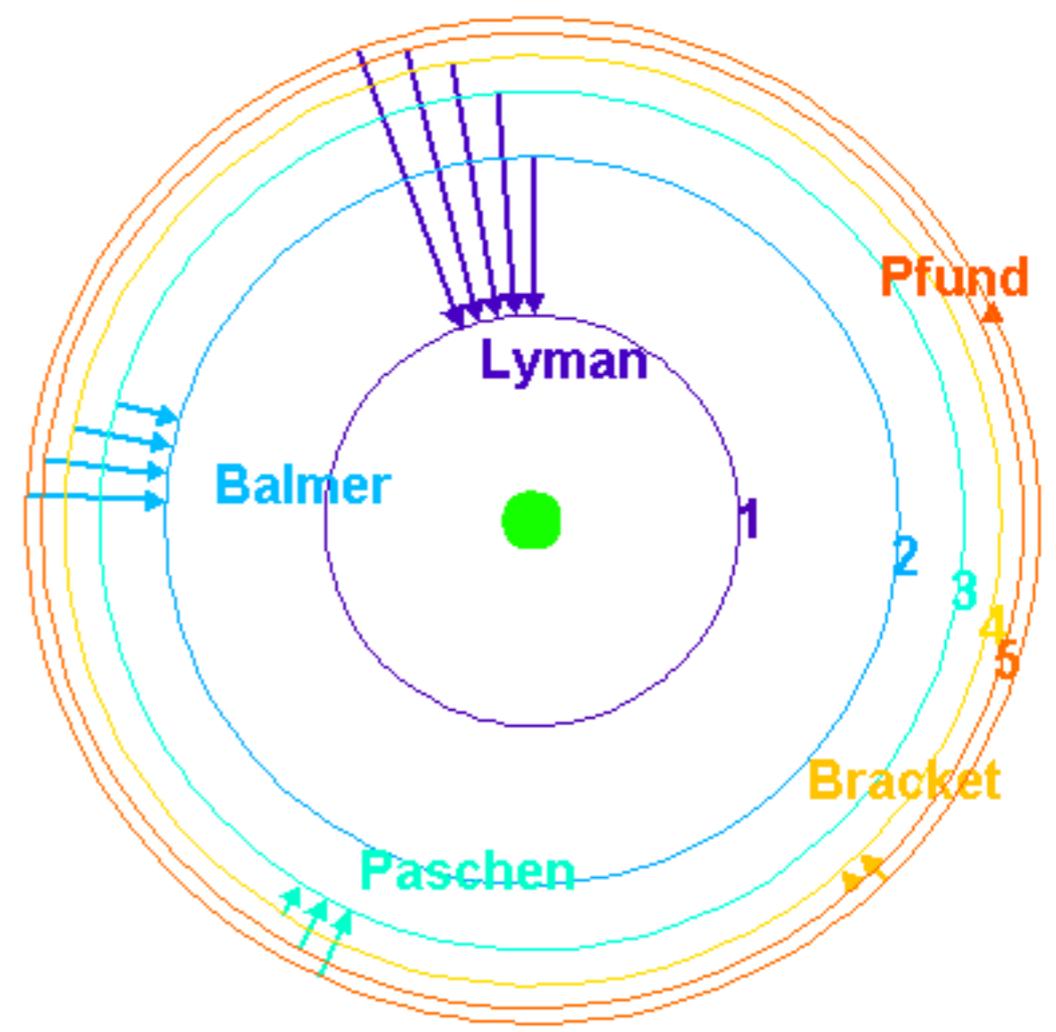
$R$  é conhecida como **constante de Rydberg**.

- A equação do Modelo de Bohr pode ser comparada diretamente com a equação de Balmer;
- Esse resultado foi muito promissor na época e fez os físicos tratarem o átomo como sendo quantizado;
- Porém o modelo de Bohr não está correto e se aplica somente ao átomo de hidrogênio, falhando para átomos mais complexos;
- O tratamento correto é assumindo que um elétron de qualquer átomo é uma onda de matéria confinada em um poço de potencial;
  - Para determinar seus níveis de energia é necessário resolver a equação de Schrodinger.

