

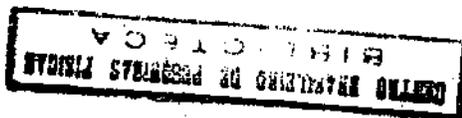
J. Leite Lopes

I N T R O D U C Ã O

À

T E O R I A A T Ô M I C A D A M A T É R I A

Notas com a colaboração
de Adel da Silveira



1953

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

"Wenn die Sache mathematisch durchgeführt ist, sollte doch auch ohne Mathematik ausgedrückt werden können, wo der springende Punkt ist."

— Braun, Physikalische Zeitschrift, vol. 8, pg. 841 (1907) in Diskussion, A. Sommerfeld, Ein Einwand gegen die Relativtheorie der Elektrodynamik und seine Beseitigung.

PREFACIO

Estas notas apresentam o curso oferecido aos alunos de Física Superior da 3ª Série da Faculdade Nacional de Filosofia (Curso de Física) e aos bolsistas do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Elas pressupõem um conhecimento de Física Geral, do tipo programado para a cadeira de Física Geral e Experimental, 1ª e 2ª Séries, da Faculdade Nacional de Filosofia, ou para a cadeira de Física das Escolas de Engenharia. Sem um conhecimento intuitivo e seguro dos fatos fundamentais da Física, é difícil estudá-los de um ponto de vista superior. Pressupomos, portanto, que o leitor esteja bem familiarizado com o conteúdo de um livro como o de F. W. Sears, Física, 3 vols., Livro Técnico, Rio de Janeiro. Nas presentes notas, procurámos, sempre que possível, resumir o conhecimento experimental dos fatos, antes de apresentar o seu estudo teórico. Neste sentido, o leitor deve preocupar-se em apreender exemplos ilustrativos e casos particulares recorrendo, quando necessário, a tabelas numericas e a esquemas de dispositivos experimentais, que esclareçam o assunto em estudo. As teorias físicas destinam-se a interpretar (e a predizer) fenômenos da naturêsa; em consequência, é evidente que o estudante deve conhecer aquilo que vae interpretar, antes de mergulhar nas eventuais dificuldades matemáticas da teoria mesma.

A concepção atômica foi uma das mais importantes invenções do pensamento humano. Ela satisfaz ao nosso desejo de reduzir os fenômenos materiais complicados, com que estamos habituados em nossa vida ordinária, a princípios e conceitos mais simples, que descrevem acontecimentos invisíveis numa escala microscópica, ao mesmo tempo que é poderosamente intuitiva e pitoresca. A visualização dos princípios

e resultados de uma teoria física é um vigoroso elemento para a sua compreensão. A teoria atômica, neste sentido, é também um incomparável exercício para o apuro da imaginação.

Várias problemas foram aqui incluídos. O estudante não pode deixá-los de lado. É extremamente importante que os procure resolver, pois somente assim ficará seguro de que realmente compreendeu o assunto exposto. Um problema é um desafio ao leitor, que o deve aceitar. Ele se habituará, assim a gradativamente fazer-se perguntas sobre acontecimentos ou sobre detalhes da teoria e a encontrar, por si mesmo, a explicação desejada. O encontro de uma tal explicação é sempre um motivo de alegria.

No fim de cada capítulo estão indicados alguns livros cuja leitura é aconselhada. Nêles, o leitor encontrará, segundo o caso, um resumo de conhecimentos pressupostos ou mais pormenores sobre o assunto tratado. Em qualquer caso, êles foram da maior utilidade para a confecção destas notas e não hesitamos em lhes tomar emprestados problemas, tabelas, figuras e sugestões. Para maior ajuda ao leitor, incluímos em apêndices a varios capítulos, questões complementares ou resumos de conhecimentos dados paralelamente na cadeira de Física Teórica, como a radiação de dipolo.

O presente curso é programado tendo em vista o de Mecânica Quântica, oferecido aos alunos na 4ª Série de Física Superior da Faculdade Nacional de Filosofia, e que completa a formação do estudante sobre a parte teórica da estrutura atômica da matéria. Esperamos que as notas correspondentes sejam publicadas em futuro próximo.

O presente volume não teria sido possível sem a colaboração dedicada de Adel da Silveira, que redigiu várias de suas partes, coligiu dados e elementos indispensáveis à sua confecção. A êle os meus calorosos agradecimentos. Margaret Parga Nina deu a este volume uma bela apresentação gráfica, datilografando-o com carinho e paciência e inserindo as fórmulas matemáticas. O Snr. Reginaldo M. Santos desenhou as figuras com grande perícia, imitando até fotografias, como as dos espectros.

J. L. L.

Rio de Janeiro, Julho 1953

I N D I C E

CAPÍTULO I

Estrutura Atômica da Matéria

		Pagina
I, 1	Introdução - - - - -	1
I, 2	Lei das proporções definidas - - - - -	2
I, 3	Lei das proporções múltiplas - - - - -	3
I, 4	Leis volumétricas - - - - -	6
I, 5	Dimensões moleculares - - - - -	7
I, 6	Átomo - - - - -	8
I, 7	Massas atômica e molecular - - - - -	9
I, 8	Constituição da matéria - - - - -	10
I, 9	Sólidos - - - - -	11
I, 10	Líquidos - - - - -	15
	Problemas - - - - -	17

CAPÍTULO II

Teoria Cinética dos Gases

II, 1	Introdução - - - - -	19
II, 2	Dedução simplificada da equação de Bernoulli - - - - -	19
II, 3	Dedução geral da fórmula de Bernoulli - - - - -	21
II, 4	Energia de agitação térmica - - - - -	24
II, 5	Movimento browniano - - - - -	25
II, 6	Lei de Dalton - - - - -	25
II, 7	Calores específicos dos gases - - - - -	26
II, 8	Pressão osmótica - - - - -	28
II, 9	Livre caminho médio - - - - -	30

Indice	Pagina
II, 10	Viscosidade - - - - - 31
II, 11	Determinação das grandezas moleculares - - - - - 35
II, 12	Método de Perrin para a determinação de L - - - - - 36
II, 13	Colisões elásticas - - - - - 38
II, 14	Secção de choque - - - - - 41
II, 15	Secção de choque de absorção - - - - - 43
II, 16	Informação experimental sobre a distribuição das velocidades entre as moléculas de um gas em equi- líbrio térmico - - - - - 43
II, 17	Lei de Maxwell de distribuição das velocidades - - - 45
II, 18	Lei de distribuição da energia (Boltzmann) - - - 49
	Apêndice I - - - - - 51
	Apêndice II - - - - - 52
	Apêndice III - - - - - 53
	Apêndice IV - - - - - 53
	Apêndice V - - - - - 54
	Problemas - - - - - 57

CAPÍTULO III

Equação de Estado dos Gases Reais

III, 1	Introdução qualitativa - - - - - 60
III, 2	Teorema do virial - - - - - 63
III, 3	Equação de Van der Waals - - - - - 63
	Apêndice - - - - - 68
	Problemas - - - - - 69

CAPÍTULO IV

Momentos de Dipolo Elétrico Moleculares: Modelo Clássico das Forças de Van der Waals

IV, 1	Introdução - - - - - 70
IV, 2	Moléculas polares - - - - - 73
IV, 3	Constante dielétrica - - - - - 74
IV, 4	Moléculas não-polares - - - - - 76

Indice	Pagina
IV, 5	Medida dos momentos de dipolo de moléculas polares - - 77
IV, 6	Forças de interação entre as moléculas - - - 77
IV, 7	Atração de Van der Waals dipolo-dipolo - - - 78
IV, 8	Interação de Van der Waals polarizabilidade-polarizabilidade - 80
IV, 9	Interação de Van der Waals dipolo-polarizabilidade- 81
IV, 10	Outras interações - - - - - 82
	Problemas - - - - - 82

CAPÍTULO V

Teoria Clássica dos Átomos

V, 1	Introdução - - - - - 83
V, 2	O átomo como fonte de luz - - - - - 83
V, 3	O modelo de J. J. Thomson - - - - - 85
V, 4	Vida média do átomo clássico - - - - - 86
V, 5	Reação da radiação sobre as cargas emisoras - - 88
V, 6	Espalhamento de raios X pela matéria - - - - 90
V, 7	Espalhamento de luz - - - - - 93
V, 8	Dispersão da luz - - - - - 95
V, 9	Teoria clássica da dispersão da luz - - - - - 96
V, 10	Velocidades de grupo e de fase - - - - - 99
	Apêndice I
	1. Oscilações harmônicas - - - - - 102
	2. Oscilações amortecidas - - - - - 103
	3. Emissão de radiação - - - - - 104
	Apêndice II
	Radiação de um dipolo - - - - - 106
	Apêndice III
	Oscilações forçadas - - - - - 113
	Problemas - - - - - 114

CAPÍTULO VI

Átomo de Rutherford

VI, 1	Introdução - - - - - 116
-------	--------------------------

Indice		Pagina
VI, 2	Número de eletrons por átomo - - - - -	116
VI, 3	Trabalho de Rutherford - - - - -	117
	Problemas - - - - -	121

CAPÍTULO VII

Momentos Magnéticos

VII, 1	Substâncias diamagnéticas, paramagnéticas e ferromagnéticas- -	123
VII, 2	Teoria de Langevin do diamagnetismo - - - -	124
VII, 3	Variação do diamagnetismo com a temperatura -	127
VII, 4	Tipos de paramagnetismo - - - - -	127
VII, 5	Teoria de Langevin do paramagnetismo- - - -	128
VII, 6	Ferromagnetismo - - - - -	129
	Apêndice I	
	Teorema de Larmor- - - - -	130
	Apêndice II	
	Efeitos magneto-óticos. Efeito Zeeman - -	131
	Efeito Faraday - - - - -	134
	Efeito Voigt - - - - -	134
	Efeito Kerr magneto-ótico - - - - -	134
	Efeito Cotton-Mouton- - - - -	134
	Apêndice III	
	Momento magnético e momento angular: efeito magneto-mecânico- - -	135
	Problemas - - - - -	136

CAPÍTULO VIII

Radiação térmica: Leis de Kirchhoff

VIII, 1	Introdução- - - - -	137
VIII, 2	Intensidade total da radiação - - - - -	137
VIII, 3	Intensidade monocromática - - - - -	138
VIII, 4	Densidade de energia - - - - -	139
VIII, 5	Coeficientes de emissão e absorção - - - - -	139
VIII, 6	Leis de Kirchhoff - - - - -	140

CAPÍTULO IX

Tons Normais de Vibração.

Leis de Rayleigh-Jeans e Wien

		Pagina
IX, 1	Introdução - - - - -	142
IX, 2	Tons normais da corda vibrante- - - - -	143
IX, 3	Membrana retangular vibrante - - - - -	143
IX, 4	Membrana circular - - - - -	144
IX, 5	Campo escalar a três dimensões- - - - -	145
IX, 6	Radiação eletromagnética- - - - -	145
IX, 7	Enumeração dos tons independentes- - - - -	146
IX, 7a	Formula de Rayleigh-Jeans - - - - -	148
IX, 8	Lei de Wien - - - - -	149
	Problemas- - - - -	150

CAPÍTULO X

Fórmula de Planck.

A Origem da Teoria dos Quanta

X, 1	Fórmula de Planck- - - - -	151
	Lei de Stefan-Boltzmann - - - - -	152
X, 2	Lei do deslocamento de Wien- - - - -	153
X, 3	Determinação das constantes h e k - - - - -	153
X, 4	Temperatura da superfície do sol - - - - -	154
	Problemas - - - - -	154

CAPÍTULO XI

Calores Específicos dos Sólidos

XI, 1	Introdução - - - - -	156
XI, 2	Teoria clássica - - - - -	156
XI, 3	Teoria de Einstein - - - - -	157
XI, 4	Teoria de Debye - - - - -	158
	Problemas - - - - -	159

CAPÍTULO XII

Teoria dos Fotons:

Efeito Foto-elétrico e Efeito Compton

	Pagina
XII, 1 Efeito foto-el-etrico - - - - -	160
XII, 2 Efeito Compton - - - - -	164
Problemas - - - - -	165

CAPÍTULO XIII

Espectros dos Elementos: O Átomo de Bohr

XIII, 1 Introdução - - - - -	167
XIII, 2 Espectro do hidrogênio- - - - -	168
XIII, 3 Átomo de Bohr - - - - -	168
XIII, 4 Emissão de Radiação - - - - -	170

E R R A T A

Pg.	linha	onde se lê	leia-se
4	5 (de baixo para cima)	NO, N ₂ O, NO ₂	NO, N ₂ O ₃ , NO ₂
8	9	desviada (apenas uma em cada 100 000)	Desviada fortemente (apenas uma em cada 100 000 com um ângulo médio superior a 90°).
24	9	$\langle u^2 \rangle = 1,13 \cdot 10^{-15} \dots$	$\langle u^2 \rangle = \frac{6,8 \times 10^{10}}{m} \frac{\text{g cm}^2}{\text{seg}^2}$
24	Tabela IV	$\langle u^2 \rangle$	$\sqrt{\langle u^2 \rangle}$
25	10, 11	provém e	provém de colisões das
25	ultima (nota)	valor das	valor médio das
31	4 (de baixo para cima)	Δy , R a diferença	Δy (R é a diferença entre os raios dos cilindros):
35	fórmula (II, 25)	$\rho_{\text{lig}} = 6m/\pi D^2$	$\rho_{\text{lig}} = 6m/\pi D^3$
38	4 (de baixo para cima)	sob a forma da colisão..	sob a forma de radiação, as moléculas saindo da colisão com uma energia cinética inferior à que tinham inicialmente
48	7 (de baixo para cima)	$\langle v \rangle = \frac{\int n(v^2) v d^3 v}{n}$	$\langle v \rangle = \frac{\int n(v^2) v d^3 v}{n} = \sqrt{2kT/\pi m}$
87	2	S T ₀	$\langle S \rangle T_0$
88	11	$A = A_0 e^{-\gamma_0/2t}$ $B = B_0 e^{-\gamma/2t}$	$A = A_0 e^{-(\gamma_0/2)t}$ $B = B_0 e^{-(\gamma_0/2)t}$
90	formula(V, 25)		$x = e^{-\frac{\gamma_0 t}{2}} \{ A e^{i\omega_1 t} + A^* e^{-i\omega_1 t} \}$
91	formula(V, 26)	 = $e E_0 \cos \omega t$

<u>pg.</u>	<u>linha</u>	<u>onde se lê</u>	<u>leia-se</u>
92	fórmula (V, 30)		$\sigma_x(\alpha) = r_0^2 \text{sen}^2 \alpha$ (V,30)
106	1	.../(re ²)	/(rc ²)
108	10	\vec{p}	\vec{p}
109	20	\underline{E}	\underline{H}
118	21	$\frac{mv^2}{2} = ZZ^1 e^2 \left(\frac{1}{b} - \frac{3}{2R} + \frac{b^2}{2R^2} \right)$	$\frac{mv^2}{2} = ZZ^1 e^2 \left(\frac{1}{b} - \frac{3}{2R} + \frac{b^2}{2R^2} \right)$
120	15	...(1/sen ⁴ 0/2)	...(1/sen ⁴ θ/2)
120	21	figura 100.	Figura 99.
124	7	P	\vec{P}
126	10	H	\vec{H}
145	23	$k_z c = n_z c$	$k_z c = n_z \pi$
146	9	$\vec{E} (e\vec{A})$	$\vec{E} e \vec{A}$
157	6	E = ...	$\langle E \rangle = \dots$
157	8	C v	C _v
162	8	caradas	camadas
165	3	$\dots m_0 c^2 (1 - v^2/c^2)^{-\frac{1}{2}}$	$\dots m_0 c^2 (1 - v^2/c^2)^{-\frac{1}{2}}$
165	23	$m_0 c^2 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$	$m_0 c^2 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$

CAPITULO I

Estrutura Atômica da Matéria

I,1. INTRODUÇÃO

Vamos apresentar, neste capítulo, os diversos fatos que conduziram os físicos à concepção atômica da matéria. Esta concepção não resulta da simples observação pelos nossos sentidos; é, antes, sugerida pela análise de experiências mais elaboradas. De fato, a simples observação visual de um pedaço de matéria, por exemplo, um bloco de ferro ou um líquido, poderia levar-nos a conceber a distribuição de matéria como contínua, a substância sendo indefinidamente divisível.

É difícil conciliar, no entanto, a hipótese da estrutura contínua da matéria com certos fenômenos, como a enorme capacidade que os gases apresentam de serem comprimidos e distendidos.

A compressão e a distensão dos gases são, porém, facilmente explicáveis, se admitirmos que êles sejam constituídos de partículas (a que chamaremos moléculas) separadas por grandes vazios. Mas se fizermos esta hipótese para os gases, devemos, também, generalizá-la aos sólidos e aos líquidos, pois sabemos que os gases podem ser liquefeitos e conhecemos sólidos que passam ao estado gasoso com relativa facilidade (o gelo sêco, por exemplo, a pressão e temperatura normais, apresenta esta propriedade); em outras palavras, um dado corpo pode passar, continuamente, de um estado físico a outro.

Consideremos, agora, diversos fenômenos à luz dessas duas hipóteses rivais: a de descontinuidade e a da continuidade da matéria. Como exemplo mais simples, vamos examinar o seguinte: se agitarmos a água de um copo a que foi adicionado um pouco de açúcar, notamos que o açúcar desaparece e que, no copo, fica um líquido uniforme com sabor diferente do da água. Com a concepção atômica, poderemos explicar êste fenômeno dizendo que o açúcar se quebrou em mo-

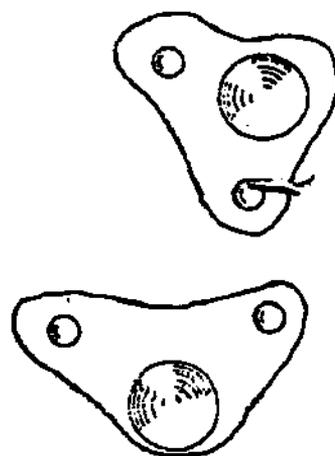
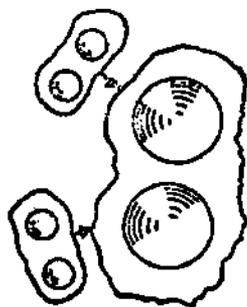
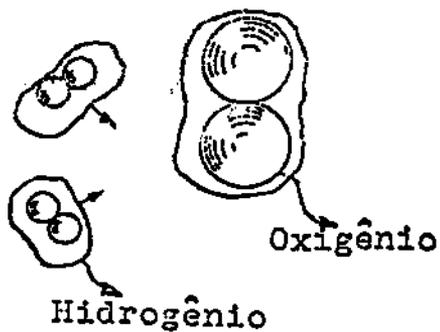
lúcidas e que estas se distribuíram entre as partículas de água. Já se admitirmos a segura hipótese (a da continuidade), teremos muita dificuldade em explicar este fenômeno tão simples, de maneira simples; poderíamos, talvez, dizer que o açúcar e a água deixaram de existir e que, em seu lugar, apareceu uma nova substância contínua. Mas seríamos forçados a dar um modelo de como teve lugar esta transformação.

Foi Dalton quem primeiro deu forma quantitativa à teoria atômica e pode prever e explicar diversos fenômenos químicos. Ele acreditava, como Newton, que os gases fossem constituídos de partículas mas ia além e acrescentava que um gas se distingue de outro pela diferença nas dimensões e massas das moléculas de um e do outro. Com isso, Dalton conseguiu formar modelos para os gases compostos, admitindo que as moléculas de um composto fossem formadas pelos átomos dos componentes. Os conceitos de elemento, composto e mistura são precisos, de acordo com esta concepção: em um elemento, todos os átomos são iguais; em um composto, há átomos diferentes que são reunidos em moléculas iguais e, finalmente, na mistura, há moléculas diferentes. A ideia de que cada espécie de átomo tem massa invariável é consistente com algumas inferências quantitativas a que chamaremos lei das proporções definidas e lei das proporções múltiplas.

I, 2. LEI DAS PROPORÇÕES DEFINIDAS

A lei das proporções definidas foi descoberta por Proust e pode ser verificada em uma experiência simples como a que segue: se misturarmos enxofre e limalha de ferro, obteremos uma substância de aparência diferente da do ferro e do enxofre. É muito fácil, porém, isolar o ferro por meio de um ímã ou dissolver o enxofre, usando o sulfeto de carbono. Se, porém, aquecermos a mistura, não mais conseguiremos separar os componentes. Torna-se claro, portanto, que o ferro e o enxofre conservam as propriedades originais quando estão simplesmente misturados e que o aquecimento dá origem a uma substância de propriedades diferentes.

Estes resultados são bem conhecidos e não precisamos entrar em mais detalhes; basta acrescentar o seguinte: a experiência mostra que 100 gramas de ferro se combinam com 57,4 de enxofre dando lugar a 157,4 gramas de sulfeto de ferro e que não conseguiremos maior quantidade do composto, simplesmente adicionando maior quantidade de



Instantâneo (a)
Moléculas livres de
hidrogênio e oxigênio.

Instantâneo (b)
Colisão de duas moléculas de hidrogênio com uma de oxigênio dando lugar a..

Instantâneo (c)
... moléculas de água

Fig. 1

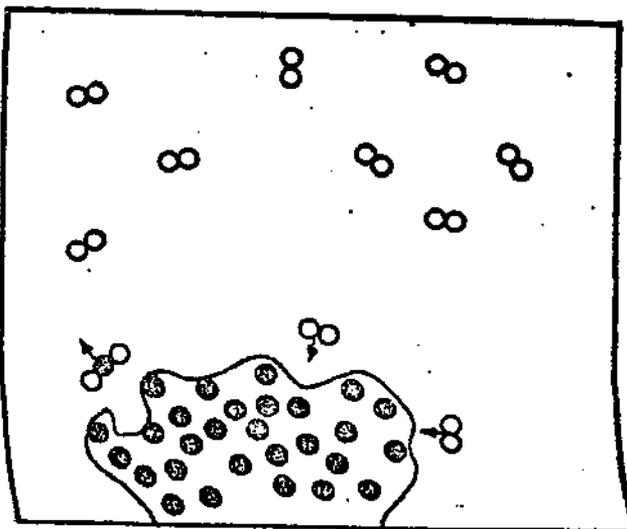


Fig. 2. Combustão do Carbono

OO Oxigênio

● Carbono

OOO Gas carbônico

um dos componentes. Em outras palavras, apenas entram em reação, as massas de enxofre e de ferro cuja relação seja 0,574.

Outros exemplos poderiam ser fornecidos mas deixamos esta tarefa a cargo do leitor.

Estas experiências conduzem-nos à seguinte lei (lei de Proust):

As massas dos elementos que integram um composto, estão entre si numa razão constante.

Assim, a análise química da água dá sempre a seguinte composição: 2,016 gr. de hidrogênio, estão combinadas com 16 gr. de oxigênio. A razão constante neste caso é $\frac{1,008}{8}$.

Para compreender esta lei, somos levados a formar um modelo da molécula de água. O mais simples, seria considerá-la como formada de um átomo de oxigênio e um de hidrogênio (foi o considerado pelo próprio Dalton). Neste caso, a relação de massas de que fala a lei, seria igual à relação entre a massa do átomo de hidrogênio e a do átomo de oxigênio e estas, segundo a teoria atômica são invariáveis. O modelo correto para molécula de água não é o de Dalton; ela é constituída de dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio. Neste caso, a relação de massas da lei acima é igual ao dôbro da relação entre as massas do átomo de hidrogênio e do átomo de oxigênio, o que é, também, uma constante. Evidentemente, a hipótese da continuidade não oferece nenhuma explicação razoável para esta lei.

1,3. LEI DAS PROPORÇÕES MÚLTIPLAS

Os dois gases, oxigênio e nitrogênio, que existem no ar misturados sem nenhuma reação, podem, sob condições especiais, formar cinco compostos. A tabela abaixo indica as massas de oxigênio que se combinam com 100 gramas de nitrogênio, para formar cada um desses compostos.

TABELA I

<u>Compostos</u>	<u>Massa de Oxigênio</u>
Óxido nitroso	57,1 gramas
Óxido nítrico	114,3 gramas
Trióxido de nitrogênio	171,3 gramas
Tetróxido de nitrogênio	228,4 gramas
Pentóxido de nitrogênio	285,5 gramas

As massas de oxigênio que se combinam com 100 gramas de nitrogênio são, aproximadamente, 57, 57 · 2, 57 · 3, 57 · 4, 57 · 5; isto é, as massas de oxigênio são, nos cinco compostos, múltiplos inteiros de 57.

Examinemos um outro exemplo. Conhecem-se dois compostos do cloro e cobre, um branco e o outro colorido. Berzelius fez a seguinte experiência: tomou 8 gramas de cobre, converteu-a em cloreto colorido e juntou depois uma solução deste cloreto com uma barra de cobre de massa conhecida. Ele notou que, depois de algum tempo, a cor da solução tinha desaparecido e que a massa da barra de cobre tinha diminuído de 8,03 gramas. Dessa experiência conclui-se que no cloreto colorido, o cloro está em união com 8 gramas de cobre e que, no cloreto não colorido, o cloro está em combinação com 16,03 gramas de cobre. A relação entre esses dois números é 16,03/8, isto é, aproximadamente, 2. Exemplos como estes dois nos levam a induzir a seguinte regra:

Se dois elementos A e B formarem mais de um composto, as massas de A que se combinam com a mesma massa de B, nos diferentes compostos, devem ter, por razões, números inteiros.

Procuramos extrair, da tabela (1), mais alguns resultados. Tentemos, por exemplo, obter, apenas a partir dela, as composições dos diversos compostos. Se admitirmos que a molécula do primeiro composto é formada de um átomo de nitrogênio, N, e de um de oxigênio, O, (molécula NO) (admitindo portanto que a relação

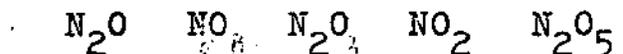
$$\frac{\text{massa átomo oxigênio}}{\text{massa átomo nitrogênio}} = \frac{57,1}{100}),$$

as moléculas dos outros compostos seriam NO₂, NO₃, NO₄, NO₅.

Mas esta não é a única possibilidade. Podemos admitir, que a relação de massas seja:

$$\frac{\text{massa átomo oxigênio}}{\text{massa átomo nitrogênio}} = \frac{114,3}{100}).$$

Neste caso, o composto mais simples seria o segundo e as fórmulas dos corpos da tabela seriam:



Estes resultados mostram que não podemos determinar as massas dos átomos dos elementos nem as fórmulas dos diversos compostos, usando apenas um conjunto de compostos de dois elementos. Torna-se claro, ainda, que as conclusões que podemos tirar sobre o número de

átomos de oxigênio e nitrogênio, nas moléculas dos diversos compostos, não dependem das massas dos átomos, mas de seus valores relativos. Reciprocamente, as percentagens de oxigênio e nitrogênio não determinam as massas dos átomos; apenas sugerem a sua existência.

A consideração, no entanto, de compostos de que façam parte vários elementos, sugere os valores das massas relativas dos diversos átomos. Vejamos um exemplo. O hidrogênio, o carbono, o oxigênio e o nitrogênio, formam compostos em que as massas que reagem têm, por razões, os números indicados no quadro abaixo:

TABELA II

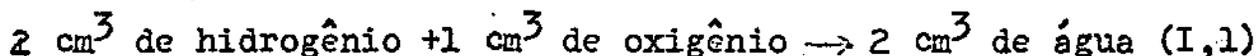
ELEMENTOS	COMPOSTOS	RAZÕES DES MASSAS ATÔMICAS
Carbono e Oxigênio	monóxido de carbono	12/16
	gas carbônico	12/32
Hidrogênio e Oxigênio	água	2/16
	água oxigenada	2/32
Nitrogênio e Oxigênio	óxido nitroso	$\frac{14 \cdot 2}{16}$
	óxido nítrico	$\frac{14 \cdot 1}{16}$
	trióxido de nitrogênio	$\frac{14 \cdot 2}{16 \cdot 3}$
	tetróxido de nitrogênio	$\frac{14 \cdot 2}{16 \cdot 4}$
	pentóxido de nitrogênio	$\frac{14 \cdot 2}{16 \cdot 5}$
Nitrogênio e Hidrogênio	amônia	$\frac{14}{3 \cdot 1}$

Vê-se, por êste quadro, que, se atribuirmos a massa 1 ao hidrogênio, os compostos de hidrogênio, oxigênio, carbono e nitrogênio, podem ser consistentemente interpretados se atribuirmos as massas 16, 12, 14 aos átomos dos três últimos elementos. Indicaremos depois as unidades em que se medem as massas atômicas e moleculares.

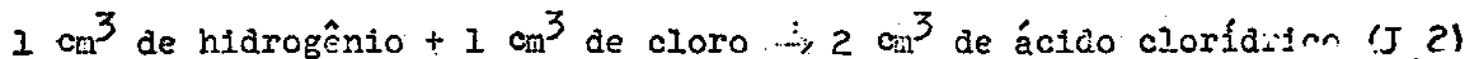
I,4. LEIS VOLUMÉTRICAS

As leis que estabelecemos antes não dependem do estado físico em que se encontram as substâncias. Agora apresentaremos as leis que valem para os corpos no estado gasoso.

O hidrogênio combina-se com o oxigênio para formar água. A experiência mostra que os volumes que tomam parte nesta reação são:



O hidrogênio combina-se, também, com o cloro para formar ácido clorídrico, segundo o seguinte esquema:



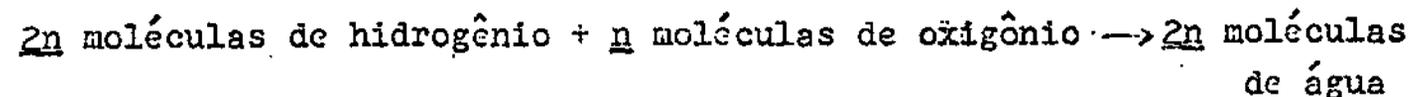
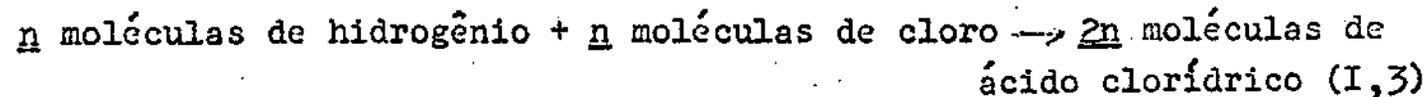
Gay-Lussac, que estudou estas reações gasosas, chegou deste modo à seguinte lei:

Os volumes dos gases que se combinam estão entre si como números inteiros e pequenos.

Agora, se admitirmos que (hipótese de Avogadro),

"Sob as mesmas condições de temperatura e pressão, iguais volumes de todos os gases contêm o mesmo número de moléculas",

podemos exprimir as reações acima do seguinte modo:



onde \underline{n} representa o número de moléculas por cm^3 .

É interessante notar que a hipótese de Avogadro se relaciona com moléculas (não diretamente observáveis, enquanto as leis volumétricas são de caráter macroscópico. (*))

(*) Este é, aliás, o objetivo da teoria atômica: reduzir as propriedades macroscópicas, a propriedades mais simples de moléculas e átomos.

A primeira das relações (I,3) mostra que a hipótese mais simples que se pode fazer sobre a constituição da molécula de hidrogênio é a de que haja dois átomos em cada molécula porque são necessárias n moléculas de hidrogênio para formar $2n$ moléculas de ácido clorídrico. Do mesmo modo, somos levados a dizer que, no cloro, também há dois átomos por molécula. Ainda o mesmo argumento aplicado no segundo exemplo de (I,3), leva-nos aos seguintes resultados: na molécula de oxigênio, existem dois átomos e na de água, há dois de hidrogênio e um de oxigênio.

Estes resultados obtidos por um raciocínio tão simples, são confirmados por experiências mais elaboradas. O estudo espectroscópico do hidrogênio, revela que a sua molécula é, realmente, diatômica.

1,5. DIMENSÕES MOLECULARES

As moléculas são muito pequenas para serem vistas ao microscópio ordinário, logo devem ter diâmetro inferior a 10^{-3} mm. Pode-se também fazer fios de platina de 10^{-4} cm de diâmetro e lâminas de ouro com espessura igual a 10^{-5} cm.

Há um modo muito simples de demonstrar que os diâmetros moleculares são ainda inferiores a 10^{-5} cm. Sabe-se que uma gota de óleo de 1 mm^3 de volume, se espalha sobre uma superfície de água dando lugar a uma camada uniforme de cerca de 900 cm^2 . A camada deve ter portanto, uma espessura de 10^{-6} cm o que mostra que os diâmetros das moléculas de óleo não podem ser superiores a este valor. Experiências mais precisas, dão valores da ordem de 10^{-8} cm para os diâmetros moleculares.

Resta, apenas, dar um significado mais preciso à palavra diâmetro. Em termos de forças intermoleculares, diâmetro de uma molécula é a distância que separa os centros de duas moléculas iguais, quando a força de repulsão não permite maior aproximação. Em outras palavras, se considerarmos as moléculas como pequenas esferas, o diâmetro de cada uma é a menor distância possível entre os seus centros.

TABELA III

Molécula	Diâmetro • 10 ⁸ em cm.	Molécula	Diâmetro • 10 ⁸ em cm.
H ₂	2,74	Hg	4,26
D ₂	2,74	CH ₄	4,14
He	2,18	Hcl	4,46
O ₂	3,61	NH ₃	4,43
A	3,64	CO ₂	4,59
Kr	4,16	Ne	2,59
Xe	4,81	C ₂ H ₆	5,30
		CH ₃ Br	5,85

I,6 ÁTOMO

As leis que apresentamos até agora, não fornecem nenhuma indicação da existência de estrutura atômica; elas podem ser explicadas mesmo se admitirmos que os átomos sejam pequenas esferas homogêneas. Foi o físico inglês Rutherford quem mostrou que o átomo consta, na realidade, de uma parte central carregada positivamente e de elétrons periféricos. A experiência de Rutherford consistiu em bombardear blocos de pequena espessura com partículas alfa e estudar os desvios ocorridos. (*) Quase nenhuma partícula era desviada (apenas uma em cada 100 000). Num dos casos ele usou lâminas de 5 000 Å de espessura de modo que as partículas alfa atravessavam cerca de 1 000 camadas de átomos, sem sofrerem, praticamente, nenhum desvio. (Fig. 6)

Estes resultados podem ser compreendidos se admitirmos que um átomo não é uma esfera homogênea; ele é formado, na realidade, de uma parte central carregada positivamente, de massa muito superior à do elétron, e de elétrons periféricos.

As dimensões do núcleo podem ser estimadas a partir desta experiência do seguinte modo: de cada 100 000 partículas alfa somente uma, em média, foi desviada ao atravessar 1000 camadas de átomos, então, de cada 100 000 000 partículas, apenas uma seria, em média, desviada por uma camada de átomos. Daí conclue-se que a relação entre as seções do núcleo e do átomo é 1/100 000 000 e, portanto, a

(*) Partículas alfa são emitidas por elementos radioativos como Radium. Têm carga positiva e massa muito superior à do elétron.

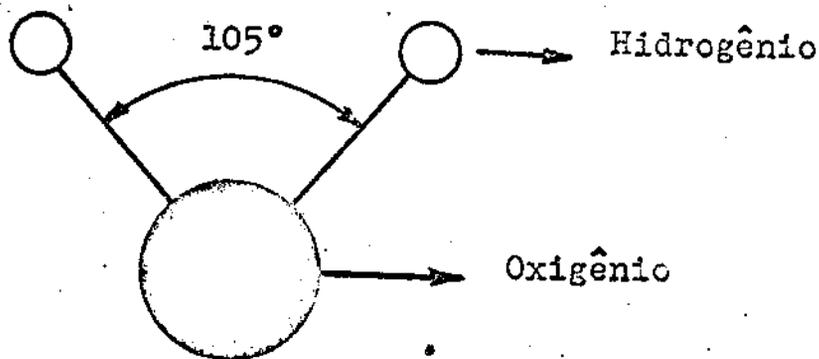


Fig. 3. Molécula de água (vapor)

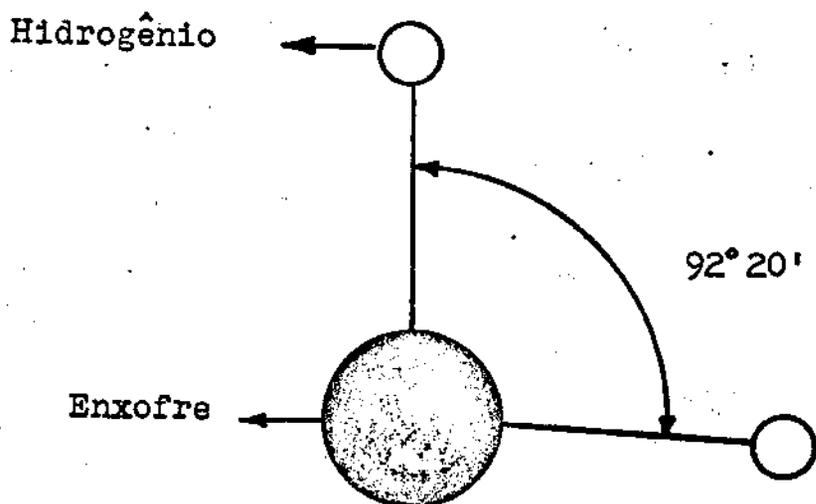


Fig. 4. H_2S (gas sulfídrico). O ângulo de $92^\circ 20'$ é determinado experimentalmente.

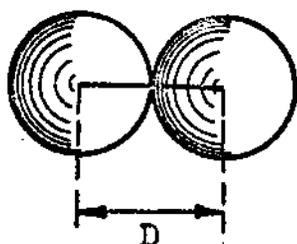


Fig. 5. Diâmetro molecular.

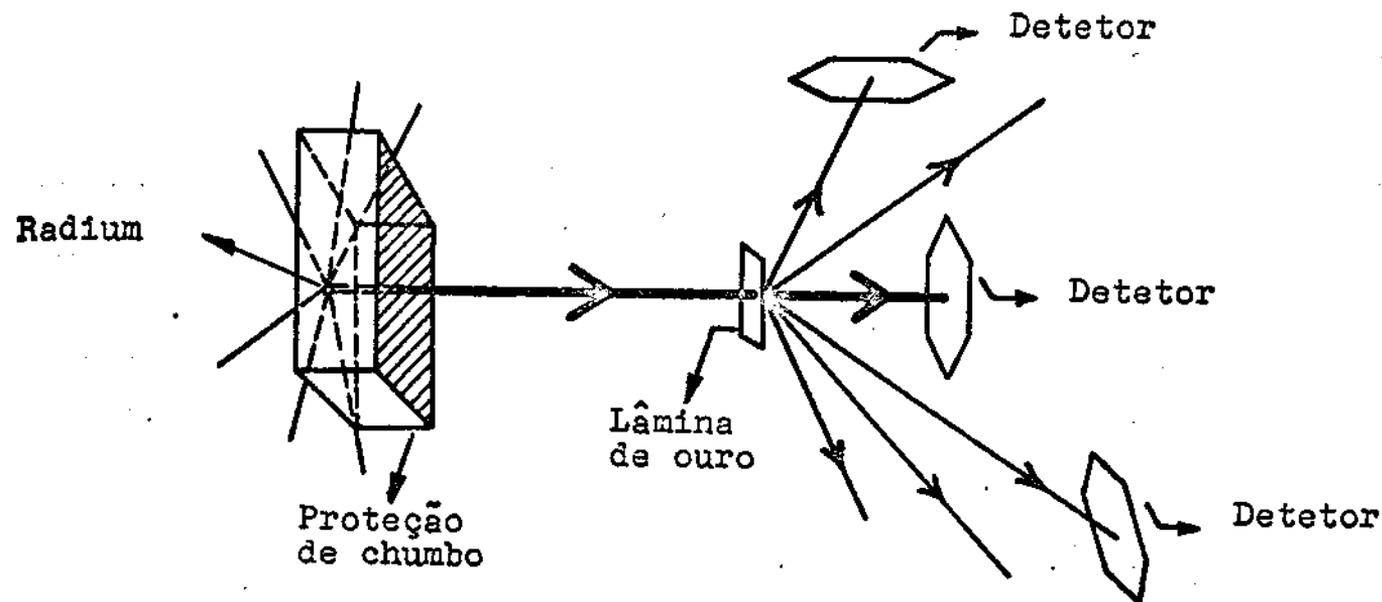


Fig. 6. Experiência de Rutherford. As partículas alfa de radium, depois de atravessarem um canal, na proteção de chumbo, atingem uma lâmina de ouro, onde algumas são desviadas.

relação entre os respectivos diâmetros vale 1/10 000. Como os átomos têm diâmetros da ordem de 10^{-8} cm, os núcleos devem ter aproximadamente 10^{-12} cm de diâmetro.

Sabe-se atualmente que os núcleos atômicos consistem de prótons e nêutrons. Os prótons têm massa igual a 1836,1 vezes a massa do elétron e são carregados positivamente. Os nêutrons têm massa aproximadamente igual à dos prótons e são desprovidos de carga.

O número de prótons nos núcleos varia desde 1 (no hidrogênio) até 98 (no Califórnio) (*)

I,7. MASSAS ATÔMICA E MOLECULAR

Massa molecular (atômica) de uma substância é a massa da molécula (átomo) referida ao valor 16 arbitrariamente fixado para a massa atômica do oxigênio. É um número abstrato (e não expresso em gramas). Representá-lo-emos por μ .

Chama-se molécula grama ou mol de uma substância à quantidade cuja massa é igual a μ gramas. Assim, a massa molecular do hidrogênio será igual a 2 e sua molécula grama será toda a porção desse gás de massa igual a 2 gramas.

Resulta da própria definição de mol de uma substância que "o número de moléculas de um mol é independente da substância" pois, para que se tenha

$$\frac{\text{massa de 1 mol do gás A}}{\text{massa de 1 mol do gás B}} = \frac{\text{massa da molécula de A}}{\text{massa da molécula de B}}$$

é necessário que

$$\text{massa de 1 mol de A} = L \text{ massa da molécula de A}$$

$$\text{massa de 1 mol de B} = L \text{ massa da molécula de B}$$

O número de moléculas por mol é o número de Avogadro e vale $6,025 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol. (**)

Se μ representar a massa de uma molécula expressa em gramas, é óbvio que $\mu = Lm$.

(*) É conveniente que o aluno examine a Tabela periódica dos elementos.

(**) Alguns autores dão a este número o nome de Lochsmidt; outros guardam este nome para o número de moléculas por cm^3 , em condições normais. Este último número vale $2,687 \cdot 10^{19}$ moléculas/ cm^3 .

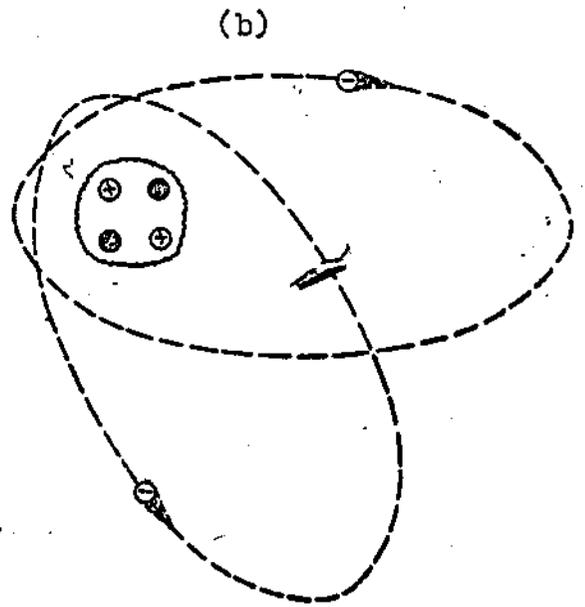
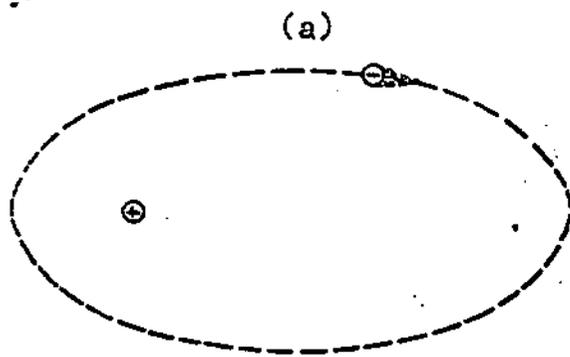


Fig. 7. (a) Átomo de hidrogênio-o seu núcleo é o próton, em torno do qual gira o elétron. (b) Átomo de hélio. No seu núcleo existem dois prótons e dois nêutrons. As dimensões relativas não correspondem à realidade; o núcleo deveria ser muito menor do que está indicado na figura. Os prótons estão representados por círculos com sinal +, os nêutrons, por círculos cheios e os elétrons por círculos com o sinal -.

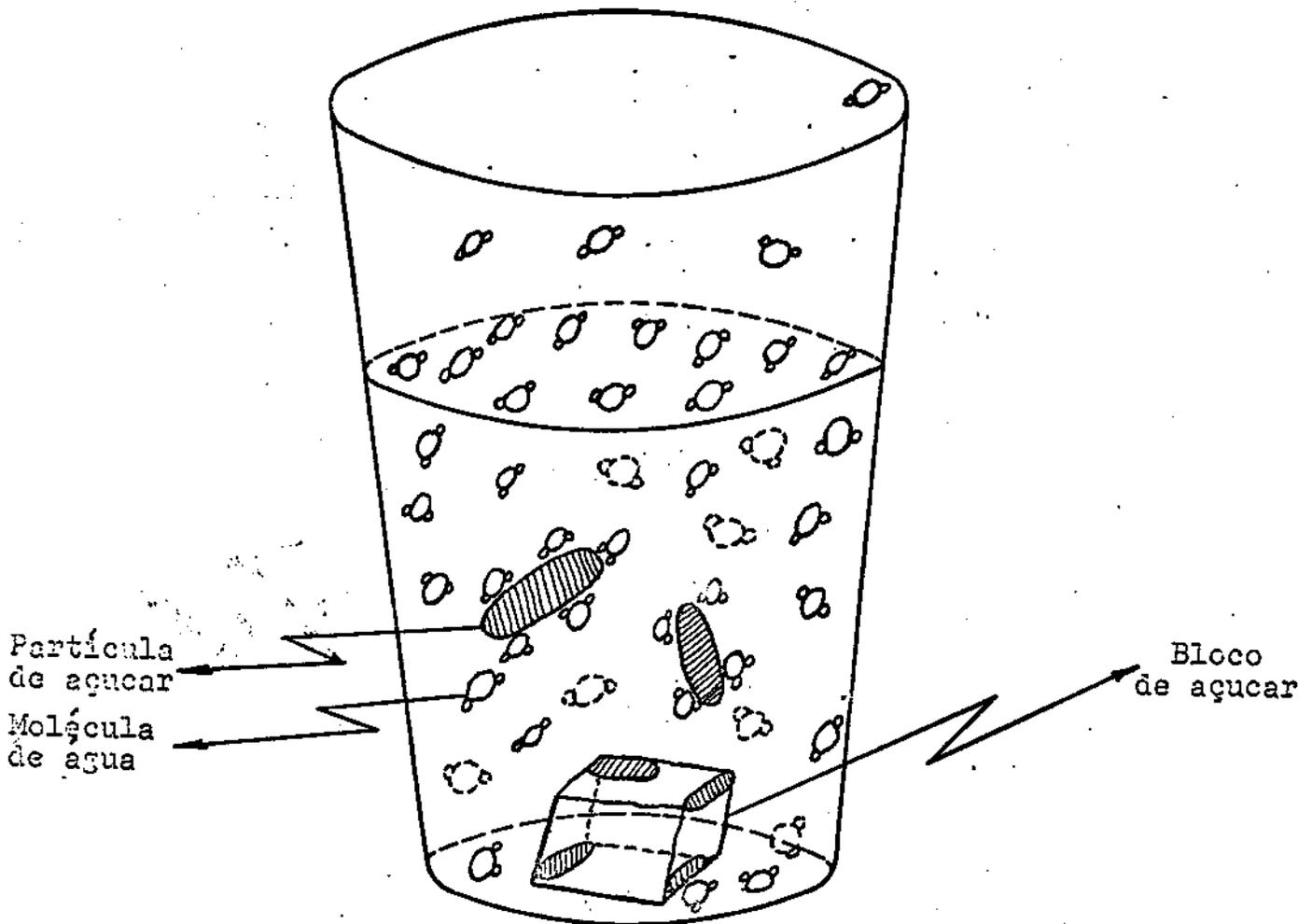


Fig. 8. Dissolução de açúcar em água.

