Química Teórica e Estrutural

P.J.S.B. Caridade & U. Miranda

October 26, 2012

Objectivos das TPs

➡ Discussão de tópicos menos entendidos nas teóricas.

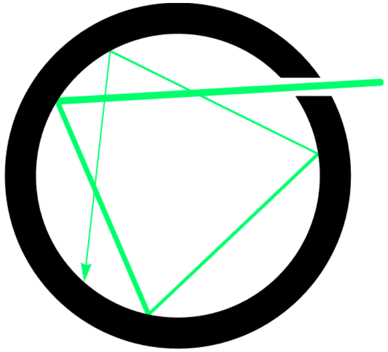
➡ Consolidação e novas abordagens de ferramentas matemáticas.

➡ Resolução de problemas.

Dualidade onda-partícula

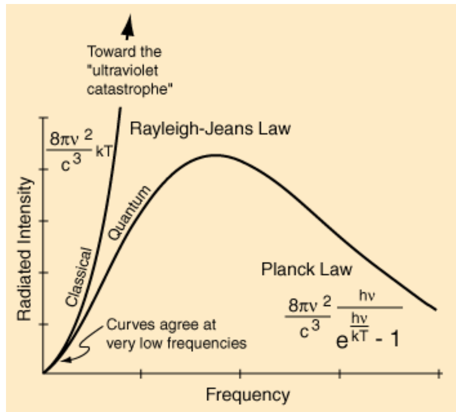
Falhas da mecânica clássica: Planck

- Radiação do corpo-negro. Entidade abstracta que absorve toda a radiação nele incidente.



- Lei de Rayleigh-Jeans:

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



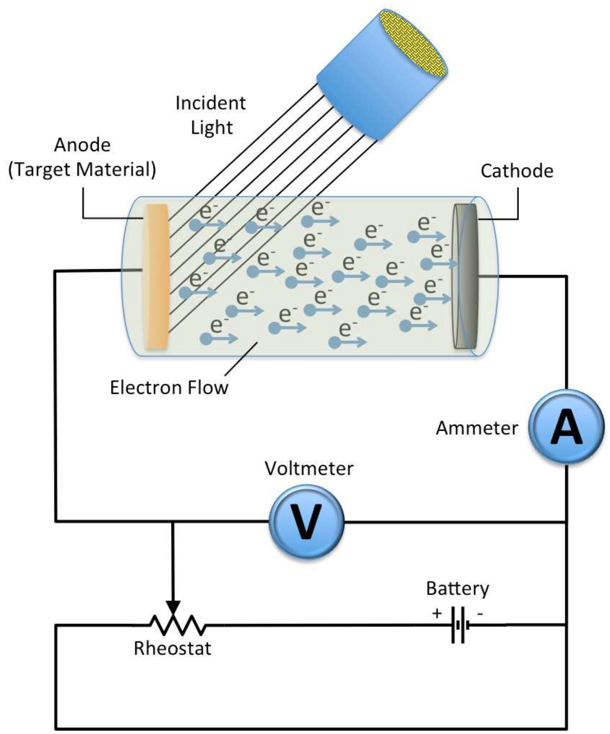
Catástrofe do ultravioleta

- Hipótese de Planck: osciladores com níveis discretos de energia:

$$E_n = nh\nu$$

$$E(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\left[\exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1\right]^{-1} \rightarrow \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \sim 1 + \frac{h\nu}{k_B T}$$

Efeito fotoeléctrico: Einstein



Efeito fotoeléctrico resultados experimentais:

1. Não existe emissão de fotoelectrões abaixo de uma dada frequência mínima, ν_0, da radiação incidente.
2. Acima do valor ν_0 o número de fotoelectrões emitidos é directamente proporcional à intensidade da radiação:
3. Aumentando a frequência da radiação incidente a energia cinética aumenta:

$$E_c = h(\nu - \nu_0)$$

4. Para frequências baixas mas acima de ν_0 não existe atraso na emissão.

Interpretação de Einstein:

1. A radiação é constituída por corpúsculos (quanta) de energia $h\nu$.
2. A emissão de um fotoelectrão ocorre quando, por colisão, o electrão receber energia suficiente para se libertar do metal.
3. Pelo princípio de conservação da energia: $E_c = E_{\text{feixe}} - E_{\text{escape}}$ e $E_c = h\nu - W$

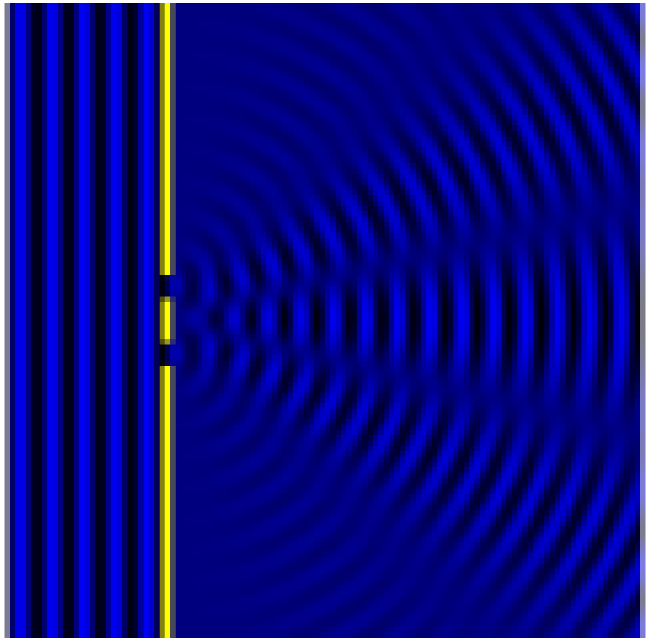
Efeito fotoeléctrico: Exercícios

- Um potencial de compensação de $2.38\,\mathrm{V}$ é suficiente para que deixe de haver emissão de fotoelectrões quando potássio metálico é incidido por um feixe de frequência de $1.13 \times 10^{15}\,\mathrm{s}^{-1}$. Determine a função trabalho do metal. Qual a frequência mínima para emissão de fotoelectrões.

Constantes: $h = 6.62606957(29) \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s} = 4.135667516(91) \times 10^{15}\,\mathrm{eV\,s}$

Luz como onda

Experiência de Young (1803):



Onda de De Broglie

- Louis De Broglie propôs que toda a partícula em movimento teria associada uma onda, **onda de De Broglie**.
- Da teoria da relatividade:

$$E = \left(m_0^2 c^4 + p^2 c^2\right)^{1/2}$$

E: energia total da partícula.
p: momento.
m_0: massa em repouso
$m_0 = 0$ para um fotão!

- Por Planck: $E = h\nu$ e sabendo que $\lambda = c/\nu$:

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

- Qualquer partícula tem um comprimento de onda associado, dado que:

$$m = m_0 \left[1 - \left(\frac{v}{c}\right)\right]^{1/2}$$

Onda de De Broglie (cont.)

- A função de onda que caracteriza a onda de De Broglie chama-se **função de onda** e representa-se por $\Psi(\underline{x}, t)$.
- Significado físico:
  - Da difracção e interferência da radiação, $|\Psi|^2 = \Psi^\star \Psi$ dá a intensidade de energia luminosa.
  - Max Born propôs por analogia

$$\Psi^* (x, y, z, t)\, \Psi\, (x, y, z, t)\, \delta x \delta y \delta z = |\Psi|^2 \delta x \delta y \delta z$$

probabilidade de encontrar a partícula num instante t num elemento de volume $\delta x \delta y \delta z$

- Dado que a partícula existe algures no espaço das coordenadas:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \left(\vec{r}, t\right) \Psi \left(\vec{r}, t\right) d\tau = 1$$

$\vec{r}$: vector posicional de componentes (x, y, z)
$d\tau$: elemento infinitesimal de volume $d\tau = dx dy dz$

Exercício:

- Calcule o comprimento da onda de De Broglie associado ao electrão no nível fundamental do átomo de hidrogénio cuja energia é $E = -13.6$ eV.

- Calcule o comprimento de onda de De Broglie para um fotoelectrão que é produzido quando um feixe radiação com 140 nm atinge zinco metálico ($W_{Zn} = 3.63$ eV).