# Átomo de Hidrogênio



Echelle d'énergie non respectée



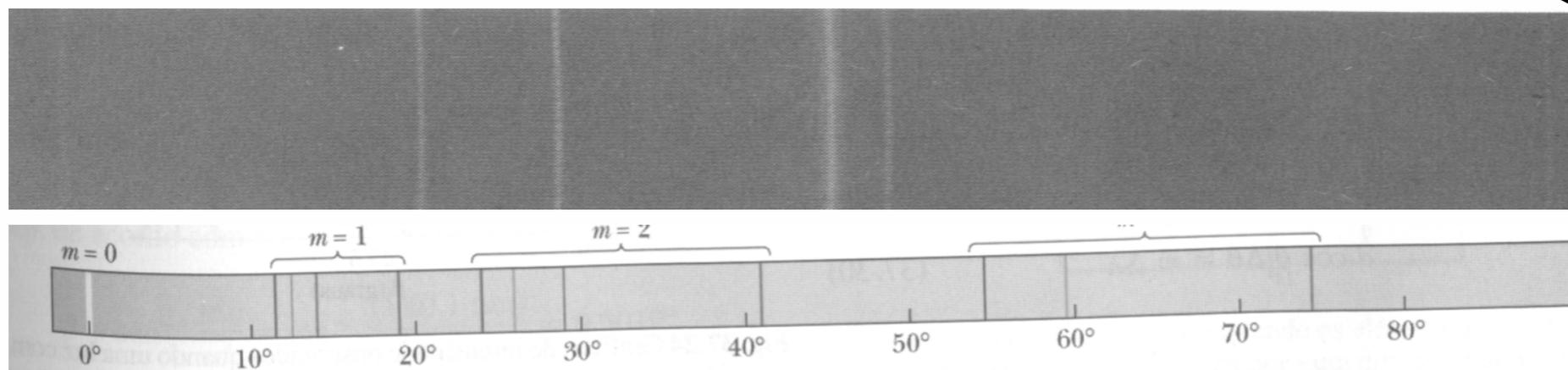
## Constante de Rydberg

Pode ser determinada experimentalmente:

$$R = 1,097373155 \times 10^{-3} \text{Å}^{-1}$$

Fórmula generalizada de Balmer

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right),$$



37.22 Linhas de emissão do hidrogênio na faixa da luz visível, até a quarta ordem. Observe que as linhas são mais afastadas para g

# Espectroscopia

## Material Utilizado

- Espectroscópio
- Rede de difração
- Lâmpadas a vapor (Hg, He, H<sub>2</sub>)
- Lanterna



# Material Utilizado

- Espectroscópio
- Rede de Difração
- Lâmpadas a vapor (Hg, He, H<sub>2</sub>)