Tambem, se n for o número de moléculas por centímetro cúbico, e N o número de moléculas no volume V ,

$$n = \frac{N}{V}$$

e, se ν for o número de moles existentes no volume V ,

$$L = \frac{N}{\nu}$$

1,8. CONSTITUIÇÃO DA MATÉRIA

Como vimos, a matéria é formada de moléculas. Uma concepção muito importante da teoria é que estas se encontram dotadas de um movimento irregular e incessante. Assim, uma molécula de um corpo sólido, de um líquido ou de um gas, tem uma energia cinética que varia a cada instante e varia de molécula a molécula, na mesma substância.

Uma hipótese fundamental da teoria consiste em identificar o calor com a energia cinética média das moléculas. Esta hipótese torna compreensível, de maneira simples, um grande número de fenômenos.

Consideremos, por exemplo, um líquido. Vamos supor que suas moléculas sejam pequenas esferas que exercem uma força de atração mútua a qual diminua rapidamente quando a distância entre elas aumenta. Quando a distância diminui, a força de atração aumenta. Por outro lado, várias propriedades dos líquidos, como a pequena compressibilidade, sugerem que existe também uma força de repulsão entre as moléculas. Assim, quando a distância entre duas moléculas diminui, a sua força de atração vai aumentando até uma certa distância abaixo da qual a atração cede lugar a uma forte repulsão.

Vamos levar em ordenadas negativas, a força atrativa (fig.9): em ordenadas positivas, a força de repulsão (fig. 10). A resultante das duas forças, tem a forma indicada na figura 11. Nesta figura, supomos que uma molécula esteja na origem. Em I, esta molécula repele fortemente uma outra que esteja à distância r_0 da primeira, o que é indicado, na curva, pelo valor infinito e positivo da força assintótico à reta). Em II, as duas moléculas se atraem e esta atração diminui quando elas se afastam.

A força de atração varia como $1/r^7$: a força de repulsão como $1/r^n$ (n compreendido entre 9 e 14).

Deste modo, as moléculas de um líquido se movimentam sob o balanço dessas duas forças, conservando-se a densidade aproximadamente constante. Quando aquecemos o líquido, a energia cinética das

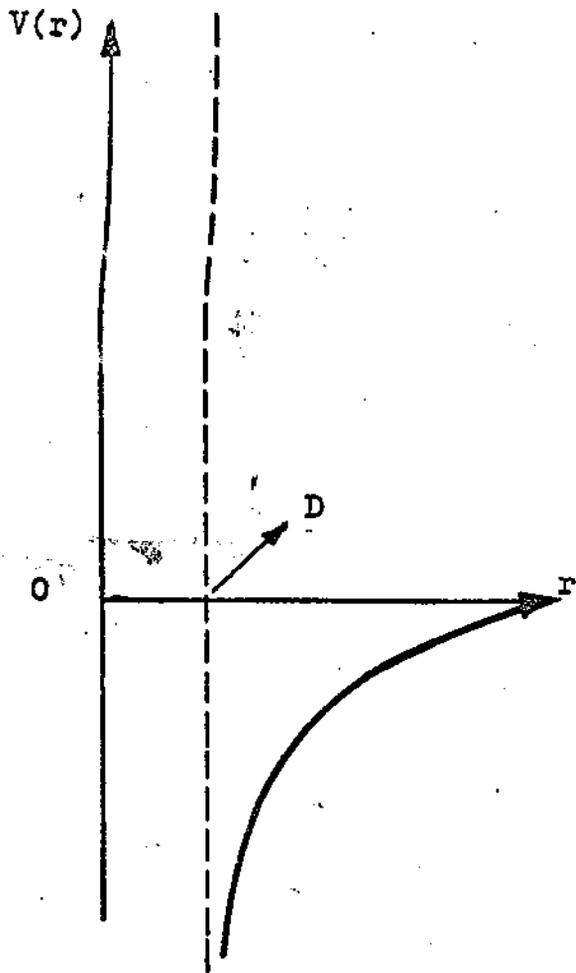


Fig. 9. Parte atrativa da energia potencial entre duas moléculas, em função da distância entre os seus centros (uma das moléculas está na origem; D é o diâmetro molecular).

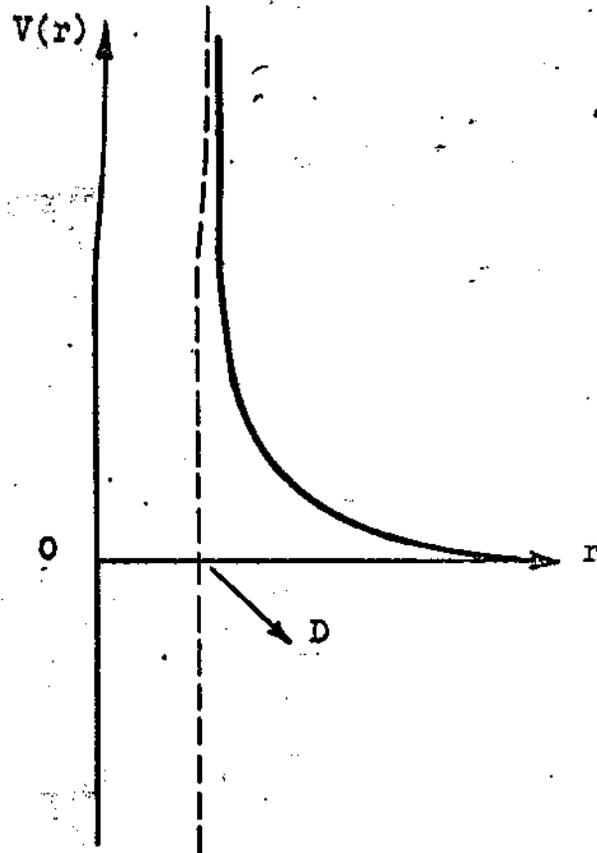


Fig. 10. Parte repulsiva da energia de interação de duas moléculas.

moléculas aumenta e estas passam menos tempo perto umas das outras de modo que a força de atração é menos efetiva que antes. Nestas condições, aumenta o número de moléculas que passam da fase líquida à fase gasosa, dando-se a vaporização. (fig. 8) É claro que, no estado gasoso, a energia potencial média é desprezível comparada com a energia cinética, de modo que podemos considerar as moléculas como aproximadamente livres (exceto quando colidem).

É de notar que, mesmo a baixas temperaturas, há moléculas do líquido que adquirem, por colisões, energia cinética suficiente para atravessarem a superfície livre do líquido: é o fenômeno da evaporação.

Quando resfriamos o líquido, passa-se o fenômeno contrário: as moléculas perdem energia cinética e passam mais tempo perto umas das outras. Ficam, portanto, sob o balanço da atração grande e da repulsão, vibrando em torno de uma posição média que é a abcissa correspondente ao mínimo da curva. (fig.11).

Em resumo, no estado sólido, as moléculas estão presas no poço atrativo; no estado líquido, as moléculas estão preferencialmente à beira do poço e, finalmente, no gasoso, estão em média acima do poço de atração (fig.14).

Deixamos ao leitor examinar, de maneira análoga, o fenômeno de liquefação, fusão e sublimação.

I,9. SÓLIDOS

Os sólidos podem ser distribuídos segundo duas classes principais: cristalinos e não cristalinos. Os primeiros são caracterizados por um alto grau de ordem no arranjo atômico. Nos sólidos não cristalinos, a distribuição dos átomos ou das moléculas não apresenta um grau tão elevado de ordem. Os vidros e as matérias plásticas, são exemplos de sólidos não cristalinos.

A distribuição dos átomos nos sólidos pode ser determinada pela análise com raios X (*). Os principais resultados obtidos com este método são os seguintes:

1) nos cristais, os átomos se distribuem segundo uma estrutura a três dimensões (rede cristalina). Exemplos típicos desta es-

(*) Adiante indicaremos como se usam os raios X para obter estes resultados.

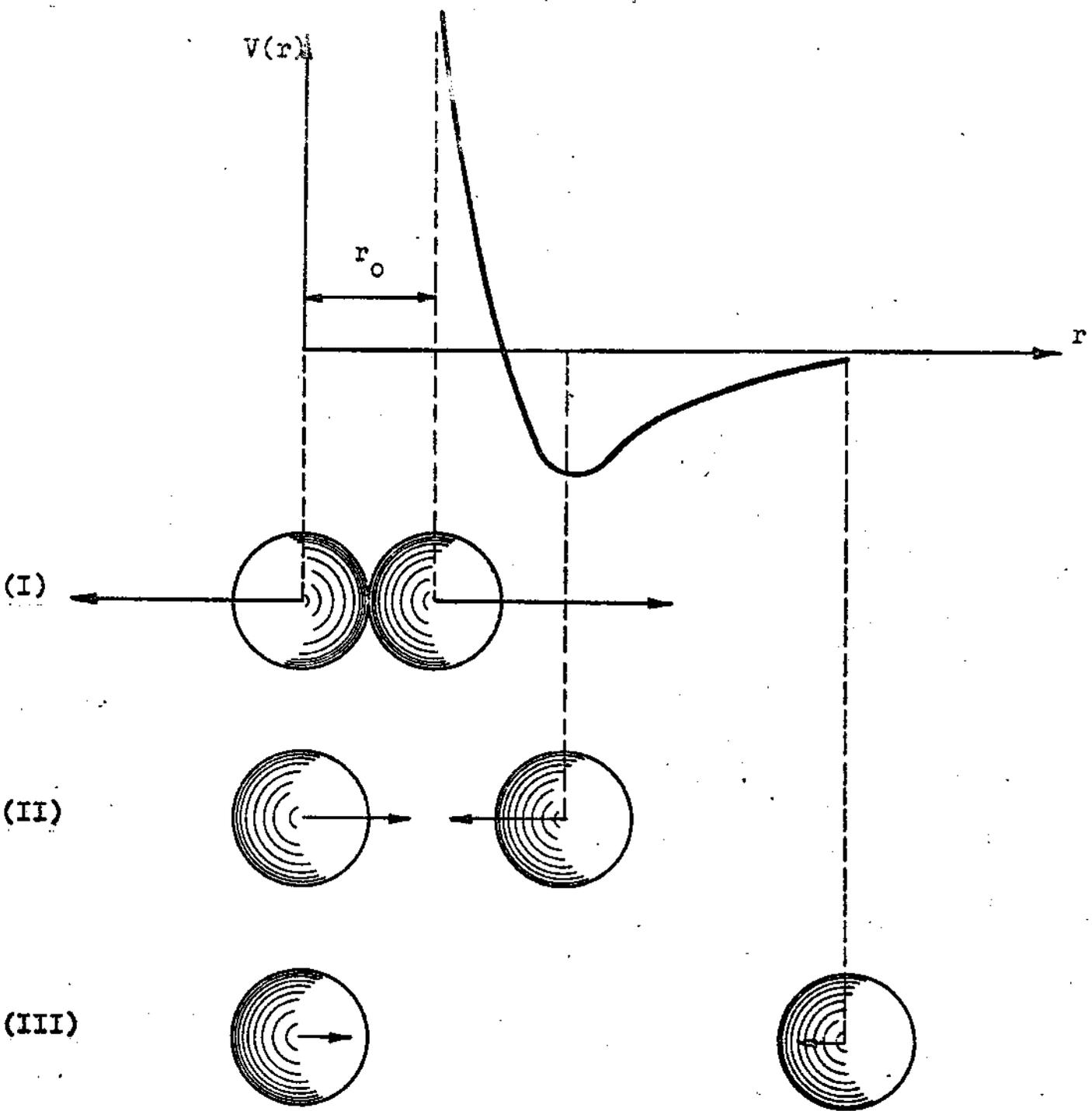


Fig. 11. Curva para a energia potencial de interação entre duas moléculas (valores negativos indicam atração, valores positivos indicam repulsão) em função da distancia entre os centros. Em (I), (II) e (III) estão pintados o sentido e a grandeza relativa das forças que atuam sobre as moléculas as distâncias mútuas indicadas.

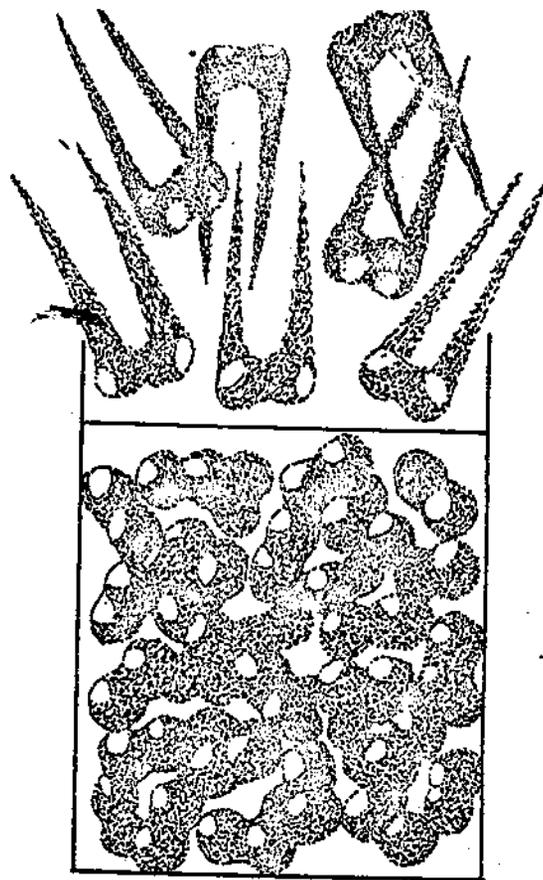


Fig. 12. Moléculas evaporam-se e se depositam no cristal de iodo.

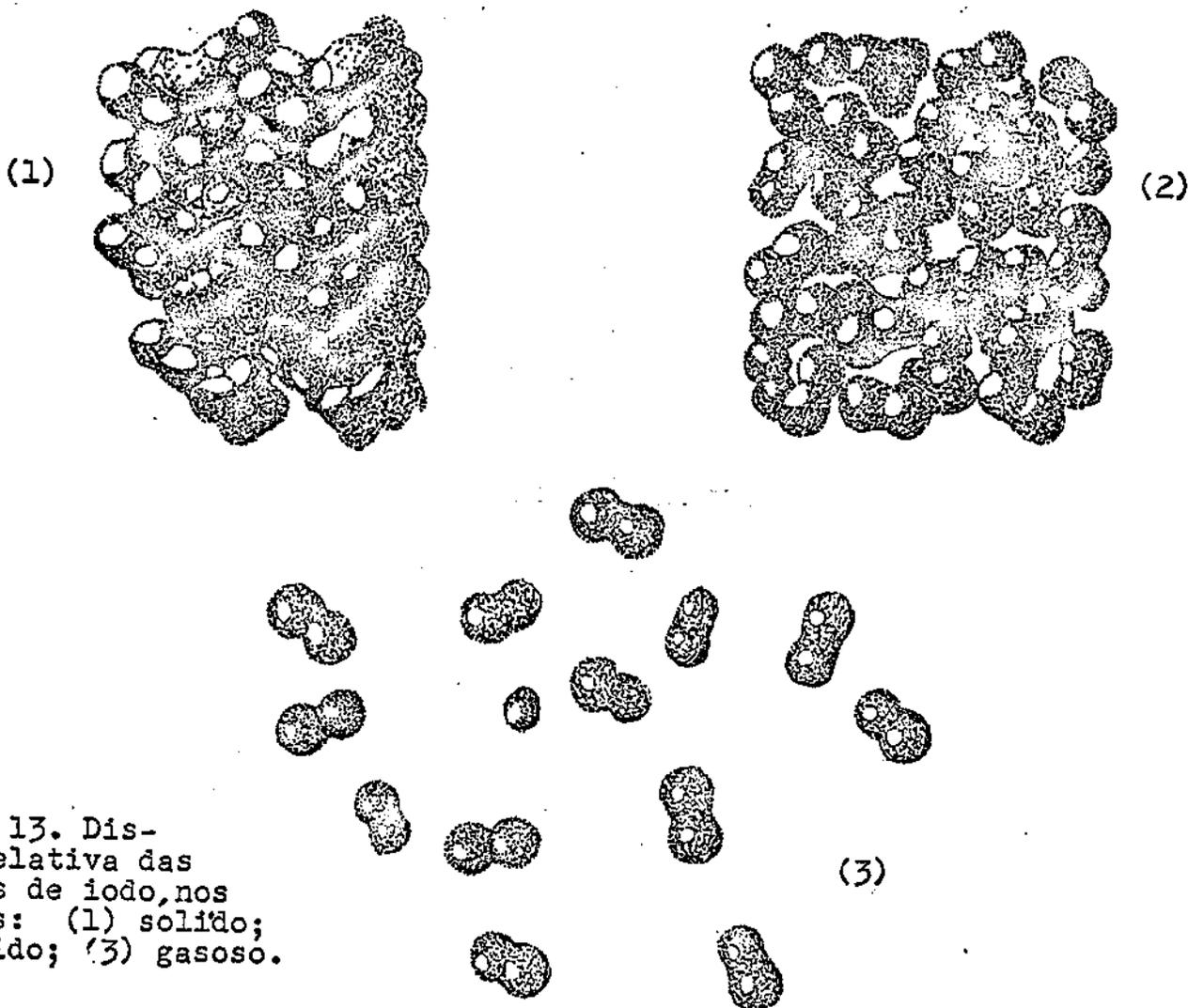


Fig. 13. Distância relativa das moléculas de iodo, nos 3 estados: (1) sólido; (2) líquido; (3) gasoso.

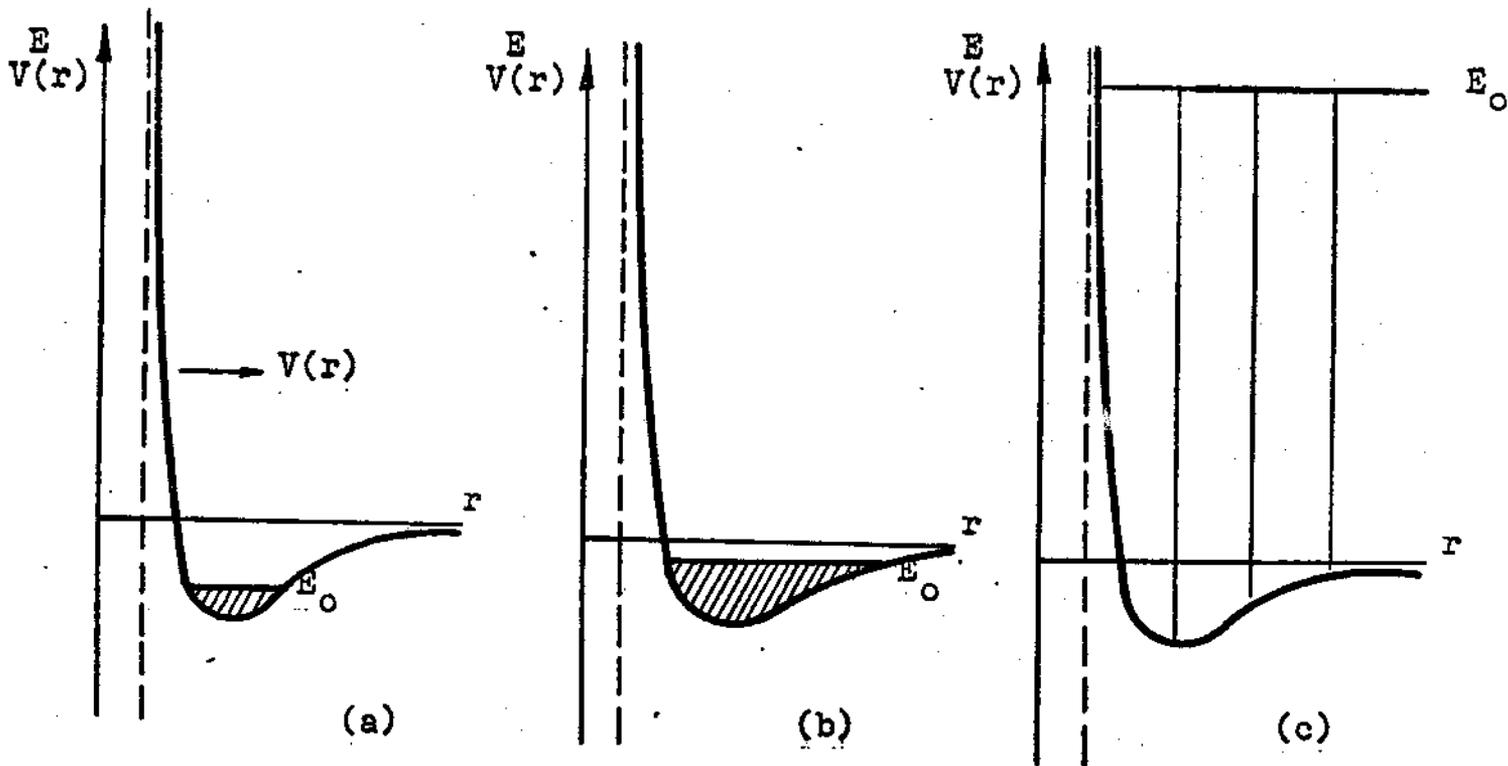


Fig. 14. A curva $V(r)$ representa a energia potencial de duas moléculas (independente do estado físico), em função da distância mútua. Em ordenadas levamos também a energia total E_0 de uma molécula, que depende do estado físico e é constante em cada um. A energia cinética é a diferença entre E_0 e $V(r)$, para cada r . O intervalo que lhe corresponde está indicado em (a), (b) e (c) pelos traços paralelos. No caso dos gases, (c), a energia potencial, diante da cinética, é desprezível.

estrutura são apresentados na figura 15. A figura 15a apresenta a rede fundamental de átomos, característica de metais como o cobre e o níquel. Vemos que os átomos estão colocados nos vértices de um cubo havendo também um no centro de cada face. Esta rede chama-se rede cúbica de face centrada e se repete no cristal considerado. A figura 15b apresenta a rede fundamental do cristal do cloreto de sódio. A estrutura cristalina do cloreto de céscio está indicada na figura 15c. Esta constitui uma rede cúbica centrada pois há um átomo de céscio em cada vértice do cubo e um de clore no centro deste.

2) Os sólidos não-cristalinos apresentam, também, alguma ordem em seus arranjos atômicos. No vidro, os átomos próximos de um dado átomo A, se distribuem segundo uma certa simetria em torno deste. Esta ordem, no entanto, não se estende além dos mais próximos. Pode-se, então, dizer que a diferença entre os sólidos cristalinos e os não cristalinos se resume no seguinte: nos sólidos cristalinos, uma dada estrutura se repete em todo o material (ordem a grandes distâncias). Nos sólidos não cristalinos, a estrutura não se repete; uma pequena rede é continuada por outra um pouco diferente da primeira como se vê na figura 16 do óxido bórico (ordem a pequenas distâncias).

Existem cinco tipos de sólidos cristalinos:

- (a) Metais e ligas
- (b) Sais (sais iônicos)
- (c) Cristais de valência
- (d) Cristais moleculares
- (e) Semicondutores

Os metais e as ligas se caracterizam por possuírem alta condutividade elétrica. A condução elétrica é devida ao movimento fácil de elétrons através da rede de íons. É necessário observar que os metais não obedecem às regras usuais de valência quando se combinam. Eles têm uma tendência para se combinarem em proporções que variam em um grande intervalo. Por exemplo, o cobre dissolve 30% de zinco sem que se altere a sua estrutura. Este fato nos levaria a classificar as ligas como misturas mas a existência de forças intensas entre os átomos das ligas não permite dizer que não sejam combinações químicas. O fato de que não existe formação de compostos bem definidos estequiometricamente é uma indicação de que as forças entre átomos

○ Sódio
● Cloro

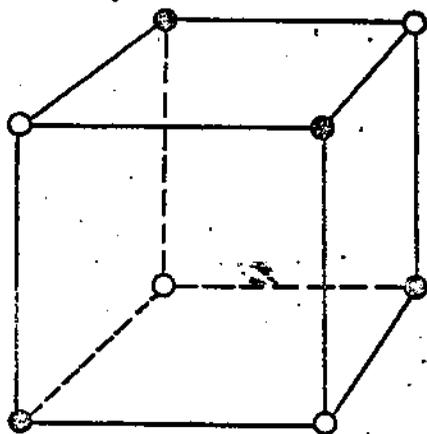


Fig. 15b. Cloreto de Sódio.

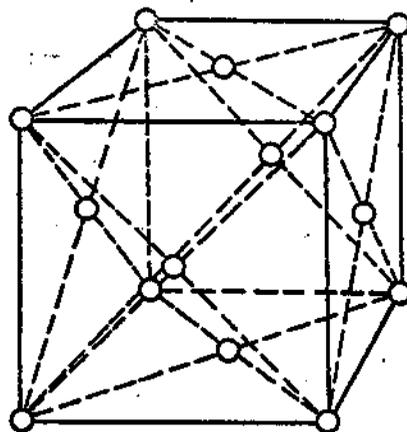


Fig. 15a. Cristal cúbico de face centrada (estrutura do cobre, do níquel e de cerca de $1/3$ dos metais).

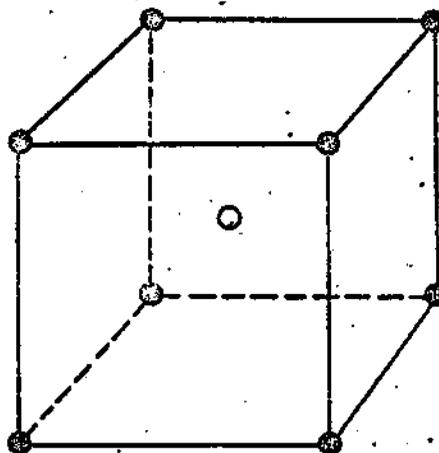


Fig. 15c. Cloreto de césio (cristal cúbico centrado).

○ Cloro
● Césio

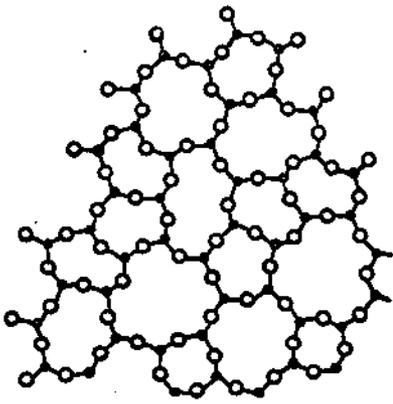
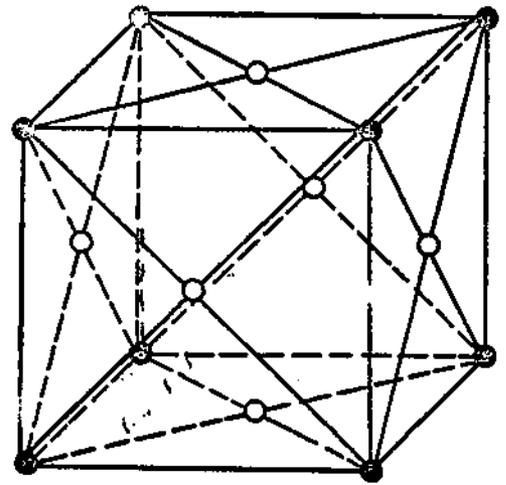
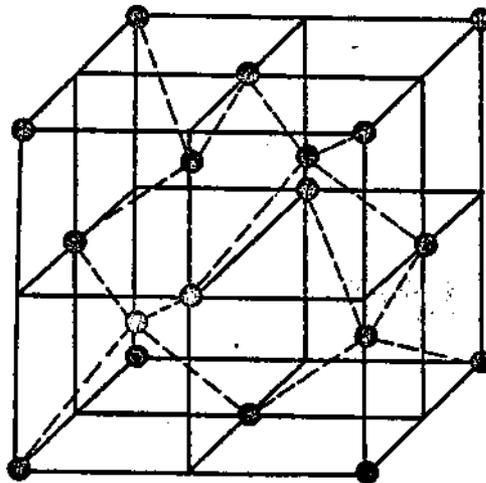


Fig. 16. Estrutura irregular de oxido bórico.



● Ouro ○ Cobre

Fig. 17. Liga de ouro e cobre.



● Carbono

Fig. 18. Estrutura do diamante.

de um mesmo metal e as forças entre átomos de metais distintos, na liga, são aproximadamente iguais entre si.

De um modo geral, conhecem-se dois tipos de ligas: as ligas substitucionais e as ligas intersticiais. As do primeiro tipo têm a propriedade de que, átomos de um tipo de metal, são substituídos por átomos de outro tipo, na rede do primeiro. O latão beta (Cu e Zn), o bronze (Sn e Cu), e a liga de ouro e cobre (fig. 17), são exemplos deste tipo de liga. Já nas ligas intersticiais, os átomos de um dos metais por serem suficientemente pequenos, introduzem-se na rede do outro. Exemplos destas ligas são as formadas dissolvendo carbono em ferro. Outro exemplo de liga intersticial é a liga que se obtém quando se dissolve hidrogênio em paládio. (*)

Nos sais iônicos, a condução se deve a ions e não a eletrons. A condução, além disso, aumenta com a temperatura. Ions são átomos ou moléculas que perdem ou ganham um eletron. Por exemplo, o cloro absorve, com facilidade, um eletron, tornando-se ionizado: o sódio, e de um modo geral, todos os metais alcalinos (veja tabela periódica), têm um eletron fracamente ligado e forma um ion perdendo este eletron. Os ions de cloro e sódio constituem o cloreto de sódio (fig. 15b). Os ions se encontram ligados no cristal por forças eletrostáticas. (**) A neutralidade elétrica obriga a que cada ion de Na se encontre associado a seis ions de Cl e vice versa. Isto mostra que não tem sentido falar de molécula no interior do ClNa (nele existem, apenas, ions); um cristal de ClNa é, por assim dizer, uma molécula gigante.

Os cristais de valência são corpos muito duros como o diamante (fig. 18), e o carboneto de silício e possuem um ponto de fusão muito elevado. Nos cristais de valência, os átomos se encontram ligados por forças de valência química (análogas às que unem dois átomos para formar uma molécula, as moléculas de hidrogênio e

(*) É interessante notar que dois elementos não formam uma liga se a relação entre os seus diâmetros for superior a 0,59 e inferior a 0,85. É um região em que os dois tipos de ligas acima indicados, são impossíveis; os átomos de um metal são muito grandes para se introduzirem entre os da rede cristalina do outro mas não são tão grandes que possam substituir estes últimos.

(**) Compreende-se a fácil solução dos cristais iônicos em meios de alta constante dielétrica como a água, por exemplo. A força que liga os dois ions vale, na água, $1/80$ da que existe entre eles, no ar.

de cloro, por exemplo). No diamante, cada átomo de carbono está ligado, quimicamente, a quatro átomos vizinhos. Estas ligações são muito fortes, o que explica a dureza do cristal. No diamante, cada átomo de carbono está no centro de um tetraedro e ligado a quatro outros situados nos vértices.

Os cristais moleculares ou de Van der Waals, são sólidos detidos de alta tensão de vapor a temperaturas ordinárias; sua sublimação dá lugar a moléculas ou átomos estáveis. Os sólidos moleculares são rêsdes de moléculas quimicamente estáveis. Exemplos de tais sólidos são os dos gases raros (argônio, neônio, criptônio, xenônio), nitrogênio sólido, iodo sólido, gelo, etc.

A alta tensão de vapor indica que as forças entre as moléculas no cristal são fracas (não são forças químicas pois as moléculas são quimicamente saturadas; são as forças de Van der Waals que estudaremos no Capitulo III.

Os semicondutores, finalmente, são sólidos com baixa condutividade que é, no entanto, devida a eletrons e não a ions. Eles diferem dos metais ainda porque a condutividade aumenta com a temperatura. A baixa condutividade eletrônica dos semicondutores, indica que eles devem ser considerados como sólidos situados entre os metálicos ideais e os isolantes ideais. O óxido cuproso, o óxido de ferro, o óxido de zinco (fig. 19), e o telúrio, são exemplos de semicondutores. As propriedades características dos semicondutores resultam de imperfeições na rêsde cristalina da substância considerada (lugares que deveriam ser ocupados por átomos de ferro, no óxido de ferro, estão vazios) ou há átomos intersticiais a mais na rêsde, como é o caso do Zn no óxido de zinco.

É preciso observar, finalmente, que existem muitos sólidos cristalinos que não se enquadram perfeitamente em um destes tipos. Os silicatos, por exemplo, apresentam propriedades de cristais de valência e de sais iônicos. Cristais como o grafite e as micas, tem a seguinte estrutura: átomos ou ions distribuem-se em lâminas e são mantidos nelas por ligações fortes; entre estas lâminas exercem-se forças de atração bem mais fracas. O grafite (fig. 20), a distância entre duas lâminas é de $3,4\text{\AA}$, enquanto que a distância entre dois átomos de carbono em uma mesma lâmina é de $1,4\text{\AA}$.

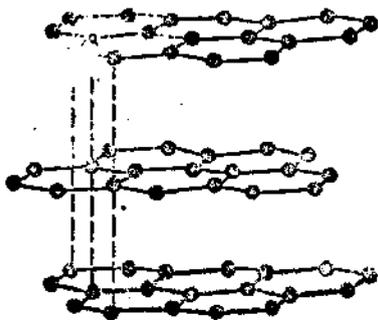


Fig. 20. Estrutura do grafite. Os átomos de carbono se distribuem laminarmente nos vértices de hexágonos.

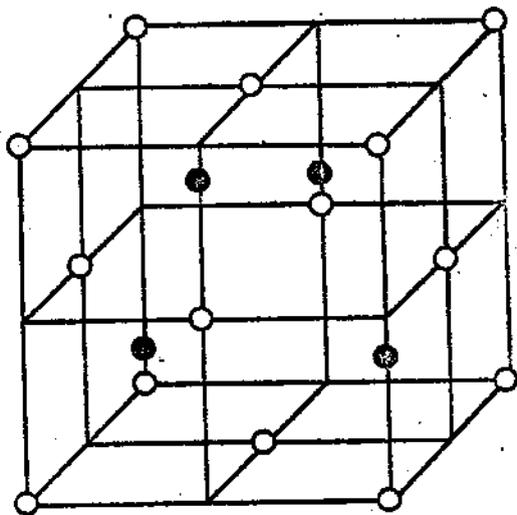


Fig. 19. Óxido de zinco.

- Oxigênio
- Zinco

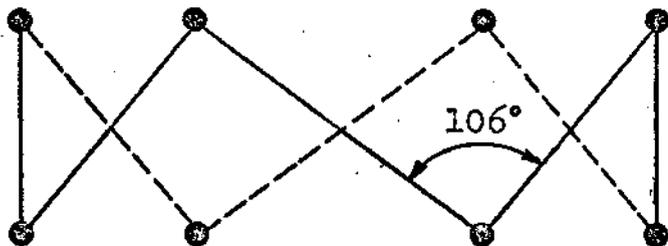


Fig. 21, Enxofre ortorrômico. O ângulo de 106° é determinado experimentalmente.

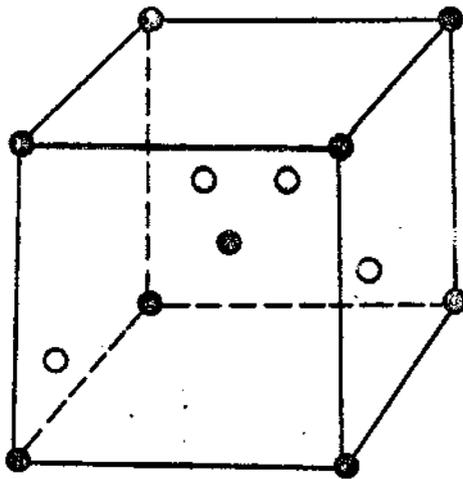


Fig. 22.
Óxido de cobre (Cu_2O)

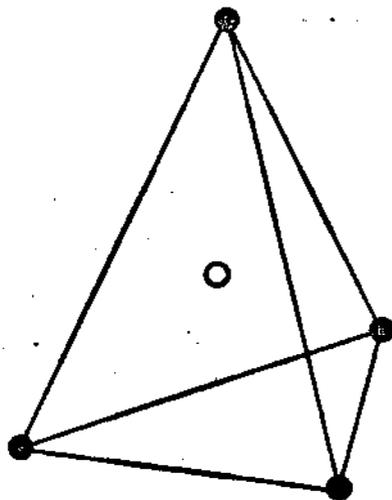


Fig. 23.
Tetraedro de cloreto
de magnésio.

- Magnésio
- Cloro

O enxofre ordinário ortorrômbico é formado de moléculas com a estrutura indicada na figura 21. A molécula é formada de 8 átomos que se distribuem em um anel franzido. A 200°C, o enxofre torna-se um líquido viscoso. Os anéis descritos anteriormente rompem-se a esta temperatura e as extremidades se unem, formando longas cadeias. Resfriando-se este, obtém-se o chamado enxofre plástico. A borracha no estado natural não apresenta evidência de orientação cristalina. Entretanto, esticada (mais do que 80%), forma uma estrutura semicristalina, análoga à do enxofre plástico.

I,10. Líquidos

Portanto, um corpo no estado sólido é caracterizado por um alto grau de ordem na distribuição dos átomos. Esta ordem resulta de que a energia potencial proveniente da força atrativa entre os átomos (ou ions), é muito maior do que a energia cinética de agitação térmica. No estado gasoso, ao contrário, predomina a energia cinética e daí resulta a desordem característica na distribuição de suas moléculas.

No estado líquido, as moléculas estão sob a ação, de um certo modo equilibrada, das forças de interação e da energia cinética de agitação térmica. Esta última já é suficientemente forte para, no estado líquido, destruir a ordem de longo alcance característica do estado sólido. Mas não é suficientemente forte para impedir que haja uma ordem local, uma estrutura semi-cristalina resultante da força de atração intermolecular. Um líquido em que a estrutura semi-cristalina é relativamente acentuada é a água. Nesta, cada molécula em vez de mover-se zigue-zagueando entre as outras, está associada a quatro outras de tal modo que cada átomo de oxigênio de uma dada molécula está, na realidade, envolvido tetraedricamente por quatro de hidrogênio (figura 24). Este cacho de moléculas e, aliás, responsável pelas propriedades anômalas da água. Num líquido normal, a estrutura semi-cristalina é bem menor, de modo que, quando se o aquece, é pequeníssimo o trabalho para destruí-la, de modo que quase toda a energia térmica é empregada na agitação das moléculas, o que aumenta o volume, e, portanto, diminui a densidade. No caso da água, no entanto, a energia térmica absorvida no aquecimento, é, principalmente, empregada em destruir estes cachos em consequência de que as moléculas podem ficar mais próximas, diminuindo o volume. Com um novo aquecimento, então,

a água passará a se comportar como um líquido normal.

A descoberta da estrutura semi-cristalina dos líquidos foi feita pelo método de espalhamento, por líquidos, de raios X.

É de observar, finalmente, que os sólidos não cristalinos como os vidros e as substâncias plásticas, de que falamos anteriormente, podem, de um certo modo, ser considerados como líquidos solidificados.

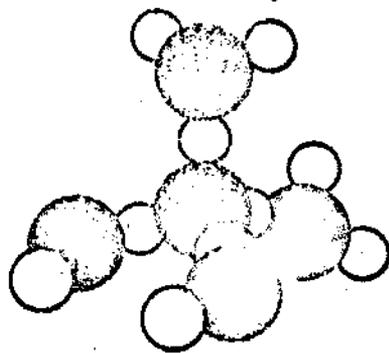
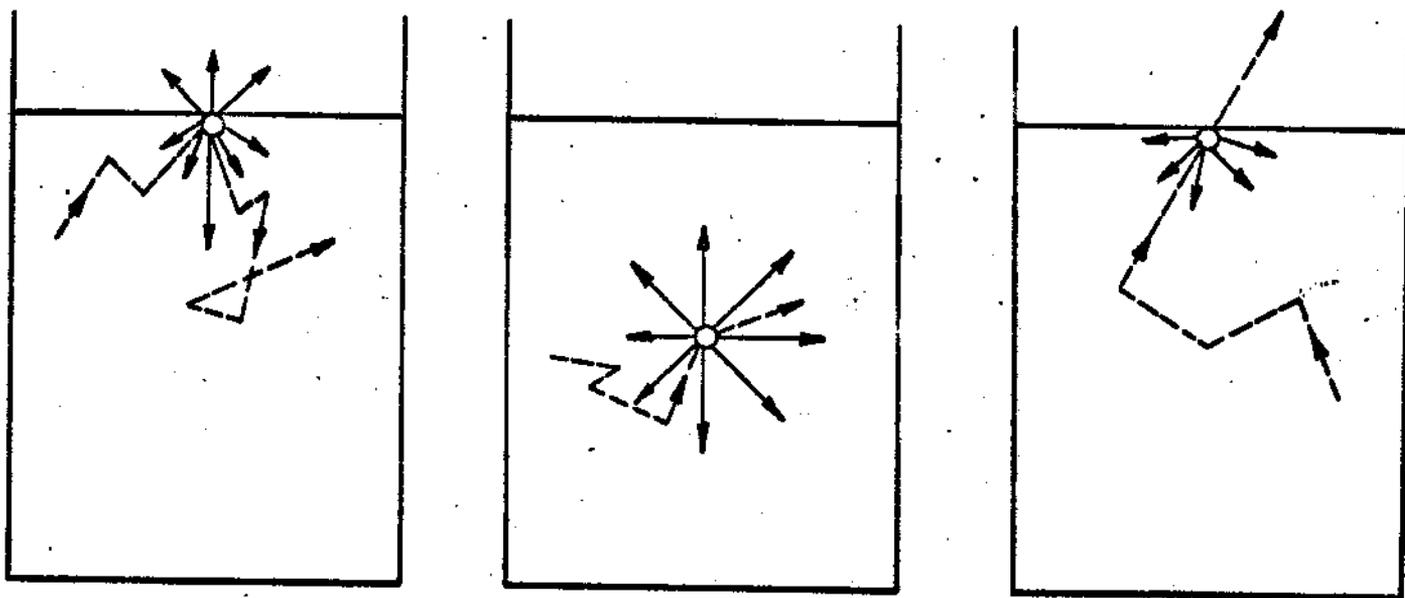


Fig. 24. Estrutura semi-cristalina da água líquida. As esferas pretas representam átomos de oxigênio e as brancas de hidrogênio.



(a)

(b)

(c)

Fig. 25. - (a) As moléculas da superfície livre são atraídas pelas moléculas do líquido. Esta dissimetria da origem à tensão superficial. (b) Moléculas no interior dos líquidos sofrem forças que, em média, se equilibram. (c) A agitação molecular pode fazer com que a molécula saia do meio líquido vencendo a atração referida em (a).

PROBLEMAS

1. Que é tensão de vapor à temperatura T? Explique molecularmente a sua variação com a temperatura.
2. Que é tensão superficial? Qual é a sua explicação em termos das interações moleculares?
3. Por que líquidos, como a água, molham o vidro e outros, como o mercúrio, não o molham? Sugestão: levar em conta as forças de atração entre as moléculas do líquido e entre as do líquido e as do vidro.
4. Qual das duas hipóteses feitas no parágrafo (I,3) para a relação entre as massas dos átomos de oxigênio e nitrogênio é a verdadeira?
5. Qual é a distância média entre os átomos em um cristal de carbono (diamante), em um cristal de ferro e em um cristal de níquel? Conheçam-se as densidades e as massas atômicas.

	Densidade	Massa Atômica
Diamante	3,519 g/cm ³	12,01
Níquel	8,8 g/cm ³	58,69
Ferro	7,9 g/cm ³	55,85

(Suponha que a rede fundamental de cada um destes cristais seja cúbica e tome a distância média como a raiz cúbica do volume médio do átomo.

6. Uma gota de óleo tem a volume de $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$ e, espalhada sobre uma superfície de água, cobre uma área de $0,2 \text{ m}^2$. Qual é o diâmetro máximo possível de uma molécula de óleo? Qual o menor número possível de moléculas na gota?

7. Que fração do volume ocupado pelo gas hidrogênio a temperatura e pressão normais é ocupada pelo volume real das moléculas? Sabe-se que o diâmetro das moléculas de hidrogênio é $2,74 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$.

8. Sabendo que as forças de atração entre as moléculas são inversamente proporcionais à sétima potência da distância entre os centros moleculares e que a força de repulsão é inversamente proporcional à décima potência desta distância, a que distância estas duas forças são iguais admitindo-se que a relação entre as constantes de proporcionalidade da atração para a repulsão vale 10^{21} , as distâncias sendo medidas em centímetros.

9. Consulte uma tabela de constantes físicas para encontrar as densidades dos seguintes gases: cloro, fluor, hidrogênio e nitrogênio, assim, calcule as suas massas moleculares.

LEITURA ACONSELHADA RELATIVAMENTE AO CAPÍTULO I

- L. Pauling - College Chemistry, Cap. 3 (Freeman)
- H. Smyth e C. W. Ufford - Matter Motion and Electricity, Cap. 1 e 2 (MacGraw-Hill)
- Encyclopedia Britannica, artigo sobre Atoms (edição de 1911, existente no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas) e artigo sobre Solids e sobre Liquids (edição de 1952)
- W. Oldenberg - Introduction to Atomic Physics, Cap. 1, 2, e 6 (MacGraw-Hill)
- O. Rice - The Structure of Matter, Cap. 8 (John Wiley & Sons)
- W. Finkelburg - Atomic Physics, Cap. 7 (MacGraw-Hill)

CAPITULO II

Teoria Cinética dos Gases

II, 1. INTRODUÇÃO

A concepção molecular, da matéria encontra a mais fecunda aplicação na teoria cinética dos gases. Neste estado, as moléculas estão, em média, muito afastadas umas das outras (fig. 13 e fig. 14). Na maior parte do tempo, é muito fraca a fôrça que uma exerce sôbre outra, de modo que podemos considerar as partículas como dotadas de velocidade constante, as trajetórias sendo retilíneas. Quando uma molécula se aproxima suficientemente de outra, dá-se uma colisão, durante a qual mudam, bruscamente, as condições de movimento das partículas. Depois da colisão, as moléculas se afastam e podemos considerar, novamente, as suas trajetórias como retas, as velocidades tendo, agora, valores diferentes (*).

É interessante observar como, baseando-se em ideias físicas simples sôbre o movimento das moléculas e sem nenhum conhecimento detalhado da estrutura interna destas, a teoria cinética dá uma descrição satisfatória de grande número de propriedades dos gases. Idéias análogas são utilizadas em outros campos da Física, quando se tem um sistema de partículas cujo movimento seja análogo ao das moléculas de um gas. O modelo estatístico dos núcleos pesados, é um exemplo de aplicação deste método.