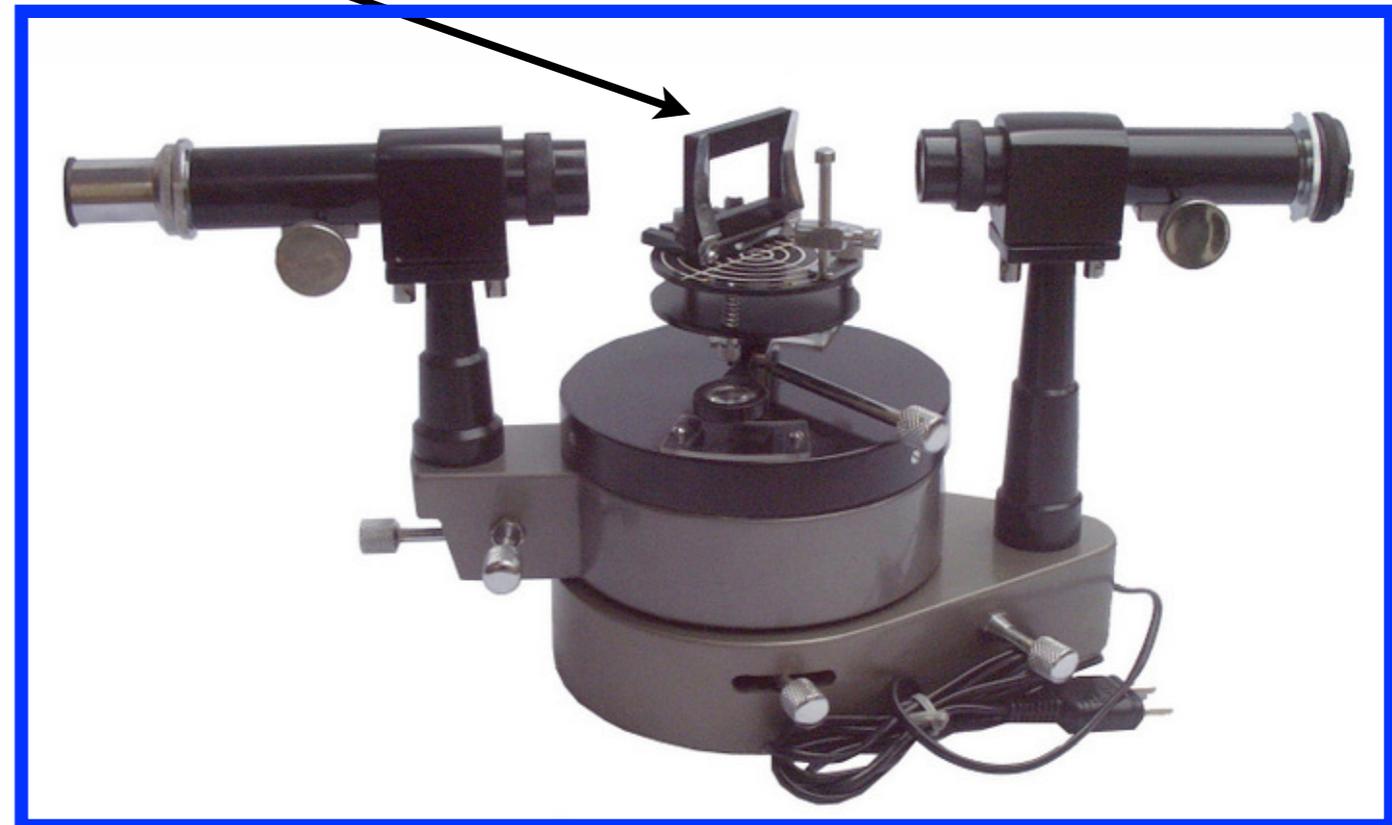
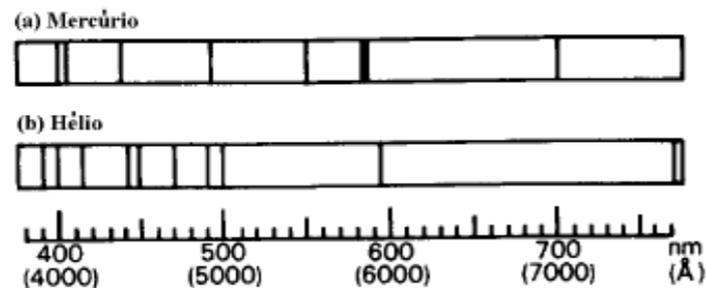
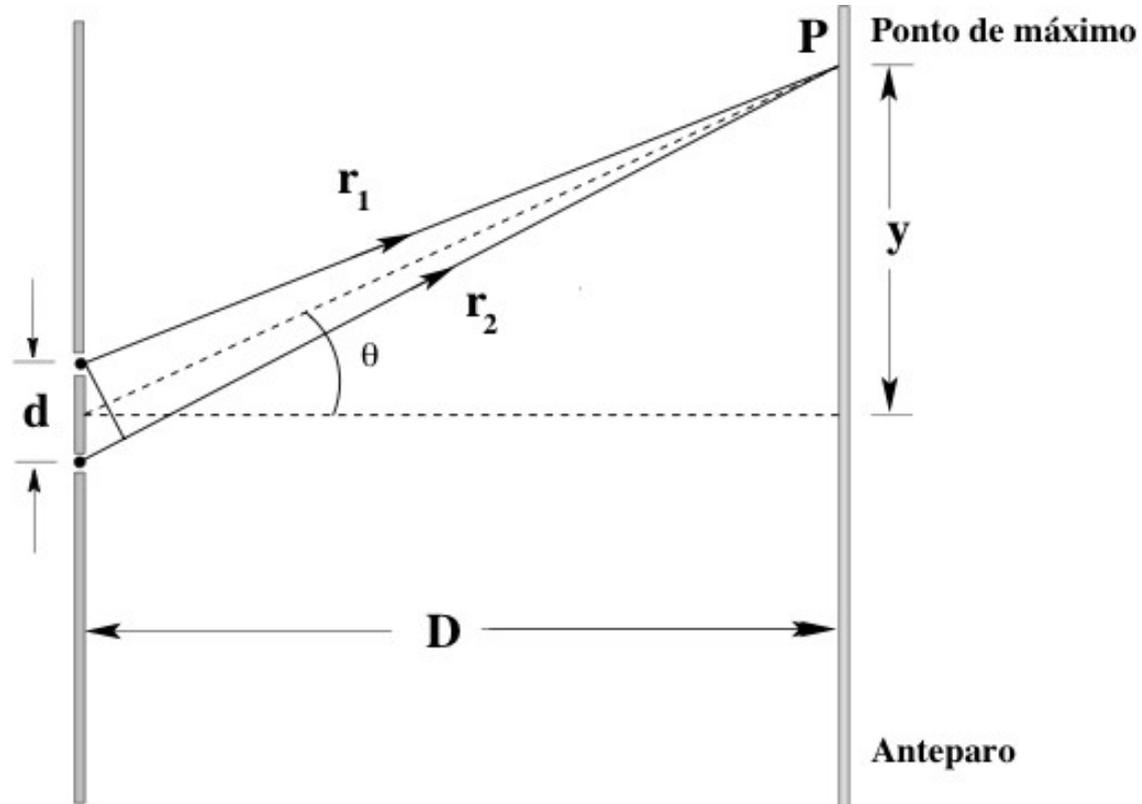