II, 2. DEDUÇÃO SIMPLIFICADA DA EQUAÇÃO DE BERNOULLI

A teoria cinética dos gases atribue a pressão que os gases

(*) Nesta aproximação, ao invés de usarmos a curva da figura 11 para a energia potencial, estaremos usando a da figura 26, que representa o potencial de interação de duas bolas impenetráveis (duas bolas de bilhar, por exemplo).

exercem sobre as paredes dos recipientes em que estão contidos, à colisão de suas moléculas contra essas paredes. De fato, a parede sofre uma força sempre que, contra ela, colide uma molécula. Calculemos esta força e, a partir dela, a pressão do gas.

Suponhamos que moléculas de massa m estejam contidas em uma caixa cúbica de massa M e aresta ℓ . Inicialmente, admitamos que (i) as moléculas colidam elásticamente apenas contra as paredes e que (ii) as moléculas se movam perpendicularmente às faces contra as quais se vão chocar. Consideraremos, primeiramente, o efeito de uma molécula e, depois, o somaremos sobre todas elas. Se a velocidade de uma molécula for \vec{u} antes do choque, será $-\vec{u}$ depois da colisão (*) e, portanto, a variação de sua quantidade de movimento será $2m\vec{u}$, o que faz que a caixa adquira velocidade (**)

$$\vec{U} = 2m\vec{u} / M \tag{II,1}$$

Devido às ν colisões, por segundo, de uma mesma molécula, a parede sofre uma força cujo módulo é:

$$F = M\nu U = 2m\nu u \tag{II,2}$$

Calculemos ν . Entre dois choques contra uma parede, a molécula percorre a distância 2ℓ durante o tempo t . O número de choques, por segundo, que ela efetua sobre uma parede, vale, portanto:

$$\nu = |\vec{u}| / 2\ell = u / 2\ell \tag{II,3}$$

Substituindo (II,3) em (II,2) temos:

$$F = mu^2 / \ell \tag{II,4}$$

que é a força exercida pela molécula, sobre uma parede, durante um segundo.

De acordo com as nossas hipóteses simplificadoras, $n \ell^3 / 3$ das n moléculas que existem em um cm^3 , colidem contra a parede que esta-

(*) Esta relação entre as velocidades da molécula, antes e depois do choque, decorre da hipótese de que a massa da molécula é muito inferior a da parede, isto é, $m/M \ll 1$.

Representemos por u e u' as velocidades da molécula antes e depois da colisão. Entre u e u' existe a relação:

$$mu^2 / 2M = mu'^2 / 2M + (m^2 / 2M^2)(u^2 + u'^2 - 2uu')$$

que decorre da conservação de energia e de quantidade de movimento. Esta relação se reduz a $u^2 = u'^2$, se tivermos em conta que $m^2/M^2 \ll m/M$. Daí resulta que $u = -u'$ (por que não pode ser $u = u'$?).

(**) Pela conservação de quantidade de movimento.

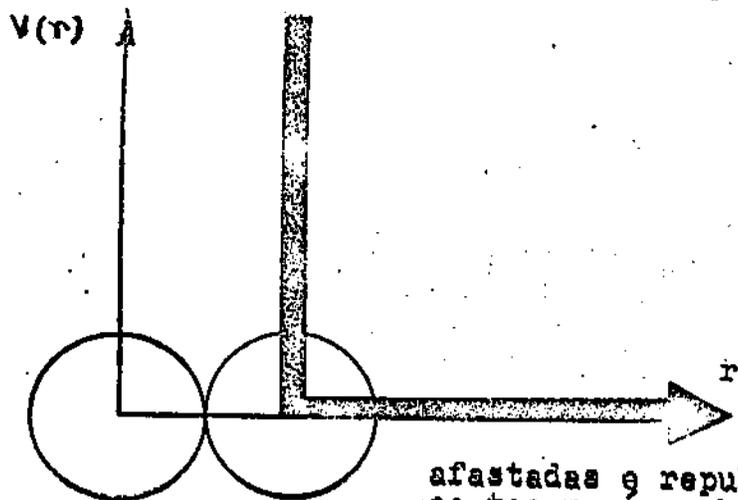


Fig.26: Potencial de interação de duas bolas de bilhar (zero quando as bolas estão afastadas e repulsão infinita quando elas se tocam, e a chamada interação de contacto).

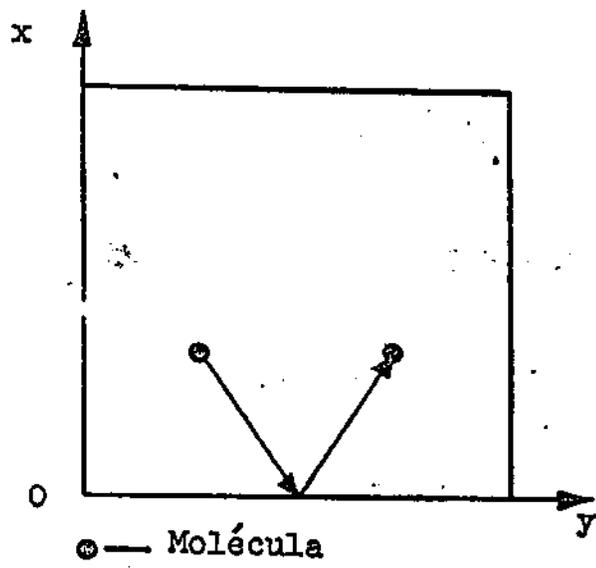


Fig. 27. Numa colisão elástica, as componentes da velocidade são $-u_x, u_y$ antes do choque e u_x, u_y depois da colisão.

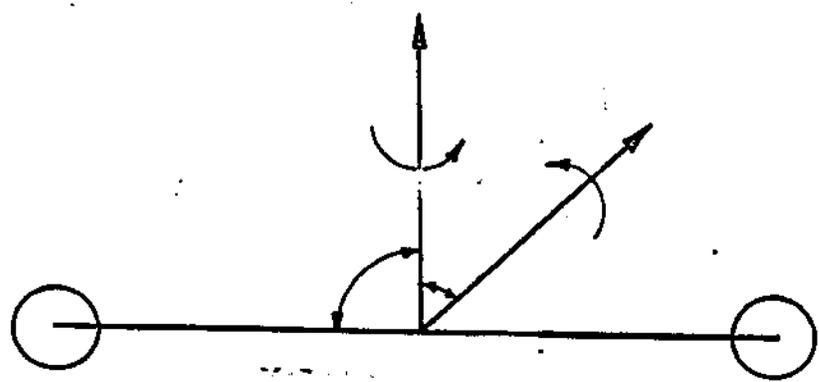


Fig. 28. Graus de liberdade de uma molécula biatómica.

mos considerando e dão lugar à força total

$$F_t = (n l^3/3) \cdot (\mu^2 / l) = n\mu^2 l^2/3$$

sobre esta parede, de onde se conclue que a pressão vale:

$$p = F_t / l^2 = n\mu^2 / 3 \quad (II,5)$$

ou, se usarmos $n\mu = 1/v$ onde v é o volume específico:

$$pv = u^2/3 \quad (II,6)$$

Por outro lado, sabemos que a equação dos gases perfeitos é:

$$pV = \nu RT \quad (II,7)$$

onde p é a pressão que o gas sofre, V o volume que êle ocupa, T a temperatura absoluta em que êle se encontra e ν o número de moles que existem no volume V . R é uma constante universal e vale

$$8,3 \cdot 10^7 \text{ erg/graup/mol}$$

Se considerarmos, apenas, um mol, a equação (II,7) se reduz a

$$pV = RT, \quad \nu = 1 \quad (II,8)$$

onde V é o volume de um mol.

As expressões teórica (II,5) e experimental (II,8), concordarão se

$$L\mu^2/3 = RT \quad (II,9)$$

o que mostra que a energia cinética de cada molécula vale:

$$E = \frac{3 RT}{2L} \quad (II,10)$$

o que dá um significado à temperatura absoluta. No zero absoluto, as moléculas se encontram em repouso.

A expressão (II,10) pode ser simplificada, se introduzirmos $R/L = k$, uma constante conhecida como constante de Boltzmann que vale $1,380 \cdot 10^{-16}$ erg/graup, de modo que cada molécula tem energia cinética de $3kT/2$.

II,3. DEDUÇÃO GERAL DA FÓRMULA DE BERNOULLI

Um gas não submetido a forças exteriores, ocupa, uniformemente, todo o volume que lhe é oferecido. Êste fato experimental sugere a ideia de que as moléculas de um gas, nestas condições, podem ocupar qualquer posição dentro deste volume (não há posições privilegiadas); indica, ainda, que tôdas as direções e sentidos são igualmente prováveis para as velocidades das moléculas (não há direções ou sentidos

privilegiados, para as velocidades moleculares). Esta concepção forma o chamado princípio do caos molecular.

Estas considerações mostram que devemos introduzir modificações nas hipóteses feitas para a dedução da fórmula (II,5) da pressão. Lá admitimos, por exemplo, que tôdas as moléculas se movimentavam perpendicularmente às paredes com as quais se iam chocar e supuzemos que elas não colidiam entre sí. Estas hipóteses estão bem longe da realidade; resolvemos tomá-las como base para mostrar que, mesmo assim, era possível dar uma ideia do mecanismo e da ordem de grandeza das quantidades calculadas.

Na realidade, entre as n moléculas por cm^3 , haverá n_1 com velocidade \vec{v}_1 (ou melhor, entre v_{1x} e $v_{1x}+dv_{1x}$, v_{1y} e $v_{1y}+dv_{1y}$, v_{1z} e $v_{1z}+dv_{1z}$), n_2 com velocidade \vec{v}_2 , etc. Como não podemos observar a velocidade de cada molécula individualmente (e se pudéssemos, isso não teria utilidade porque as colisões modificam esta velocidade a cada instante), devemos calcular velocidades médias. A média da componente x da velocidade \vec{u} é:

$$\langle u_x \rangle = \frac{\sum_{u_x u_y u_z} u_x n(u_x, u_y, u_z)}{\sum_{u_x u_y u_z} n(u_x, u_y, u_z)}$$

ou, no caso contínuo:

$$\langle u_x \rangle = \frac{\iiint u_x n(u_x, u_y, u_z) du_x du_y du_z}{\iiint n(u_x, u_y, u_z) du_x du_y du_z}$$

De um modo geral, valor médio da grandeza G é:

$$\langle G \rangle = \left[\sum_G G n(G) \right] / \left[\sum_G n(G) \right]$$

Com esta definição de média e com a hipótese do caos molecular, podemos demonstrar que

$$\langle u_x \rangle = \langle u_y \rangle = \langle u_z \rangle = 0 \quad (\text{II, 11})$$

porque

$$n(u_x, u_y, u_z) = n(-u_x, u_y, u_z)$$

$$n(u_x, u_y, u_z) = n(u_x, -u_y, u_z)$$

$$n(u_x, u_y, u_z) = n(u_x, u_y, -u_z)$$

Tem-se, também:

$$\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle = \frac{u^2}{3}$$

para \vec{u} fixo em módulo.

Vamos, agora, obter a equação da pressão, sob forma mais precisa. Consideremos uma molécula, no interior de uma massa gasosa, que se dirige, com velocidade \vec{u} , para a parede (fig. 27). Na colisão, apenas a componente da velocidade normal à parede, se modifica (por que?). Representemos por Ox o eixo normal à parede. A frequência com que tal molécula se choca contra uma parede, vale

$$\nu(u) = |u_x^2|/2$$

e, portanto, a força F do parágrafo anterior, deve ser substituída por

$$F = 2m |u_x| \nu(u) = m |u_x^2|/\ell$$

A força total produzida por uma molécula sobre as seis paredes é, portanto (*):

$$F_t(\vec{u}) = 4E(\vec{u})/\ell$$

Somando $F_t(\vec{u})$ sobre todas as moléculas,

$$\sum_N F_t(\vec{u}) N(\vec{u}) = (4/\ell) \sum_u E(\vec{u}) N(\vec{u})$$

onde $N(\vec{u})$ é o número de moléculas, no recipiente, com velocidade \vec{u} . Mas, a última soma é o produto da pressão pela área das seis paredes, isto é,

$$(4/\ell) \sum_u E(\vec{u}) N(\vec{u}) = p \cdot 6\ell^2$$

Agora

$$\langle E(\vec{u}) \rangle = (1/n) \sum_u E(\vec{u}) N(\vec{u})$$

(*) Observe que

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

$$e \quad N(\vec{u}) = 2^3 n(\vec{u})$$

se representarmos por $n(\vec{u})$, o número de moléculas por cm^3 , com velocidade \vec{u} e n o número de moléculas por cm^3 . Assim,

$$p = 2n \langle E(\vec{u}) \rangle / 3 = nm \langle u^2 \rangle / 3 \quad (\text{II},12)$$

de onde (por que?)

$$pv = \frac{\langle u^2 \rangle}{3} \quad (\text{II},13)$$

A fórmula (II,13) permite calcular $\langle u^2 \rangle$. Tomando o caso de um mol em que $V = 22\,400 \text{ cm}^3$ para $t = 0^\circ\text{C}$ e $p = 1 \text{ atm.}$,

$$\langle u^2 \rangle = 1,13 \cdot 10^{-15} / m \text{ (cm/seg)}^2 \quad \frac{6,8 \times 10^8}{\dots}$$

Os valores de $\langle u^2 \rangle$ para diversos gases são, em condições normais:

TABELA IV

	H_2	O_2	N_2
$\langle u^2 \rangle \text{ km/seg}$	1,85	0,46	0,49

II, 4. ENERGIA DE AGITACÃO TÉRMICA

A equação de Bernoulli (II,12), juntamente com a equação dos gases perfeitos, conduzem-nos ao seguinte resultado

$$\langle E \rangle = 3 k T / 2 \quad (\text{II},14)$$

para uma molécula. Assim, a temperatura de um mol é proporcional à energia cinética média das moléculas.

Se partículas, como neutrons, estiverem em equilíbrio com as moléculas de um gas perfeito à temperatura T , então, pela fórmula (II,14), podemos conhecer a energia cinética média de tais partículas, embora não conheçamos sua massa.

II, 5. MOVIMENTO BROWNIANO

Partículas, em suspensão coloidal, apresentam um movimento de vibração irregular que pode ser observado ao microscópio. Uma tal suspensão pode ser obtida, por exemplo, dissolvendo goma-guta em álcool e diluindo esta solução, suficientemente, em água. Como a resina é insolúvel em água, a diluição da solução alcoólica nesta, dá lugar à reunião das moléculas da resina em partículas de diâmetros da ordem de 10^{-5} cm, que podem permanecer em suspensão.

Este movimento irregular de partículas é denominado movimento browniano (descoberto por Brown, em 1827). O fato de não ser devido a causas externas é uma indicação direta de que tal movimento provém e colisões as moléculas do líquido contra estas partículas coloidais. Além disso, prova que o movimento das moléculas apresenta, a cada instante, desvios de uma distribuição uniforme, denominadas flutuações.

Se o movimento das moléculas do líquido fosse tal que a partícula coloidal recebesse, a cada instante, colisões dessas, em igual número e intensidade, de um lado e do outro, em seu redor, ela permaneceria imóvel. O movimento browniano é uma prova de que isto não é verdade: o movimento irregular da partícula coloidal resulta de que, a cada instante, as colisões das moléculas sobre ela não se contra-balançam. Uma molécula a mais ou a menos, imprimir-lhe-á uma quantidade de movimento resultante e ao acaso (*).

Neste estado de equilíbrio, a energia cinética média da partícula coloidal é igual à energia cinética média de uma molécula ou seja $3kT/2$ (se digamos 20 moléculas se aproximam da partícula de um lado, segundo a própria concepção do caos molecular, não será muito diferente o número das que se aproximam do lado oposto).

II, 6. LEI DE DALTON

Se vários gases estiverem contidos, separadamente, em um volume V cada um e se n_1, n_2, \dots forem os números de moléculas de

(*) Para ter uma idéia da ordem de grandeza do deslocamento das partículas, encontrou-se para o valor medio do quadrado das projeções deste deslocamento sobre um certo eixo, um valor igual a $4,5 \cdot 10^{-7}$ cm², durante 30 seg, para partículas suspensas em água a 20° C. É claro que o valor das projeções destes deslocamentos é nulo.

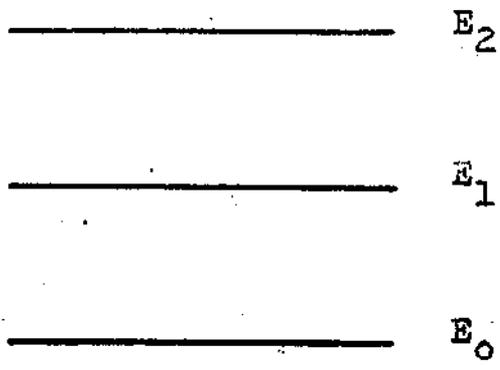


Fig. 29.
Estados quânticos de energia.

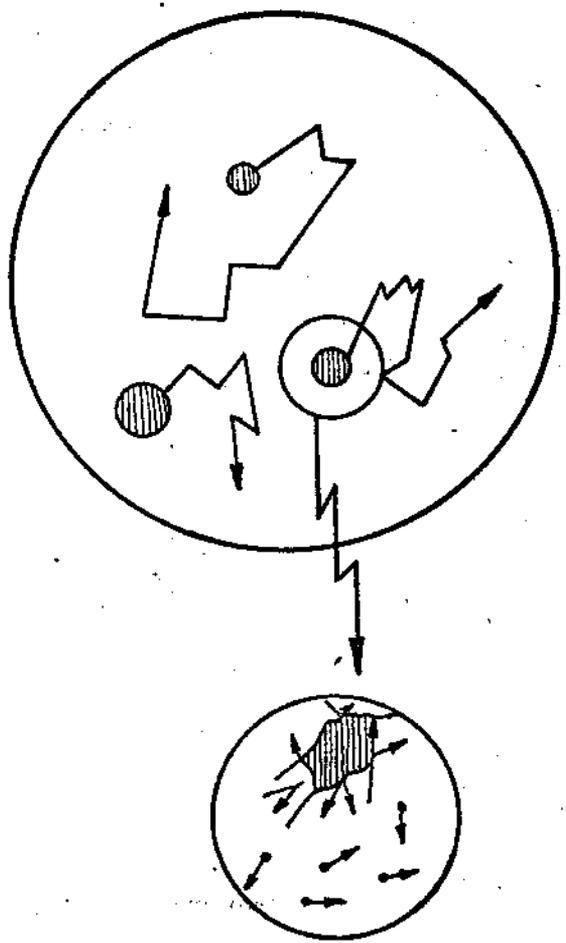


Fig. 30. Movimento browniano. Na ampliação aparecem as moléculas de água que se chocam contra a partícula de goma-guta.

massas m_1, m_2, \dots neste volume, então, pela fórmula (II,12):

$$p_1 = (1/3) m_1 n_1 u_1^2$$

$$p_2 = (1/3) m_2 n_2 u_2^2$$

ou

$$p_1 = (2/3) \langle E_1 \rangle$$

$$p_2 = (2/3) \langle E_2 \rangle$$

onde $\langle E_1 \rangle$, $\langle E_2 \rangle$, etc, são as energias cinéticas médias dos gases.

Se os gases não reagirem, e misturarmos todos no volume V , a energia cinética da mistura é a soma das que os gases tinham separadamente, pois, não se observa nenhuma absorção ou emissão de calor, quando se efetua a mistura, isto é:

$$E = \langle E_1 \rangle + \langle E_2 \rangle + \dots$$

Portanto, a pressão da mistura definida pela relação $p = 2E/3$ é a soma das pressões parciais.

$$p = p_1 + p_2 + \dots$$

II,7. CALORES ESPECÍFICOS DOS GASES

Calor específico, a volume constante, c_v é a quantidade de calor necessária para elevar de $1^\circ C$, a temperatura da unidade de massa de um gas, mantendo-se o volume constante. Analogamente, pode-se definir, para os gases, calor específico a pressão constante c_p . Entre as duas quantidades c_p e c_v , existe a relação:

$$c_p - c_v = R \quad (II,15)$$

como se pode demonstrar em termodinâmica.

Experimentalmente, foram encontrados os seguintes resultados para o calor específico molar C_v (caloria/mol/grau), a zero graus centígrados:

TABELA V

	$c_v \cdot m$	C_v
He	0,75 · 4,003	3,02
A	0,076 · 39,944	2,98
N ₂	0,17 · 28,016	4,76
O ₂	0,15 · 32,000	4,80

Esta tabela mostra duas regularidades: 1) o calor específico molar (atômico) dos gases monoatômicos He, A, Hg vale ~3 cal/mol/grau; 2) o calor específico dos gases diatômicos O₂, CO vale ~5 cal/mol/grau. Um outro fato experimental é que esses C_v não dependem de T nem de p , para pequenas variações de p e de T.

A teoria cinética explica estes dois resultados do seguinte modo: a energia cinética média de translação de uma molécula vale $3kT/2$ e, portanto, a energia interna de um mol vale, para um gas monoatômico:

$$E_1 = L \langle E \rangle = 3RT/2$$

Dai

$$C_v \sim 2,98 \text{ cal/mol/grau.} \quad (\text{II,15})$$

Para os gases diatômicos, o argumento é mais elaborado. O princípio da equipartição de energia atribue $1kT/2$ como energia média para cada grau de liberdade. Na rotação dos átomos de uma molécula diatômica, há dois graus de liberdade (fig. 28), logo:

$$\langle E_{\text{rot}} \rangle = RT/L$$

Dai

$$E_{\text{biat}} = (3/2) RT + RT = (5/2) RT$$

e portanto:

$$C_v(\text{biat}) = 4,967 \text{ cal/mol/grau} \quad (\text{II,16})$$

Uma questão que foi um mistério para a física pré-quântica é a seguinte: por que não consideramos a energia de rotação de um átomo? Porque, em outras palavras, a energia de rotação dos átomos não contribue à energia interna de um mol e, por conseguinte, ao calor espe-

cífico de um gas monoatômico? Por que não contribue ao calor específico de um gas diatômico, a rotação dos dois átomos em torno do eixo que os liga? A resposta está na teoria quântica. A rotação dos átomos é produzida por eletrons e a energia correspondente é muito grande comparada com kT e, em temperaturas normais, a energia de aquecimento não basta para fazer passar o átomo a um estado quântico superior, portanto, não contribue ao calor específico.

A êste respeito, é muito instrutiva uma experiência realizada por Eucken, que mostrou que o calor específico do hidrogênio, que vale cêrca de 5 cal/mol/grau a temperaturas normais, mantém êste valor quando T diminue e passa bruscamente a 2,9 cal/mol/grau a 40 graus absolutos e a temperaturas menores. Êste fato é explicado se supuzermos que a molécula de H_2 só pode aumentar sua energia de rotação descontinuamente, esta podendo assumir os valores E_0, E_1 (Fig.29). Quando a energia térmica $(3/2) kT$ for inferior a $E_1 - E_0$, nenhuma molécula pode passar de E_0 a E_1 , logo não há contribuição dos graus de liberdade de rotação, para o calor específico.

II, 8. PRESSÃO OSMÓTICA

No recipiente B indicado na figura (30a) com água pura, mergulhamos o vaso A que contém uma solução de açúcar nágua. O fundo do vaso A é constituído por uma paredê que tem a propriedade de só deixar passarem as moléculas de água mas não as de açúcar; esta parede chama-se uma membrana semi-permeável, de que celofane é um exemplo.

Se mergulharmos o vaso A de modo que, no início, as superfícies livres dos líquidos estejam no mesmo nível (Fig. 30a), notaremos que depois de algum tempo, o seu nível se torna mais elevado (Fig. 30b). A água penetra gradualmente em A e eleva o nível da solução até que a pressão hidrostática não dcixe penetrar mais água. Chamamos pressão osmótica a esta pressão hidrostática.

A tabela abaixo dá os valores da pressão osmótica de uma solução que contém uma grama de sacarose por 100 cm^3 de solução. Vant' Hoff mostrou que esta pressão p coincide com o valor que se obtem usando a equação $pV = \nu RT$ dos gases perfeitos, se tomarmos V como o volume ocupado pela solução e ν o número de moles do soluto. Os resultados de tais cálculos se encontram indicados na mesma tabela.

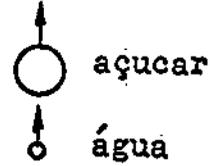
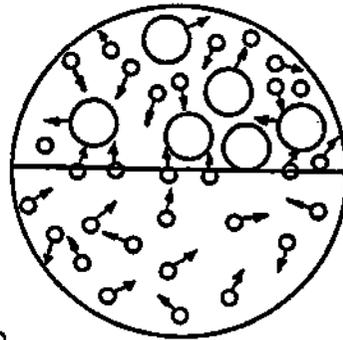
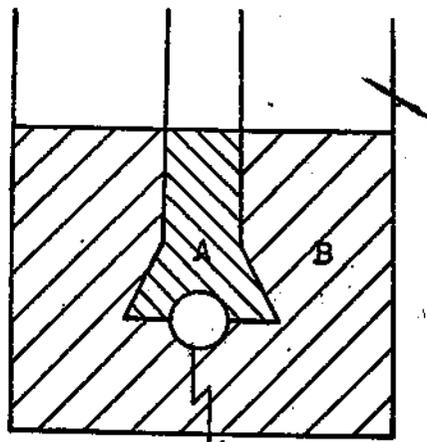


Fig. 31a. A ampliação indicada no círculo abaixo do vaso B mostra a situação inicial: moléculas de açúcar, bloqueiam a passagem das de água, de cima para baixo, sendo, conseqüentemente, maior o número das moléculas de água que atravessam a membrana, de baixo para cima.

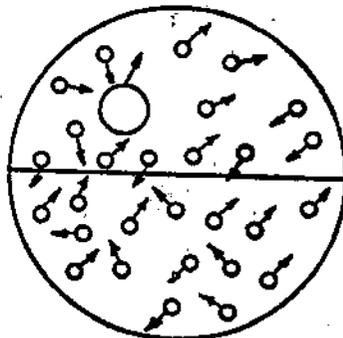
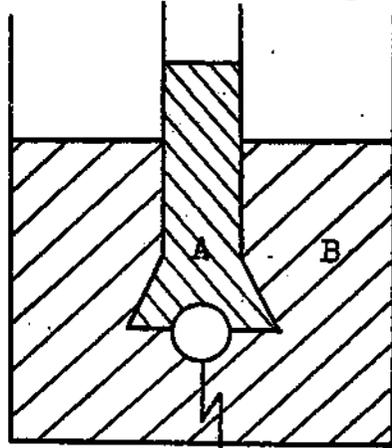


Fig. 31b. A ampliação mostra a situação final. A diluição diminui o bloqueio produzido pelas moléculas de açúcar, até ser atingido o equilíbrio.

TABELA VI

Temperatura (graus centigrados)	Pressão (atm.)	
	Observado	Calculado
6,8	0,664	0,665
13,7	0,691	0,681
14,2	0,671	0,682
15,5	0,684	0,686
22,0	0,721	0,701
32,0	0,726	0,725

Explica-se este fenômeno dizendo que o soluto se comporta como um gas perfeito, a solução dando o volume ocupado pelo gas. Inicialmente, se em um segundo, há n moléculas de água que vão colidir com 1 cm^2 da membra por baixo (da qual uma fração a atravessa), do lado superior, no mesmo tempo, e contra a mesma área, vae colidir um número menor de moléculas de água pois que haverá também, algumas de açúcar tomando parte na colisão. Como estas últimas não podem atravessar a membrana por serem demais grandes em relação ao espaços interatômicos da membrana, bloqueiam parte da superfície e, em consequência, passará do vaso A para o vaso B, um número menor de moléculas de água. O resultado é uma ascensão do nível do líquido no vaso. O processo, evidentemente, estacionará quando a diluição do soluto for tal que, digamos durante um segundo, praticamente, não haja molécula do soluto perto da membrana (diminua a frequência de colisões das moléculas do soluto contra a membrana porque a diluição aumenta o volume à disposição destas moléculas e, por conseguinte, diminua o número das que estão próximas à membrana).

Como muitas substâncias não se encontram no estado gasoso a temperaturas ordinárias, usa-se a lei de Vant Hoff para determinar as massas molculares.

II,9. LIVRE CAMINHO MÉDIO

A trajetória de uma molécula, no interior de um gas, consta de uma série de zig-zagues. As moléculas são consideradas livres até que tem lugar uma colisão, quando a distância entre os seus centros se torna da ordem de 10^{-8} cm. Entre dois choques sucessivos, as moléculas percorrem segmentos de reta. É impossível, no entanto, medir cada um desses percursos livres; apenas o seu valor médio (livre caminho médio), pode ser determinado.

Uma evidência das colisões moleculares é dada pela experiência comum de que o cheiro do perfume contido em um vidro que se abre em uma extremidade de uma sala, só atinge outra extremidade depois de algum tempo o que é devido às colisões das moléculas do vapor do perfume com as do ar, que retardam a chegada das primeiras.

Haverá uma colisão sempre que a distância entre os seus centros for igual ao diâmetro molecular D (fig.32). Suponhamos que todas as moléculas do gas estejam em repouso, com exceção de uma. Esta molécula colidirá com outra se o centro desta estiver no cilindro de base πD^2 descrito pela primeira (fig.33). O número de colisões que ela experimenta ao percorrer uma distância x é, evidentemente, igual ao número de centros moleculares dentro deste cilindro e em sua superfície e é, portanto, igual a:

$$n \pi D^2 x$$

onde n é o número de moléculas por cm^3 .

O livre caminho médio é, portanto:

$$l = \frac{x}{n \pi D^2 x} = \frac{1}{n \pi D^2} \quad (\text{II},17)$$

porque o espaço total percorrido pela molécula vale x e o número de caminhos livres é igual ao número de colisões.

Por esta fórmula, vê-se que o livre caminho médio diminui quando aumenta a densidade, o que é intuitivo. O livre caminho médio é, também, inversamente proporcional ao diâmetro molecular.

Um cálculo mais preciso que tenha em conta o movimento irregular de todas as moléculas, conduz ao seguinte resultado:

$$l = (1 / \sqrt{2}) n \pi D^2$$

A tabela na próxima página, dará alguns valores de

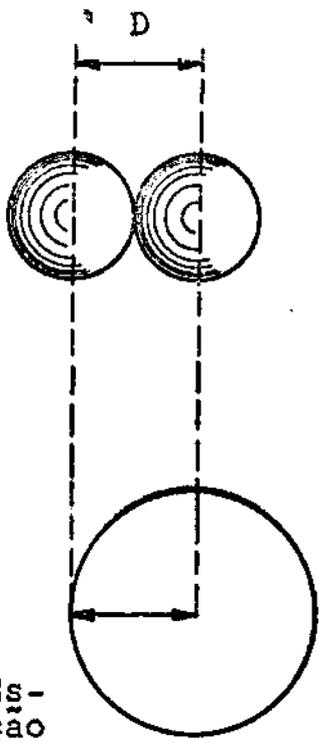


Fig. 32. Esfera de proteção e uma molécula. A rea do círculo máximo desta esfera é a secção de choque geométrica.

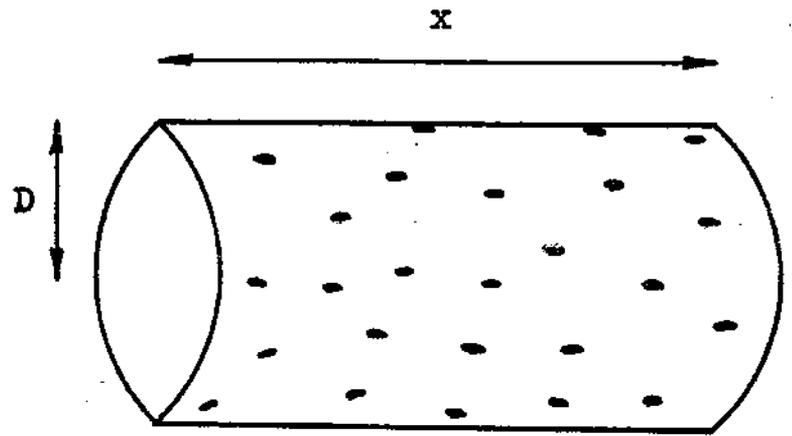


Fig. 33. Volume descrito pela esfera de proteção ao percorrer a distância x .

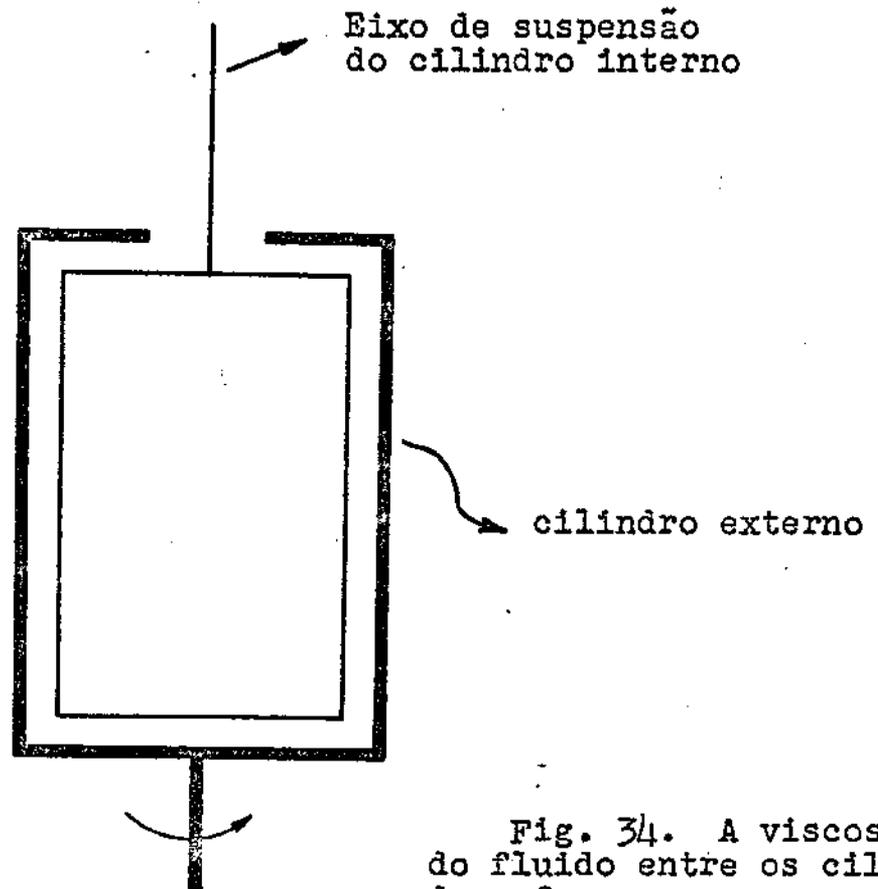


Fig. 34. A viscosidade do fluido entre os cilindros faz com que um movimento que se imprime ao cilindro externo se transmita ao cilindro interno.

TABELA VII

Livre caminho médio (temperatura e pressão normais)

Argon - - - - -	1 · 10 ⁻⁵ cm
Hélio - - - - -	1,85 · 10 ⁻⁵
Hidrogênio - - - - -	1,83 · 10 ⁻⁵
Neônio - - - - -	1,93 · 10 ⁻⁵
Oxigênio - - - - -	1 · 10 ⁻⁵

A pressões mais baixas, λ aumenta, chegando a atingir vários centímetros. Por exemplo, no hidrogênio a um milionésimo de uma atmosfera, é cerca de 18 cm.

A fórmula (II,17) foi obtida por um modo simples e elegante; podemos mostrar, agora, que o valor de λ encontrado, corresponde ao valor médio das distâncias percorridas por uma molécula entre duas colisões. Seja Z o número de moléculas em uma caixa. O número de moléculas dZ que saem de suas trajetórias por colisão é:

$$dZ = - Zn \pi D^2 dx$$

e o valor médio de \underline{x} é portanto

$$\lambda = \left(\int x dz \right) / \left(\int dz \right) = 1/n \pi D^2$$

II, 10. VISCOSIDADE

Tomemos dois cilindros co-axiais entre os quais existe ar (fig. 34) e imprimamos um movimento de rotação ao cilindro exterior com velocidade \underline{v} . Verifica-se que, logo depois, o cilindro interior passa a executar um movimento de rotação, com menor velocidade. Este movimento foi transmitido pelo gas e é independente do material de que são constituídas as paredes dos cilindros; apenas, do gas.

A força transmitida, por unidade de área do cilindro fixo, é proporcional a \underline{v} , $\left(\underline{R} \right)$ a diferença entre os raios dos cilindros:

$$F / S = \eta v / R \quad (\text{II, 18})$$

onde η é uma constante (coeficiente de viscosidade) que depende do fluido e das condições em que êle se encontra (para o ar, em condições

normais, vale $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ g seg}^{-1}$).

Estes resultados são explicados se admitirmos que existem moléculas adsorvidas sobre a superfície interna do cilindro exterior que se movem com ele e contra as quais se chocam as moléculas do gas. Nestes choques, as moléculas adquirem uma quantidade de movimento cuja componente maior tem, em geral, direção e sentido do movimento da superfície. Elas, por sua vez, transmitem esta quantidade de movimento às outras moléculas. Este processo continua, dando lugar ao movimento do cilindro interior.

Para simplicidade, consideremos duas lâminas horizontais em um gas, uma das quais se move no sentido de seu comprimento e estudemos a transmissão, pelo gas, de quantidade de movimento à lâmina inferior (fig. 35). Podemos dividir o gas compreendido entre duas lâminas em camadas, cada uma das quais com velocidade $v_0(z)$ que depende da posição da camada e decresce com z (fig. 36).

Uma molécula de uma camada tem velocidade resultante de duas outras: a velocidade $v_0(z)$ do movimento horizontal de toda a camada e a velocidade $u(z)$, do movimento molecular desordenado (agitação térmica).

$$v(z) = v_0(z) + u(z)$$

Moléculas de uma camada superior passam para uma inferior; assim, esta camada ganha a quantidade de movimento que foi perdida pela primeira. Moléculas da camada inferior, também passam para a superior havendo, deste modo, uma troca de quantidade de movimento no sentido inverso ao primeiro.

A quantidade de movimento resultante, por unidade de área e por segundo, dá a pressão que é exercida pela camada superior sobre a inferior.

Consideremos um plano P entre duas camadas (fig. 37). Moléculas que veem da camada superior, por segundo, estão contidas em um cilindro cuja base tem área igual a 1 cm^2 e cuja altura é u_z (a componente z da velocidade de arrastamento é nula) e o número das que, por segundo atravessam a unidade de área do P é $u_z n(u, u_z)$, onde $n(u, u_z)$ é o número de moléculas por cm^3 com velocidade térmica de módulo u e componente u_z (fig. 38).

A quantidade de movimento horizontal, transferida a P por unidade de área e proveniente da camada superior é

$$n(u, u_z) u_z \left[v_0(z+d) + u_x(z+d) \right] \quad (\text{II}, 19)$$

Fig. 35

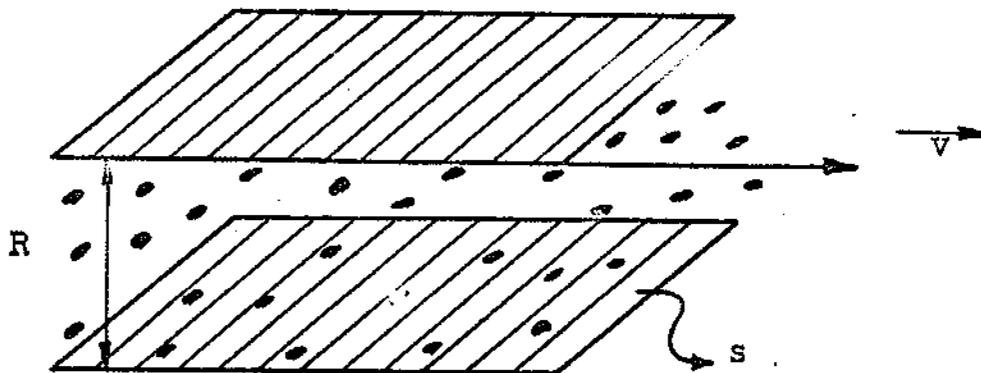


Fig. 36

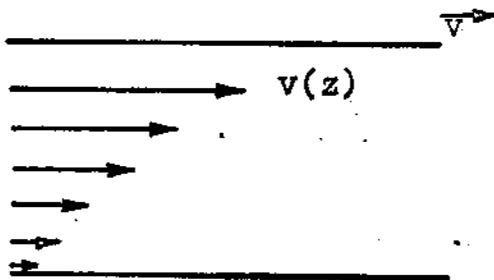


Fig. 37

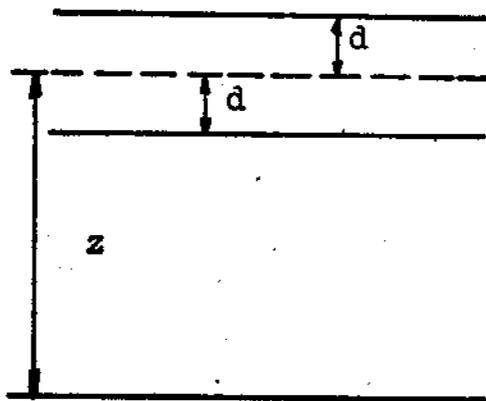
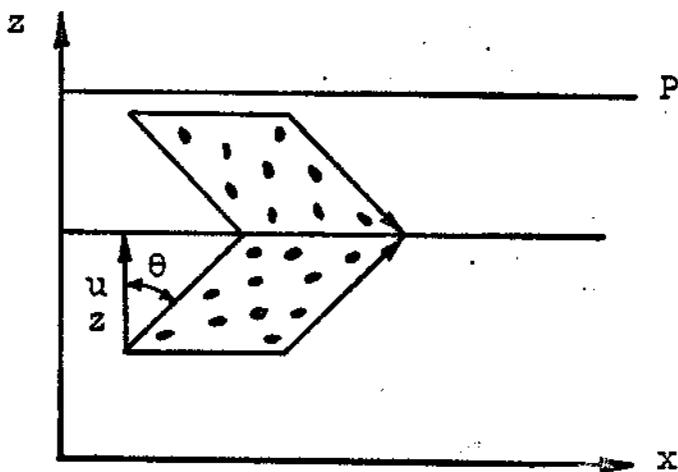


Fig. 38



A que provem da camada inferior é

$$n(u, u_z) u_z \bar{n} \{v_0(z-d) + u_x(z-d)\} \quad (\text{II}, 20)$$

Suponhamos que d seja pequeno, muito menor do que a distância R entre as lâminas. Desenvolvendo v_0 nas expressões (II,19) e (II,20) obtemos:

$$n(u, u_z) u_z m \{v_0(z) + d \cdot v_0'(z) + u_x(z+d)\} \quad (\text{II}, 21)$$

$$n(u, u_z) u_z m \{v_0(z) - d \cdot v_0'(z) + u_x(z+d)\} \quad (\text{II}, 22)$$

Se considerarmos como contribuindo a essas quantidades de movimento, apenas as moléculas que, antes de chegarem a P , tiveram a sua última colisão na camada superior (inferior), podemos escrever

$$d = \ell \cos \theta = \ell u_z / u$$

onde θ é o ângulo formado por Oz e o livre percurso considerado ℓ . Em média, ℓ será o livre caminho médio.

Tomando a soma sobre tôdas as direções subtraindo (II,22) de (II,21), obtemos:

$$\sum_{\text{dir}} n(u, u_z) m \ell \frac{u_z^2}{u} \frac{dv_0}{dz}$$

Observe que a soma sobre tôdas as direções é feita sobre um hemisfério, em cada uma destas expressões.

Finalmente,

$$\frac{F}{S} = \sum_u \sum_{\text{dir}} n(u, u_z) \ell \frac{u_x^2}{u} \frac{dv_0}{dz} = \frac{nm}{3} \ell \langle u \rangle \frac{dv_0}{dz}$$

Daí concluímos que o coeficiente de viscosidade, vale:

$$\eta = nm \ell \langle u \rangle / 3 = \rho \ell \langle u \rangle / 3 = v \ell \langle u \rangle / 3 = m \langle u \rangle / 3 \pi D^2 \quad (\text{II}, 23)$$

η é proporcional a \sqrt{T} (por que?) e independe da pressão e da densidade (a pressão não muito inferior a uma atmosfera) para d pequeno em relação às dimensões do recipiente R . Pois, nas expressões (II,21) e (II,22), substituímos $v_0(z+d)$ por $v_0(z) + dxv_0'(z)$ ou por $v_0(z) + \frac{d}{R} V_0$ o que só vale se tivermos $d \ll R$. Fisicamente, isto significa que a fórmula acima só vale quando o livre caminho médio for muito pequeno, quando comparado com as dimensões do recipiente.

TABELA VIII

Pressão (mm de Hg)	η'	l (mm)
750	1	$6 \cdot 10^{-5}$
380	1,01	$1,2 \cdot 10^{-4}$
20,5	1,004	$2,2 \cdot 10^{-4}$
2,4	0,978	$1,9 \cdot 10^{-2}$
1,53	0,956	0,030
0,63	0,918	0,073

A independência da viscosidade com a pressão, não é evidente à priori, é antes, surpreendente. À primeira vista, poder-se-ia pensar num aumento da viscosidade com a densidade. Por (II,23), vemos que, ao aumentar a densidade, diminui, na mesma proporção, o livre caminho médio, de modo que o transporte de quantidade de movimento permanece constante. Vê-se, ainda, que a viscosidade aumenta com a temperatura, como \sqrt{T} . É curioso notar que, nos líquidos, a viscosidade decresce, quando a temperatura aumenta. A razão deste comportamento diferente é a seguinte: as moléculas gasosas são praticamente, livres e o aumento de temperatura aumenta o seu movimento, logo o transporte de quantidade de movimento e, conseqüentemente, a viscosidade. Já para os líquidos, a viscosidade é devida à força atrativa que existe entre as moléculas e o aumento de temperatura nestes tem, por primeiro efeito, diminuir tal coesão.

A pressões superiores a uma atmosfera, a viscosidade não é mais independente da pressão, como o mostra a tabela abaixo:

TABELA IX

Pressão (atmosferas)	η
1	$1,57 \cdot 10^{-4}$
24	$1,69 \cdot 10^{-4}$
100	$4,83 \cdot 10^{-4}$

A razão deste fato é que a dedução acima não é mais válida porque as forças de atração entre as moléculas começam a ser importantes. Por outro lado, a pressões muito baixas, da ordem de 1mm Hg, o livre caminho médio já se torna comparavel ou superior às dimensões do recipiente, a dedução acima também não se aplica. A estas pressões, a viscosidade passa a ser proporcional à densidade. De fato, a baixas pressões, as moléculas chocam-se apenas com as paredes de modo que a quantidade de movimento transmitida é proporcional ao número de moléculas existentes por cm^3 .

II, 11. DETERMINAÇÃO DAS GRANDEZAS MOLECULARES

Antes de prosseguirmos, é importante saber como se medem as grandezas moleculares até aqui encontradas e qual a sua ordem de grandeza.

As principais fórmulas que obtivemos até agora foram as seguintes:

$$pv = \langle u^2 \rangle / 3 \quad (\text{II},13)$$

$$\eta = \rho l \langle u \rangle / 3 \quad (\text{II},23)$$

$$l = 1 / n \pi D^2 \quad (\text{II},17)$$

às quais podemos acrescentar:

$$\rho_{\text{liq}} = 6m / \pi D^3 \quad (\text{II},25)$$

Esta última vale se admitirmos que, em primeira aproximação, o volume do líquido é igual à soma dos volumes das moléculas.

Na fórmula (II,13) p e v são grandezas diretamente medidas no laboratório. Daí podemos conhecer $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$. Veremos no parágrafo II,17 que esta raiz é aproximadamente igual a $\langle u \rangle$.

Conhecendo-se $\langle u \rangle$, a densidade ρ e o coeficiente de viscosidade η , podemos calcular, a partir da fórmula (II,23), o livre caminho médio l ; conhecendo l , ρ e ρ_{liq} , as três últimas equações permitem-nos calcular D , m (massa da molécula) e n ; finalmente, conhecendo n e o volume V de um mol, podemos determinar L pela fórmula

$$L = nV \quad (\text{II},26)$$

Inversamente, se pudermos medir, diretamente, L , a fórmula (II, 26) nos dá o valor de n , uma vez que V pode ser medido; com n e ρ

determinaremos m ; com m e ρ_{liq} , calcularemos d ; com d e n calcularemos l e, finalmente, com l, ρ, η , obteremos $\langle u \rangle$.

A determinação direta do número L pode ser feita por diferentes métodos. O método de Perrin, que descreveremos no parágrafo seguinte, determina $k = R/L$ de onde se pode tirar o valor de L . O método eletrolítico utiliza a lei de Faraday: $e = F/L$, onde $F = 96519$ coulombs é a constante de Faraday que significa fisicamente a carga depositada em um eletrodo por um mol de um elemento monovalente; e é a carga de um ion monovalente.

Um terceiro método é baseado no conhecimento da estrutura de um cristal, por meio da análise com raios X . Esta análise permite determinar a distância média entre dois átomos, no reticulado cristalino. Conhecendo-se esta distância, podemos calcular o volume médio w do átomo no cristal. A relação

$$w = V^{\circ} / L = m / \rho L$$

onde ρ é a densidade do cristal, nos dá o valor de L .

II,12. MÉTODO DE PERRIN PARA A DETERMINAÇÃO DE L

A diferença de pressão entre dois pontos em um gas submetido à ação da gravidade, vale:

$$dp = -m n g dh \tag{II,27}$$

onde dh é a altura entre os dois pontos. Mas, de $p V^{\circ} = R T$, de

$$L = n V^{\circ} \quad \text{e de } k = R / L, \quad \text{tem-se:}$$

$$p = n k T \tag{II,28}$$

Comparando (II,27) e (II,28), obtemos

$$dp / p = dn / n = -(m g / k T) dh \tag{II,29}$$

Se supuzermos que T não varie com h , obtemos, integrando (II,29)

$$p = p_0 \exp [- m g (h-h_0) / k T] \tag{II,30}$$

A mesma relação vale para o número de moléculas por cm^3 (*)

$$n = n_0 \exp [- m g (h-h_0) / k T] \tag{II,31}$$

e portanto, para a densidade

$$\rho = \rho_0 \exp [- m g (h-h_0) / k T] \tag{II,32}$$

(*) Representaremos muitas vezes a função exponencial e^x por $\exp(x)$.

No caso de uma mistura de gases, a diferença de pressão entre dois pontos de altura dh é:

$$dp = - \left(\sum_i m_i n_i \right) g dh$$

onde a soma é estendida sobre as componentes da mistura. Definindo uma massa média de molécula $\langle m \rangle$ por

$$\langle m \rangle = \frac{\sum_i m_i n_i}{\sum_i n_i},$$

a relação acima torna-se:

$$dp = - \langle m \rangle n g dh$$

onde $n = \sum_i n_i$

Portanto, na fórmula barométrica, devemos substituir, simplesmente, \underline{m} por $\langle m \rangle$ para o caso de uma mistura.

A relação (II,30) é a conhecida fórmula barométrica. Sua aplicação não é rigorosamente correta pois supuzemos que \underline{T} não variasse com a altura. Na realidade, em média, a temperatura atmosférica decresce quando a altura aumenta, de 6,5° C por quilômetro.

A fórmula barométrica foi estendida por Vant'Hoff à concentração de soluções e às pressões osmóticas, assemelhando as moléculas de um soluto, no solvente, às de um gas, no recipiente ocupado pela solução como vimos no parágrafo (II,8). Perrin, ousadamente, em 1906, estendeu a fórmula acima a uma suspensão de partículas de uma resina, a goma-guta. Ele preparou, convenientemente, a suspensão, selecionando, por meio de um centrifugador, partículas de mesma massa. Observando-as, ao microscópio, determinou suas dimensões e tomou para sua densidade, a do líquido em que flutuavam. Finalmente, contou o número de partículas em suspensão em água a diversas alturas. Desta maneira êle determinou \underline{n} , n_0 , $h-h_0$ e T que ocorrem na fórmula (II,31)

$$n = n_0 \exp (-mg (h-h_0) / k T) \quad (II,31)$$

Daí, obteve o valor de \underline{k} e, portanto, de \underline{L} .

TABELA X

Valores numéricos	
L	= 6,025 · 10 ²³ moléculas / mol
n	= 2,687 · 10 ¹⁹ moléculas / cm ³ , em condições normais
k	= 1,380 · 10 ⁻¹⁶ erg / grau
m _{H₂}	= 3,32 · 10 ⁻²⁴ gramas
d	~ 10 ⁻⁸ cm
l	~ 10 ⁻⁵ cm, em condições normais

II,13. COLISÕES ELÁSTICAS

Quando duas moléculas colidem, há sempre conservação de quantidade de movimento e de energia total:

$$p_{1i} + p_{2i} = p_{1f} + p_{2f} \quad (\text{II,33'})$$

$$W_i = W_f \quad (\text{II,33''})$$

onde os índices 1 e 2 se referem às duas moléculas, *i* e *f* se referem aos estados inicial e final.

No caso particular em que a energia cinética das duas moléculas no estado inicial é igual à energia cinética das duas moléculas no estado final.

$$E_{1i} + E_{2i} = E_{1f} + E_{2f} \quad (\text{II,34})$$

o choque chama-se elástico.

Para que um choque seja elástico, é necessário que as moléculas que colidem, não entrem em reação química e que, além disso, nenhuma delas absorva energia cinética para excitar-se. Já no choque inelástico, parte da energia de movimento é transformada em energia interna das moléculas. Este acréscimo de energia interna pode dar início a uma reação química (energia de ativação) ou pode ser emitido pela molécula sob a (forma da colisão) com uma energia cinética inferior à que tinham inicialmente.

Vamos interessar-nos, aqui, apenas pelas colisões elásticas (é o caso, por exemplo, dos átomos de um gas raro: hélio, argon, etc).

Em outras palavras, continuaremos admitindo que as moléculas sejam como bolas de bilhar.

Chama-se centro de massa de duas partículas com massas m_1 e m_2 nas posições \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , ao ponto cuja posição é r_0 :

$$\vec{r}_0 = (m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2) / (m_1 + m_2)$$

Este ponto tem velocidade igual a

$$\vec{v}_{0i} = (m_1 \vec{v}_{1i} + m_2 \vec{v}_{2i}) / (m_1 + m_2) \quad (\text{II,35})$$

antes do choque e a mesma depois da colisão

$$v_{0f} = (m_1 \vec{v}_{1f} + m_2 \vec{v}_{2f}) / (m_1 + m_2) \quad (\text{II,36})$$

em virtude da relação (II,33').

Há dois sistemas de referência importantes no estudo das colisões: o Sistema de Laboratório (S.L.) e o Sistema de Centro de Massa (S.C.M.). No primeiro, consideramos uma das partículas (a partícula 2, por exemplo) inicialmente em repouso onde está colocada a origem do sistema de referência. Depois da colisão, ambas as moléculas possuem quantidades de movimento \vec{p}_{1f} e \vec{p}_{2f} tais que $\vec{p}_{1i} = \vec{p}_{1f} + \vec{p}_{2f}$.

No sistema de centro de massa, a origem está ligada ao centro de massa das duas moléculas e os eixos são paralelos aos anteriores. Assim, o centro de massa tem velocidade \vec{v}_0 no sistema de laboratório e velocidade nula no sistema de centro de massa.

Vê-se, pela figura 41, que, entre os momentos das partículas no S.L. e no S.C.M., valem as seguintes relações:

$$m_1 \vec{v}'_{1i} = m_1 \vec{v}_{1i} - m_1 \vec{v}_0, \quad m_2 \vec{v}'_{2i} = m_2 \vec{v}_{2i} - m_2 \vec{v}_0 \quad (\text{II,37})$$

antes do choque, e

$$m_1 \vec{v}'_{2f} = m_1 \vec{v}_{1f} - m_1 \vec{v}_0, \quad m_2 \vec{v}'_{2f} = m_2 \vec{v}_{2f} - m_2 \vec{v}_0 \quad (\text{II,38})$$

depois do choque, onde a linha indica que a grandeza foi medida no S.C.M.

Pode-se mostrar que, tanto antes do choque como depois, os momentos das duas partículas são opostos e de mesmo módulo no S.C.M. (como?)

$$\vec{p}'_{2i} = -\vec{p}'_{1i}, \quad \vec{p}'_{2f} = -\vec{p}'_{1f} \quad (\text{II,39})$$

Observe que as relações acima são válidas em qualquer tipo de

colisão (elástica ou não). No caso de uma colisão elástica, além disso, a quantidade de movimento de cada molécula antes e depois do choque, se conserva em módulo. De fato,

$$\frac{(\vec{p}_{1i}' + m_1 \vec{v}_0)^2}{2m_1} + \frac{(\vec{p}_{2i}' + m_2 \vec{v}_0)^2}{2m_2} = \frac{(\vec{p}_{1f}' + m_1 \vec{v}_0)^2}{2m_1} + \frac{(\vec{p}_{2f}' + m_2 \vec{v}_0)^2}{2m_2}$$

ou

$$\frac{(\vec{p}_{1i}')^2}{2m_1} + \frac{(\vec{p}_{2i}')^2}{2m_2} + \vec{p}_{1i}' \cdot \vec{v}_0 + \vec{p}_{2i}' \cdot \vec{v}_0 = \text{análogo} \quad (\text{II},40)$$

A soma dos dois últimos termos dos dois membros de (II,40), é zero, como se pode demonstrar tendo em conta (II,39). Ainda se usarmos (II,39), é obvio que os termos restantes dão lugar às igualdades

$$|\vec{p}_{1i}'| = |\vec{p}_{1f}'| \quad \text{e} \quad |\vec{p}_{2i}'| = |\vec{p}_{2f}'|$$

No sistema de laboratório, as equações de conservação se reduzem às seguintes:

$$\begin{aligned} \vec{p}_{1i} &= \vec{p}_{1f} + \vec{p}_{2f} \\ E_{1i} &= E_{1f} + E_{2f} \end{aligned} \quad (\text{II},41)$$

Para determinarmos, matematicamente, uma colisão, devemos dar os valores de cinco variáveis porque as quatro equações (II,41) relacionam nove grandezas. Podemos escolher, por exemplo, o momentum inicial da partícula 1 (três grandezas, as três componentes) e dois ângulos polares da mesma partícula após a colisão.

No sistema de centro de massa, as equações de conservação do momentum, são:

$$\vec{p}_{1i}' + \vec{p}_{2i}' = \vec{p}_{1f}' + \vec{p}_{2f}' = 0 \quad (\text{II},42)$$

As três equações (II,42) dão, respectivamente, \vec{p}_{2i}' e \vec{p}_{2f}' em função de \vec{p}_{1i}' e \vec{p}_{1f}' , respectivamente. Ficam, assim, reduzidas a seis variáveis submetidas a uma relação

$$E_{1i}' + E_{2i}' = E_{1f}' + E_{2f}'$$

Podemos escolher, portanto, cinco variáveis; por exemplo, o momentum da primeira partícula \vec{p}_{1i}' e os dois ângulos polares do momentum desta partícula após colisão.

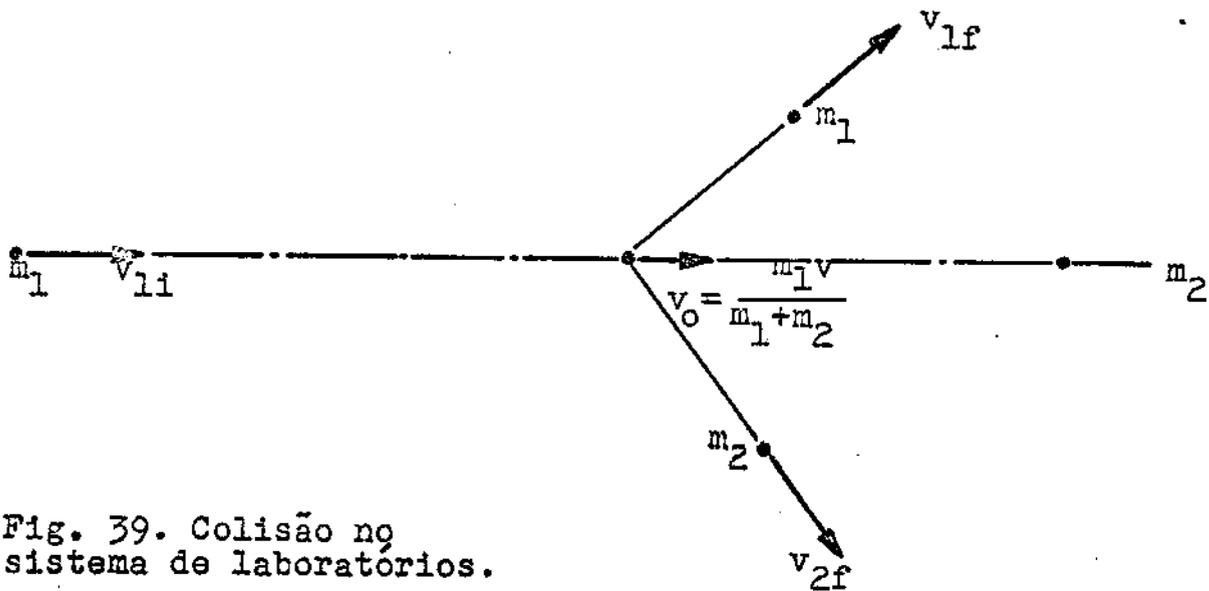


Fig. 39. Colisão no sistema de laboratórios.

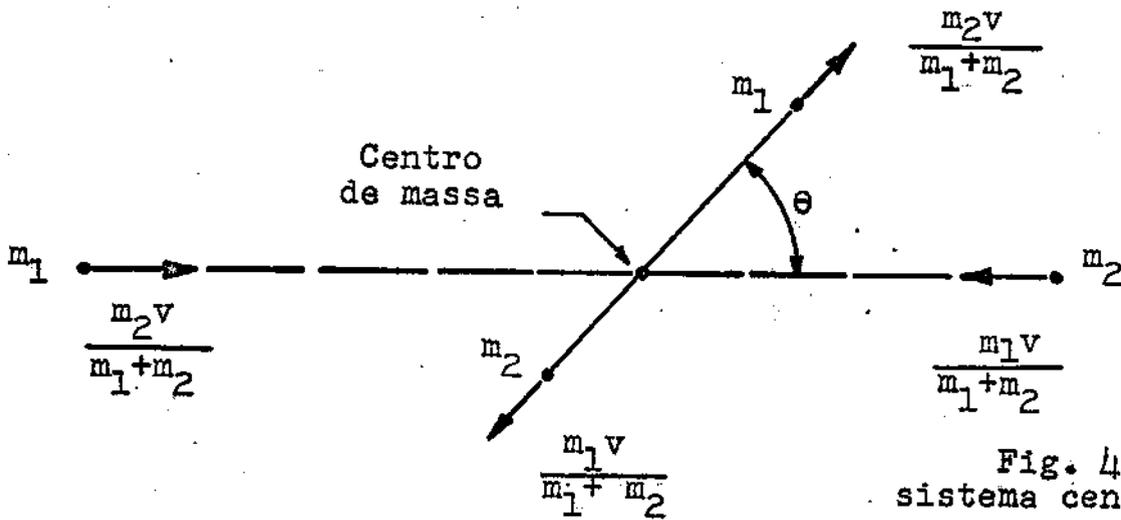


Fig. 40. Colisão no sistema centro de massa.

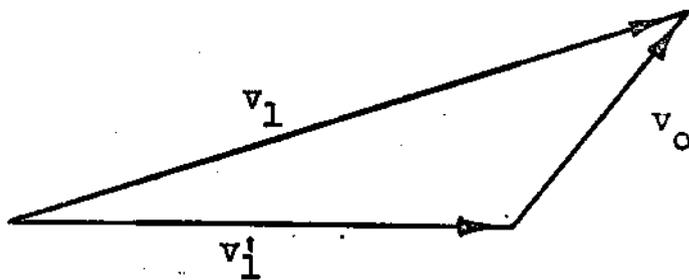


Fig. 41. Composição da velocidade da partícula no S. C. M. com a velocidade do centro de massa no S. L. para dar a velocidade de partícula no sistema de laboratório.

II, 14. SECÇÃO DE CHOQUE

A área πD^2 que ocorre na fórmula do livre caminho médio de uma molécula

$$\lambda = 1/n\pi D^2 \quad (II,17)$$

mede, como vimos, a secção plana que ela oferece ao choque com outras moléculas. Esta área chama-se secção de choque geométrica total e se representa com a letra σ . A fórmula (II,17) dá a relação entre a secção de choque e o livre caminho médio, em um meio em que haja n moléculas por cm^3 .

O conceito de secção de choque é muito importante no estudo das colisões de partículas. É necessário não somente no caso de moléculas mas também no estudo das colisões de outros corpúsculos como, por exemplo, de eletrons, de raios X e neutrons lentos com moléculas (para o estudo da estrutura das moléculas e dos cristais); de protons e de neutrons com núcleos atômicos (para o estudo da estrutura dos núcleos atômicos), etc. Vamos, porisso, dar a definição geral de secção de choque.

Consideremos um feixe de partículas (que representaremos por partículas 1), com velocidades paralelas e iguais em módulo, V_{12} (fig. 42). No parágrafo (II,16), será dado um exemplo de como se prepara um tal feixe de moléculas.

Suponhamos que este feixe incida sobre uma outra partícula (partícula 2 da figura 42) que admitiremos, por simplicidade, que tenha massa muito grande em relação às massas das partículas 1. Poderemos, assim, admitir que a partícula 2, ao sofrer colisão com uma das partículas do feixe, tenha recuo pequeno, permanecendo, praticamente em repouso (*). Nestas condições, somente as partículas 1 serão desviadas de suas trajetórias.

É importante medir-se o número das partículas 1 que, por segundo, são desviadas por colisão com 2, para dentro de um ângulo sólido $d\Omega$, definido por seus ângulos θ e φ (fig. 43 e 44) (**)

(*) Nestas condições, o problema é tratado no sistema de laboratório.

(**) Observe que o número de partículas que, nestas condições, o detetor recebe, só será igual ao número de colisões acima referido, se protegermos o detetor das partículas incidentes. Uma maneira mais precisa de obtermos este número consiste em medir o número de partículas que atingem o detetor com e sem o alvo e depois subtrair o segundo número de primeiro.

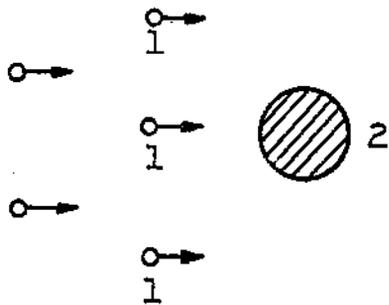


Fig. 42

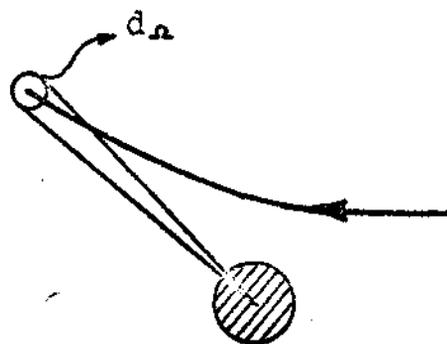


Fig. 43

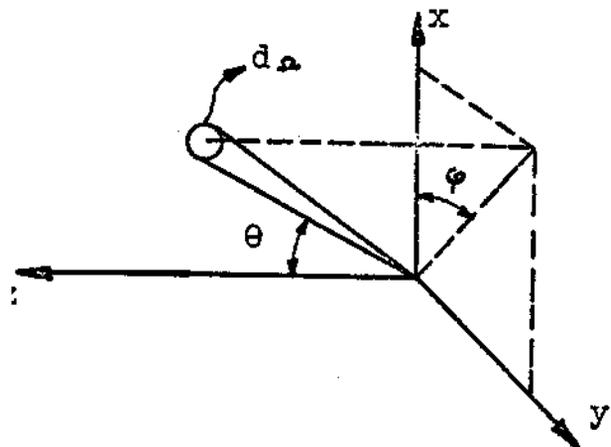


Fig. 44

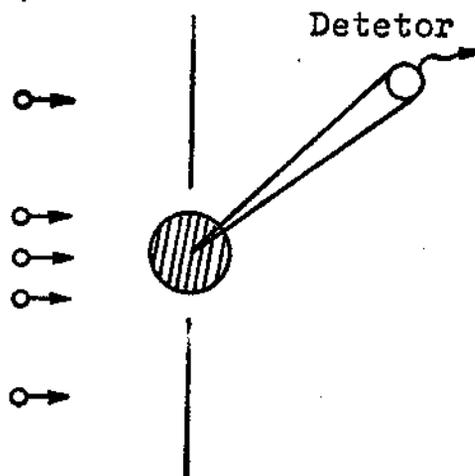


Fig. 45

Secção de choque diferencial para colisão da partícula 1 com a partícula 2, $\sigma_{12}(\theta, \varphi) d\Omega$, nas condições especificadas, é definida pela relação seguinte:

"Número de colisões, por segundo, para partículas 1 emergentes dentro de $d\Omega$, é igual a $j_1 \sigma_{12} d\Omega$ "

onde j_1 é a densidade de corrente do feixe indente; σ_{12} tem, portanto, as dimensões de uma área (por que?)

Se n_1 for o número de partículas 1 por cm^3 , então j_1 vale $n_1 v_{12}$. É claro que, o primeiro membro desta relação, é medido pelo número de partículas 1 contadas no detector, colocado à unidade de distância da partícula 2 (*). Portanto, em geral, a secção de choque diferencial varia com os ângulos θ e φ .

A secção de choque total é a soma das contribuições de todos os ângulos sólidos, em redor das partículas 2.

$$\sigma_{12} = \int \sigma_{12}(\theta, \varphi) d\Omega$$

É evidente que, no laboratório não podemos medir diretamente a secção de choque da colisão de um feixe com uma partícula. O feixe incidente, na realidade, bombardeia um alvo convenientemente preparado.

Se n_2 representar o número de partículas por cm^3 deste alvo, então, o número total de colisões por segundo e por cm^3 , entre partículas 1 e as do alvo será:

$$\sigma_{12}(\theta, \varphi) n_1 n_2 v_{12} d\Omega$$

para colisões que desviem as partículas 1 para o ângulo sólido definido anteriormente; o será:

$$\sigma_{12} n_1 n_2 v_{12}$$

para todas as colisões (**)

Em ambos os casos, estamos supondo que a densidade de partículas n_2 não se altera com as colisões. O número de partículas detetadas é igual ao número de colisões sofridas no alvo, se a densidade deste for suficientemente pequena para que uma partícula de 1 colida apenas

(*) $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$.

(**) Intuitivamente, podemos representar a secção de choque total como uma área associada à partícula 2 tal que, cada cm^2 de σ desvia, por segundo, uma partícula do feixe incidente.

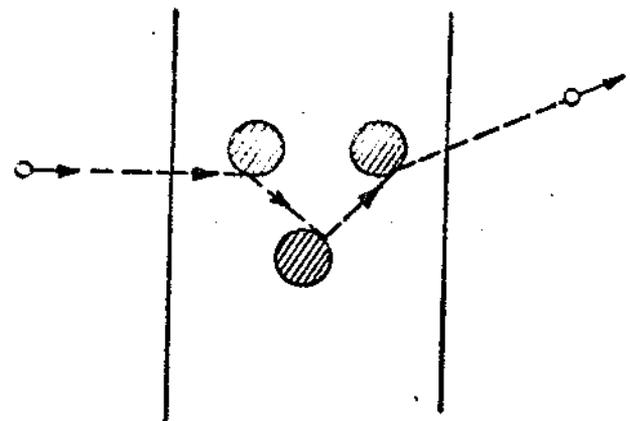


Fig. 46. Colisão em meio de grande densidade. Uma partícula do feixe pode encontrar várias do alvo.

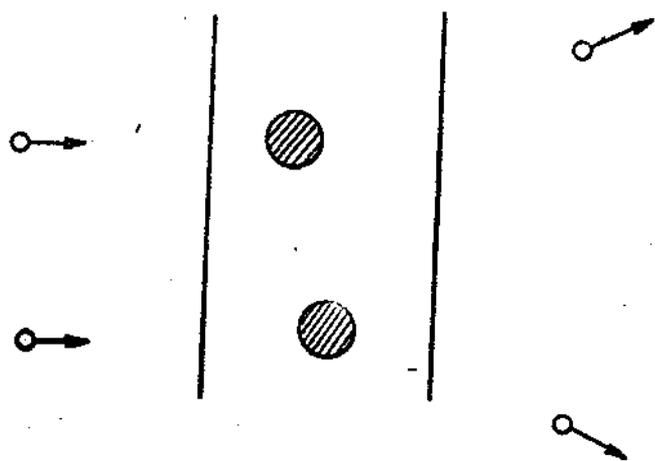


Fig. 47. Colisão de partículas 1 em meio de pequena densidade.

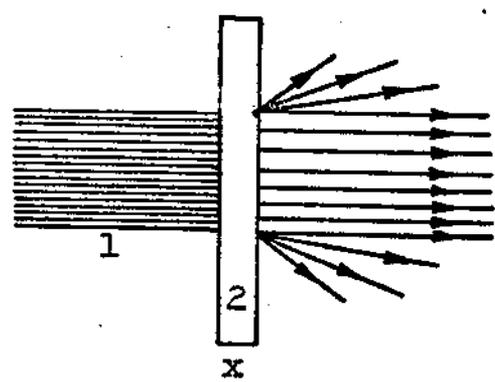


Fig. 48. Absorção de moléculas do feixe 1, ao percorrerem a distância x do meio 2.

com uma partícula 2, desviando-se para o detector (fig. 46 e 47).

II,15. SECÇÃO DE CHOQUE DE ABSORÇÃO

Se um feixe colimado de partículas 1 bombardear um alvo 2, algumas das partículas 1 colidirão com as de 2 e serão desviadas. O feixe de partículas 1 torna-se, com este processo, enfraquecido depois de atravessar o alvo (fig. 48).

O número de partículas 1, dI que serão desviadas de sua trajetória inicial ao percorrerem dx é:

$$dI = -n_2 \sigma_{12} dx$$

onde n_2 é o número de partículas 2 por cm^3 .

Dai

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}$$

onde μ é o coeficiente de absorção das partículas 1 pelo meio 2. É evidentemente o inverso do livre caminho médio (*)

$$\lambda_1 = 1/n_2 \sigma_{12} \quad (II,43)$$

A fórmula (II,43) nos dá um método para medir, experimentalmente, a secção de choque total σ_{12} ; basta medir-se I_0 e I para uma espessura conhecida x do alvo.

II,16. INFORMAÇÃO EXPERIMENTAL SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DAS VELOCIDADES ENTRE AS MOLÉCULAS DE UM GAS EM EQUILIBRIO TÉRMICO.

Já vimos que um gas sobre o qual não atuem forças externas, tôdas as direções das velocidades são igualmente prováveis. Que podemos dizer sobre os módulos destas velocidades? A experiência que descreveremos agora, dará uma informação sobre este problema.

Consideremos um recipiente R onde se encontra um gas em equilíbrio térmico, por exemplo, vapor de mercúrio a uma dada temperatura (fig. 49). Do orifício Q sai um feixe de moléculas. Os orifícios adicionais O_1 e O_2 , destinam-se a produzir um feixe colimado (moléculas com velocidades paralelas). Na trajetória do feixe estão situados dois discos D_1 e D_2 que lhe são perpendiculares, situados a uma distância d um do outro. Cada um dos discos tem uma abertura (como

(*) Observe que, segundo a nossa notação, o livre caminho médio da partícula 1 no meio 2 vale $\lambda_1 = 1/n_2 \sigma_{12}$.

está indicado na figura). Os dois discos estão montados sobre um motor que lhes imprime uma rotação de velocidade angular ω as aberturas estando separadas por um ângulo α .

As moléculas que passam pela abertura do primeiro disco, só atravessarão o segundo, se o tempo gasto por elas para percorrer a distância d , for igual ao tempo empregado pela abertura do segundo para colocar-se no caminho das moléculas. Portanto, para uma dada rotação ω dos discos, o detetor só receberá moléculas cuja velocidade v for tal que

$$t = d/v = \alpha / \omega$$

Este aparelho é chamado selector de velocidades ou monocromador e o feixe que dele emerge é um feixe monocromático (monocromático).

Examinando as densidades dos depósitos para diferentes valores da velocidade, obtém-se uma informação precisa sobre a distribuição das velocidades do gas considerado (*).

A experiência foi realizada por Lammert (**) com um feixe de mercúrio. Ele obteve o resultado indicado na tabela abaixo. Na primeira coluna, colocamos o número de rotações ω , por segundo; na segunda, as velocidades moleculares v , na terceira, os ângulos formados pelas aberturas α , na quarta, finalmente, as relações entre as densidades dos depósitos $d\omega$ e $d\omega_0$, obtidas para a velocidade angular ω e para o feixe total

TABELA II

ω	v	α	$d\omega/d\omega_0$
14,1	140 - 190	1,89	19,4
24,2	190 - 240	2,46	23,2
37,0	240 - 290	3,04	19,9
52,4	290 - 340	3,61	13,1
70,0	340 - 390	4,18	6,8

(*) Imprime-se, por exemplo, aos dois discos, uma velocidade de 14 rotações por segundo. Analisa-se, depois, o depósito que se forma durante um certo tempo, digamos, durante 10 minutos no detetor. Repete-se depois, a operação para diferentes rotações, durante o mesmo intervalo de tempo.

(**) Observe que esta experiência é análoga à de Fizeau para determinação de velocidade da luz.

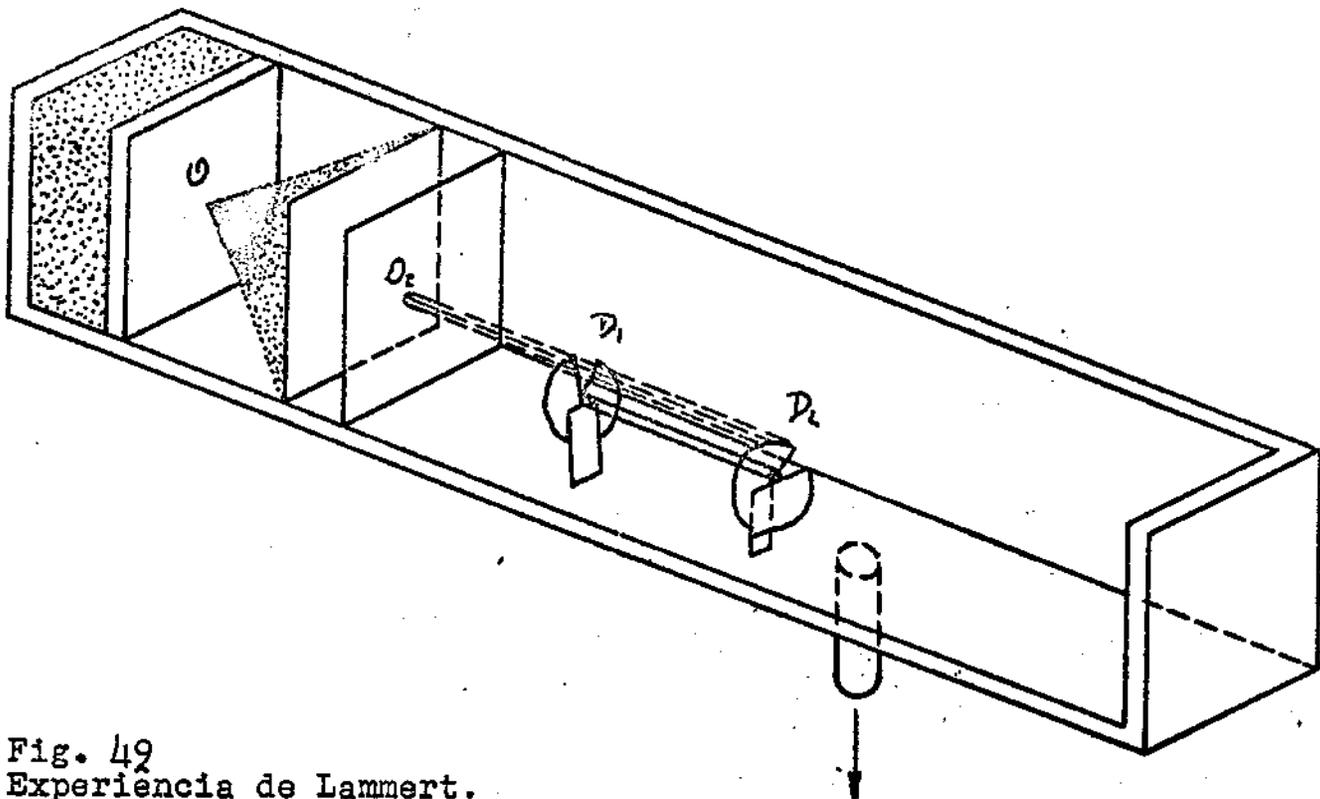


Fig. 49
Experiência de Lammert.

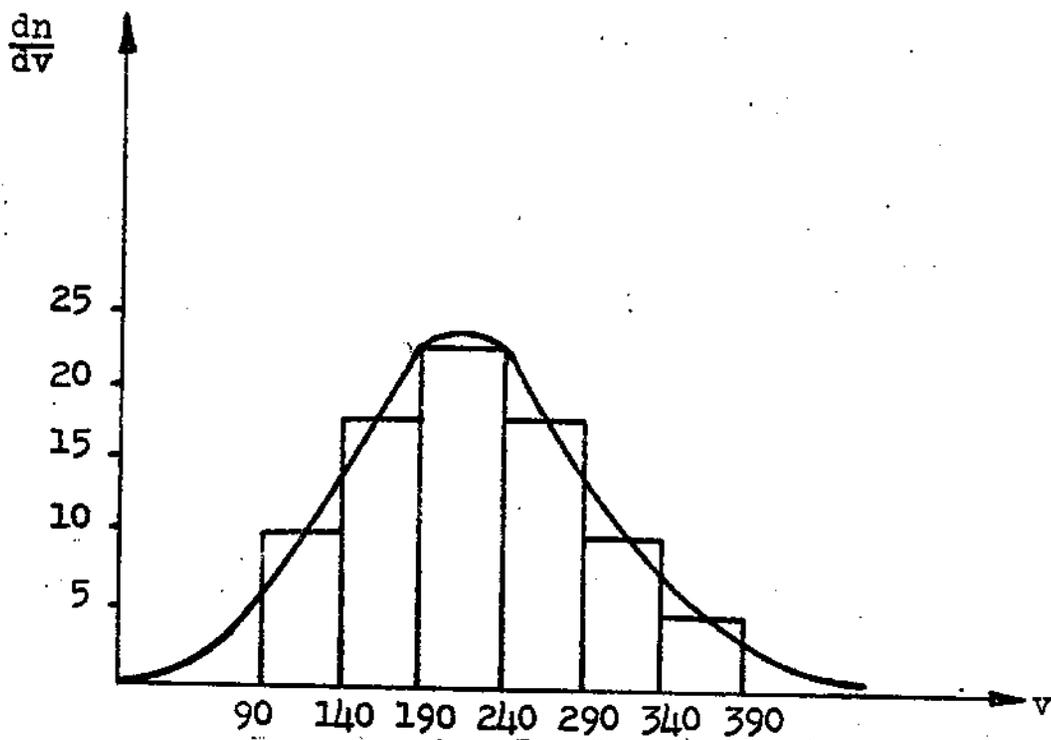


Fig. 50

A curva experimental é da figura 50.

II, 17. LEI DE MAXWELL DE DISTRIBUIÇÃO DAS VELOCIDADES (MÉTODO DAS COLISÕES)

A experiência anterior mostra que a distribuição dos módulos das velocidades entre as moléculas de um gas, não é uniforme. Examinando a curva 50, vemos que, na unidade de volume de um gas em equilíbrio térmico, encontra-se um maior número de moléculas com uma certa velocidade, a velocidade mais provável e que é menor o número de moléculas dotadas de outras velocidades. É, praticamente nulo, o número de moléculas com velocidade muito pequena ou muito grande, em relação a este valor.

Esta curva obedece a uma lei de distribuição que estabeleceremos neste parágrafo, a lei de distribuição de Maxwell. Ela é consequência de uma nova condição que devemos impor, a saber, a de que as colisões entre as moléculas se devem processar de tal modo que o sistema gasoso permaneça em equilíbrio.

Consideremos duas moléculas que colidem. Sejam \vec{p}_{1i} e \vec{p}_{2i} as suas quantidades de movimento antes e \vec{p}_{1f} e \vec{p}_{2f} , as quantidades de movimento depois da colisão. Representemos esta colisão por

$$\vec{p}_{1i} + \vec{p}_{2i} \longrightarrow \vec{p}_{1f} + \vec{p}_{2f} \quad (a)$$

Chamaremos colisão inversa à colisão realizada por duas outras moléculas tal que

$$\vec{p}_{1f} + \vec{p}_{2f} \longrightarrow \vec{p}_{1i} + \vec{p}_{2i} \quad (b)$$

Por definição, o gas está em equilíbrio se, na unidade de volume, simultaneamente com cada colisão, ocorrer uma colisão do tipo inverso. Em outras palavras, o número de colisões, por segundo, do tipo (a) na unidade de volume é igual ao número de colisões do tipo (b) na mesma unidade de tempo e de volume.

O primeiro número vale

$$\nu = n(\vec{p}_{1i}) d^3 p_{1i} n(\vec{p}_{2i}) d^3 p_{2i} \frac{|\vec{p}_{1i} - \vec{p}_{2i}|}{m} \sigma_{if}(\theta, \varphi) d\Omega_0 \quad (II, 44)$$

onde $n(\vec{p}_{1i}) d^3 p_{1i}$ é o número de moléculas cujo momentum está compreendido entre \vec{p}_{1i} e $\vec{p}_{1i} + d\vec{p}_{1i}$. Analogamente para $n(\vec{p}_{2i}) dp_{2i}$. θ e φ

são os ângulos polares do momentum de uma das partículas no sistema de centro de massa, após a colisão. $d\Omega_0$ é o ângulo sólido dentro do qual se deve encontrar este último momentum.

O número de colisões inversas que ocorrem durante a mesma unidade de tempo, na unidade de volume, é, análogamente:

$$\mathcal{V}' = n(\vec{p}_{1f}) d^3p_{1f} n(\vec{p}_{2f}) d^3p_{2f} \frac{|\vec{p}_{1f} - \vec{p}_{2f}|}{m} \sigma_{f1}(\theta; \varphi') d\Omega_0 \quad (\text{II},45)$$

O estado de equilíbrio termodinâmico é aquele em que as duas frequências de colisões são iguais.

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}' \quad (\text{II},46)$$

Pode-se provar (apêndice II) que

$$d\Omega_0 = d\Omega'_0, \quad d^3p_{1i} = d^3p_{1f}, \quad d^3p_{2i} = d^3p_{2f}, \quad \theta = \theta', \quad \varphi = \varphi'$$

Além disso, já sabemos que

$$\frac{|\vec{p}_{1i} - \vec{p}_{2i}|}{m} = \frac{|\vec{p}_{1f} - \vec{p}_{2f}|}{m}$$

e que

$$\sigma_{if} = \sigma_{fi}$$

O resultado destas relações é que a equação (II,46) se torna a seguinte:

$$n(\vec{p}_{1i}) n(\vec{p}_{2i}) = n(\vec{p}_{1f}) n(\vec{p}_{2f}) \quad (\text{II},47)$$

Como, na ausência de forças externas, $n(\vec{p}_{1i})$ não depende de \underline{r} (*) (pois pelo princípio do caos molecular, a densidade não depende da posição), segue-se que n só pode depender de p^2 . Portanto, a relação (II,47) é:

$$n(p_{1i}^2) n(p_{2i}^2) = n(p_{1f}^2) n(p_{2f}^2)$$

Como as colisões são elásticas, há conservação de energia cinética:

$$p_{1i}^2 + p_{2i}^2 = p_{1f}^2 + p_{2f}^2 \quad (\text{II},48)$$

e, por conseguinte:

$$n(x) n(y) = n(z) n(x+y-z) \quad (\text{II},49)$$

onde $p_{1i}^2 = x, \quad p_{2i}^2 = y, \quad p_{1f}^2 = z$

Derivando ambos os membros de (II,49) em relação a x , tendo em conta (II,48), temos:

(*) Posição da molécula.

$$\frac{n'(p_{1i}^2)}{n(p_{1i}^2)} = \frac{n'(p_{1f}^2 + p_{2f}^2 - p_{1i}^2)}{n(p_{1f}^2 + p_{2f}^2 - p_{1i}^2)} = -\alpha \quad (\text{II, 50})$$

onde a linha indica derivada e α é uma constante. De (II, 50), conclue-se que:

$$n(p^2) = n(0) \exp[-\alpha p^2] \quad (\text{II, 51})$$

Como $p = mv$, pode-se escrever (II, 51), sob a forma:

$$n(v^2) = n(0) \exp[-\beta v^2], \quad \beta = \alpha m^2 \quad (\text{II, 52})$$

que é mais familiar.

Calculemos as constantes $n(0)$ e β . O número de moléculas por cm^3 vale, evidentemente:

$$n = \int n(v^2) dv = n(0) (\pi/\beta)^{3/2}$$

resultado que é obtido substituindo-se, na integral $n(v^2)$ pelo seu valor (II, 52). Daí concluímos que $n(0)$ vale $n(\beta/\pi)^{3/2}$. Portanto,

$$n(v^2) = n(\beta/\pi)^{3/2} \exp[-\beta v^2]$$

O número de moléculas com velocidade entre v e $v + dv$ vale (fig. 52),

$$4\pi n(v^2) v^2 dv = 4\pi n (\beta/\pi)^{3/2} v^2 \exp[-\beta v^2] dv.$$

Até agora estudamos o caso de um gas puro. Quando o sistema é uma mistura de dois gases, teremos a considerar: (a) colisões entre moléculas do gas número 1 as quais, em equilíbrio, obedecem à distribuição

$$n_1(v^2) = 4\pi n_1 (\beta_1/\pi)^{3/2} \exp[-\beta_1 v^2] v^2 dv \quad (\text{II, 53})$$

(b) colisões entre as moléculas do gas 2 para o qual vale, analogamente,

$$n_2(v^2) = 4\pi n_2 (\beta_2/\pi)^{3/2} \exp[-\beta_2 v^2] v^2 dv \quad (\text{II, 54})$$

e, finalmente, (c) colisões entre moléculas do gas 1 com moléculas do gas 2. Neste caso, temos, no equilíbrio:

$$n_1(v_{1i}^2) n_2(v_{2i}^2) = n_1(v_{1f}^2) n_2(v_{2f}^2)$$

que se torna, se substituirmos v_{2f}^2 pelo seu valor obtido a partir da equação de conservação de energia cinética:

$$n_1(x/m_1) n_2(y/m_2) = n_1(y/m_1) n_2(x+y-z/m_2) \quad (\text{II, 55})$$

onde

$$x = m_1 v_{1i}^2, \quad y = m_2 v_{2i}^2, \quad z = m_1 v_{1f}^2$$

Logo, por (II,53), (II,54) e (II,55), devemos ter:

$$\exp[-\beta_1 x/m] \exp[-\beta_2 y/m_2] = \exp[-\beta_1 z/m_1] \exp[-\beta_2 (x+y-z)/m_2]$$

de onde

$$\frac{\beta_1}{m_1} = \frac{\beta_2}{m_2} = \frac{1}{2\gamma},$$

γ , uma constante.

A expressão para o número de moléculas de massa m com velocidade v é, portanto:

$$n(v^2) dv = n(m/2\gamma\pi)^{3/2} \exp[-mv^2/2\gamma] dv \quad (II,56)$$

A energia cinética média, vale:

$$\langle E \rangle = 3\gamma/2$$

Por outro lado, como $\langle E \rangle = (3/2)kT$ (parágrafo (II,4), deve-se ter:

$$\gamma = kT \quad (II,57)$$

Finalmente, tendo em conta (II,57), podemos escrever:

$$n(v^2) = n(m/2\pi kT)^{3/2} \exp[-mv^2/2kT] \quad (II,58)$$

e, portanto, o número de moléculas de massa m com velocidade entre v e $v + dv$, em um gas em equilíbrio térmico à temperatura T , é:

$$4\pi n(m/2\pi kT)^{3/2} v^2 \exp[-mv^2/2kT] dv. \quad (II,59)$$

A figura 53 mostra $4\pi n(v^2)v^2 = dn/dv$ como uma função de v , para a temperatura T . O valor v_{max} da velocidade para o qual a curva é máxima, é a velocidade mais provável. Cálculos fáceis conduzem-nos ao seguinte valor:

$$v_{max} = (2kT/m)^{1/2}$$

para a velocidade mais provável (*). O máximo de $4\pi n(v^2)v^2$, obtido

(*) Se usarmos a fórmula (II,58) vemos que o valor médio da velocidade \bar{v} é

$$\langle v \rangle = \frac{\int n(v^2) v d^3v}{m} = \sqrt{\gamma kT/\pi m}$$

Por outro lado, já vimos que, da equação da pressão, tem-se

$$\langle v^2 \rangle = \sqrt{3kT/m}$$

o que deixa claro que $\langle v \rangle \sim \langle v^2 \rangle^{1/2}$ na realidade, não coincidem (compare com o que foi dito no parágrafo II,11). Observe ainda que

$\langle 1/v \rangle = 4/\pi \langle v \rangle$, isto é, $\langle 1/v \rangle \neq 1/\langle v \rangle$ (o valor médio de $1/v$ não coincide com o inverso do valor médio de v).

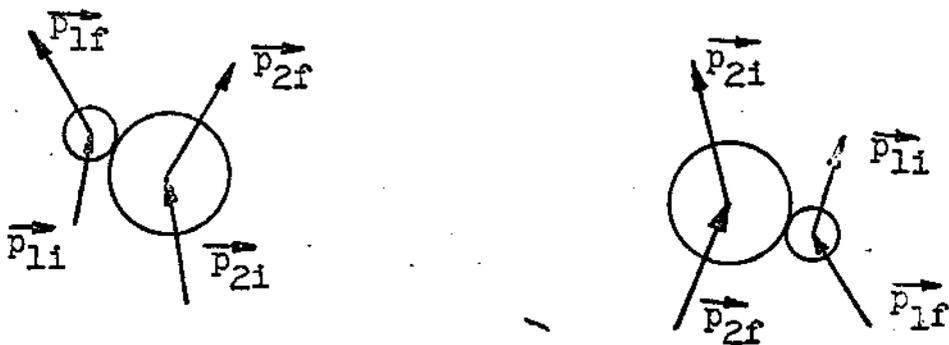


Fig. 51. Colisões do tipo (a) e do tipo (b). Os momentos iniciais das duas partículas, em um dos casos, são iguais aos momentos finais, no outro.