Figura 9.4: Espectros visíveis para (a) mercúrio e (b) hélio.

# Espectroscopia



$$\frac{\pi d \sin \theta}{\lambda} = n\pi \quad \text{ou} \quad d \sin \theta = n\lambda$$

# Espectroscopia

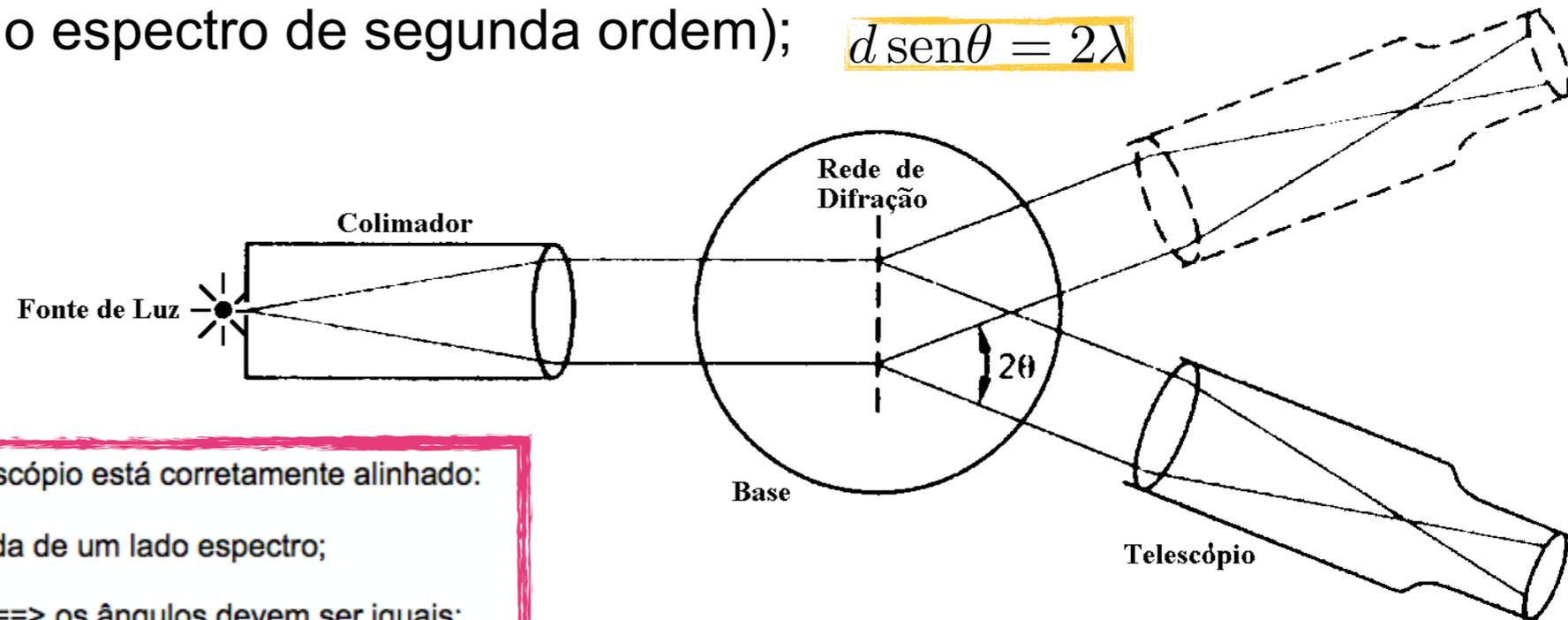
- Calibração do espectroscópio,  $\lambda$  vs  $\text{sen}\theta$ , com Hg e He.
- Medida do espectro do Hidrogênio.
- Cálculo da constante de Rydberg ( $R$ ) através da série de Balmer.