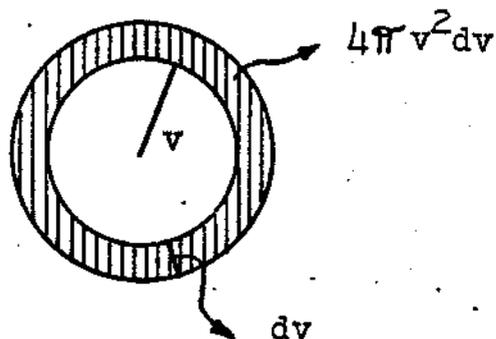


Fig. 52. Volume entre as esferas de raios \underline{v} e $\underline{v} + \underline{dv}$.

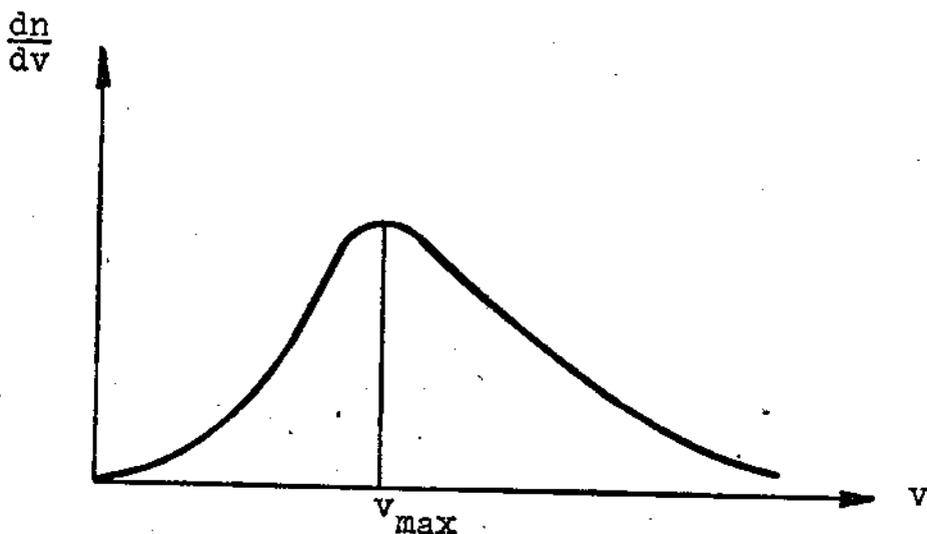


Fig. 53. Curva de Maxwell. v_{max} é a velocidade mais provável.

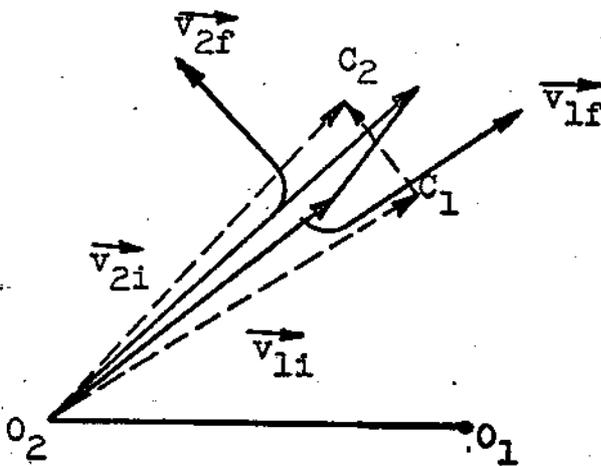
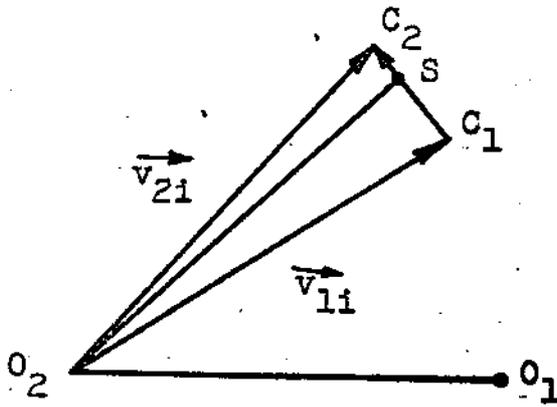
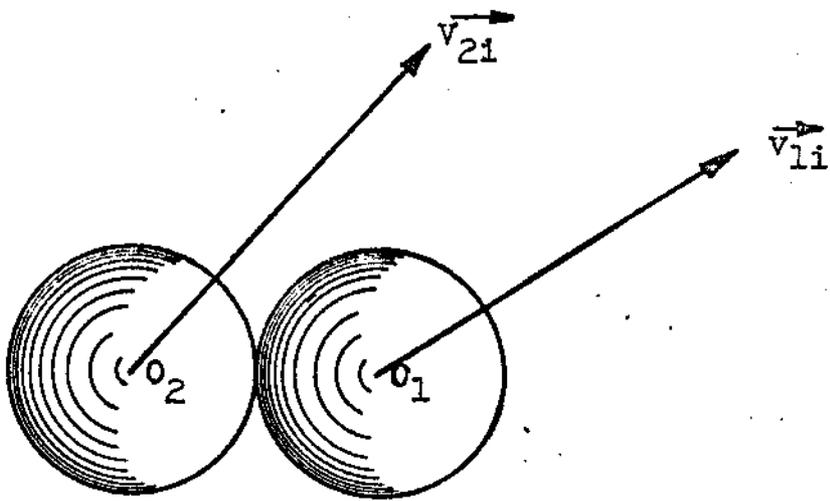


Fig. 54.

fazendo $v = v_{\max}$ é:

$$(4n/c) \sqrt{(m/2\pi kT)^{1/2}}$$

v_{\max} (abscissa correspondente ao máximo da curva) cresce com T como \sqrt{T} ; o máximo decresce com T como $1/\sqrt{T}$, de modo que, o produto v_{\max} x máximo da curva é independente de T . Este produto é, também, independente de m .

II, 18. LEI DE DISTRIBUIÇÃO DA ENERGIA (BOLTZMANN)

Um sistema de n partículas (moléculas, átomos, etc.), pode ser distribuído entre os vários elementos de volume do recipiente que o contém e entre os elementos de volume do espaço das velocidades (ou das quantidades de movimento); isto é, n_1 corpúsculos podem estar na célula de volume $dx_1 dy_1 dz_1$ e ter quantidade de movimento entre p_{1x}, p_{1y}, p_{1z} e $p_{1x} + dp_{1x}, p_{1y} + dp_{1y}, p_{1z} + dp_{1z}$; n_2 corpúsculos na célula $dx_2 dy_2 dz_2$ com quantidades de movimento entre p_{2x}, p_{2y}, p_{2z} e $p_{2x} + dp_{2x}, p_{2y} + dp_{2y}, p_{2z} + dp_{2z}$, etc. Se admitirmos que o sistema esteja em equilíbrio termodinâmico, qual é a probabilidade de encontrarmos um corpúsculo na célula $dx_k dy_k dz_k$ (espacial) e com quantidade de movimento em $dp_{kx} dp_{ky} dp_{kz}$? A divisão do espaço das coordenadas e das quantidades de movimento é tal que os corpúsculos em cada célula i têm a mesma energia E_i . Por isso, não distinguiremos entre si os corpúsculos dentro de cada célula.

Se n representar o número total de corpúsculos e E , a sua energia, a repartição de n sobre as células deve satisfazer à conservação do número de corpúsculos e à conservação de energia:

$$\sum_i n_i = n \quad ; \quad \sum_i E_i = E$$

Chamaremos de peso de uma distribuição ao número de maneiras em que ela pode ser realizada. Este número é obtido permutando os n corpúsculos entre si, considerando, porém, que as permutações dentro de cada célula, não dão possibilidades diferentes e, portanto, o peso é (apêndice V)

$$W(n_1, n_2, \dots) = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots}$$

O estado de equilíbrio é agora definido como aquele cujos n_i tornam W máximo.

É conveniente achar o máximo de $\log W$ (em vez do de W), que é

função crescente com W. Devemos, pois, achar o máximo de

$$\log W = \lambda \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i E_i$$

sendo λ e β independentes de n_i .

Limitar-nos-emos a n , n_1 , n_2 , --- números muito grandes. Neste caso, podemos usar a fórmula de Stirling:

$$\log n! = n(\log n - 1)$$

O máximo procurado é, pois, o de

$$n(\log n - 1) - \sum_i n_i (\log n_i - 1) - \lambda \sum_i n_i - \beta \sum_i n_i E_i$$

Derivando esta expressão em relação a n_i e anulando-a, temos

$$-\log n_i - 1 - \lambda - \beta E_i = 0$$

Dai

$$n_i = A \exp[-\beta E_i]$$

onde

$$A = \exp[-1 - \lambda],$$

que é a lei de Boltzmann.

Como β é independente dos n_i , a especialização desta fórmula ao caso em que as energias são as energias cinéticas das moléculas de um gas perfeito, dá $\beta = \frac{1}{kT}$. Temos ainda:

$$n_i = \frac{n \exp[-E_i/kT]}{\sum_i \exp[-E_i/kT]}$$

e a probabilidade de encontrar um corpúsculo em $dx dy dz$ e $dp_x dp_y dp_z$ é:

$$\frac{dn}{n} = \frac{\exp[-E/kT] dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{\int \exp[-E/kT] dx dy dz dp_x dp_y dp_z}$$

A energia E é, em geral, função dos x e dos p , de um corpúsculo. Casos particulares desta lei são a lei de Maxwell e a equação barométrica.

APÊNDICE I

No parágrafo (II,9), só nos interessamos pelo valor médio dos diferentes percursos livres. Pode-se calcular, ainda, como os caminhos livres se distribuem em torno deste valor médio.

Representemos por $f(x)$ a probabilidade de que uma partícula percorra a distância x sem sofrer colisão. A probabilidade de que ela percorra a distância $x+dx$ sem colisão é $f(x+dx)$ que consta de dois fatores: (i) probabilidade de que percorra a distância x sem colisão, isto é, $f(x)$ e (ii) probabilidade de que percorra o segmento posterior dx ainda sem colisão.

A probabilidade de que esta molécula sofra uma colisão em dx é proporcional a dx , isto é, vale $a \cdot dx$ onde a é uma constante. A probabilidade de que não haja colisão no caminho dx é:

$$1 - a \cdot dx$$

A função $f(x)$ pode ser desenvolvida pelo teorema de Taylor:

$$f(x+dx) = f(x) + f'(x)dx = f(x) (1-adx)$$

logo

$$\begin{aligned} f'(x) &= -af(x)dx \\ f(x) &= k \exp[-ax] \end{aligned}$$

que dá a lei de distribuição dos caminhos livres.

A constante k vale $\frac{1}{a}$ porque a probabilidade de que a partícula percorra a distância zero sem colisão é a certeza. A constante a é o recíproco do livre caminho médio, porque

$$\ell = \frac{\int xf(x)dx}{\int f(x)dx} = \frac{1}{a}$$

A distribuição $f(x)$ é importante porque nos permite calcular a proporção de moléculas cujo livre caminho está entre x e $x+dx$. De fato, $n[f(x+dx) - f(x)]$ é o número de moléculas por cm^3 cujo livre caminho está compreendido entre x e $x+dx$ (por que?), logo a proporção indicada acima vale

$$f(x+dx) - f(x) = -f(x) dx/\ell$$

APÊNDICE II

Na demonstração da lei de distribuição de Maxwell, usamos as relações

$$dp'_{1i} = dp'_{1f}$$

$$dp'_{2i} = dp'_{2f}$$

entre os elementos de volume no espaço dos momentos, e

$$d\Omega'_1 = d\Omega_{1f}$$

entre os elementos de ângulo sólido, no S.C.M.

Na figura 54 estão representadas duas moléculas de centros O_1 e O_2 ; os vetores v_{1i} e v_{2i} representando as velocidades iniciais, isto é, as velocidades que as moléculas tinham pouco antes do choque. Na figura seguinte, levamos os mesmos vetores na mesma origem O_2 , sendo O_1O_2 , a linha dos centros das duas moléculas. O vetor $C_{1i}C_{2i}$ que vai de C_{1i} a C_{2i} , representa a velocidade relativa. Sobre este último, tomemos um ponto S tal que

$$C_{1i}S/C_{2i}S = m_2/m_1, \quad S \text{ é a velocidade}$$

do centro de massa das duas moléculas. Desta última igualdade resulta que

$$C_{1i}S/C_{1i}C_{2i} = m_2/(m_1+m_2)$$

e, por conseguinte

$$O_2S = O_2C_{1i} + C_{1i}S = (p_{1i} + p_{2i}) / (m_1+m_2)$$

Como o choque é inelástico, a componente das duas velocidades segundo a reta perpendicular a O_1O_2 , não se altera depois do choque; a componente segundo O_1O_2 , muda de sinal. Por conseguinte, as velocidades depois da colisão são SC_{1f} , SC_{2f} (relativamente a S), ou O_2C_{1f} , O_2C_{2f} (relativamente a O_2). Vemos, pois, que o efeito do choque foi uma rotação, em torno do ponto S , dos vetores SC_{1i} e SC_{2i} que passam às posições SC_{1f} e SC_{2f} .

É evidente que esta rotação não deve alterar os elementos de volume. Compreende-se, assim, intuitivamente, que valham as igualdades indicadas no começo deste apêndice.

APÊNDICE III

No cálculo da lei de distribuição de Maxwell, encontramos integrais cujos resultados mostraremos, rapidamente, como se obtêm. A primeira integral é

$$[I_0]^2 = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \right]^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^{2\pi} d\vartheta \int_0^{\infty} e^{-\rho^2} \rho d\rho = \pi$$

Def.,

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} dx = (1/2) \sqrt{\pi/\beta}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} x^2 dx = (1/4) \sqrt{\pi/\beta^3}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} x^4 dx = (3/8) \sqrt{\pi/\beta^5}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} x dx = (1/2) \int_0^{\infty} e^{-\beta x^2} d(x^2) = 1/2\beta.$$

APÊNDICE IV

O número de moléculas com velocidade entre a e b é proporcional a

$$\int_a^b e^{-\beta v^2} v^2 dv$$

Integrando por partes, vem

$$\int_a^b e^{-\beta v^2} v^2 dv = \left[-(ve^{-\beta v^2})/2\beta \right]_a^b + (1/2\beta) \int_a^b e^{-\beta v^2} dv$$

Agora

$$\int_0^{\omega} e^{-\beta v^2} v^2 dv = -(\omega e^{-\beta \omega^2})/2\beta + (\int_0^{\omega} e^{-\beta v^2} dv)/2\beta.$$

$$\int_{\mu}^{\infty} e^{-\beta v^2} v^2 dv = (\mu e^{-\beta \mu^2})/2\beta + (\int_{\mu}^{\infty} e^{-\beta v^2} dv)/2\beta.$$

Portanto

$$\int_a^b e^{-\beta v^2} v^2 dv = \left[-(ve^{-\beta v^2})/2\beta \right]_a^b +$$

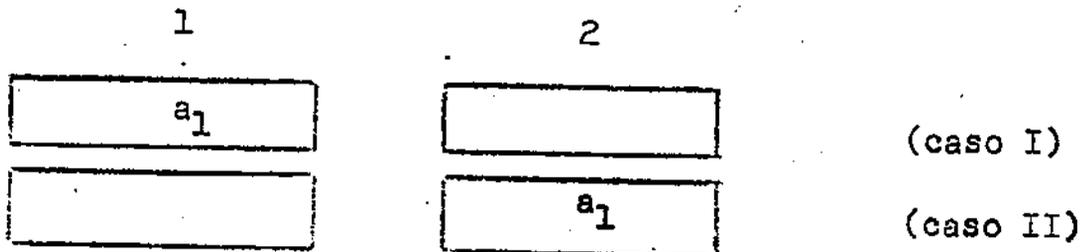
$$+ 1/2 \beta \left[-b_2 \sqrt{\beta b^2} + \int_0^b e^{-\beta v^2} dv + a e^{-\beta v^2} \int_0^a e^{-\beta v^2} dv \right]$$

O cálculo final só pode ser feito numericamente. Existem tabelas que fornecem os valores das integrais que aparecem no cálculo acima.

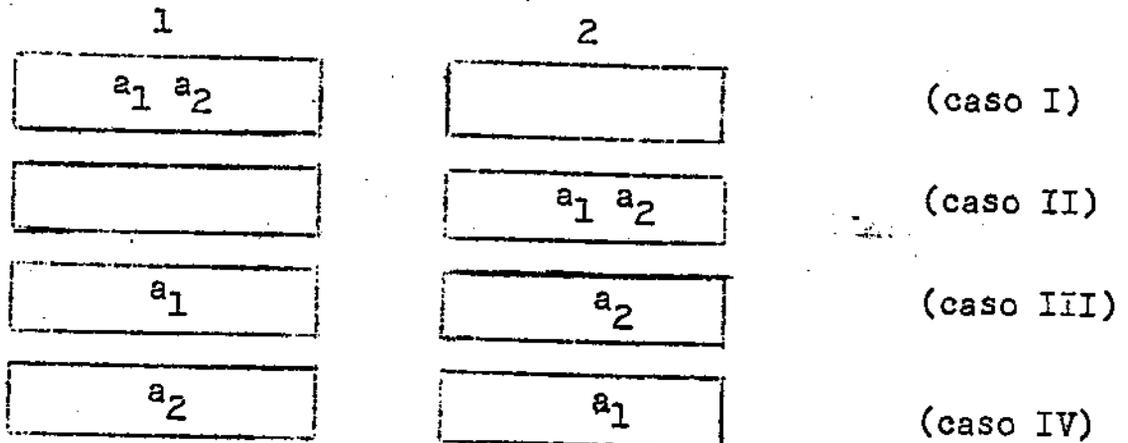
APÊNDICE V

Para compreender bem o que está dito no texto (parágrafo II,18), vamos analisar, em detalhe, o que é uma distribuição de partículas idênticas, no sentido lá indicado e o que é pêsc estatístico desta distribuição.

Consideremos dois recipientes 1 e 2, de mesmo volume, mas que podem ser distinguidos por alguma qualidade (a cor, por exemplo). Procuremos saber como se podem distribuir, entre ambas, n partículas independentes. Começemos com apenas uma partícula. Podemos colocá-la no recipiente 1 ou no recipiente 2; temos, assim, as duas distribuições indicadas abaixo



Consideremos, agora, o caso de duas partículas a₁ e a₂. Podemos colocá-las assim:



Como as duas partículas são idênticas, (por exemplo, duas bolas brancas) e, como podemos distinguir as duas caixas uma da outra, é claro que

podemos observar a distribuição I, podemos observar a distribuição II e também observar a distribuição III mas não podemos dizer se esta última é a III ou a IV. Como a distribuição que põe uma partícula em cada caixa pode realizar-se teoricamente de duas maneiras distintas (III e IV), dizemos que ela tem pêso 2.

Passemos ao caso de três partículas idênticas a_1, a_2, a_3 . Podemos colocá-las nas duas caixas como está indicado a seguir:

1	2	
$a_1 a_2 a_3$		(caso I)
	$a_1 a_2 a_3$	(caso II)
$a_1 a_2$	a_3	(caso III)
$a_1 a_3$	a_2	(caso IV)
$a_2 a_3$	a_1	(caso V)
a_3	$a_1 a_2$	(caso VI)
a_1	$a_2 a_3$	(caso VII)
a_2	$a_1 a_3$	(caso VIII)

Temos, assim, as distribuições:

- três partículas na caixa 1 e nenhuma na caixa 2 (com pêso 1)
- três partículas na caixa 2 e nenhuma na caixa 1 (com pêso 1)
- duas partículas na caixa 2 e uma na caixa 1 (com pêso 3)
- duas partículas na caixa 1 e uma na caixa 2 (com pêso 3)

No caso de cinco partículas, o leitor mostrará facilmente que temos as seguintes distribuições possíveis:

- cinco partículas na caixa 2 e nenhuma na caixa 1 (com pêso 1)
- cinco partículas na caixa 1 e nenhuma na caixa 2 (com pêso 1)
- quatro partículas na caixa 2 e uma na caixa 1 (com pêso 5)
- quatro partículas na caixa 1 e uma na caixa 2 (com pêso 5)
- três partículas na caixa 1 e duas na caixa 2 (com pêso 10)
- três partículas na caixa 2 e duas na caixa 1 (com pêso 10)

Assim, chamamos de pêso de uma distribuição ao número de casos indistinguíveis segundo os quais uma distribuição pode ser realizada. Em geral, o pêso de uma distribuição de n partículas idênticas, das quais colocamos n_1 na caixa $\underline{1}$, n_2 na caixa $\underline{2}$, é

$$W(n_1, n_2) = \frac{n!}{n_1! n_2!}$$

sendo $n_1 + n_2 = n$. Observe que este valor é o coeficiente do termo

$$a^{n_1} b^{n_2}$$

do desenvolvimento binominal $(a+b)^n$.

Podemos interpretar um termo genérico deste desenvolvimento da seguinte maneira: se a representar, simbolicamente, uma caixa e b , a outra, os expoentes de a e b , indicam os números de partículas nas caixas correspondentes. O coeficiente do termo dá o pêso da distribuição. O número total de casos é a soma dos pêsos de todas as distribuições e é obtido na fórmula fazendo $a = b = 1$ e vale, portanto 2^n .

Pelos exemplos anteriores, vemos que, dadas n partículas, distribuídas entre duas caixas, dos 2^n casos possíveis, há distribuições com pêsos maiores do que outras. É claro que, pela definição de pêso de uma distribuição, as de maior pêso são as que podem ser realizadas em maior número de vezes, com maior frequência, portanto.

Para p caixas, o pêso de uma distribuição em que entrem n_1 partículas na caixa $\underline{1}$, n_2 na caixa $\underline{2}$, ... n_p na caixa \underline{p} , é:

$$W(n_1, n_2, \dots, n_p) = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_p!}$$

É aqui evidente o postulado físico de que o estado de equilíbrio de uma gas deve ser a distribuição que mais se repete; isto é, a distribuição que, tendo maior número de casos possíveis, apresenta-se mais frequentemente porque o gas está passando de um caso possível a outro que apreendemos como se fosse apenas uma distribuição; é aquela distribuição em que o gas tem maior oportunidade de permanecer idêntico a si mesmo; é, enfim, a distribuição que tem pêso máximo.

PROBLEMAS

1. Se 10^{20} moléculas de oxigênio, por segundo, chocam-se contra 4 cm^2 de uma parede, com velocidade de 400 m/seg , que faz um ângulo de 45° com a parede, que pressão exercem sobre ela?

2. Uma partícula de fumo em movimento browniano, está, momentaneamente, em repouso. Quantas moléculas de oxigênio, com velocidade de 400 m/seg teriam de colidir, elasticamente, com ela, si simultaneamente, afim de imprimir-lhe uma velocidade, em módulo, de 1 mm/seg ? Admita que a partícula de fumo é $1,6 \cdot 10^{12}$ vezes mais pesada do que uma molécula de oxigênio.

3. Qual é, em eV, a energia cinética média de neutrons térmicos (neutrons em equilíbrio com as moléculas de ar à temperatura ambiente, digamos, 300° K)? Eletron-volt, por definição, é a energia que um eletron adquire ao atravessar a diferença de potencial de um volt; a quantos erg equivale 1eV?

4. Qual é a energia cinética média de partículas em equilíbrio a $20\,000\,000^\circ \text{ C}$ (temperatura do interior do sol) ?

5. Que temperatura haveria em um gas de partículas, em equilíbrio térmico, cuja energia média individual é da ordem de $0,77 \text{ eV}$?

6. Qual é a aresta de um cubo que contém um gas, em condições normais, o número de moléculas sendo igual à população do Brasil?

7. Qual é o número de moléculas por cm^3 de hidrogênio a 300° K e sob pressão de 1 cm de Hg? Qual é este número a 1000° K e $0,1 \text{ mm}$ de Hg?

8. Chama-se velocidade média quadrática à raiz quadrada do valor médio do quadrado da velocidade. Calcular a velocidade média quadrática dos átomos de argon, em equilíbrio a 300° K , de moléculas de oxigênio em equilíbrio a 300° K ?

9. Quantas colisões sofre, por segundo, 1 cm^2 de uma superfície exposta ao ar ambiente, em condições normais, sabendo-se que a massa molecular média do ar é 29?

10. Qual é a temperatura equivalente à energia de um feixe de eletrons que atravessam a diferença de potencial de 200 volts ?

11. Moléculas de hidrogênio a 0° C movem-se, com velocidade média de 1700 m/seg . Qual é a distância total percorrida pelas moléculas de 1 cm^3 por segundo?

Sabendo-se que ocorrem $2 \cdot 10^{29}$ colisões por segundo em 1cm^3 de hidrogênio, qual é o livre caminho médio molecular?

12. Calcular o número de choques, por segundo e por cm^3 , em condições normais, para o argon, o hidrogênio, o neônio, o oxigênio e o nitrogênio.

13. Dois gases A e B tem massas moleculares 99 e 81, respectivamente. O gas A tem um calor específico à pressão constante de 0,0807 e B tem um calor específico a pressão constante de 0,084. Calcule os calores molares a pressão constante e diga se esses gases são mono, di ou poliatômicos.

14. Uma bomba de difusão de Hg realiza um vácuo de cerca de 10^{-5} mm de Hg. Qual é o livre caminho médio do hidrogênio a 0°C e a esta pressão sabendo-se que o livre caminho médio a zero graus e a pressão normal é $1,12 \cdot 10^{-5}\text{cm}$?

15. Mostre que, pela conservação de energia e de quantidade de movimento, não é possível que duas partículas colidam e saiam juntas.

16. Sabendo-se que a composição do ar no nível do mar é igual a 78% de N, 21% de O_2 e 1% de A, provar que a massa molecular média é igual a 29.

17. Usando a fórmula barométrica, mostre que se obtém a seguinte tabela para as pressões do ar admitindo-se que a temperatura seja idealmente igual a 273°C em todas as alturas.

Altura (km)	Pressão (mm de Hg)
0	560
1	670
2	590
3	520

18. Conhecendo-se a composição do ar ao nível do mar, qual é a compisição a 10 km supondo-se que entre 0km e 10km, a temperatura média seja de -20°C . Qual a composição a 50 km supondo-se uma temperatura média de entre 10 km e 50 km seja igual a -50°C ?

19. Trace a curva de Maxwell de $(4\pi n(v^2)v^2) / n$ como fun-

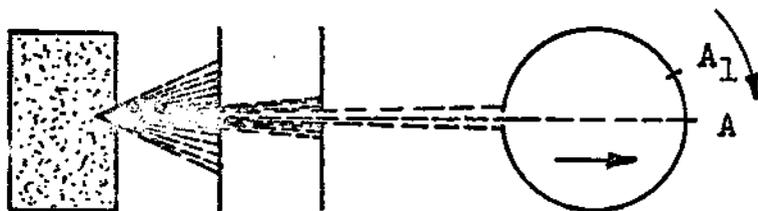
ção de y para hidrogênio a 0°C e a 500°C , para oxigênio a 0°C e a 500°C .

20. Calcule a percentagem das moléculas de nitrogênio a 0°C cujas velocidades estejam entre zero e 100 m/seg, entre 100 m/seg e 1 km/seg entre 1 e 10 km/seg entre 10 e 50 km/seg.

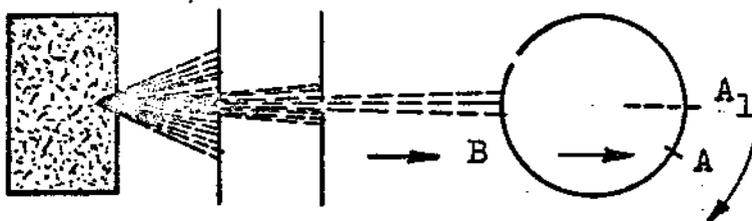
21. Considere a colisão no sistema em que as leis de conservação de energia e quantidade de movimento são (II,33') e (II,34). Quantos parâmetros independentes existem? Dê um exemplo dos que pode escolher.

22. Na experiência de Eucken (parágrafo II,7) calcule a energia necessária para excitar o estado de rotação das moléculas de hidrogênio.

23. Zartman determinou a distribuição de velocidades nas moléculas de bismuto, utilizando o aparelho da figura 55. O feixe de moléculas deposita-se na superfície interna do cilindro C, no ponto A quando C está em repouso. Quando o cilindro gira em torno do seu próprio eixo, as moléculas se depositam ao longo de um arco saindo de A. O raio do cilindro sendo igual a 5 cm e a sua velocidade angular, 241 rotações por segundo, qual a velocidade das moléculas que se depositam no ponto A_1 , o arco AA_1 sendo igual a 1,8 cm?



(a)



(b)

Fig. 55. Método de Zartman e Ko de verificação experimental da curva de Maxwell. Em (a) um feixe colimado atinge o ponto A do interior do cilindro em repouso. Em (b), o cilindro está girando, o feixe é interrompido pelas suas paredes (indicado por B) mas as moléculas que passaram pelo orifício, na posição (a), depositam-se no interior do cilindro, em pontos do arco AA_1 .

LEITURA ACONSELHADA RELATIVAMENTE AO CAPÍTULO II

- H. Smyth and C. W. Ufford - Matter Motion and Electricity, Cap. 8
(MacGraw-Hill)
- W. Oldenberg - Introduction to Atomic Physics, Cap. 3, 4, 5 e 7
(MacGraw-Hill)
- Max Born - Atomic Physics, Cap. I (Blackie)
- J. R. Partington - An Advanced Treatise on Physical Chemistry,
Secção III (Longmans)
- J. Jeans - Kinetic Theory of Gases, Cap. IV e VI (Cambridge)
- F. Hund - Einführung in die Theoretische Physik, Vol. IV, Cap. 1
e 6 e Vol. V (Bibliographisches Institut Veb - Leipzig)

CAPITULO III

Equação de Estado dos Gases Reais

III, 1. Introdução Qualitativa

As moléculas dos gases perfeitos não exercem forças de atração mútua; comportam-se como diminutas bolas de bilhar que só modificam seu estado de movimento ao se tocarem (repulsão instantânea que define a impenetrabilidade de tais esferas). A teoria assim desenvolvida vale, apenas, para os gases existentes na natureza, afastados das condições físicas de condensação; assim, nas condições normais, os gases raros (hélio, argônio, criptônio, xenônio e neônio) são bons exemplos de gases perfeitos (seus pontos de ebulição são, respectivamente, $-268,9^{\circ}\text{C}$, $-185,7^{\circ}\text{C}$, $-152,9^{\circ}\text{C}$, $-107,1^{\circ}\text{C}$, $-245,9^{\circ}\text{C}$). O mero fato de todos os gases poderem ser liquefeitos, é uma prova de que as moléculas se exercem atrações mútuas e, conseqüentemente, a teoria dos gases perfeitos deixa de ser válida para os gases em condições de pressão e temperatura não muito afastadas das condições de condensação (*).

Devemos, portanto, corrigir a equação de estado dos gases perfeitos afim de obter a dos gases reais. A primeira é a seguinte:

$$pV = \nu RT$$

onde p é a pressão, V o volume que o gas ocupa, T a temperatura e ν o número de moles do volume V .

Resulta desta equação que o volume de um gas perfeito tende para zero, quando a pressão exercida aumenta indefinidamente (a temperatura permanecendo constante) ou quando a temperatura do gas tende para zero, à pressão constante. Este resultado é, evidentemente, absurdo: cada molécula ocupa um pequeno volume finito, da ordem de

(*). O leitor fará bem em consultar uma tabela de constantes físicas, por exemplo, o Handbook of Chemistry and Physics. (Chemical Rubber Publishing Co.) e ver em que condições outros gases podem ser considerados perfeitos.

10^{-24} cm³. Por conseguinte, o volume mínimo de um gas seria igual à soma dos volumes próprios de cada molécula, acrescentado dos pequenos espaços vazios, existentes quando tôdas elas se tocam (fig. 56 (2)).

Chamando b êste volume limite, vemos que V deve tender para b , e não para zero, nas condições especificadas acima. Assim, a equação de estado dos gases perfeitos com moléculas de extensão finita (não puntiformes), é a seguinte:

$$p(V-b) = \nu RT$$

Devemos, agora, levar em conta as atrações mútuas das moléculas de um gas real. Uma molécula no interior de um gas está, em média, submetida a forças atrativas de todos os lados (figura 25), as flutuações ao acaso das moléculas que a rodeiam, dando lugar a que a molécula seja impelida ora numa, ora noutra direção. Contudo, uma molécula dirigindo-se para uma das paredes, e pouco antes de colidir com ela, estará submetida a forças de atração das moléculas que permanecem no interior do recipiente. Estas forças dão uma resultante que age em sentido oposto à quantidade de movimento e, conseqüentemente, à pressão sobre a parede (estamos supondo desprezível a atração da parede sobre as moléculas do gas; quando isso não se dá, fenômenos como o de adsorção do gas sobre estas paredes, ocorrem; isto, aliás, se dá sempre e constitue um problema de alto vácuo). Portanto, a pressão de um gas real é inferior à que seria exercida por um gas perfeito, nas mesmas condições de volume e de temperatura. O termo que devemos subtrair da pressão de um gas perfeito é: 1) proporcional ao número de moléculas por cm³, que exercem atração sobre uma que se dirige contra a parede, isto é, proporcional ao inverso do volume; 2) proporcional, evidentemente, ao número de moléculas que se chocam com a parede, o qual por sua vez, é proporcional ao número de moléculas por unidade de volume.

O termo corretivo é assim, inversamente, proporcional ao quadrado do volume do recipiente: a/V^2 .

Uma das equações dos gases reais, é, portanto, a seguinte:

$$p = (\nu RT)/(V-b) - a/V^2, \text{ ou } (p + a/V^2)(V-b) = \nu RT$$

que é a conhecida equação de estado de Van der Waals.

TABELA XIII

Elemento	b (em $\text{cm}^3/\text{átomo-grama}$)	a (em atmosfera- cm^6)
He	24	$3,5 \cdot 10^4$
Ne	17	$2,1 \cdot 10^5$
A	32,3	$1,35 \cdot 10^6$
Kr	39,8	$2,40 \cdot 10^6$
X	51,5	$4,10 \cdot 10^6$

Valores das constantes a e b da equação dos gases reais, para alguns gases.

TABELA XIII

P (em atmosferas)	PV (unidades arbitrárias)	
	Observado por Amagat	Valor de Van der Waals
1	1000	1000
45,80	781	782
84,16	399	392
110,47	454	456
170,01	643	642
233,58	807	805
329,14	1067	1067
398,71	1248	1254

Comparação entre o valor de PV obtido por Amagat para o etileno a 20°C e o valor calculado por Baynes, usando a equação de Van der Waals.

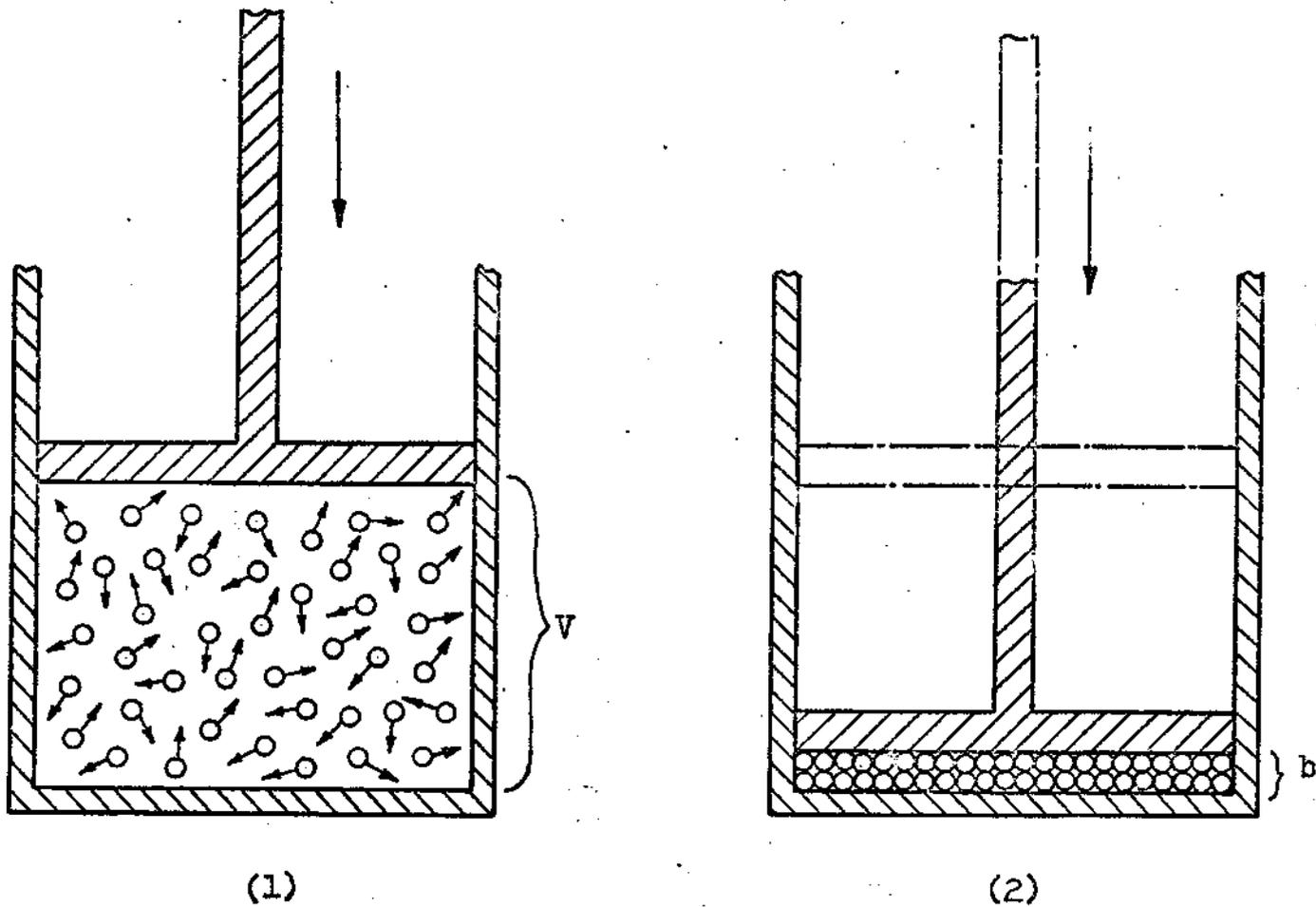


Fig. 56. - (1) Recipiente de volume V contendo um gas em determinadas condições de pressão e temperatura. (2) Volume limite que teria um gas perfeito de moléculas não puntiformes, no zero absoluto.

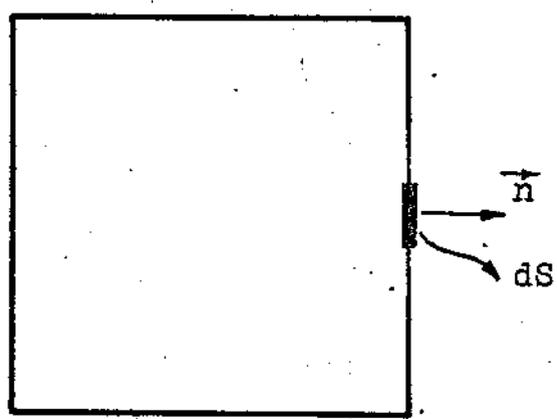


Fig. 57. A pressão exercida pela parede sobre o gas que esta contido no recipiente, vale $-pdS$. O elemento de area dS e orientado de dentro para fora do recipiente.

III, 2. TEOREMA DO VIRIAL

A equação de Van der Waals, em particular a equação dos gases perfeitos, pode ser estabelecida, de uma maneira muito elegante, a partir de um teorema devido a Clausius, chamado teorema do virial. Uma partícula submetida a uma força \vec{F} tem um movimento que obedece à equação de Newton:

$$m \ddot{\vec{x}} = \vec{F}$$

Multiplicando-se, escalarmente, ambos os membros desta equação por \vec{x} e levando em conta que

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \vec{x}^2 = \vec{x} \cdot \ddot{\vec{x}} + \dot{\vec{x}}^2,$$

obtemos a seguinte igualdade:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (\vec{x})^2 = \vec{F} \cdot \vec{x} + m(\dot{\vec{x}})^2 \quad (\text{III,1})$$

O estado macroscópico de um gas encerrado num recipiente de paredes fixas e em equilíbrio, não varia com o tempo. Portanto, qualquer grandeza somada sobre todas as moléculas, não deve depender do tempo. Em particular, temos

$$\frac{d}{dt} \left[\sum_1 m_1 (\vec{x}_1)^2 \right] = 0 \quad (\text{III,2})$$

a soma sendo estendida sobre todas as moléculas. De (III,1) e de (III,2) resulta a seguinte equação:

$$(1/2) \sum_1 m_1 (\dot{\vec{x}}_1)^2 = (-1/2) \sum_1 (\vec{x}_1, \vec{F}_1) \quad (\text{III,3})$$

A expressão $\sum_1 (\vec{x}_1, \vec{F}_1)$ chama-se virial das forças. O teorema do virial consiste na última equação e diz que a energia cinética de translação de todas as moléculas do gas é igual à metade negativa do virial das forças que atuam sobre as moléculas.

III,3. EQUAÇÃO DE ESTADO DE UM GAS: EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS.

O teorema anterior nos vai permitir obter a equação de estado de um gas, em função das forças intermoleculares. Este método é importante porque nos mostrará que, a cada hipótese feita sobre estas forças,

corresponderá uma equação de estado. Naturalmente, as hipóteses devem ser plausíveis e corresponder à realidade. A dificuldade de obter uma equação exata, provém do desconhecimento da forma precisa da interação entre as moléculas de um gas real. A equação de Van der Waals baseia-se na existência de forças de repulsão muito intensas entre as moléculas, quando elas quase se tocam, e de forças de atração fracas, quando estão afastadas. Veremos também que a equação de Van der Waals só vale para pequenas densidades dos gases reais.

As forças que atuam sobre as moléculas de um gas podem ser consideradas como a soma das forças externas F_{ex} (por exemplo, as forças da parede sobre as moléculas nas colisões com esta) e forças de interação molecular F_{in} . O teorema do virial escreve-se, neste caso:

$$(1/2) \sum_I m_i u_i^2 = -(1/2) \sum_I (\vec{x}_i, \vec{F}_{ex}^i) - \sum_I (\vec{x}_i, \vec{F}_{in}^i) \quad (III,4)$$

Admitamos que as forças entre as moléculas sejam centrais

$$\vec{F}_{in}^i = \sum_{k \neq i} \frac{\vec{x}_i - \vec{x}_k}{|\vec{x}_i - \vec{x}_k|} F(r_{ik}) \quad (III,5)$$

onde

$$r_{ik} = |\vec{x}_i - \vec{x}_k|$$

Neste caso, a equação (III,4) escreve-se da seguinte maneira:

$$(1/2) \sum_I m_i u_i^2 = -(1/2) \sum_I (\vec{x}_i, \vec{F}_{ex}^i) - (1/2) \sum_{i,k} r_{ik} F(r_{ik})$$

Como a energia cinética média de translação de uma molécula é igual a $(3/2) kT$, teremos, designando com N o número total de moléculas do gas,

$$NkT = -(1/3) \sum_I (\vec{x}_i, \vec{F}_{ex}^i) - (1/3) \sum_{i,k} r_{ik} F(r_{ik}) \quad (III,6)$$

Para um gas isolado, contido num recipiente de paredes fixas, a única força externa que sobre ele atua, é a pressão exercida pelas paredes, (fig. 57). A força exercida pelo elemento de área da parede sobre as moléculas que colidem contra êle, é $-pd\vec{S}$. Portanto, o primeiro termo do segundo membro de (III,6), é, neste caso, igual a

$$(1/3) p \oint_S (\vec{x}, d\vec{S}).$$

Mas, como se tem a seguinte igualdade

$$\oint_S (\vec{x}, d\vec{S}) = \int_V (\vec{\nabla}, \vec{x}) d^3x = 3V,$$

onde V é o volume do recipiente, obtemos

$$NkT = pV - (1/3) \sum_{i,k} r_{ik} F(r_{ik})$$

ou

$$pV = NkT + (1/3) \sum_{i,k} r_{ik} F(r_{ik}) \quad (\text{III},7)$$

Esta é a equação de estado sob sua forma geral, admitindo-se que a força de interação entre as moléculas seja central. É inútil se não se especificar a forma da função $F(r_{ik})$ que define as forças entre as moléculas. O gas ideal é, por definição, aquele em que há ausência de interação entre as moléculas, $F = 0$, e a sua equação de estado se reduz a

$$pV = NkT.$$

Este resultado mostra, agora, que a equação da pressão estabelecida no capítulo II para o caso de um gas encerrado num cubo, não depende, realmente, da forma do recipiente.

Retomemos a equação geral (III,7). Vamos procurar escrevê-la em termos da energia potencial $U(r)$ entre duas moléculas. É claro que podemos substituir a soma do último termo de (III,7) por $\langle rF \rangle (1/2)N(N-1)$ ou

$$(1/2) N^2 \langle rF \rangle$$

para N grande, onde $\langle rF \rangle$ é o valor médio da grandeza tomado sobre todos os pares de moléculas.

A probabilidade para que duas moléculas estejam a uma distância r uma da outra, ou melhor, a uma distância compreendida entre r e $r+dr$, é (onde a integral é estendida ao volume V do recipiente):

$$\frac{4\pi [\exp(-U/kT)] r^2 dr}{\int [\exp(-U/kT)] dx dy dz}, \quad (\text{III},8)$$

pois é, evidentemente, igual à probabilidade para que um par de moléculas tenha uma energia potencial de interação $U(r)$ (parágrafo II,18). Admitamos que $U(r)$ seja uma função que decresce rapidamente quando a distância r aumenta, de tal modo que possamos substituir a exponencial

que figura na integral do denominador de (III,8), por 1, sem erro apreciável (em outras palavras, admitiremos que, no desenvolvimento em série da exponencial, todos os termos são pequenos diante do primeiro, para quase todos os valores de r , o que é uma boa aproximação para grandes temperaturas). Nestas condições, a probabilidade acima passa a ser escrita:

$$(1/V) 4\pi r^2 [\exp(-U/kT)] dr.$$

Como a força F deriva do potencial $U(r)$, $F = -(dU/dr)$, teremos:

$$\langle rF \rangle = -(4\pi/V) \int_0^{\infty} r^3 (dU/dr) \exp(-U/kT) dr = (4\pi kT/V) \int_0^{\infty} r^3 d[\exp(-U/kT)].$$

Assim, a equação (III,7), referida a um mol, em cujo caso se tem $V = \mathcal{V}$, $N = L$, $Lk = R$, torna-se:

$$p\mathcal{V} = RT \left\{ 1 + (2\pi/3)(L/\mathcal{V}^2) \int r^3 d[\exp(-U/kT)] \right\}. \quad (III,9)$$

A integral que figura nesta equação, não poderá, evidentemente, ser avaliada, se não se conhecer a forma da função $U(r)$. Já sabemos que a experiência sugere o seguinte comportamento para esta função: quando duas moléculas idealizadas como esferas se tocam, repelam-se fortemente (fig.11); e quando se afastam, $U(r)$ passa de valores positivos a negativos que tendem rapidamente a zero, quando distância entre as duas moléculas aumenta. Examinemos, antes, dois casos limites simples para a forma da energia potencial $U(r)$.

1) Suponhamos que esta energia potencial $U(r)$ seja da forma apresentada na figura 58, isto é, consideremos moléculas ideais que se repelem fortemente quando se tocam, esta repulsão tendendo, rapidamente, a zero quando a distância entre elas aumenta. Então a função $\exp(-U/kT)$ será representada pela curva da figura 59, isto é, será 1 para grandes distâncias entre os pares de moléculas; zero para distâncias menores do que o diâmetro (pois como as moléculas não podem ter os seus centros com estas distâncias mútuas, isto equivale a supor que o potencial é infinitamente repulsivo para estes valores de r), com uma brusca transição para valores de r na vizinhança de D . Neste caso, a integral dá (Apêndice):

$$\int_0^{\infty} r^3 d \exp[-U/kT] = D^3 \quad (III,10)$$

e a equação (III,7) toma a forma:

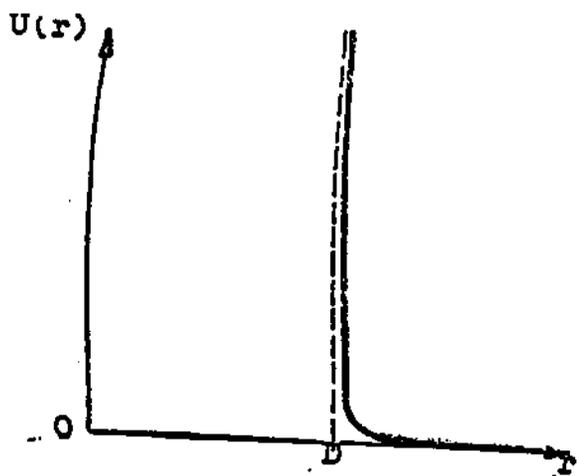


Fig. 58

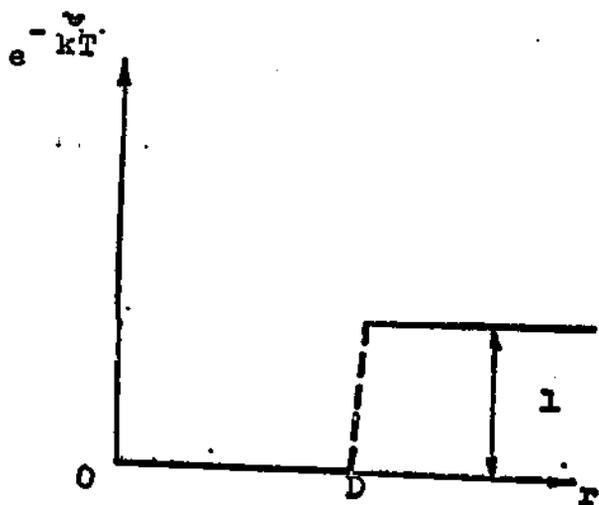


Fig. 59

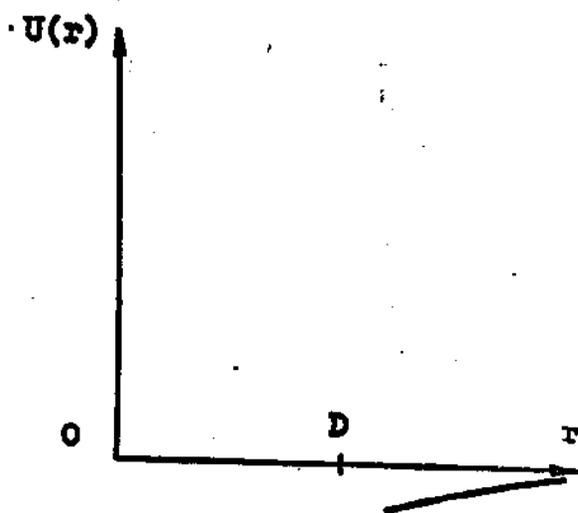


Fig. 60

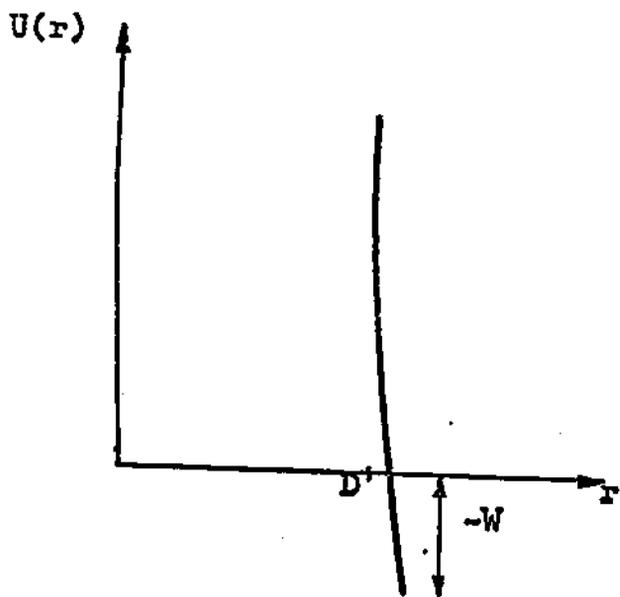


Fig. 61

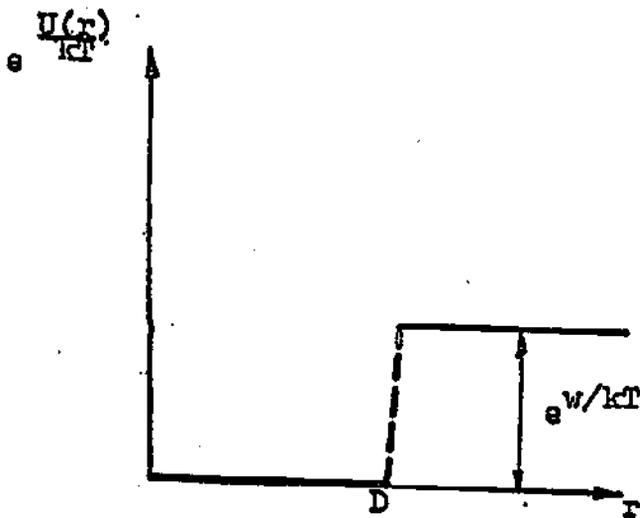


Fig. 62

$$pV = RT \left\{ 1 + (2\pi/3) (L/V^2) D^3 \right\}$$

Agora, $(\pi D^3/6)$ é o volume de uma molécula (esférica), $(L/6) \pi D^3$ será o volume ocupado num mol, pelas L moléculas; chamemos b a 4 vezes este volume, logo a última equação se escreve:

$$pV = RT(1 + b/V^2)$$

ou

$$pV(1 + b/V^2)^{-1} = RT$$

Se supuzermos $V \gg b$, poderemos no desenvolvimento de $(1 + b/V^2)^{-1}$, desprezar todos os termos, a partir do terceiro. Nesta aproximação, a equação de estado se escreve: $p(V - b) = RT$, que é a de moléculas que não exercem praticamente forças entre si, exceto quando muito vizinhas umas das outras, quando então se repelem fortemente.

2) Como outro caso limite para a forma da função $U(r)$, suponhamos que esta energia potencial seja negativa e pequena para valores de r superiores ao diâmetro, tendendo para zero, quando a distância entre as moléculas aumenta (fig. 60). Suponhamos, ainda, que os valores de $U(r)$ sejam tais que U/kT seja muito menor do que 1, o que é válido para temperaturas não muito baixas. Poderemos então desenvolver a exponencial em série e substituí-la pelos dois primeiros termos desta: $1 - U/kT$.

A integral da equação (III,9) vale, neste caso:

$$\int_0^{\infty} r^3 d[\exp(-U/kT)] = - \int_0^{\infty} r^3 d(U/kT) = -a'/kT$$

onde

$$a' = \int_0^{\infty} r^3 dU \quad \text{é independente de } T.$$

Chamando $(2\pi La')/(3V^2 kT) = a/(RT)$, a equação de estado se escreve:

$$pV = RT - a/V$$

A constante a é positiva pois que a o é (na integral r é uma quantidade sempre positiva e os incrementos dU são positivos). Isso é importante porque é o que permite dar a interpretação física de que o efeito da força de atração entre as moléculas é diminuir a pressão destas sobre a parede, se a compararmos com a pressão exercida pelo mesmo número de moléculas livres, nas mesmas condições.

O exame dos dois casos limites acima é de interêsse pois o potencial que plausivelmente atua entre as moléculas pode, em primeira aproximação, ser considerado como a resultante dos potenciais das figuras (58) e (60); dando o da figura (11).

Assim, podemos considerar a integral como a soma de duas: na primeira, $U(r)$ é a curva da figura 61, que acarreta para a exponencial de $U(r)/kT$, a curva da figura 62, e dá para esta parte da integral o seguinte valor:

$$\int_D^{D+r_0} r^3 d(e^{-U/kT}) = D^3 \frac{w}{kT} \sim D^3.$$

Na segunda parcela da integral, $U(r)$ é a curva da figura 60 e esta parcela valerá:

$$\int_{D+r_0}^{\infty} r^3 d(e^{-U/kT}) = - (a'/kT).$$

Em consequência, a equação de estado passa a ter a seguinte forma:

$$pV^2 = RT (1+b/V^2) - (a/V^2)$$

ou

(III, 11)

$$(P + a/V^2) (V^2/V^2 + b) = RT$$

Para $V^2 \gg b$, a equação (III,11) se reduz à de Van der Waals (por que?). Assim, a equação de Van der Waals baseia-se na existência de forças de repulsão muito fortes quando as moléculas quase se tocam, seguidas de forças de atração fracas, quando as moléculas se afastam umas das outras; e só vale para pequenas densidades (porque?). Um gás cujas forças de atração moleculares sejam maiores do que as de outro, obedecerá à equação de Van der Waals, a partir de uma temperatura maior (pois que a aproximação usada baseia-se na expansão em potências de $U(r)/kT$).

Apêndice

No parágrafo (III,3) calculamos uma integral de Stieltjes, a integral (III,10). Na integral de Riemann, da função $f(x)$, no intervalo (a,b) dividimos este intervalo em pontos $x_0 \equiv a, x_1, x_2 \dots x_i, x_{i+1}, \dots x_n \equiv b$ (figura 63) e consideramos a soma

$$\sum_i f(x_\alpha) (x_{i+1} - x_i) \quad (III,12)$$

onde

$$x_i \leq x_\alpha \leq x_{i+1}$$

A integral $\int_a^b f(x) dx$ é o limite da soma (III,12) quando se fazem

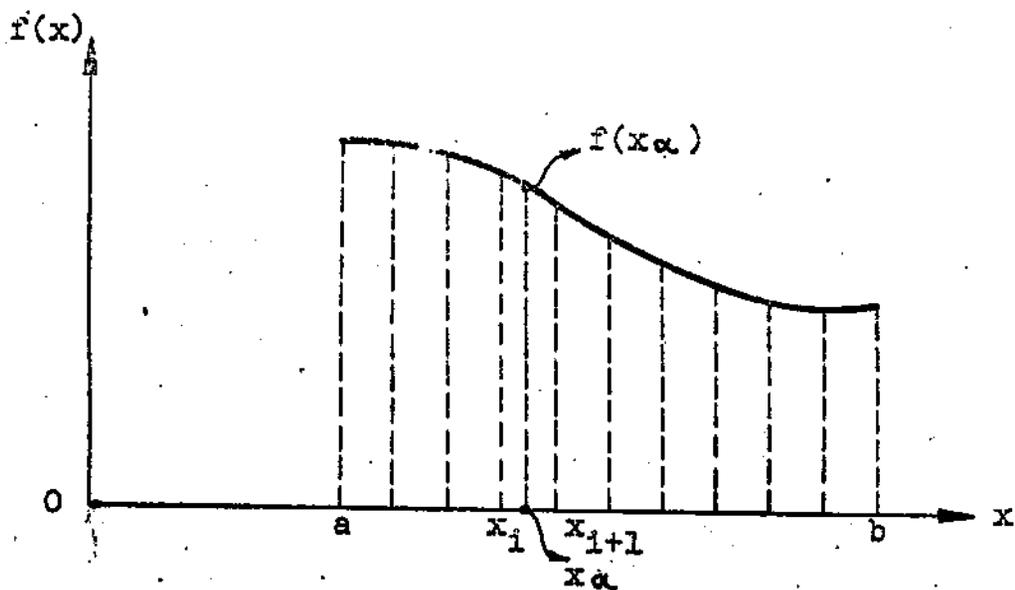


Fig. 63. Integral de Riemann

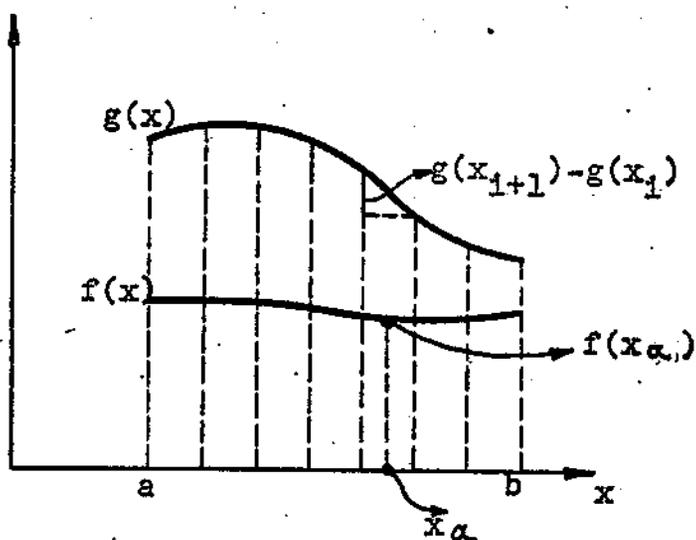


Fig. 64

Integral de Stieltjes de $f(x)$ sobre $g(x)$.

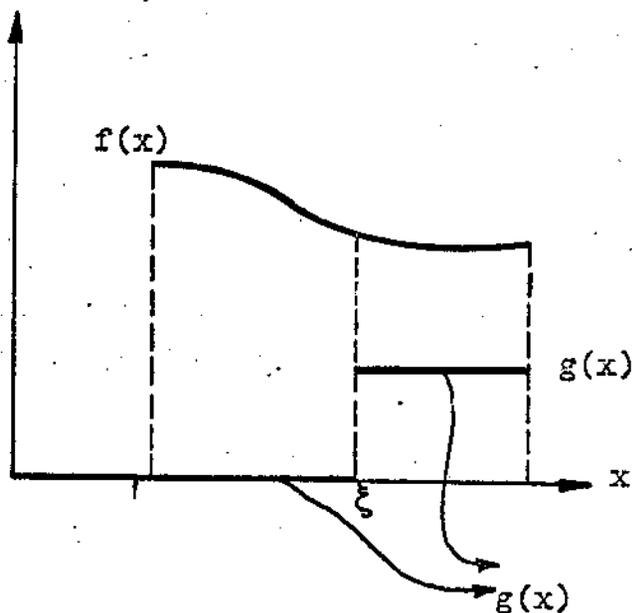


Fig. 65

Caso particular em que $g(x)$ é zero para $x < \xi$ e vale 1 para $x > \xi$.

tender a zero as diferenças $x_{i+1} - x_i$.

Na integral de Stieltjes de f sobre g , consideramos duas funções $f(x)$ e $g(x)$, esta última limitada em (a, b) e definimos (figura 64):

$$\int_a^b f(x) dg(x) = \lim \sum_i f(x_\alpha) \{ g(x_{i+1}) - g(x_i) \};$$

o limite sendo tomado como o anterior.

Quando $g(x) = x$, a integral de Stieltjes se reduz à de Riemann. Um caso particular interessante é o seguinte:

$$g(x) = \begin{cases} 0 & x < \xi \\ 1 & x > \xi \end{cases}$$

Neste caso, vê-se imediatamente que (figura 65)

$$\int_a^b f(x) dg(x) = f(\xi).$$

Problemas

1. Quanto vale a constante b de Van der Waals para o hidrogênio, o oxigênio, o hélio, o argônio? Utilize os dados da tabela 3.

2. Estabelecer uma equação equivalente à equação de Van der Waals para um gas a duas dimensões (filme molecular).

3. Qual é o gráfico de pV como função de p , para um gas que obedeça à equação de Van der Waals?

4. Supondo que $a=0$ na equação de Van der Waals, trace em papel milimetrado utilizando o valor de b encontrado no problema (1) desta série, o gráfico de p contra V para os gases a que se refere o mesmo problema.

LEITURA ACONSELHADA RELATIVAMENTE AO CAPÍTULO III

- E. A. Moelwyn - Hughes - Physical Chemistry, Cap. I (Cambridge)
- Müller-Pouillet - Lehrbuch der Physik, Vol. III, 2a Parte (Karl
F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme), Cap. III (Vieweg).
- F. Hund - Einführung in die Theoretische Physik, Vol. 5, Cap. I
(Veb Bibliographische Institut - Leipzig).
- F. Sears - An Introduction to Thermodynamics, The Kinetic Theory
of Gases, and Statistical Mechanics, Cap. 11 (Addison-Wesley).

CAPÍTULO IV

Momentos de Dipolo Elétrico Moleculares:

Modelo Clássico das Forças de Van Der Waals.

IV, 1 Introdução

No primeiro capítulo foi dada uma introdução sobre a teoria atômica da matéria. No segundo, as propriedades mecânicas e térmicas dos gases foram interpretadas à luz da teoria cinética dos gases ideais, que considera as moléculas destes como pequenas esferas impenetráveis, que não interagem senão quando se tocam (potencial indicado na figura 26). No terceiro capítulo, levamos em conta que o modelo acima deixa de ser válido para os gases reais; além da forte repulsão que se exerce entre as moléculas quando se tocam, existe, também, uma força de atração entre as moléculas. Agora, desejamos estudar as propriedades dos gases que exigem, para serem interpretadas, que levemos em consideração a estrutura elétrica dos átomos e das moléculas. Estes corpúsculos não são, na realidade, pequenas bolas de bilhar mas sistemas formados de eletrons e de partículas carregadas positivamente, os núcleos atômicos. Entretanto, as propriedades que agora examinaremos, as de interação de átomos ou moléculas com campos elétricos estáticos, podem ser interpretadas sem que tenhamos de especificar as leis de movimento dos eletrons, no interior dos átomos.

A distribuição de cargas numa molécula é determinada, em primeira aproximação, pela densidade média dos eletrons. Esta densidade determina a distância entre os núcleos atômicos das moléculas (por exemplo, a distribuição média, no espaço, dos dois eletrons da molécula de hidrogênio, figura 66, determina a distância média entre os dois núcleos, protons, desta molécula, contrabalançando a repulsão mútua que se exerce entre ambos). Por outro lado, como já sabemos que

as moléculas têm um dado diâmetro, esta densidade de cargas deve ser grande entre os núcleos e, decrescendo, ser muito pequena para pontos afastados do centro de massa dos núcleos.

Um átomo neutro tem interação nula com um campo elétrico suficientemente fraco. Esta última condição significa que o campo não deve, praticamente, modificar a distribuição inicial de cargas do átomo. O mesmo resultado é verdadeiro para moléculas simétricas. Exemplos de tais moléculas são as de sulfeto de carbono CS_2 , tetracloreto de carbono CCl_4 , benzeno C_6H_6 , etc. A simetria das moléculas significa que os centros de massa das cargas positiva e negativa coincidem, isto é, que (*):

$$\langle x_+ \rangle = \langle x_- \rangle ,$$

onde

$$\langle x_- \rangle = (\sum_i e_i^- x_i^-) / (\sum_i e_i^-) ,$$

$$\langle x_+ \rangle = (\sum_i e_i^+ x_i^+) / (\sum_i e_i^+) .$$

Deste modo, a energia de interação

$$\sum_i e_i^- V(x_i^-) + \sum_i e_i^+ V(x_i^+) \quad (IV, 1)$$

da molécula com um campo homogêneo se anula, pois, neste caso, $V = Ez$ e, portanto, a expressão (IV, 1) vale: (**)

$$E (\sum_i e_i^- z_i^- + \sum_i e_i^+ z_i^+) = E (\langle z_- \rangle e^- + \langle z_+ \rangle e^+) = 0 .$$

pois, a molécula sendo neutra, $e^- = -e^+$ e a simetria dá $\langle z_- \rangle = \langle z_+ \rangle$.

Devemos lembrar que este resultado é apenas aproximado, valendo somente para campos fracos que não perturbem a distribuição de cargas na molécula. Os átomos neutros e as moléculas simétricas, que apresentam esta propriedade, chamam-se não-polares. Além das já mencionadas, são não-polares as moléculas diatômicas de átomos iguais: H_2 , O_2 , etc. As moléculas que não apresentam uma tal simetria no arranjo dos seus átomos, têm uma energia de interação diferente de zero com um campo elétrico homogêneo e fraco. Tais são as moléculas de água, de ácido cianídrico (prússico) HCN, de monocloro benzeno

(*) Aquí, os diversos x são vetores, omitimos as setas para simplificar a notação. Os z são as terceiras componentes desses vetores.

$$(**) e^- = \sum_i e_i^- ; e^+ = \sum_i e_i^+$$

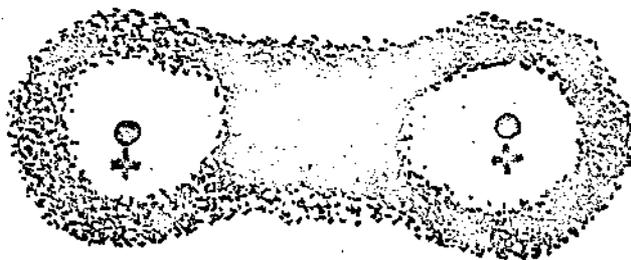


Fig. 66a. Molécula de hidrogênio. Entre os prótons, a densidade das cargas negativas é maior do que nos outros pontos, o que "mascara" a repulsão eletrostática que existe entre os dois prótons (as cargas negativas são dois elétrons e, no desenho acima, está indicada a intensidade, maior ou menor, de seus rastros).

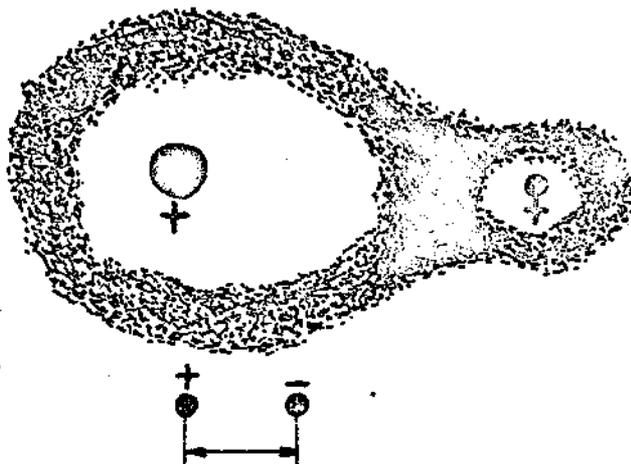


Fig. 66b

Molécula de ácido clorídrico. A dissimetria da distribuição das cargas a torna equivalente, em média, a um pequeno dipolo.

$C_6 H_5 Cl$, as moléculas diatômicas formadas de átomos distintos HCl , HI , $Br K$, $H Br$, etc. A molécula de água H_2O classifica-se entre estas o que mostra que o arranjo espacial dos átomos não é simétrico, como se poderia à primeira vista suspeitar. Não é, por exemplo, $H-O-H$ mas sim o apresentado na figura 3.

A energia de uma molécula polar num campo elétrico depende da orientação da molécula, em relação ao campo elétrico. Para definirmos esta orientação, associamos à molécula um vetor, o momento de dipolo \vec{p} , definido da seguinte maneira (fig. 67):

- 1) energia de interação é máxima, quando este vetor for paralelo ao campo elétrico e tiver sentido oposto ao deste;
- 2) o comprimento do vetor é igual à energia máxima da molécula, num campo elétrico unitário.

Chamando U à energia de interação entre a molécula e o campo elétrico E , temos:

$$U = - pE \cos \theta = -(\vec{p}, \vec{E}),$$

sendo θ o ângulo entre o momento da molécula e o campo. O momento de dipolo dá uma medida da separação entre os centros das cargas positivas e negativas da molécula, pois se tem:

$$\vec{p} = \sum_i e_i^- x_i^- + \sum_i e_i^+ x_i^+ = e\vec{\ell}$$

onde

$$\vec{\ell} = \langle x_+ \rangle - \langle x_- \rangle$$

Esta fórmula dá-nos, imediatamente, uma ordem de grandeza dos momentos de dipolo das moléculas polares. Como a carga do eletrón vale $4,8 \times 10^{-10}$ ues e como os diâmetros das moléculas simples são da ordem de 10^{-8} cm, segue-se que o momento de dipolo é da ordem de 10^{-18} ues. Este valor 10^{-18} ues chama-se um Debye (veja a Tabela XIV).

TABELA XIV

Momentos de Dipolo (em debyes)			
H Cl	-----	1,03	
H Br	-----	0,78	
K Cl	-----	6,3	
H I	-----	0,38	
Na I	-----	4,9	
CO ₂	-----	0	
			CS ₂ ----- 0
			N ₂ O ----- 0,14
			H ₂ O ----- 1,79
			SO ₂ ----- 1,61
			NH ₃ ----- 1,46
			H ₂ S ----- 1,93

IV, 2 MOLECULAS POLARES.

Num gas de moléculas polares, estas se encontram dotadas de um movimento de agitação térmica, de modo que as colisões frequentes entre elas destroem qualquer direção privilegiada, para os seus momentos de dipolo elétrico. Assim, um campo elétrico externo uniforme tende a alinhar os momentos de dipolo das moléculas segundo a sua direção, enquanto que a agitação térmica tende a desalinhá-los. O número relativo de moléculas cujo momento de dipolo faz um ângulo θ com o campo elétrico \vec{E} , vale, segundo a lei de distribuição das energias de Boltzmann,

$$\exp \left[(p E \cos \theta) / (kT) \right]$$

O expoente $(p E \cos \theta) / (kT)$ é sempre muito pequeno, isto é, muito menor do que 1, para campos elétricos e temperaturas empregadas normalmente nos laboratórios. Assim, para $T = 300^\circ \text{K}$ (temperatura ambiente, 27°C) e para um campo elétrico tão grande como um de 100 000 volts/cm e para uma molécula cujo momento de dipolo seja 10 debyes (valor muito grande de momento de dipolo), obtem-se $(p E) / (k T) = 0,08$. Nestas condições, pode-se sempre substituir a exponencial por $1 + (p E \cos \theta) / (kT)$. Este número relativo de moléculas será sempre maior do que 1 para $\cos \theta$ positivo; por conseguinte, há um número maior de moléculas cujo momento de dipolo faz um ângulo agudo com o campo elétrico do que o das que fazem um ângulo obtuso. Em consequência disto, o momento de dipolo resultante, por unidade de volume, terá uma projeção sobre o campo elétrico no sentido positivo deste (fig. 63). Podemos calcu-

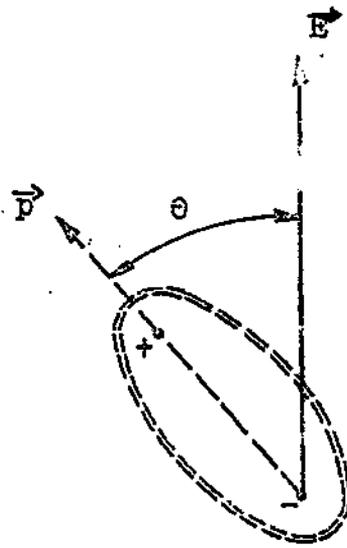


Fig. 67. Uma molécula polar, com momento \vec{p} , submetida a uma campo elétrico \vec{E} , tem energia potencial $-p E \cos \theta$.

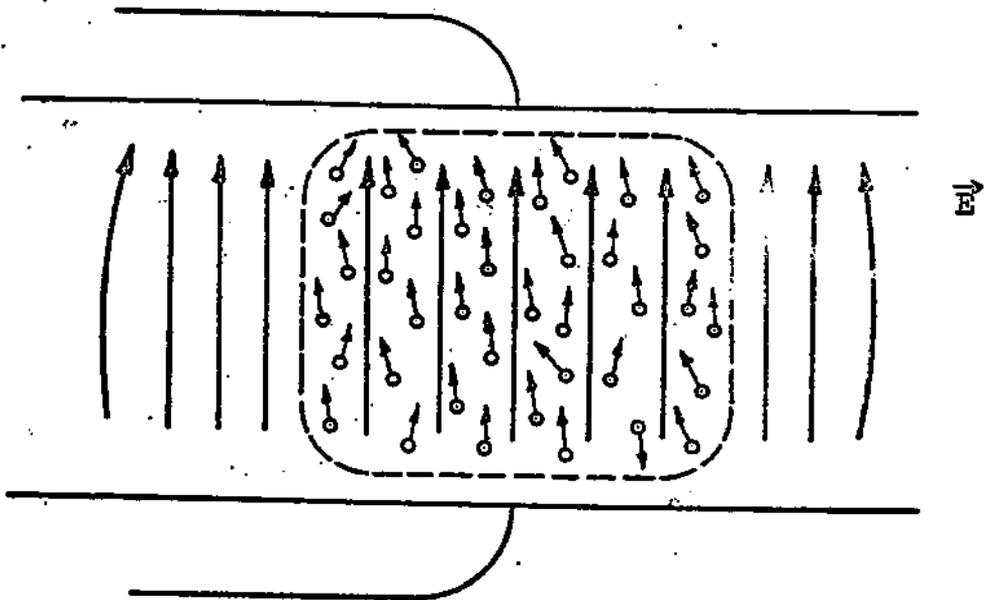


Fig. 68. Posições dos momentos de dipolo elétrico de uma substância polar, quando se lhe aplica um campo elétrico.

lar êste momento resultante, que é o produto do valor médio do momento de uma molécula, pelo número de moléculas por cm^3 . De acôrdo com o que aprendemos no capítulo II, êste valor médio se calcula com auxílio da lei de distribuição das energias, de Boltzmann e, no presente caso, a soma deverá ser feita sôbre as direções do espaço. Teremos, assim:

$$\begin{aligned}
 \vec{P} = n \langle p \cos \theta \rangle &= np \frac{\int_0^{\pi} \cos \theta \exp \left[\frac{(pE \cos \theta)}{(kT)} \right] \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} \exp \left[\frac{(pE \cos \theta)}{(kT)} \right] \sin \theta d\theta} = \\
 &= np \left\{ \coth \left[\frac{(pE)}{(kT)} \right] - \frac{(kT)}{(pE)} \right\} \quad (\text{IV},2)
 \end{aligned}$$

que é a fórmula de Langevin-Debye. A função

$$\coth \left[\frac{(pE)}{(kT)} \right] - \frac{(kT)}{(pE)}$$

chama-se função de Langevin. A teoria foi desenvolvida por Debye, mas é análoga à que Langevin havia anteriormente elaborado para átomos dotados de momento magnético próprio, mergulhados num campo magnético uniforme externo. O leitor poderá provar, facilmente, que \vec{P} tende para np quando $(pE)/(kT)$ cresce, por exemplo, quando se resfria o gas mantendo-se constante o campo elétrico externo. Êste resultado é fisicamente intuitivo e o limite np representa a saturação: todos os momentos de dipolo são paralelos ao campo elétrico. Nas condições normais de laboratório, $(pE)/(kT)$ é muito menor do que 1 e, portanto:

$$P = (np^2 E) / (3 kT) \quad (\text{IV},3)$$

O vetor \vec{P} recebe o nome de vetor de polarização.

IV, 3. CONSTANTE DIELÉTRICA

A ação de um campo elétrico sôbre as moléculas de uma substância polar, orientando os seus momentos de dipolo elétricos, dá a esta substância as propriedades que traduzimos chamando-as dielétricas. O campo elétrico no interior de uma tal substância (exposta a um campo elétrico externo), é, em princípio, medida fazendo-se uma cavidade em torno do ponto desejado e medindo a força que aí sofre a unidade de carga positiva (corpo de prova).

É fácil ver, agora, que o resultado obtido depende da forma da cavidade. Ao campo externo \vec{E} superpõe-se o campo elétrico produzido pelos dipolos moleculares. Se a cavidade for do tipo de um disco perpendicular à direção do campo externo homogêneo, é claro pela figura 69 que o corpo de prova se desloca na direção do campo efetivo, que é maior do que o campo externo: além da força que o campo externo produziria sozinho sobre o corpo de prova, este último é ainda repellido pelas cargas positivas dos dipolos de baixo e atraído pelas cargas negativas dos dipolos de cima. Este campo efetivo \vec{D} chama-se deslocamento ou indução ($\vec{D} > \vec{E}$). Se a cavidade for do tipo de um disco ou de um bastão na direção de \vec{E} (a altura muito maior do que as dimensões transversais), o campo efetivo é aproximadamente igual ao campo externo, como é evidente pela figura 70.

Chama-se constante dielétrica ϵ , ao cociente entre \vec{D} e \vec{E} (ver Tabela XV). A constante dielétrica está relacionada com a polarização dielétrica. Para encontrar esta relação, basta saber que:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$$

Intuitivamente, esta fórmula provém de que $4\pi P$ é o número por cm^2 de linhas de força que saem da face inferior para a superior da cavidade pois que P_n é a densidade superficial das cargas induzidas sobre as faces do disco.

A conexão entre a constante dielétrica ϵ e a polarização P , permite, conhecida a primeira, determinar-se esta última. Esta determinação é feita conhecendo-se a variação da constante dielétrica com a temperatura T , como veremos no parágrafo IV, 5.

TABELA XV

Valores das constantes dielétricas de algumas substâncias

Diamante - - - 16	Porcelana - - - 4,4 a 6,8
Água - - - - 80,8	Quartzo - - - 3,5 a 4,7
Mármore - - - 68,5	Borracha - - - 2,2
Papel - - - - 1,6 a 2,6	Madeira - - - 2,8

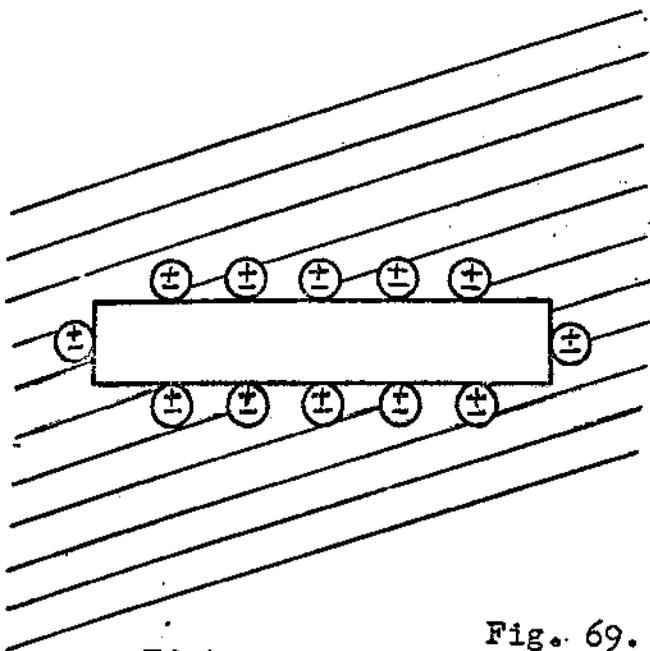


Fig. 69.

Efetuada-se uma cavidade com a forma de um disco perpendicular ao campo, no interior do disco o campo que atua sobre o corpo de prova é o deslocamento \vec{D} .

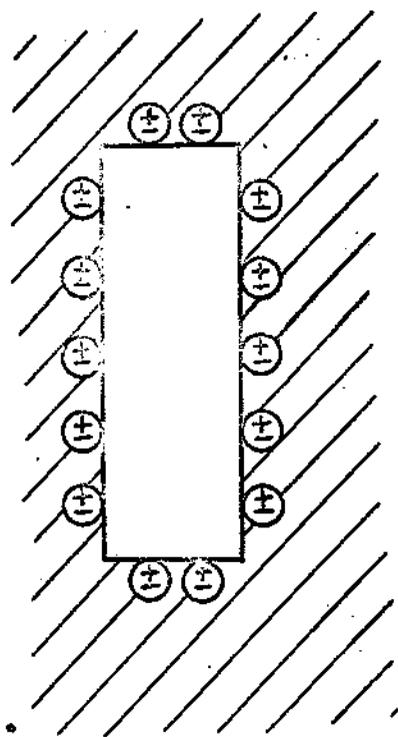


Fig. 70.

Se fizermos uma cavidade no dielétrico, na direção de \vec{E} , o campo que atua sobre o corpo de prova é o campo elétrico externo \vec{E} : as cargas laterais se compensam e as das bases são em muito pequeno numero e estão a grande distância.

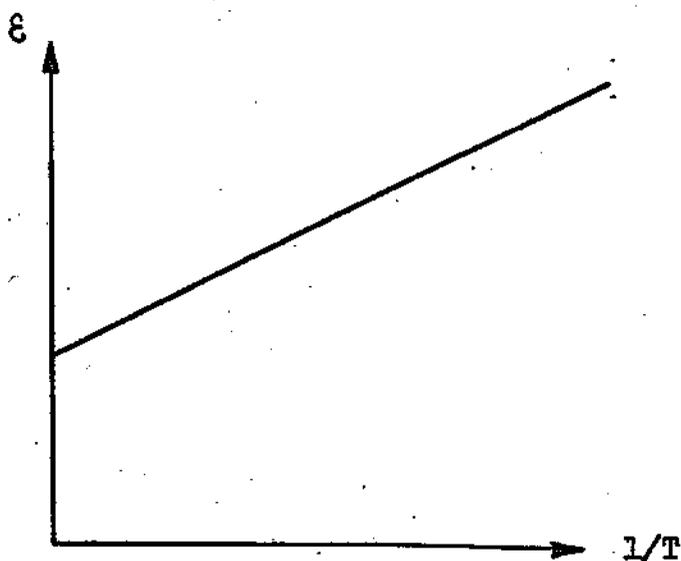


Fig. 71. Variação da constante dielétrica ϵ com $1/T$. O coeficiente angular da reta vale $(4\pi p^2)/(3\epsilon)$ (parágrafo IV, 4).

IV, 4. MOLECULAS NÃO-POLARES

Em primeira aproximação, como já dissemos, é nula a interação de uma molécula neutra não polar com um campo elétrico externo fraco. Em segunda aproximação, no entanto, este campo deforma a distribuição original das cargas da molécula neutra, produzindo um pequeno momento de dipolo (uma vez que as cargas positivas se deslocam em sentido oposto às negativas). Para campos não muito fortes, este momento de dipolo é proporcional ao campo elétrico externo e, por isso, chama-se momento de dipolo induzido $\vec{p} = \alpha \vec{E}$. A constante α é denominada susceptibilidade ou polarizabilidade elétrica.

Para moléculas esféricamente simétricas, a polarizabilidade α é uma grandeza escalar. Em geral, porém, a polarizabilidade é um tensor e se tem

$$p_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j$$

Para gases de moléculas não esféricamente simétricas, como estas podem girar livremente, considera-se a polarizabilidade média sobre todas as direções $\vec{\alpha}$. A polarizabilidade total por cm^3 é $P = \vec{\alpha} n E$ onde n é o número de moléculas por cm^3 . Como $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi n \vec{P}$, resulta daí, para a constante dielétrica ϵ de um gas de moléculas não polares:

$$\epsilon = \frac{D}{E} = \frac{\vec{E} + 4\pi n \vec{P}}{E} = 1 + 4\pi n \vec{\alpha} \quad (\text{IV, 4})$$

Assim, determinada a constante dielétrica ϵ de um gas qualquer de moléculas não-polares, a relação (IV, 4) permite determinar a sua polarização $\vec{\alpha}$. (observe que a constante dielétrica, neste caso, não depende da temperatura). A polarização de hélio vale $0,2 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ (veja Tabela XVI).

TABELA XVI

Polarizabilidades ($\alpha \times 10^{-24} \text{ cm}^3$)	
HCl	2,63
HBr	3,58
He	0,20
H ₂	0,83
N ₂	1,79
CO ₂	2,94
CH ₄	2,66

IV, 5. MEDIDA DOS MOMENTOS DE DIPOLO DE MOLÉCULAS POLARES

O momento de dipolo induzido existe, não somente para moléculas não polares, como também para moléculas polares. Para estas últimas, ele se adiciona ao momento de dipolo permanente. Assim, a constante dielétrica de um gas de moléculas polares vale

$$\epsilon = 1 + 4\pi \left[\frac{p^2}{3kT} + \bar{\alpha} \right] n$$

Em geral, o segundo termo é muito pequeno em relação ao primeiro. A variação de ϵ com a temperatura é estudada experimentalmente e dá lugar à reta da figura 71. O coeficiente angular desta reta vale $(4\pi p^2)/(3k)$ e determina p . Este método de determinação do momento de dipolo das moléculas polares só é bom para gases e, assim mesmo, para gases que têm momento de dipolo não muito pequeno. Para líquidos, o que a experiência determina é $\langle p \rangle$ de aglomerados de moléculas. Em outras palavras, a teoria assim desenvolvida não leva em conta a interação mútua dos dipolos. Não é entretanto nosso objetivo entrar em mais detalhes neste assunto (veja Tabela XIV).

IV, 6. FORÇAS DE INTERAÇÃO ENTRE MOLÉCULAS NEUTRAS (FORÇAS DE VAN DER WAALS).

Devemos, agora, estudar as forças que se exercem entre as partículas de um dado corpo material. Sabemos que, num cristal iônico como o de cloreto de sódio (fig. 15b), as partículas que se encontram nos vértices da rede cristalina são ions; portanto, estes se acham em agitação térmica nos respectivos vértices, sob a ação simultânea da força repulsiva, e da força coulombiana de atração entre pares de ions de sinais opostos. Neste exemplo, a força de atração entre as partículas é devida às cargas dos ions. Já nos cristais moleculares como os de gelo, nos líquidos como o benzeno, nos gases como oxigênio, nitrogênio, gases raros, etc, os átomos ou moléculas são neutros e, portanto, a força de atração não é coulombiana; são as chamadas forças atrativas de Van der Waals, que se superpõem à repulsão entre as partículas a pequenas distâncias e das quais já falamos qualitativamente no capítulo I, parágrafos 9 e 10. A Física Clássica explica as forças de Van der Waals atrativas que se exercem entre átomos ou moléculas neutras, atribuindo-as à interação entre os dipolos permanentes, no caso das molé-

culas polares, ou entre os dipolos mutuamente induzidos pelos campos elétricos das cargas (parágrafo III, 1), no caso de moléculas não-polares.

Quando as moléculas possuem um momento de dipolo permanente, como no caso do H Cl, a força de Van der Waals atrativa provém da interação dipolo-dipolo, combinada com a agitação térmica das moléculas. No caso de moléculas sem dipolo permanente ou de átomos neutros (gases raros, etc), a força de atração de Van der Waals resulta da interação polarizabilidade-polarizabilidade, isto é, da interação do dipolo induzido num átomo pelas cargas do outro, com o análogo deste. O fato de gases não polares (oxigênio, gases raros, etc) se dissolverem n'água é uma indicação da existência de forças de atração entre as moléculas do solvente e as do gas: é a interação dipolo-polarizabilidade.

Estes são os tipos clássicos de forças de Van der Waals atrativas. Em todos os exemplos mencionados acima, existe também uma força de repulsão entre as partículas, que predomina a pequenas distâncias e que é, em última análise, a responsável pela impenetrabilidade da matéria. Esta força de repulsão só pode ser explicada pela teoria quântica—resulta, em última análise, do fato de dois eletrons não poderem, segundo o princípio de exclusão de Pauli, ocupar o mesmo estado (esta questão será examinada no seu devido lugar).

IV, 7. ATRAÇÃO DE VAN DER WAALS DIPOLO = DIPOLO.

A força de atração entre moléculas polares é a dos seus momentos elétricos permanentes. A energia de interação entre dois dipolos pode ser avaliada da seguinte maneira: dois dipolos alinhados na direção de seus momentos, têm a seguinte energia de interação mútua

$$U = e_1 e_2 \left\{ \left[r + (1/2)(\ell_1 - \ell_2) \right]^{-1} + \left[r - (1/2)(\ell_1 - \ell_2) \right]^{-1} - \right. \\ \left. - \left[r - (1/2)(\ell_1 + \ell_2) \right]^{-1} - \left[r + (1/2)(\ell_1 + \ell_2) \right]^{-1} \right\} \quad (\text{IV}, 5)$$

como é claro da figura 72.

Supondo que os momentos de dipolo sejam iguais (caso de moléculas de uma mesma substância) ou da mesma ordem de grandeza (caso geral) (*) e que a distância entre os dipolos seja muito maior do que

(*) Veja tabela dos momentos de dipolo.

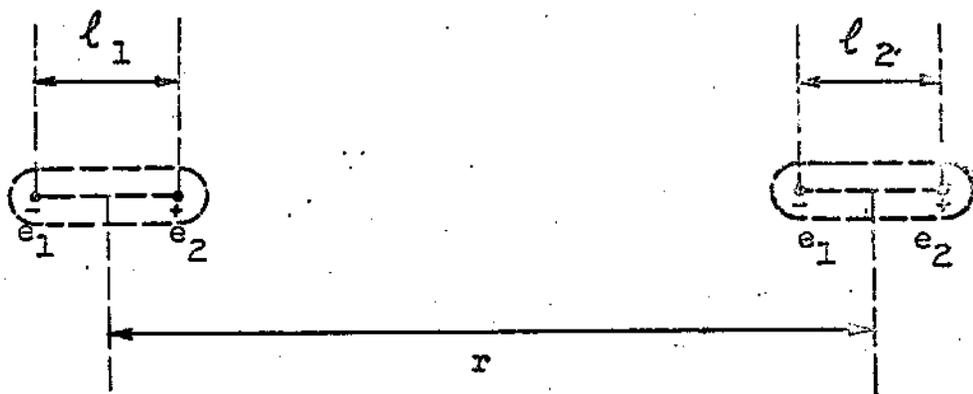


Fig. 72. Interação de dois dipolos permanentes.

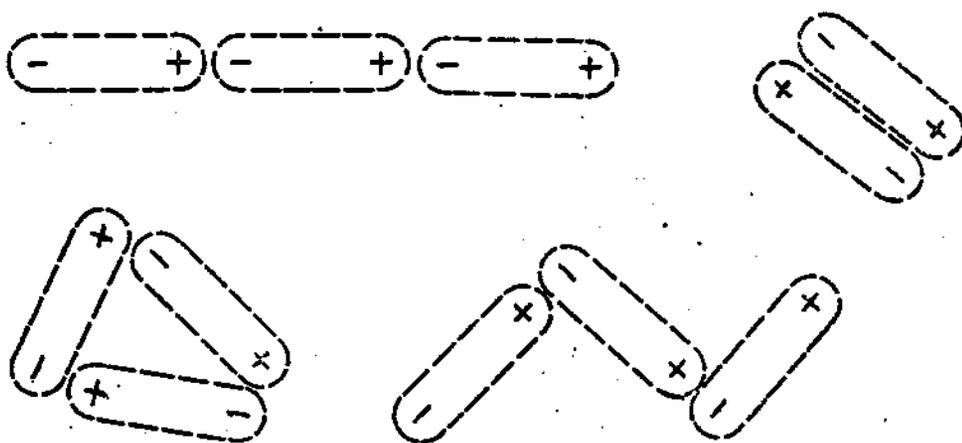


Fig. 73 a
Formas de associação de moléculas polares.