# Procedimento P1

- Antes de colocar a rede de difração sobre a mesa giratória do espectroscópio, **aponte o telescópio para um objeto distante** e ajuste o **foco** (manipulando a ocular e a objetiva) de forma que os fios capilares (cruz) possam ser vistos com nitidez;
- Coloque a **lâmpada de mercúrio** em frente ao colimador e ajuste a fenda com o parafuso até obter uma **imagem estreita e nítida**. Posicione o telescópio alinhado com o colimador. Olhando através do telescópio, ajuste o foco do colimador intervindo na lente da objetiva;
- Posicione um dos fios capilares na vertical sobre a imagem da fenda (use o parafuso de ajuste fino);
- Fixe o suporte da rede de difração sobre a mesa giratória. Faça o **alinhamento de forma que a rede fique na perpendicular da linha de visada**. Isso pode ser feito observando-se duas raias correspondentes do espectro, uma de cada lado da imagem direta da fenda;

# Procedimento

- O espectroscópio faz medidas *relativas* dos ângulos de difração. Portanto, antes de começar as medidas estabeleça um **ponto de referência** (p.ex., a imagem direta da fenda) na escala vernier;
- Variando a posição angular do telescópio, **encontre as raiais do espectro do mercúrio e associe as cores aos respectivos ângulos** de difração (Sugestão: pode ser mais conveniente trabalhar com o espectro de segunda ordem);  $d \sin \theta = 2\lambda$



Antes de começar suas medidas, verifique se o espectroscópio está corretamente alinhado:

1. Meça o ângulo de difração da primeira raia de cor nítida de um lado do espectro;
2. Meça a mesma raia de cor do outro lado do espectro ==> os ângulos devem ser iguais;
3. O espectroscópio pode ser considerado alinhado se  $|\theta_1 - \theta_2| \leq 0,2^\circ$

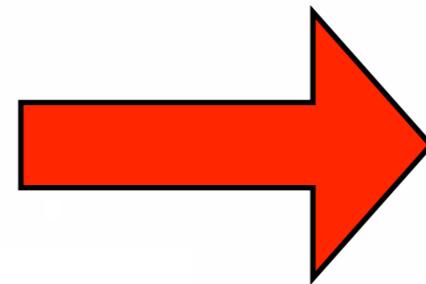
Caso o espectroscópio não esteja alinhado:

1. Determine a diferença entre os ângulos da mesma raia de cor de cada lado do espectro (item 3 acima);
2. Gire a mesa giratória da rede de difração de um ângulo igual à diferença mencionada acima, **na direção do ângulo de maior valor**;
3. Verifique o alinhamento do espectroscópio novamente.

# Procedimento

- Substitua a lâmpada de mercúrio por uma de **hélio** e meça os ângulos de difração das raias espectrais;
- Usando os valores tabelados do comprimento de onda (v. Tabs. 9.1 e 9.2) e os correspondentes valores de ângulos medidos, construa um **gráfico** no papel milimetrado. Este gráfico característico do espectroscópio utilizado, é chamado de reta de calibração. Ajustar MMQ.

**Reta de calibração**



$$\lambda \times \sin(\theta)$$

Raia	$\lambda$ (Å)	Intensidade Relat
violeta	4046,6	média
violeta	4077,8	fraca
azul-violeta	4358,3	forte
turqueza	4916,0	fraca
verde	5460,7	forte
amarela	5769,6	forte
amarela	5790,7	forte

Tabela 9.1: Comprimentos de onda para algumas raias espec

Raia	$\lambda$ (Å)	Intensidade Relativa
violeta	3889	fraca
violeta	3965	fraca
violeta	4026	fraca
azul-violeta	4388	fraca
azul-escura	4471	forte
azul	4713	média
azul-esverdeada	4922	média
verde	5015	forte
amarela	5876	forte
vermelha	6678	forte
vermelha	7065	fraca

Tabela 9.2: Comprimentos de onda para algumas raias espectrais do hélio. Algumas raias não são visíveis a olho nu.