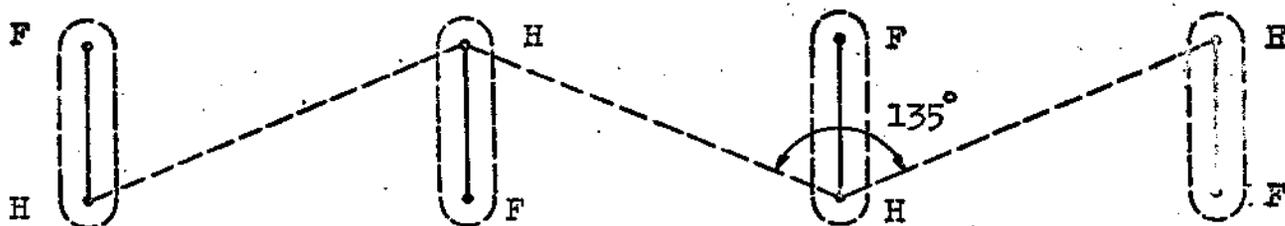


Fig. 73b. Associação de moléculas no ácido fluorídrico. As moléculas se alinham antiparalelamente, a distância F-F sendo igual a 2.5 Å.

a separação das cargas dentro de cada um delas, obtemos (*):

$$U = -(2/r^3) (\vec{p}_1, \vec{p}_2).$$

Em geral, a energia de interação depende da orientação relativa dos dois dipolos e da orientação de cada um em relação à sua distância (veja problema nº 1).

Numéricamente, a ordem de grandeza desta energia de interação é, para a água (vapor), porque $p \sim 1,79$ debyes e o livre caminho médio ℓ vale $0,6 \times 10^{-5}$ cm:

$$U = -[2 \times (1,79)^2 \times 10^{-36}] / [(0,6)^3 \times 10^{-15}].$$

Para a mesma substância no estado sólido (gelo), temos:

$$U = -[2 \times 2^2 \times 10^{-36}] / [3^3 \times 10^{-24}],$$

pois usamos para p o valor 2 debyes e supuzemos que a distância entre os dipolos fosse igual a 3 Å.

Esta não é, no entanto, ainda a força de Van der Waals, pois, como moléculas se encontram em agitação térmica permanente, só tem sentido calcular-se a energia de interação média dos dipolos. Se a energia de interação $-(2/r^3) (\vec{p}_1, \vec{p}_2)$ for pequena comparada com a energia térmica kT , então os dipolos podem girar com facilidade, por efeito das colisões. Neste caso, devemos calcular a interação do campo elétrico produzido por uma molécula de momento de dipolo \vec{p}_1 , com o valor médio, no espaço, dos momentos \vec{p}_2 das outras moléculas.

$$W_{dd} = -(2p_1 \langle p_2 \rangle) / r^3,$$

W_{dd} é a energia de interação de Van der Waals de duas moléculas polares Como (veja IV,3)

$$\langle p_2 \rangle = (p_2^2 E_1) / (3kT),$$

E_1 sendo o campo produzido por \vec{p}_1 calculado na posição de \vec{p}_2 temos (**)

$$W_{dd} = -(2 p_1 p_2^2 E_1) / (3 kT r^3) = -(2 p_1^2 p_2^2) / (3 kT r^6).$$

Estas forças de interação é que são responsáveis pelo fato de as moléculas dos líquidos estarem agrupadas formando cachos variáveis (fig.24), estrutura esta de que a água é um exemplo típico. Esta associação de moléculas de um líquido, dá a êste propriedades de ordem local e, em geral, quanto maior for o momento de dipolo, maior será a

(*) Se supuzermos que os dipolos têm momentos da mesma ordem de grandeza, então a expressão (IV, 5) se reduz a

$$U = -2r^{-3} (1 - \ell^2 / r^2)^{-1} (\vec{p}_1, \vec{p}_2)$$

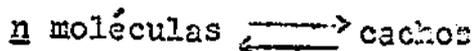
se, ainda, $\ell \ll r$ então obtemos:

$$U = -(2r^{-3}) (\vec{p}_1, \vec{p}_2)$$

(**) Pois $E_1 \sim p_1 r^{-3}$.

estrutura semi-cristalina (veja Cap. I, §§I, 9 e I, 10).

Além da água, fig. 24, um outro exemplo de líquido cujas moléculas se agrupam em cachos, é o ácido fluorídrico, HF (fig. 73), em que as moléculas alinham-se antiparalelamente. Não esqueça o leitor de que estes cachos ou supermoléculas quebram-se a cada instante e se refazem, havendo um verdadeiro equilíbrio:



Outras formas de associação estão indicadas esquematicamente na fig. 73a forma dependendo da molécula.

IV, 8. INTERAÇÃO DE VAN DER WALLS POLARIZABILIDADE-POLARIZABILIDADE

Os átomos neutros e as moléculas neutras, esféricamente simétricas, não têm momento de dipolo permanente. Contudo, os eletrons e os núcleos de qualquer um desses átomos, produzem campos elétricos que deformam a distribuição de cargas dos que estão em sua vizinhança próxima. Esta interação mútua dos dipolos induzidos dá lugar à chamada força de Van der Waals polarizabilidade-polarizabilidade.

A energia de um dipolo num dado campo elétrico \vec{E} é

$$U = - \int_0^{\vec{E}} (\vec{p}, d\vec{E}).$$

No caso de um momento de dipolo induzido por um campo fraco, já sabemos que \vec{p} é proporcional ao campo aplicado \vec{E} ($\vec{p} = \alpha \vec{E}$, α a polarizabilidade do átomo). Nestas condições, $U = -(1/2)\alpha E^2$.

Para átomos (ou moléculas não-polares) de um gas, o campo que atua sobre um deles é produzido pelas cargas dos que dele se avizinham e afastam a cada instante e, portanto, varia, flutuando em torno de zero. Devemos, pois, calcular antes o valor médio, no tempo, da energia acima:

$$\langle U \rangle = (1/2)\alpha \langle E^2 \rangle$$

O campo $E_B \rightarrow A$ produzido pelos dipolos de um átomo B (esses pequenos dipolos flutuantes são constituídos pelos eletrons movendo-se em torno do núcleo), num ponto A a uma distância r (muito superior às dimensões do átomo), é proporcional a r^{-3} . Suas componentes polares E_θ e E_r valem (por que?)

$$E_r = \sum_n 2r^{-3} p_n \cos \theta_n \quad (\text{IV,6})$$

$$E_{\theta} = \sum_n r^{-3} p_n \sin \theta_n$$

onde p_n são os momentos de dipolo dos átomos B e r_n e θ_n estão indicados na figura 74.

Elevando as duas expressões de (IV, 6) ao quadrado e tomando o valor médio, obtemos:

$$E_{B \rightarrow A}^2 = (2\beta_B) / r^6$$

onde

$$\beta_B = (e^2/2) \left[4 \left\langle \left(\sum_n s_n \cos \theta_n \right)^2 \right\rangle + \left\langle \left(\sum_n s_n \sin \theta_n \right)^2 \right\rangle \right]$$

$$p_n = e s_n$$

Logo

$$\langle U_{B \rightarrow A} \rangle = - (\alpha_A \beta_B) / r^6$$

A energia de interação mútua dos dois átomos é, portanto:

$$U_{A,B} = - (1/r^6) (\alpha_A \beta_B + \alpha_B \beta_A)$$

que é a energia de interação de Van der Waals polarizabilidade-polarizabilidade.

Esta força polarizabilidade-polarizabilidade ocorre entre os átomos dos gases raros. Ela é muito mais fraca do que a força dipolo-dipolo. Em consequência, os sólidos cujos átomos são mantidos por elas, são facilmente deformáveis, têm ponto de fusão muito baixo e alta tensão de vapor. Estes sólidos, juntamente com os sólidos cujas moléculas são mantidas pelas forças dipolo-dipolo (parágrafo anterior), constituem os chamados cristais de Van der Waals ou cristais moleculares (parágrafo I, 9).

IV, 9. INTERAÇÃO DE VAN DER WAALS DIPOLO-POLARIZABILIDADE

As moléculas polares com momento de dipolo elétrico permanente \vec{p}_1 , produzem um campo elétrico cuja ordem de grandeza é p_1/r^3 . Este campo induz uma polarizabilidade α_2 sobre moléculas não-polares que estejam misturadas com as primeiras. A energia de interação entre ambas é:

$$-(\alpha_2 E_1^2 / 2) = -(\alpha_2 p_1^2 / 2r^6)$$

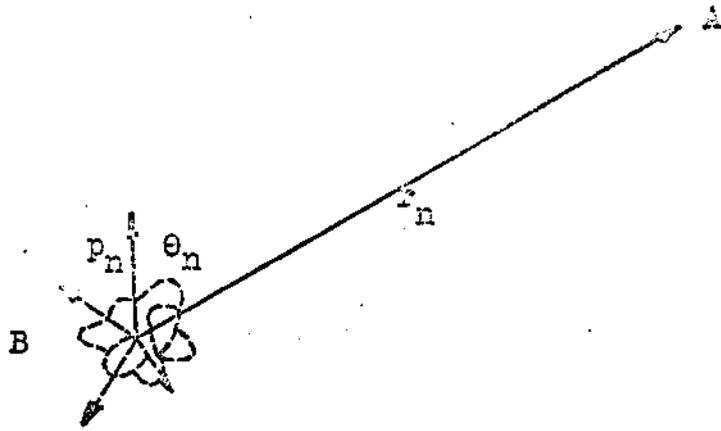


Fig. 74.

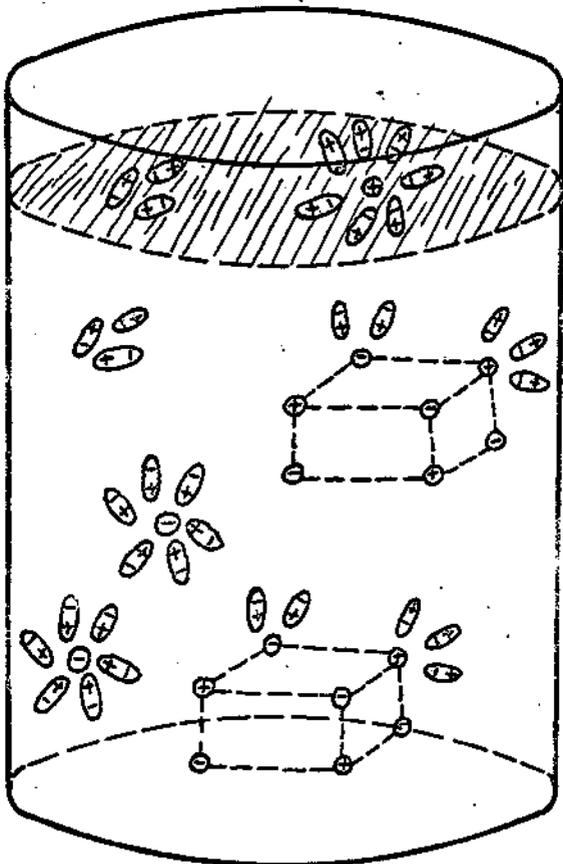
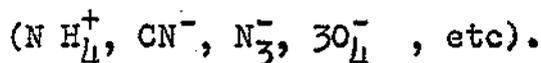


Fig. 75. Dissolução de cloreto de sódio em água. As moléculas desta (dipolos) são atraídas pelos ions e formam cachos, em torno destes; daí resulta enfraquecimento da ligação iônica no cristal e, consequentemente, dissolução deste na água. O leitor compreenderá facilmente o mecanismo da saturação, da supersaturação e da cristalização.

É a força que se exerce, por exemplo, entre moléculas de um gás não-polar, por exemplo, H₂, dissolvido em água ou em outro líquido polar.

IV, 10. OUTRAS INTERAÇÕES

Além das forças de Van der Waals, devemos mencionar: a) Interação ion-ion que ocorre nos cristais iônicos de cloreto de sódio; b) ion-dipolo que é a força entre os ions de um electrolito e as moléculas de água em uma solução e é a responsável pela dissolução de um cristal iônico em meios polares como a água e o álcool; c) ion-polarizabilidade, responsável pelos complexos iônicos



PROBLEMAS

1. Sabendo que o potencial elétrico produzido por um dipolo de momento \vec{p}_1 num ponto P a uma distância r_{12} do dipolo vale

$$U_1 = - \left[\vec{p}_1, \nabla_2 (1/r_{12}) \right],$$
 calcular a energia de interação deste dipolo com um outro de momento \vec{p}_2 situado em P .

2. Conhece-se a constante dielétrica da água, $\epsilon = 80$, a 27° C. Qual seria o momento de dipolo de sua molécula, se pudéssemos desprezar a interação molecular?

3. Como se explica a dissolução de cristais iônicos em água? Desenhe uma figura mostrando as configurações moleculares que se formam.

4. Explique, no problema anterior, a ação da temperatura, a saturação da solução, a supersaturação, a cristalização por evaporação da água.

5. Perrin preparou uma suspensão coloidal (partículas ou aglomeradas de moléculas com diâmetros da ordem de 10^{-5} cm a 10^{-7} cm, espalhadas num líquido) da seguinte maneira: dissolveu goma-guta em álcool e depois diluiu esta solução com muita água. Nestas condições, as moléculas da resina reúnem-se em partículas com diâmetro da ordem de 10^{-5} cm, suspensas no líquido. Explique o processo por interação de Van der Waals.

6. Como se explica que sais iônicos não são solúveis em meios não-polares como CCl₄ ?

LEITURA ACONSELHADA RELATIVAMENTE AO CAPÍTULO IV

- W. Rentschler - Physikalische Grundlagen der Naturwissenschaft und Technik, partes D e E (Eugen Ulmer - Stuttgart)
- F. O. Rice e E. Teller - The Structure of Matter, capítulos 5 e 6 (John Wiley)
- P. Debye - Polar Molecules (Dover)
- E. A. Moelwyn-Hughes - Physical Chemistry, cap. II (Cambridge)

CAPÍTULO V

TEORIA CLÁSSICA DOS ÁTOMOS

V, 1. INTRODUÇÃO

As propriedades eletrostáticas da matéria puderam ser interpretadas no capítulo anterior mediante a consideração de distribuição média das cargas positivas e negativas dos átomos. A interpretação dos fenômenos de radiação, em particular dos fenômenos luminosos, exige que se considere, em detalhe, o movimento destas cargas. Neste capítulo, daremos a interpretação clássica dos fenômenos de emissão de radiação, espalhamento de raios X e de luz visível, dispersão e absorção de luz.

A especificação das leis a que obedece o eletrón no átomo, para explicar tais fenômenos, constitui um modelo atômico. O primeiro modelo importante foi o de J. J. Thomson e é o que chamaremos propriamente a teoria clássica do átomo. Esta teoria dá uma boa descrição dos fenômenos acima enumerados, pois atribue a sua origem ao movimento oscilatório de eletrons no interior dos átomos (consistentemente com os resultados da teoria da radiação de Maxwell e Lorentz).

V, 2. O ÁTOMO COMO FONTE DE LUZ

O primeiro modelo intuitivo de átomo que se nos apresenta é simples e decorre dos dois seguintes fatos: 1) os átomos são formados de eletrons e de cargas positivas; 2) os átomos têm diâmetros da ordem de 10^{-8} cm a 10^{-7} cm. O modelo deve, pois, atribuir ao átomo uma distribuição de tais cargas, dentro de uma região com estas dimensões.

Em teoria eletromagnética, aprende-se (veja apêndices I e II) que uma distribuição de cargas que se movimentam numa pequena região do espaço, cria um campo eletromagnético que é formado de

duas partes: uma parte predomina a pequenas distâncias da distribuição e é responsável, por exemplo, pelas forças inter-atômicas que têm lugar nas colisões; a outra parte predomina a grandes distâncias e é o campo que é emitido sob forma de radiação eletromagnética. Esta segunda parte, chamada campo de radiação, é a que nos interessa neste capítulo (*) e é nula quando as cargas não têm aceleração.

Num átomo neutro, o número de cargas positivas é igual ao número de elétrons; a cada instante, o centro de massa dos elétrons e o centro de massa das cargas positivas mudam de posição (em virtude do próprio movimento das cargas), de modo que o átomo todo é equivalente a um pequeno dipolo oscilante (**).

Agora, o campo de radiação criado por um dipolo por um dipolo oscilante é o seguinte:

$$\begin{aligned} E_r &= 0 & E_\theta &= \frac{\ddot{p}}{rc^2} \sin \theta & E_\varphi &= 0 \\ H_r &= 0 & H_\theta &= 0 & H_\varphi &= \frac{\dot{p}}{rc^2} \sin \theta \end{aligned} \quad (V,1)$$

isto é (fig. 76): o campo elétrico produzido pelo dipolo, num ponto M , está contido no plano que passa por M e que contém o dipolo; tem como grandeza

$$(\ddot{p} \sin \theta) / rc^2$$

ou

$$(-\omega_0^2 p \sin \theta) / rc^2$$

onde puzemos (dipolo oscilante), $p = p_0 \cos \omega_0 t$; é dirigido em sentido oposto ao de \vec{p} . Observe que o campo é nulo na direção do momento do dipolo.

Este campo constitui uma onda esférica emergente e o seu fluxo através de uma superfície esférica envolvendo o átomo, re-

(*) O fato de átomos neutros emitirem luz, exige um modelo clássico no qual as cargas atômicas estejam dotadas de um movimento acelerado, pois somente cargas aceleradas emitem radiação eletromagnética (apêndices I e II. A consideração de fenômenos luminosos elimina, pois, um modelo estático do átomo no qual haja uma combinação artificial de forças, de modo a deixar os elétrons e as cargas positivas em posições fixas dentro dos átomos (modelo utilizado especificamente para explicar fenômenos de valência, por Langmuir).

(**) É claro que, se tomarmos a média no tempo, encontraremos um valor nulo para o momento de dipolo. A média é que interessa no estudo das propriedades estáticas do átomo, o que foi visto no capítulo precedente.

presenta a energia eletromagnética emitida por este, per segundo. Este fluxo por segundo pe dado pela expressão

$$S = \int P R^2 d\Omega \quad (V,2)$$

onde R é o raio da esfera, $d\Omega$ é o elemento de ângulo sólido

$$\text{sen } \theta \text{ d } \theta \text{ d } \varphi \text{ e } \vec{P} = \frac{c}{4\pi} [\vec{E}, \vec{H}]$$

é o vetor de Poynting.

Com auxílio de (V,1), tem-se
$$P = \frac{(\ddot{p})^2 \text{sen}^2 \theta}{4\pi R^2 c^3}$$

Efetuando a integral (V,2), vem:

$$S = (2/3c^3) (\ddot{p})^2 \quad (V,3)$$

Assim, a energia eletromagnética emitida por um átomo, considerado como um dipolo flutuante, é dada pela expressão (V,3).

Se fizermos $\vec{p} = e \vec{x}$, onde e é a carga de um dos componentes do dipolo (carga do eletron no caso do átomo de hidrogênio, por exemplo) e \vec{x} é a sua elongação, tem-se:

$$S = (2/3)(e^2/c^3) (\ddot{\vec{x}})^2 \quad (V,4)$$

Em função da frequência própria do átomo (dipolo) ω_0 (sendo $x = x_0 \cos \omega_0 t$), tem-se

$$S = +(2/3)(e^2/c^3)\omega_0^4 (\vec{x})^2 \quad (V,5)$$

V, 3. O MODELO DE J. J. THOMSON

O dipolo oscilante mais simples é um eletron dotado de um movimento periódico em tórno de uma posição de equilíbrio, a carga total do sistema sendo nula. A este resultado conduz o modelo imaginado por J. J. Thomson: a átomo seria formado de uma carga positiva (+Ze) homogeneamente distribuida dentro de uma esfera cujo raio coincidiria com o do átomo, no seu interior movendo-se Z eletrons. Limitemo-nos, daqui por diante, ao caso do átomo com 1 só eletron (hidrogênio).

Seja R o raio da esfera e \vec{x} a posição do eletron dentro desta, referida a um sistema de coordenadas, cuja origem está no seu centro (figura 77).

O eletron está submetido ao campo das cargas positivas contidas na esfera de raio \vec{x} e este vale, evidentemente (veja problema 1) $(e/R^3) \vec{x}$. A fôrça que sôbre êle atua é, portanto, $-k_0 \vec{x}$

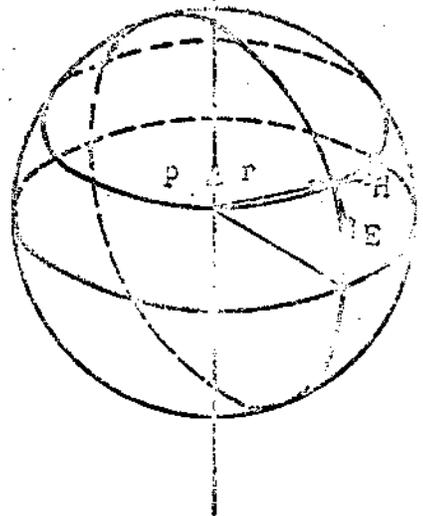
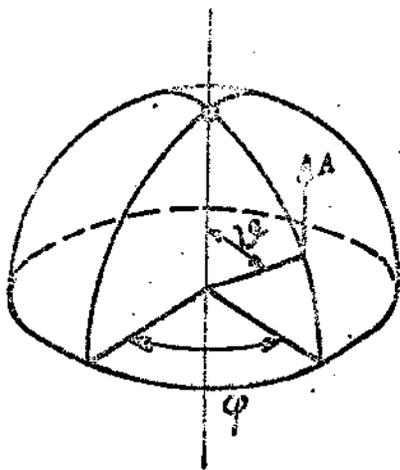


Fig. 76

Campo de radiação de um dipolo oscilante.

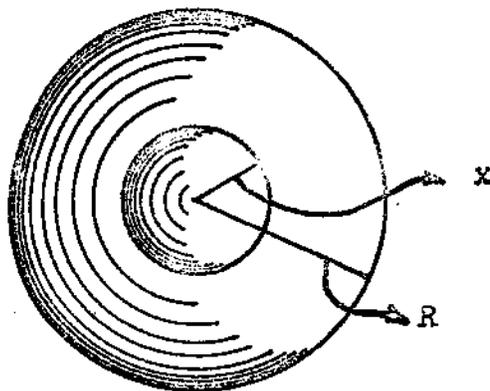
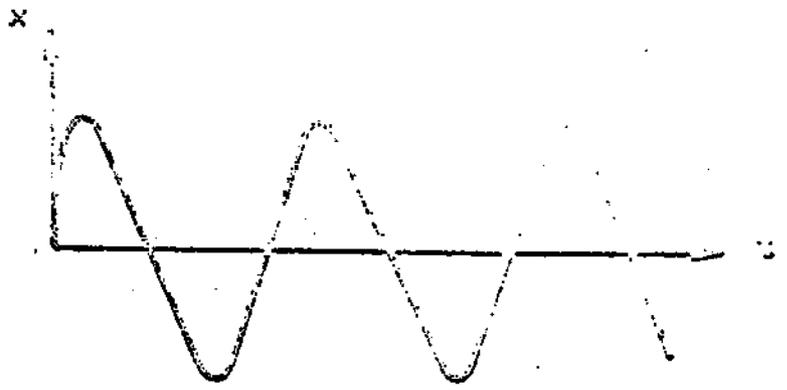
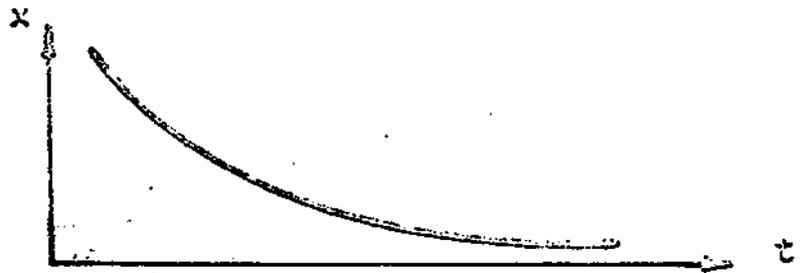
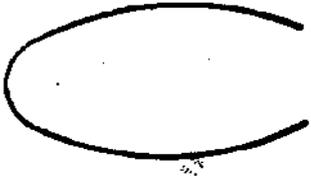


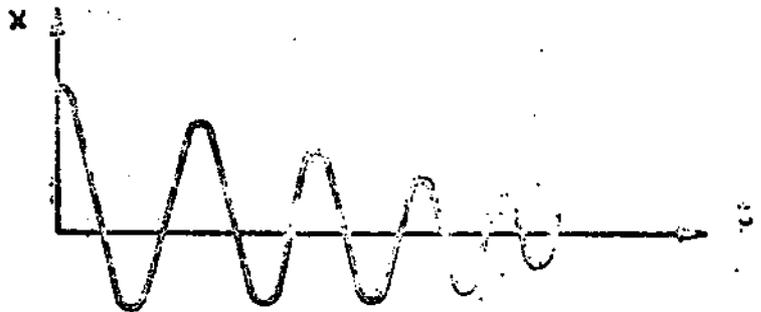
Fig. 77



(a) Vibração harmônica



(b) Movimento amortecido



(c) Vibração amortecida

onde a constante de proporcionalidade k_0 vale e^2/R^3 . Como veremos adiante, experiências muito importantes, realizadas por Geiger e Marsden, mostraram que a distribuição de cargas positivas no átomo não ocupa todo o átomo, mas, ao contrário, está concentrada numa região de raio 10^5 vezes menor que o do átomo.

Entretanto, em primeira aproximação, podemos considerar o átomo como formado de eletrons e de uma carga positiva, cuja função é neutralizar as cargas dos primeiros e mantê-los num movimento aproximadamente periódico, numa região de raio da ordem de 10^{-8} cm. Em outras palavras, o responsável pelos fenômenos que estudaremos a seguir, será o eletron acelerado dentro do átomo.

V, 4. VIDA MÉDIA DO ÁTOMO CLASSICO

Se, no interior do átomo, o eletron estivesse dotado de um movimento harmônico, a sua equação de movimento seria

$$m \ddot{x} + k_0 x = 0 \quad (V, 6)$$

e teria uma frequência própria $\omega_0/2\pi$ sendo $\omega_0 = \sqrt{k_0/m}$, como resulta da substituição, na equação (V,6), de sua solução (A e B constantes a serem determinadas pelas condições iniciais),

$$x = A \cos \omega_0 t + B \sin \omega_0 t \quad (V, 7)$$

Mas como o eletron, estando acelerado, emite continuamente energia radiante (parágrafo V,2), a sua energia decresce com o tempo e, portanto, não pode ser exatamente a energia de um oscilador harmônico (que é constante no tempo):

$$E = (1/2) m \dot{x}^2 + (1/2) k_0 x^2 = (1/2) m \omega_0^2 (A^2 + B^2). \quad (V, 8)$$

O valor médio, no tempo, $\langle S \rangle$ da energia S que o eletron emite por segundo, é definida pela expressão:

$$(1/T_0) \int_0^{T_0} S dt = \langle S \rangle,$$

onde T_0 é um período, de modo que $T_0 \langle S \rangle$ é a energia emitida depois de T_0 segundos. A energia atual do eletron W no instante T_0 , vale, portanto:

$$W = E - \langle S \rangle T_0$$

isto é, W satisfaz à equação

$$dW/dt = - \langle S \rangle, \quad (V, 9)$$

que exprime a conservação de energia.

- Se a energia emitida $\langle S \rangle T_0$ for muito menor do que E, podemos substituir, em primeira aproximação, a equação (V,9) por ..

$$dE/dt = - \langle S \rangle \quad (\langle S \rangle T_0 \ll E) \quad (V,10)$$

(V,4) e (V,7) dão lugar a (V,5) cujo valor médio no tempo é (por que?):

$$\langle S \rangle = (e^2 \omega_0^4 / 3c^3) (A^2 + B^2),$$

ou, tendo em vista (V,8),

$$\langle S \rangle = \gamma_0 E \quad (V, 11)$$

onde

$$\gamma_0 = (2/3) (e^2 \omega_0^2 / mc^3) \quad (V, 12)$$

Levando (V,11) em (V,10), temos:

$$dE/dt = - \gamma_0 E$$

cuja solução é:

$$E = E_0 e^{-\gamma_0 t} \quad (V, 13)$$

Obtemos um resultado plausível: em virtude da energia perdida por irradiação, a energia do eletrón oscilante decresce exponencialmente no tempo. Chama-se vida média do átomo ao tempo τ depois do qual a energia do eletrón decresce a 1/e do valor inicial ($\tau = 1/\gamma_0$).

É muito importante observar que a condição de validade do resultado acima (V,13), é a desigualdade

$$\langle S \rangle T_0 \ll E$$

ou, tendo em vista (V,11).

$$\gamma_0 T_0 \ll 1 \quad (V, 14)$$

isto é, o período de oscilação T_0 do eletrón no átomo, deve ser muito menor do que a sua vida média:

$$T_0 \ll 1/\gamma_0$$

(em outras palavras, o eletrón realiza muitas vibrações completas antes de a sua energia se tornar praticamente nula (figura 78)). Do contrário, não se poderia nem falar em oscilação do eletrón no átomo (consequentemente, em período).

Uma outra maneira de exprimir a condição (V,14) é a seguinte (faça!):

onde $\lambda \gg r_0$ (V,15),
 $r_0 = (e^2/mc^2) = 2,8 \times 10^{-13}$ cm,

e $\lambda = c/\omega_0$,

isto é, o comprimento de onda das radiações emitidas deve ser bem maior que (a menos do fator 2π) a constante universal r_0 .

V, 5. REAÇÃO DA RADIAÇÃO SÔBRE AS CARGAS EMISSORAS

O fato de a energia do eletrôn decair no tempo segundo a fórmula (V,13), sugere que a amplitude de oscilação do eletrôn deve decrescer exponencialmente no tempo. Isto é, (V,8) e (V,13) sugerem

$$A = A_0 e^{-(\gamma/2)t} \quad e \quad B = B_0 e^{-(\gamma/2)t}$$

onde A_0 e B_0 são constantes e, portanto, um movimento do tipo:

$$x = e^{-(\gamma t/2)} (A_0 \cos \omega_0 t + B_0 \text{sen } \omega_0 t) \quad (V,16)$$

em substituição a (V,7).

Mas, naturalmente, (V,16) não é solução de (V,6). O raciocínio utilizado acima serviu apenas para mostrar que tipo de movimento (oscilatório amortecido) a perda (fraca) de energia acarreta para o eletrôn no átomo.

Devemos, agora, procurar a equação de movimento cuja solução seja (V,16). Fisicamente é intuitivo que, se a emissão de energia pelo eletrôn acarreta um decréscimo em sua amplitude de oscilação, é porque deve haver uma força freiando o eletrôn e que atua simultaneamente com - e em consequência da - irradiação.

Chamamos esta força a fôrça de reação da radiação sôbre o eletrôn (radiation damping). Devemos determiná-la de modo que a equação de movimento do eletrôn no átomo seja:

$$m \ddot{x} + m\omega_0^2 x = R \quad (V, 17)$$

e que o trabalho realizado por R , na unidade de tempo, sôbre o eletrôn, seja igual à energia por êle, perdida sob a forma de radiação:

$$(\vec{R}, \dot{\vec{x}}) = -S$$

ou

$$(R, \dot{\vec{x}}) = -(2/3)(e^2/c^3)(\ddot{\vec{x}})^2 \quad (V,18)$$

\vec{R} causa o desvio do movimento real do eletrôn, em relação ao movi-

mento harmônico puro.

A solução da equação (V,18) de um modo simples e geral, para \vec{R} , não é fácil. Vamos estudá-la no caso de um movimento quase-periódico que é o de interesse físico: aquele em que a vida média do átomo é muito maior que o período de vibração do eletrôn no átomo ($1/\lambda_0 \gg T_0$). Devemos, neste caso, tomar a equação da energia (V,18) em média no tempo:

$$\langle (\vec{R}, \dot{\vec{x}}) \rangle = -(2/3)(e^2/c^3) \langle \ddot{\vec{x}}^2 \rangle$$

Da identidade

$$(d/dt) \langle \dot{\vec{x}}, \dot{\vec{x}} \rangle = \ddot{\vec{x}}^2 + \langle \dot{\vec{x}}, \ddot{\vec{x}} \rangle$$

resulta

$$\langle \vec{R}, \dot{\vec{x}} \rangle = (2/3)(e^2/c^3) \left\{ \langle \dot{\vec{x}}, \ddot{\vec{x}} \rangle - \langle (d/dt) \langle \dot{\vec{x}}, \dot{\vec{x}} \rangle \right\}$$

logo

$$\langle (\vec{R}, \dot{\vec{x}}) \rangle = (2/3)(e^2/c^3) \langle \dot{\vec{x}}, \ddot{\vec{x}} \rangle - (2/3)(e^2/c^3) \frac{\langle \dot{\vec{x}}, \dot{\vec{x}} \rangle_T - \langle \dot{\vec{x}}, \dot{\vec{x}} \rangle_0}{T}$$

Supondo que $\dot{\vec{x}}$ e $\ddot{\vec{x}}$ sejam limitadas no tempo, o segundo termo do segundo membro tende a zero quando T cresce indefinidamente. Podemos, portanto, escrever, para intervalos de tempo suficientemente longos,

$$\langle (\vec{R}, \dot{\vec{x}}) \rangle = (2/3)(e^2/c^3) \langle \dot{\vec{x}}, \ddot{\vec{x}} \rangle,$$

que é satisfeita por

$$\vec{R} = (2/3)(e^2/c^3) \ddot{\vec{x}} \quad (V,19)$$

É intuitivo que, no movimento quase-periódico, a reação da radiação deve ser fraca, comparada com a força elástica da oscilação harmônica:

$$(2/3)(e^2/c^3) \ddot{\vec{x}} \ll m\omega_0^2 \vec{x} \quad (V, 20)$$

Em outras palavras, no caso do movimento quase-periódico, a equação:

$$m \ddot{\vec{x}} + m\omega_0^2 \vec{x} - (2/3)(e^2/c^3) \ddot{\vec{x}} = 0 \quad (V, 21)$$

é, em primeira aproximação, substituída pela do oscilador puro:

$$m \ddot{\vec{x}} + m\omega_0^2 \vec{x} \approx 0$$

de onde resulta

$$\ddot{\vec{x}} \approx -\omega_0^2 \vec{x},$$

de modo que, em segunda aproximação, a equação é:

$$m \ddot{\vec{x}} + m\omega_0^2 \vec{x} + (2/3)(e^2/c^3) \omega_0^2 \vec{x} = 0,$$

ou (V, 12)

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x + \gamma_0 \dot{x} = 0 \quad (V, 22)$$

Mas esta é, precisamente, a equação dos osciladores amortecidos, bem conhecida na teoria das vibrações mecânicas e na teoria dos circuitos elétricos (apêndice I e problema 4).

Para resolver a equação (V, 22), ponhamos:

$$x = e^{i\omega t} \quad (V, 23)$$

Substituindo (V, 23) na equação (V, 22), obtemos a relação que determina ω :

$$-\omega^2 + \omega_0^2 + i\gamma_0 \omega = 0$$

que dá dois valores para ω :

$$\omega = (i\gamma_0/2) \pm \omega_1 \quad (V, 24)$$

onde

$$\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - (\gamma_0^2/4)}$$

é a chamada "frequência" das oscilações amortecidas (a menos do fator 2π). A solução de (V, 22) é, portanto,

$$x = e^{-\frac{\gamma_0 t}{2}} \left\{ A e^{i\omega_1 t} + A^* e^{-i\omega_1 t} \right\} \quad (V, 25)$$

na qual levamos em conta que a solução comporta duas constantes arbitrárias (a serem fixadas pelas condições iniciais) e que x é real.

O leitor deve, agora, mostrar que a condição (V, 15) é equivalente à condição (V, 20). Assim, a equação de movimento do eletrón no modelo clássico do átomo é a do oscilador amortecido (V, 22) e o movimento é (V, 25) onde $\omega_1 \simeq \omega_0$ (pois que $\gamma_0 \ll \omega_0$). Em virtude da condição $\lambda \gg r_0$, todos estes resultados só valem para radiação emitida de frequência igual ou inferior à dos raios X. Relembremos que a energia do átomo clássico decresce no tempo segundo a equação

$$E = E_0 e^{-\gamma_0 t}$$

sendo $1/\gamma_0$ a vida média do átomo.

V, 6. ESPALHAMENTO DE RAIOS X PELA MATÉRIA.

Quando se faz incidir um feixe paralelo (ondas planas) de

raios \underline{X} sobre um alvo material (Fig. 79), a radiação que emerge, se propaga em várias direções (com intensidades em geral diferentes para as diversas direções): é o chamado espalhamento (*) da radiação pelo alvo.

A teoria clássica deste fenômeno é muito simples: o campo elétrico da radiação incidente acelera os eletrons dos átomos que encontra; os eletrons assim acelerados emitem radiação, de acôrdo com o que vimos no parágrafo (V, 2).

Seja $\omega/2\pi$ a frequência dos raios \underline{X} incidentes, de modo que o seu campo elétrico na origem, vale $E_0 \cos \omega t$ (apêndice III). Submetido a esta força externa (o campo multiplicado pela carga), o eletron de um átomo na origem, executará oscilações forçadas:

$$m \ddot{\underline{x}} + m \omega_0^2 \underline{x} + m \gamma \dot{\underline{x}} = e \underline{E}_0 \cos \omega t \quad (V, 26)$$

Veremos adiante, no estudo da dispersão da luz que a frequência $\omega_0/2\pi$ própria dos eletrons, está compreendida na região da luz visível (substâncias coloridas) ou no ultravioleta (substâncias transparentes). Como a frequência dos raios \underline{X} incidentes, é muito superior a esta frequência própria, podemos pôr, em primeira aproximação, na equação (V,26) $\omega_0 = 0$ e $\gamma = 0$. Nestas condições, a equação (V, 26) é substituída pela seguinte:

$$m \ddot{\underline{x}} = e \underline{E}_0 \cos \omega t \quad (V, 27)$$

cuja solução é:

$$\underline{x} = \underline{A} \cos \omega t, \quad \text{onde } \underline{A} = -(e \underline{E}_0 / m \omega^2)$$

Sabemos que o campo elétrico irradiado pelo eletron vale (parágrafo (V, 2) e apêndice II).

$$E_{\text{rad}} = (e \ddot{\underline{x}} / r c^2) \text{ sen } \alpha$$

onde α é o ângulo entre $\ddot{\underline{x}}$ e \underline{R} , que é igual ao ângulo entre o campo \underline{E}_0 e \underline{R} (figura 80).

A energia irradiada pelo eletron assim acelerado, por cm^2 é, em média no tempo:

$$\langle P \rangle = (c^4 E_0^2 / 8 \pi R^2 m^2 c^3) \text{ sen}^2 \alpha \quad (V, 28)$$

Chamemos I_0 a intensidade média dos raios \underline{X} incidentes

$$[I_0 = (c/4\pi) E_0^2 \langle \cos^2 \omega t \rangle = (c/4\pi) E_0^2]$$

(*) Em inglês, scattering.

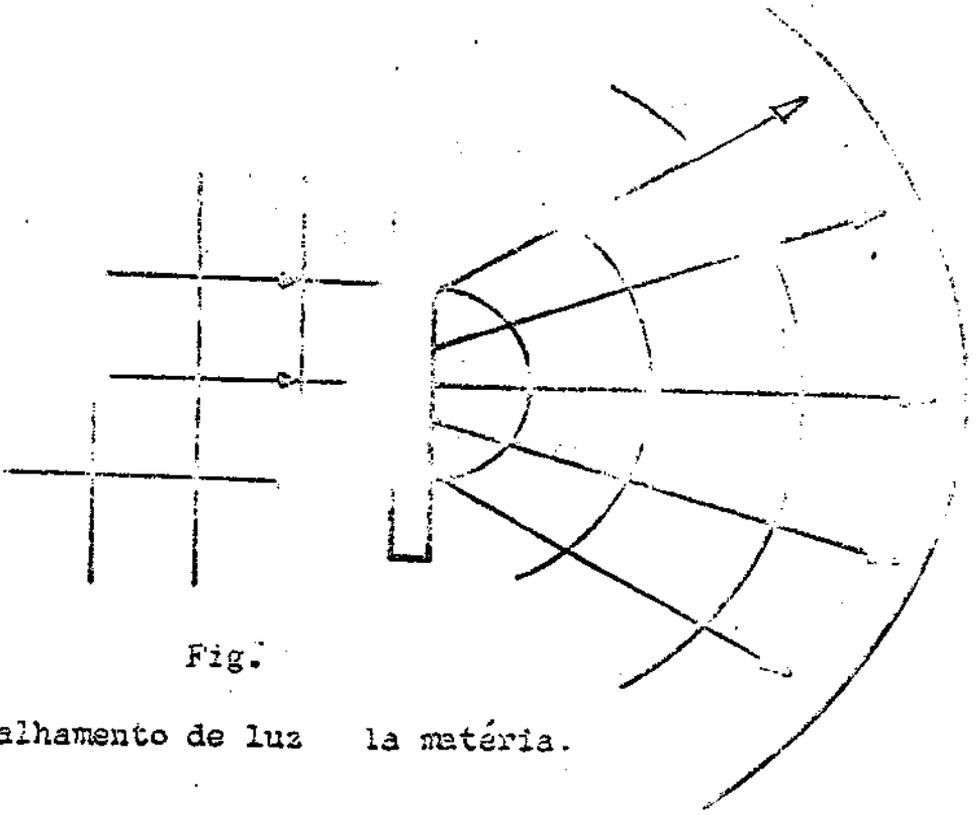


Fig.

Espalhamento de luz la matéria.

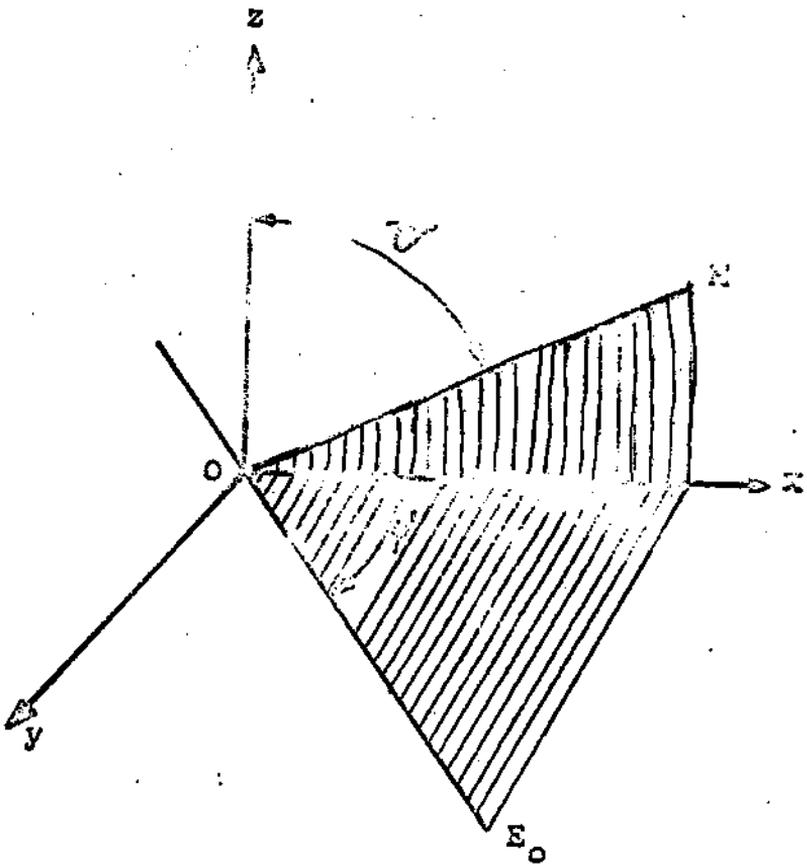


Fig. 80

Podemos exprimir $\langle P \rangle$ em termos de I_0 :

$$\langle P \rangle = (c^2/mc^2)^2 (I_0/R^2) \text{sen}^2 \alpha$$

ou

$$\langle P \rangle = \sigma_{\underline{X}}(\alpha) (I_0/R^2) \quad (\text{V, 29})$$

onde

$$\sigma_{\underline{X}}(\alpha) = r_0^2 \text{sen}^2 \alpha \quad (30)$$

é a chamada secção de choque elementar clássica do eletrón (é medida em cm^2), O seu significado é obtido considerando a energia irradiada por segundo, que atravessa o elemento de superfície a uma distância R do emissor, subtendido pelo ângulo sólido $d\Omega$:

$$\langle P \rangle R^2 d\Omega = \sigma_{\underline{X}}(\alpha) I_0 d\Omega.$$

É evidente, por esta fórmula que $\sigma_{\underline{X}}(\alpha)$ representa a fração da intensidade incidente que é emitida para dentro do ângulo sólido $d\Omega$ (*).

A expressão acima foi calculada para uma direção fixa de vibração do campo \vec{E}_0 dos raios \underline{X} incidentes (radiação polarizada), definida pelo ângulo α que faz com o raio vetor OM . (Fig. 80)

O ângulo α pode ser expresso em função dos ângulos φ' (que é propriamente o ângulo de polarização) e ângulo polar θ (Figura 81):

$$\cos \alpha = \cos \varphi' \text{sen } \theta \quad (\text{V, 31})$$

pois o cosseno do ângulo entre duas retas vale a soma dos produtos dos cossenos directores correspondentes.

De (V, 30) e (V, 31), resulta:

$$\sigma_{\underline{X}}(\alpha) \equiv \sigma(\theta, \varphi') = r_0^2 (1 - \cos^2 \varphi' \text{sen}^2 \theta) \quad (\text{V, 32})$$

Para radiação não polarizada, devemos tomar a média sobre as direções de vibração de \vec{E}_0 , isto é, devemos tomar a média sobre φ' desde zero até 2π :

$$\sigma(\theta) \equiv \bar{\sigma}(\alpha) = (1/2\pi) \int_0^{2\pi} \sigma(\theta, \varphi') d\varphi' = r_0^2 (1 - 1/2 \text{sen}^2 \theta)$$

A intensidade irradiada correspondente é:

$$\langle P(\theta) \rangle = \sigma(\theta) (I_0/R^2)$$

de modo que $\langle P(\theta) \rangle d\Omega R^2$ é a intensidade irradiada através do elemento de superfície no ponto M .

A intensidade emitida segundo todas as direções é:

(*) Veja a definição de secção de choque no parágrafo (II, 14).

$$\langle P \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \langle P(\theta) \rangle \sin \theta d\theta d\varphi = \sigma_x I_0 / R^2$$

onde $\sigma_x = (8\pi/3)r_0^2 = 6,5 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$ (fórmula de Thomson) é a secção de choque clássica (total) do eletrón (a expressão (V, 32) é a secção de choque clássica elementar).

A importância prática da secção de choque é que o seu conhecimento implica o de \underline{P} , segundo as fórmulas (V, 29) e (V, 33). A secção de choque elementar $\sigma(\theta)$ é simétrica em torno de 90° , a sua curva está dada na figura 82,

V, 7. ESPALHAMENTO DE LUZ

No caso em que a radiação eletromagnética, incidente sobre o alvo material, tem uma frequência da ordem de grandeza de $\omega_0/2\pi$, devemos usar a equação (V, 26). Vamos, entretanto, substituir (V, 26) pela seguinte:

$$m \ddot{\vec{x}} + m\omega_0^2 \vec{x} + m\gamma \dot{\vec{x}} = e \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (V, 34)$$

mais conveniente matematicamente, com a convenção de, nos resultados, tomar a parte real das grandezas físicas.

A solução de (V, 34) é:

$$\vec{x} = \vec{x}_0 e^{i\omega t} \quad (V, 35)$$

onde

$$\vec{x}_0 = [(e/m)\vec{E}_0] / (\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega) \quad (V, 36)$$

Dáí calculamos a parte real de $\ddot{\vec{x}}$ (faça!), afim de substituir na expressão de \underline{P} irradiado (*).

$$\text{Re}(\ddot{\vec{x}}) = - [(e\omega^2/m) E_0 \cos(\omega t - \delta)] / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma_0^2 \omega^2]^{1/2}$$

onde

$$\cos \delta = (\omega_0^2 - \omega^2) / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma_0^2 \omega^2]^{1/2}$$

$$\sin \delta = -(\gamma_0 \omega) / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma_0^2 \omega^2]^{1/2}$$

Por conseguinte, o vetor de Poynting \underline{P} (veja início do parágrafo (V, 2)) vale

$$\langle P \rangle = (c^2 \sin^2 \alpha \ddot{\vec{x}}^2 / 4\pi R^2 c^3) =$$

$$= (c/4\pi R^2) E_0^2 r_0^2 (\omega^4 \sin^2 \alpha) / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma_0^2 \omega^2] \cos^2(\omega t - \delta)$$

(*) Com $\text{Re}(\ddot{\vec{x}})$ representamos a parte real da função $\ddot{\vec{x}}$.

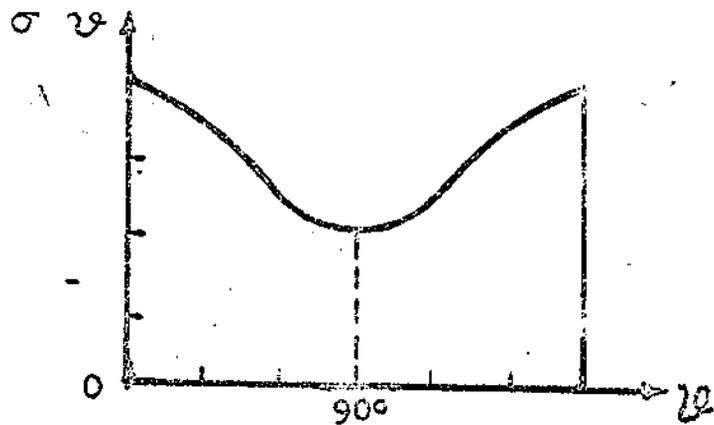


Fig. 82

Distribuição angular da secção de choque de espalhamento de raios X, segundo a teoria clássica (Thomson).

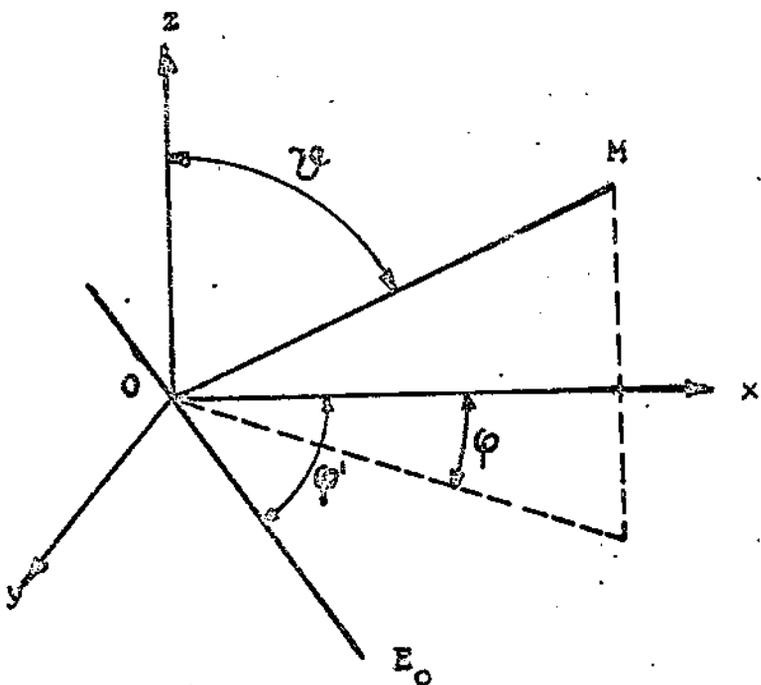


Fig. 81

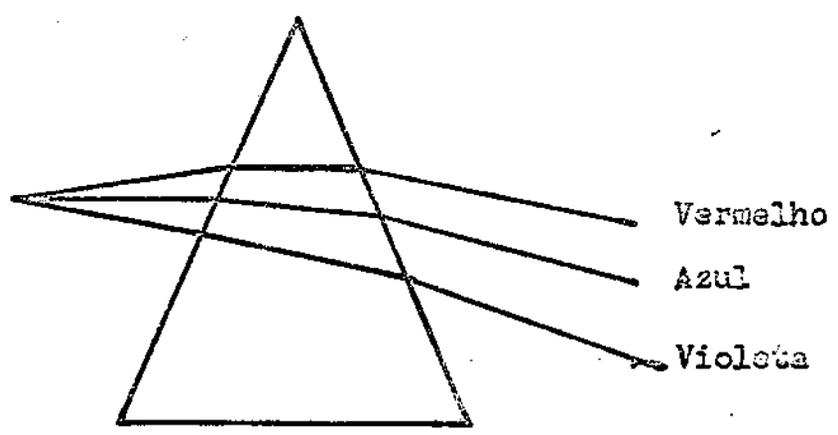


Fig. 83

Dispersão da luz por um prisma.

Tomando a média no tempo e introduzindo $I_0 = (c/4\pi) E_0^2$, temos

$$\langle P \rangle = \sigma(\alpha) (I_0/R^2)$$

onde

$$\sigma(\alpha) = r_0^2 \omega^4 / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma_0^2 \omega^2] (1 - \cos^2 \varphi^1 \sin^2 \theta)$$

No caso em que a luz não é polarizada, devemos tirar a média sobre φ^1 , como antes. Obtemos, para a secção de choque diferencial de espalhamento de luz pelo eletrón:

$$\sigma(\theta) = r_0^2 \omega^4 / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma_0^2 \omega^2] [(1 - (1/2) \sin^2 \theta)]$$

A secção de choque total é obtida integrando a fórmula acima sobre todas as direções:

$$\sigma = (8\pi/3) r_0^2 \omega^4 / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma_0^2 \omega^2] \quad (V, 37)$$

Vemos que σ depende da frequência da radiação incidente ($\omega/2\pi$)

Em outras palavras, a quantidade de energia espalhada por um átomo depende da natureza (frequência) de tal radiação. Traduzimos este fato dizendo que há dispersão.

Analisemos fórmula (V, 37):

1) Se a frequência da radiação incidente ω for muito maior que a frequência do eletrón atômico

$$\omega_{\text{viol}} < \omega_0 \ll \omega,$$

ou

$$\omega_{\text{verm}} < \omega_0 < \omega_{\text{viol}} \ll \omega,$$

então

$$\omega^4 / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2] \sim 1$$

pois $\omega_0 \ll \omega$. É o caso dos raios X visto no parágrafo anterior: a secção de choque total sendo $\sigma = (8\pi/3) r_0^2$ e a substância é transparente aos raios X.

2) Se a radiação incidente for luz visível

$$\omega_{\text{verm}} < \omega < \omega_{\text{viol}} < \omega_0$$

e

$$\gamma \ll \omega_0$$

ou infra-vermelha

$$\omega < \omega_{\text{verm}} < \omega_{\text{viol}} \ll \omega_0$$

então

$$\omega^2 / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2] \sim (\omega^4 / \omega_0^4)$$

e se tem para σ :

$$\sigma \approx (8\pi/3)r_0^2 (\omega^4/\omega_0^4),$$

que é a fórmula de Lord Rayleigh: a luz espalhada é inversamente proporcional à quarta potência dos comprimentos de onda da radiação incidente. A intensidade de luz azul espalhada é cerca de 10 vezes a da luz vermelha.

3) Se a radiação incidente tiver frequência igual, a ou da mesma ordem de grandeza que a frequência dos elétrons atômicos, então a secção de choque σ toma um valor excepcionalmente grande. Neste caso dizemos que há ressonância:

Por exemplo, iluminando vapor de sódio pela luz emitida por outra fonte de sódio, o espalhamento resultante é bastante intenso e o vapor fica excepcionalmente iluminado: é a chamada fluorescência de ressonância.

V, 8. DISPERSÃO DA LUZ

Vimos, no parágrafo anterior, que o fato da secção de choque de espalhamento da luz pelos átomos depender da frequência da radiação incidente, chama-se dispersão. Em ótica, dispersão da luz é o fenômeno da dependência entre o índice de refração de uma substância e a frequência da radiação que a atravessa. A origem do fenômeno, em ambos os casos, é a mesma. No espectro visível, o índice de refração n cresce com ω , para substâncias transparentes, isto é, n é menor para o vermelho do que para o violeta. Este fenômeno constitui a chamada dispersão normal e é bem observado com prisma (Fig. 83): a luz branca que o atravessa é decomposta em suas componentes monocromáticas e tanto maior n , maior será o desvio.

TABELA XVII

λ (em angstroms)	6 560	5 890	4 860	3 970
C S ₂ (sulfeto de carbono)	1,620	1,629	1,654	1,702
Vidro (Kronglass leve)	1,513	1,515	1,521	1,531
Água	1,331	1,333	1,337	1,344

Variação de n com λ

A Tabela XVII mostra a variação de n com λ , para algumas substâncias, variação essa traduzida por uma curva do tipo dado na figura 84. Na vizinhança das frequências ν_0, ν_0^1, \dots , a curva passa a ser decrescente: diz-se que a substância apresenta, nessas regiões, dispersão anômala. As frequências ν_0, ν_0^1, \dots são aquelas para as quais há forte absorção de luz pela substância. Assim, o sulfeto de carbono (Tabela XVII) que, entre 6560Å e 3970Å apresenta dispersão normal, (Fig. 85), mostra uma dispersão anômala na região ultra-violeta, tendo uma banda de absorção entre 2000 e 2500Å . O leitor já deve saber, do estudo da Física Geral, que, anteriormente à teoria eletrônica clássica, várias fórmulas empíricas foram propostas para representar o comportamento dispersivo das substâncias. Assim, a dispersão do sulfeto de carbono (C_2S) pode ser representada na região visível e ultra-violeta próxima, pela fórmula (em microns):

$$n^2 = 1,71693 + 0,7914\lambda^2 / [\lambda^2 - (0,2255)^2] - 0,0003\lambda^2$$

Para $\lambda = 2255\text{Å}$, dá-se forte absorção (dispersão anômala); para este valor a fórmula acima deixa de ser válida. A dispersão anômala está nela aproximadamente representada pelo fato de n^2 crescer e decrescer indefinidamente, pela direita e pela esquerda, respectivamente (figura 86), de 2255Å .

Outro exemplo de fórmula empírica representativa da dispersão é a seguinte:

$$n^2 = 4,58 + 0,0106 / [\lambda - (0,103)^2] + 44,22 / [\lambda^2 - (8844)^2] + 713,55 / [\lambda^2 - (20,75)^2]$$

que foi proposta para o quartzo.

O vapor de sódio, colocado no trajeto da raias amarelas emitida pelo sódio excitado, apresenta forte absorção das mesmas (veja fluorescência de ressonância, parágrafo (V,7) e curva de figura 87), que são as raias de ressonância.

V,9. TEORIA CLÁSSICA DA DISPERSÃO DA LUZ

Quando uma onda luminosa está atravessando um dielétrico, as moléculas deste são submetidas à ação do campo elétrico (rapidamente variável no tempo) da onda. Já sabemos que, para os gases (*) de moléculas submetidas a um campo \vec{E} , subsiste a relação entre este e o mo-

(*) Restringir-nos-emos apenas a gases.

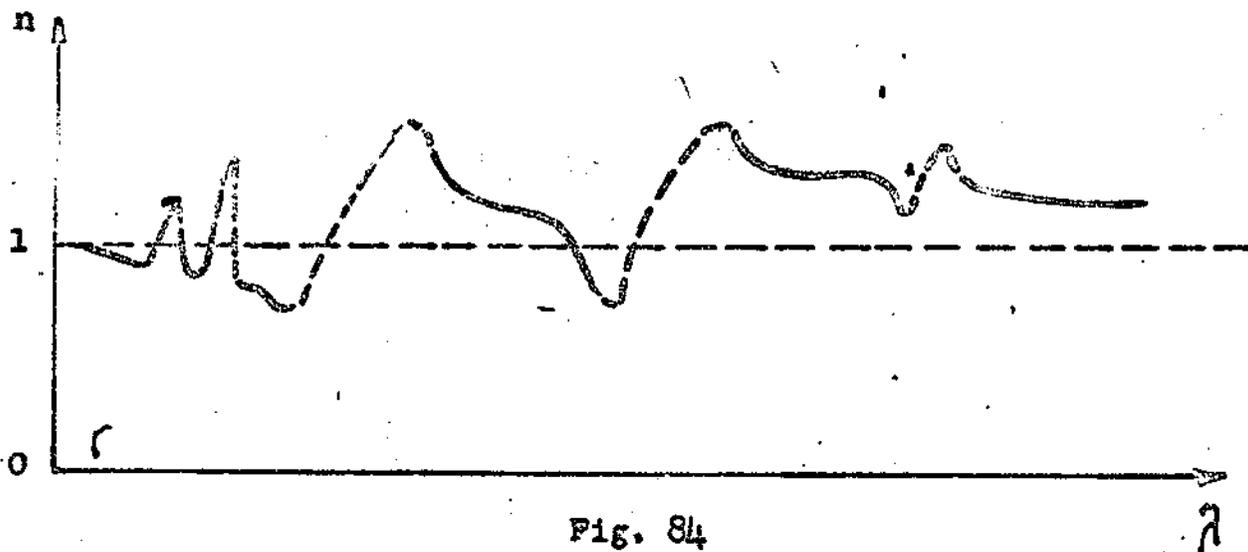


Fig. 84

Variação do índice de refração.
com o comprimento de onda.

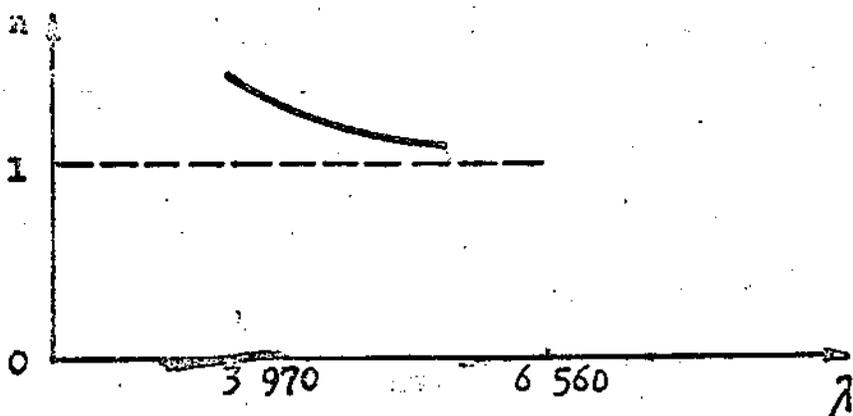


Fig. 85

Trecho da curva da figura 84
em que a dispersão é normal.

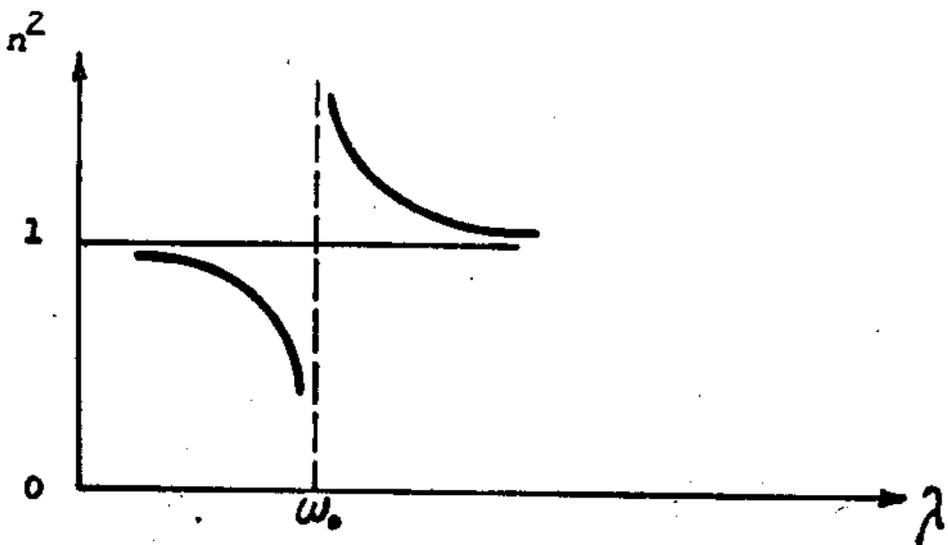


Fig. 86
 Dispersão anômala.

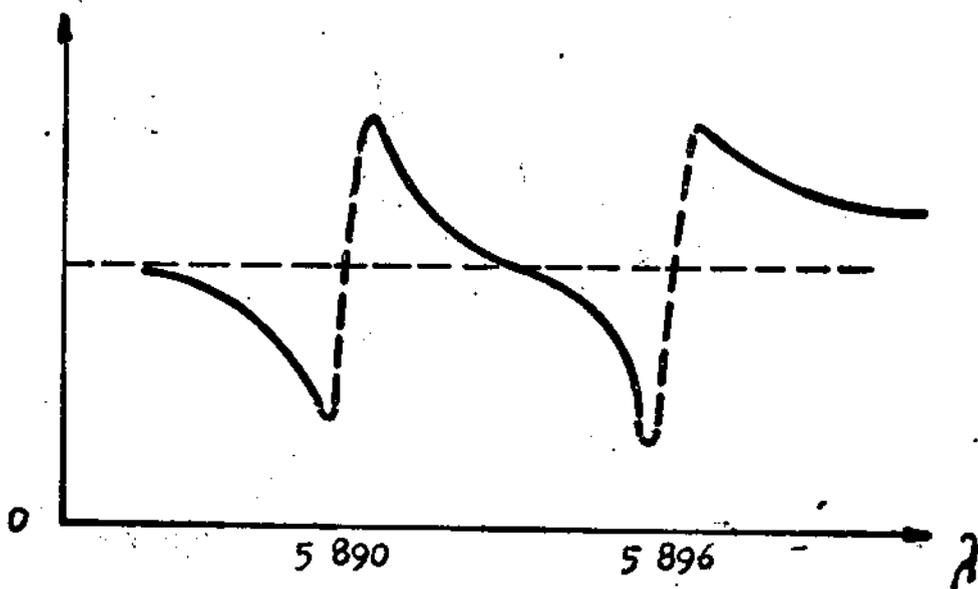


Fig. 87
 Dispersão das duas linhas
 amarelas do sódio.

mento de dipolo \vec{p} :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}, \quad (V, 38)$$

onde α é a polarizabilidade.

O fato de estarmos restringindo o estudo aos gases é traduzido pela fórmula (V, 38) que pressupõe que, sobre o átomo, atue apenas o campo externo \vec{E} ; portanto que a interação com os outros átomos seja desprezível.

Agora, a polarização vale (*)

$$\vec{P} = N \vec{p} = N\alpha \vec{E}$$

onde N é o número de moléculas por cm^3 .

Do valor da constante dielétrica (veja parágrafo IV, 3)

$$\epsilon = (D/E) = 1 + 4\pi N\alpha, \quad (V, 39)$$

e da relação de Maxwell

$$\epsilon = n^2,$$

resulta

$$n^2 - 1 = 4\pi N\alpha. \quad (V, 40)$$

No caso de um gas (pequena densidade) a relação (V,40) é aproximada (porque $n \sim 1$), por

$$n - 1 \sim 2\pi N\alpha \quad (V, 41)$$

A teoria da dispersão procura exprimir α , e portanto n, em função das grandezas dos eletrons. Quando a onda incide sobre um eletron de uma molécula situada na origem, já vimos que a equação de movimento do eletron é (V, 34)

$$m \ddot{\vec{x}} + m\omega_0^2 \vec{x} + m\gamma_0 \dot{\vec{x}} = e \vec{E}_0 e^{i\omega t}$$

que admite como solução (V, 35 e V,36) (**):

$$\vec{x} = \vec{x}_0 e^{i\omega t}$$

O momento de dipolo induzido na molécula pela onda incidente vale, portanto:

$$\vec{p} = e \vec{x} = \left[(e^2/m) \vec{E}_0 e^{i\omega t} \right] / (\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma_0\omega)$$

Por conseguinte (V,38)

(*) Neste parágrafo, n é o índice de refração e N é o número de moléculas por cm^3 .

(**)Veja apêndice III.

$$\alpha = (e^2/m)/(\omega_0^2 - \omega^2 + i \gamma_0 \omega)$$

Dai resulta (V,39):

$$\epsilon = 1 + 4\pi (Ne^2/m)/(\omega_0^2 - \omega^2 + i \gamma_0 \omega)$$

e, para os gases,

$$n \sim 1 + 2\pi [N(e^2/m)]/(\omega_0^2 - \omega^2 + i \gamma_0 \omega)$$

O fato de termos obtido, para o índice de refração n , um número complexo, tem um importante significado físico. Chamemos n_r à sua parte real e n_{im} à sua parte imaginária

$$n = n_r + in_{im}$$

onde

$$n_r = 1 + 2\pi N [(e^2/m)(\omega_0^2 - \omega^2)] / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma_0^2 \omega^2] \quad (V,42)$$

$$n_{im} = 2\pi N [(e^2/m) \gamma_0 \omega] / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma_0^2 \omega^2]$$

Se a onda luminosa incidente for uma onda plana de frequência $(\omega/2\pi)$ e vetor de propagação \vec{k} :

$$E = E_0 e^{-i[(\vec{k}, \vec{x}) - \omega t]}$$

a sua velocidade de fase, no gas, é

$$v = (c/n) = \omega/k$$

de onde

$$k = (n\omega/c)$$

e portanto, no material, a fase da onda é $(\omega n/c)x - \omega t$:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega [(n/c)x - t]} \quad (V, 43)$$

Substituindo, agora, n por (V, 42), resulta para (V, 43):

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-(\omega/c)n_{im} x} e^{-i\omega [(n_r/c)x - t]} \quad (V, 44)$$

Vemos, assim, que a parte real n_r de n é que é, propriamente, o índice de refração; a parte imaginária n_{im} é chamado o coeficiente de extinção, pois o fator exponencial que o contém dá lugar a um amortecimento da amplitude de onda, à medida que se propaga no material. Em outras palavras, parte da energia luminosa é absorvida pelo material dielétrico.

As curvas do índice de refração e o coeficiente de extinção estão indicadas nas figuras 88 e 89.

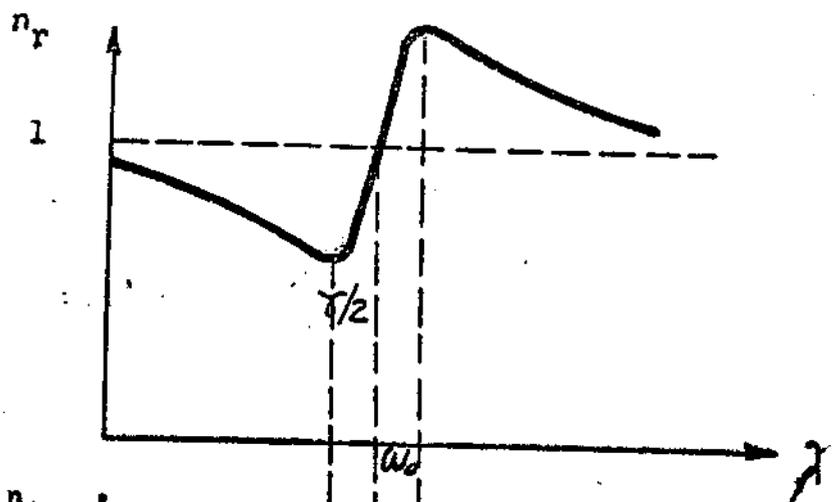


Fig. 88. Dispersão anômala.

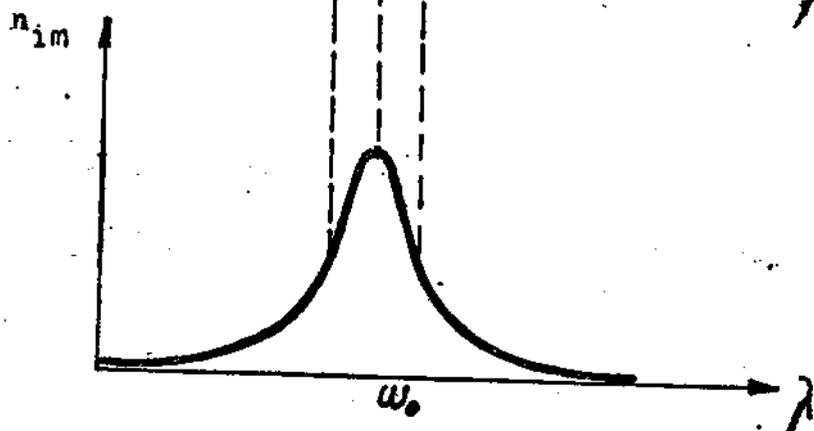


Fig. 89. Absorção associada à dispersão anômala.

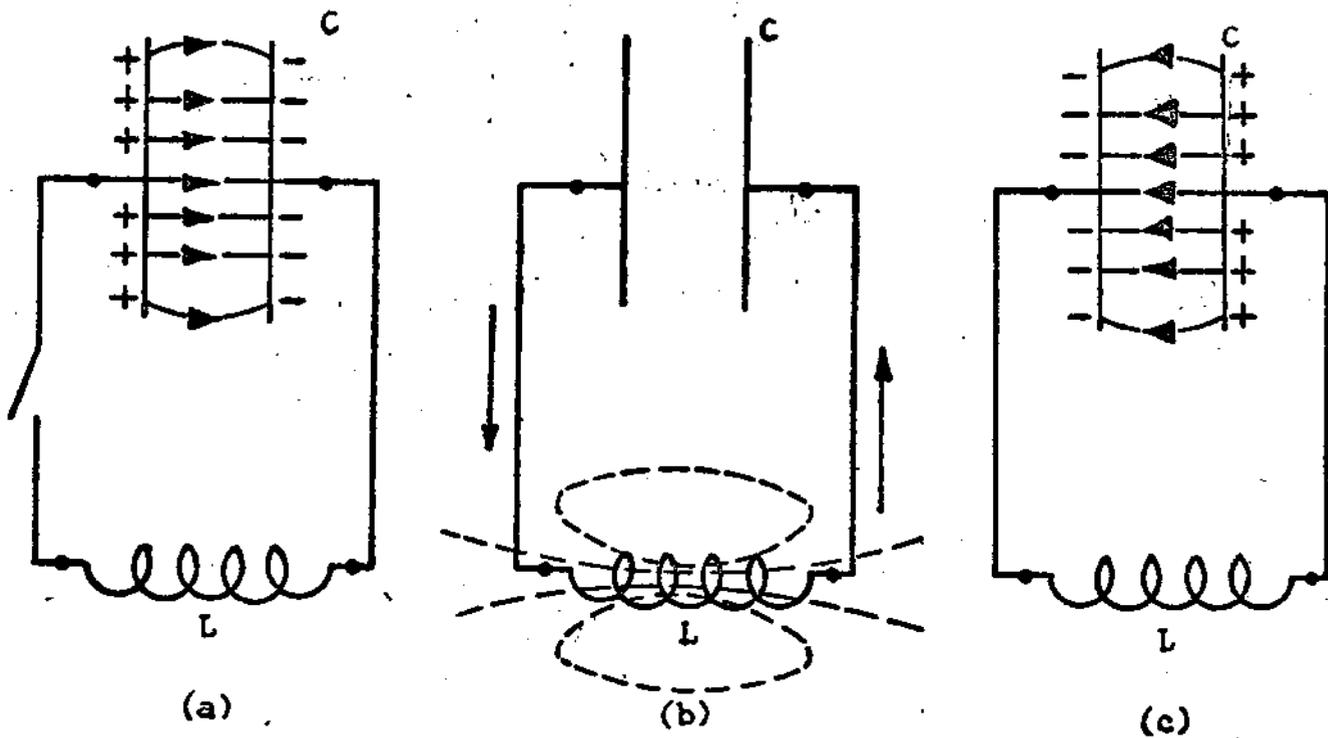


Fig. 90. Descarga de um condensador através de uma indutância.

Devemos mencionar ainda que o produto $n_r \times n_{im}$ é sempre positivo, logo ambos os fatores têm o mesmo sinal, o que significa que o campo elétrico \vec{E} (V, 44) enfraquece sempre, ao longo de sua propagação.

Quando

$$(\gamma_0 \omega)^2 \ll (\omega_0^2 - \omega^2)^2; n_{im} \rightarrow 0,$$

então o coeficiente de extinção é muito pequeno e se tem

$$n_r \sim 1 + 4\pi (e^2/m) N / (\omega_0^2 - \omega^2) \quad (V, 45)$$

É o caso das curvas fora da região de ressonância. No caso de uma molécula com muitos eletrons, a fórmula (V, 45) é substituída por

$$n_r \sim 1 + 4\pi \sum_r (e^2/m) N_r / (\omega_0^2 - \omega^2) \quad (V, 46)$$

onde os ω_r são as frequências próprias dos átomos.

Quando a onda que atravessa o dielétrico é de raio X duro, então, a sua frequência é muito maior do que as frequência próprias dos eletrons. Nestas condições, a fórmula (V, 46) se reduz à seguinte:

$$n_r = 1 - (2\pi e^2 / m \omega^2) \sum_r N_r$$

V, 10: VELOCIDADES DE GRUPO E DE FASE

Uma característica desta relação é que, neste caso, o índice de refração é menor que 1. O leitor poderá também ver isto na curva da figura 88, observando que n_r para $\omega > \omega_r$ é menor do que 1.

Como a velocidade de fase da radiação é a relação entre a velocidade no vácuo c e o índice de refração n na região acima considerada a velocidade de fase é maior do que a velocidade da luz c . Este resultado foi muito discutido logo depois da teoria da relatividade (1905), segundo a qual não pode haver ação física propagando-se com velocidade superior a c . A solução da aparente contradição foi encontrada por Sommerfeld e Voigt.

Primeiramente, recordemos que a velocidade de fase não tem realidade física pois todo sinal luminoso é limitado no tempo e no espaço e, portanto, não pode ser uma onda plana monocromática. A velocidade de propagação de um sinal luminoso é dada antes pela velocidade de grupo (que é a velocidade da propagação da amplitude máxima de um grupo de ondas). Um tal grupo é uma superposição de ondas com frequências compreendidas num pequeno intervalo e cuja velocidade de fase

é, em geral, função do comprimento de onda (frequência varia com o comprimento de onda). A velocidade de grupo, então, vale

$$v_g = (d\omega/dk),$$

enquanto que a de fase vale

$$v_f = (\omega/k).$$

O leitor já sabe, do curso de Física Geral, que, nas experiências de medida de velocidade da luz, o que realmente se mede é v_g . A velocidade de grupo ainda pode ser escrita

$$v_g = v_f + k(dv_f/dk$$

ou

$$v_g = v_f - \lambda (dv_f/d\lambda) = (c/n) + \lambda (c/n^2)(dn/d\lambda)$$

(V, 47)

Agora, quando o meio não é dispersivo ($dn/d\lambda = 0$), a velocidade de grupo coincide com a de fase. Na região em que o meio apresenta dispersão normal ($(dn/d\lambda) < 0, n > 1$, então $v_g < (c/n)$: a velocidade de grupo é sempre menor que a de fase nesta região. No caso dos raios X duros, a dispersão é normal ($(dn/d\lambda) < 0$) mas $n < 1$. A velocidade de grupo é inferior à de fase, mas daí não podemos concluir que a velocidade de grupo seja inferior à velocidade c . Entretanto, a fórmula (V, 47) só tem sentido para o caso em que se tenha efetivamente $v_g \leq c$. Pode-se, de fato, mostrar (Voigt) que a velocidade de propagação de qualquer sinal luminoso não pode ser superior à velocidade da luz no vácuo. Quando um grupo de ondas incide sobre um meio material, a frente de onda (precursor) passa através deste meio com uma velocidade igual a c , pois os eletrons submetidos à ação do campo elétrico desta frente de onda, gastam um pequeno tempo, em virtude de sua massa inerte, para acelerar-se e, neste tempo, a frente de onda já ultrapassou o eletron. Portanto, a testa (frente) de qualquer sinal luminoso, propaga-se, através de qualquer meio material, com a velocidade c da luz no vácuo (como se o meio material não existisse). À medida que o resto do grupo vai incidindo sobre os eletrons, estes então aceleram-se reemitindo radiação que se superpõe à incidente. É claro que a propagação de todo o grupo se processa sempre com uma velocidade menor do que c e, apenas a sua frente, com uma intensidade

poqueníssima, tem a velocidade c .

O tratamento matemático rigoroso está acima do nível introdutório do presente curso; êle permite mostrar que a função de onda que representa um sinal luminoso que começa na origem das coordenadas e na origem dos tempos, é nulo num ponto x , para todo o tempo menor do que x/c (veja A. Sommerfeld, Vorlesungen Uber Theoretische Physik, Optik, capítulo (III do volume IV).

Apêndice IOscilações elétricas e ondas eletromagnéticas

1. Oscilações harmônicas

Um circuito de resistência desprezível está indicado na figura (90a) com um condensador de capacidade C , uma bobina de coeficiente de auto-indução L e um interruptor I . Se o condensador estiver carregado e ligarmos o interruptor I , uma corrente elétrica fluirá de A para B . Em um instante posterior, naturalmente, o condensador estará des carregado e a diferença de potencial entre os pratos do condensador será igual a zero. A corrente que passou pela bobina, no entanto, deu lugar a um campo magnético que decresce quando a corrente que passa pela bobina decresce. Este decréscimo dá origem, segundo a lei de indução, a uma força eletromotriz e esta origina uma corrente de sentido contrário à primitiva (por que?). Deste modo, o condensador ficará carregado novamente mas as suas armaduras terão sinais contrários aos das cargas iniciais (figura 90c). Se não houvesse perda de energia, o processo se repetiria indefinidamente (como no caso mecânico do pêndulo ideal), dando lugar a uma oscilação elétrica. É importante observar que a energia se transfere do campo elétrico do condensador ao campo magnético da bobina e vice-versa, de modo inteiramente análogo com o caso do pêndulo, no qual a energia potencial se transforma em cinética e vice-versa.

Se representarmos por q a carga instantânea do condensador, a diferença de potencial entre os pontos A e B (fig. 90) vale:

$$V_{AB} = q/c$$

em virtude do condensador, e $V_{AB} = L di/dt$ através da bobina.

Agora, como $i = - dq/dt$ (o sinal - resulta de que, V_{AB} sendo inicialmente positivo, a carga decresce a partir do instante inicial), temos:

$$d^2q/dt^2 + (1/LC) q = 0 \quad (V, 48)$$

que é a equação diferencial de um oscilador harmônico. A sua solução, que dá a variação como o tempo das cargas das armaduras, é:

$$q = Q \cos \omega_0 t \quad (V, 49)$$

onde

$$\omega_0 = \sqrt{1/(LC)}$$

A solução (V,49) mostra que a carga instantânea q do condensador oscila, o valor máximo sendo igual a Q . A frequência do movimento oscilatório, $\omega_0/2\pi$, é inversamente proporcional à raiz quadrada do produto LC . Se o condensador for plano, por exemplo, a capacidade é proporcional à área de suas armaduras e inversamente proporcional à sua distância. Logo, para maiores áreas das armaduras, as frequências das oscilações serão menores. O inverso vale para as distâncias das armaduras. Como o coeficiente de auto-indução L é proporcional ao número de espiras N da bobina, a frequência será grande quando o número de espiras for pequeno.

A corrente instantânea i pode ser calculada a partir de (V,49) e vale:

$$i = I_m \sin \omega_0 t \quad (V, 50)$$

onde $I_m = \omega_0 Q$.

A corrente também é periódica, mas a diferença de fase entre a corrente e a carga é de 90° :

2. Oscilações amortecidas.

No caso precedente, supuzemos que resistência total do circuito fosse igual a zero. Vamos supor, agora, que exista um resistência R (fig. 91). Neste caso, ao invés da equação (V, 48), vamos ter:

$$(1/c)q - L di/dt - iR = 0$$

ou (*)

$$d^2q/dt^2 + (R/L) dq/dt + (1/LC)q = 0 \quad (V, 51)$$

cuja solução é:

$$q = Q e^{-\gamma_0 t/2} \cos(\omega_1 t + \phi) \quad (V, 52)$$

onde

$$\omega_1 = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma_0^2/4}, \quad \omega_0 = \sqrt{1/LC} \quad \gamma_0 = R/L$$

e

$$\cos \phi = \omega_1 / \omega_0$$

(*) Compare com a equação (V, 22) do texto.

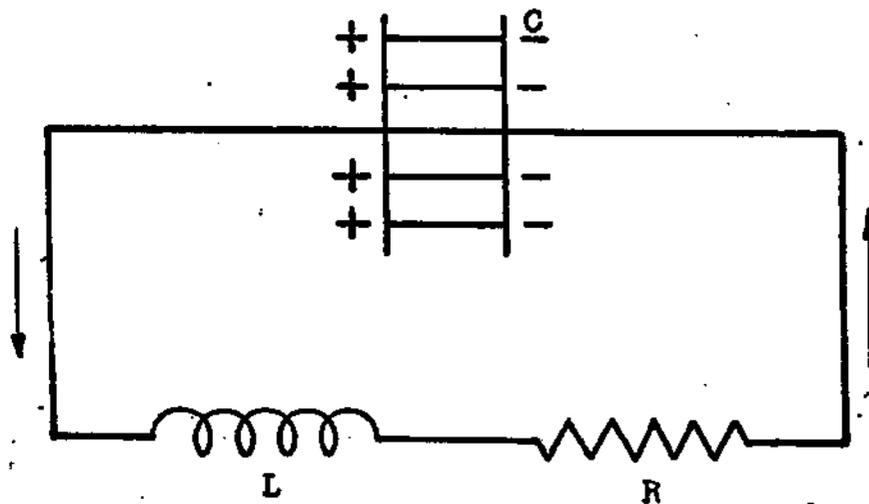


Fig. 91

Descarga através de indutância,
havendo resistência no circuito.

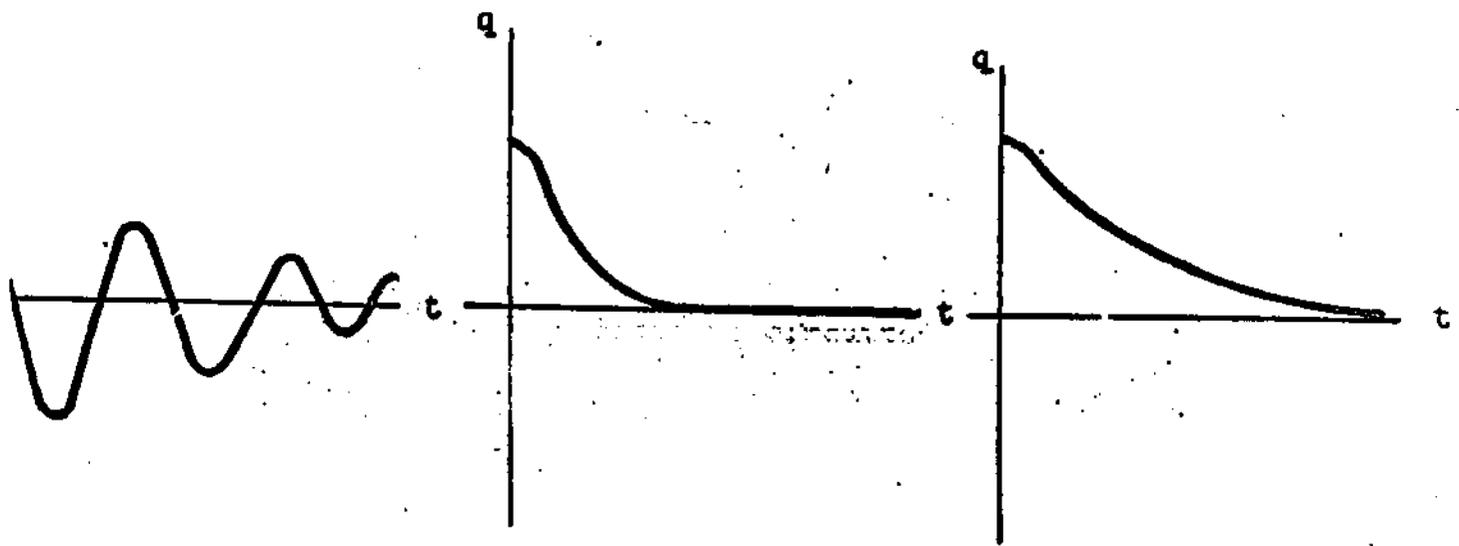


Fig. 92

Descargas possíveis associa-
das ao circuito da figura 91.

A corrente pode ser calculada a partir de (V, 52), usando $i = dq/dt$ (calcule!).

A solução (V, 52) contém um fator que decai no tempo $e^{-\delta \omega t/2}$ e um fator periódico de período $\omega_1/2\pi$. Vamos examinar diversas hipóteses sobre os valores de R, L e C:

- 1) Se $R = 0$, a exponencial vale 1 e a solução (V, 52) se reduz à anterior (fig. 92a)
- 2) Se $R = 2\sqrt{L/C}$, então a descarga não será periódica. A carga do condensador decai exponencialmente no tempo (fig. 92b).
- 3) Se $R > 2\sqrt{L/C}$, a curva (q,t) está indicada na figura 92c.

3. Emissão de radiação (*)

As oscilações no circuito consistem na transferência de energia do campo elétrico do condensador ao campo magnético da bobina e vice-versa. Se a frequência $\omega_0/2\pi$ for muito alta, parte da energia do circuito escapa sob forma de radiação eletromagnética (fórmula V,5a). Este resultado, a saber, o fato de oscilações de cargas elétricas darem lugar à emissão de ondas eletromagnéticas, foi provado matematicamente por Maxwell na sua teoria eletromagnética da luz (apêndice II). A existência desta radiação foi demonstrada pela primeira vez, por experiências diretas, por Hertz.

Um modo simples de produzir e detetar tais ondas será descrito a seguir. Um condensador (fig. 91) ligado em série com uma bobina, origina, como sabemos, uma corrente oscilante. Se não houvesse resistência, o movimento no circuito seria periódico e se manteria indefinidamente (para originá-lo, bastaria carregar o condensador). A resistência do circuito, no entanto, torna o movimento amortecido (fig. 92c); a oscilação não persiste por mais de alguns períodos, em virtude da transformação de energia elétrica em calorífica. Para manter o movimento oscilatório, devemos portanto, carregar o condensador, ligar o interruptor, desligá-lo quando a amplitude for inferior a um valor muito pequeno e repetir as operações, cíclicamente. As oscilações obtidas estão indicadas na figura 93: as amplitudes são grandes quando se

(*) É muito útil que o leitor estude o artigo Electric Waves da Encyclopedia Britânica (a edição de 1911, existe no C. B. P. F.). O artigo foi escrito por J. J. Thomson e dá métodos simples para a obtenção de ondas eletromagnéticas bem como para verificar as propriedades de reflexão, refração, polarização, etc.

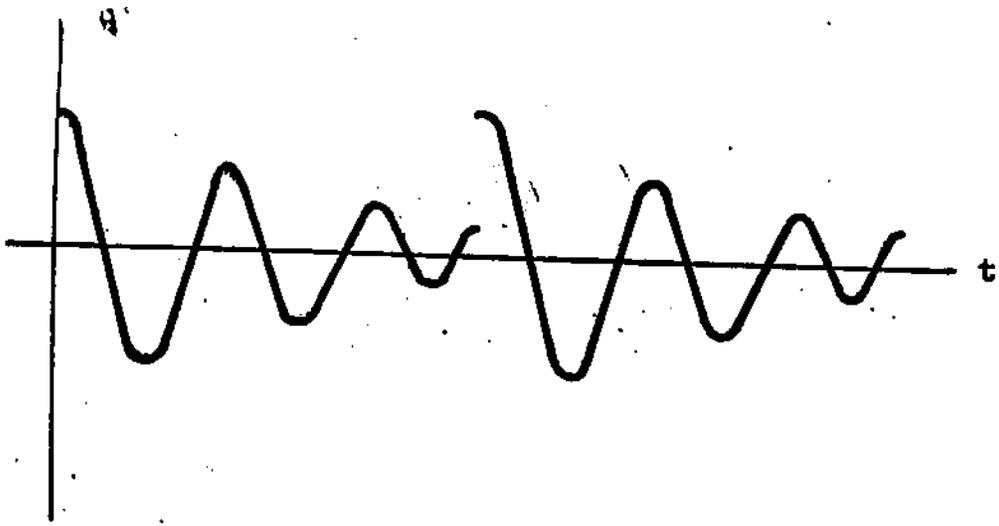
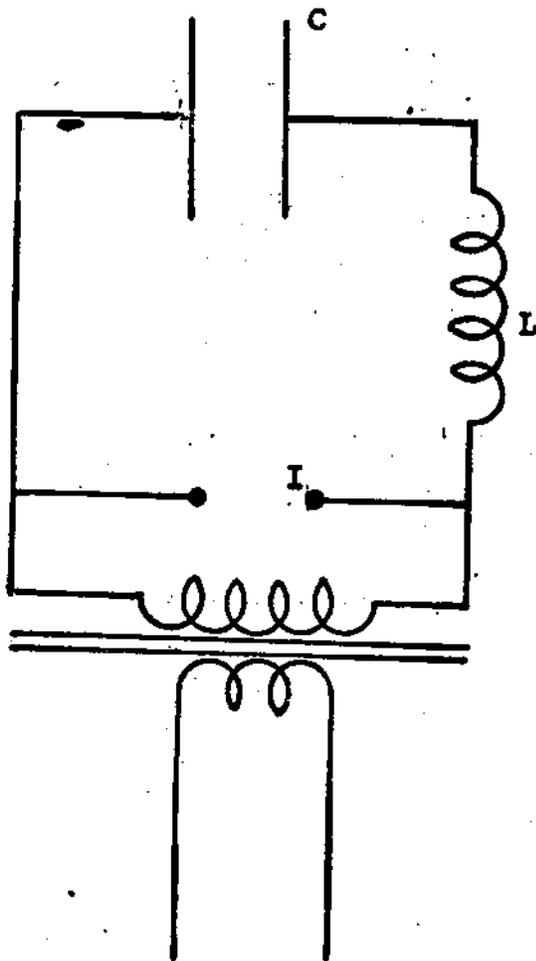
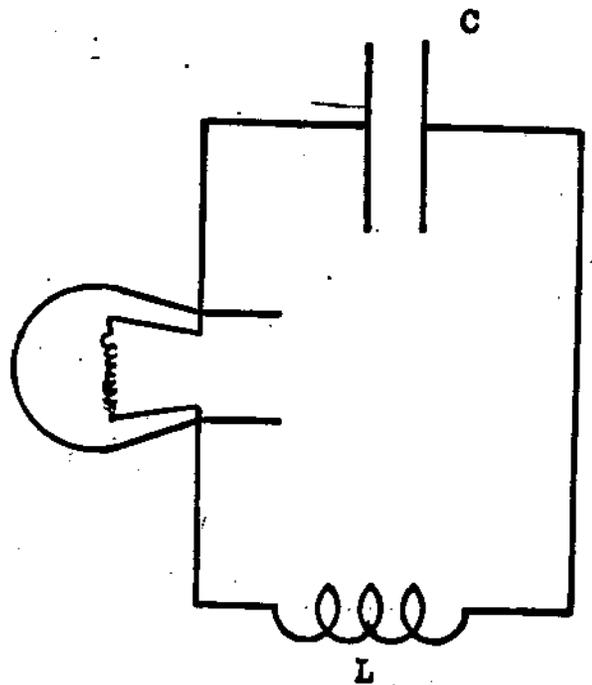


Fig. 93



(a)

Oscilador de Hertz



(b)

Receptor

Fig. 94

liga o interruptor e decaem rapidamente; quando se desliga o interruptor e se carrega novamente o condensador, as amplitudes voltam a assumir valores grandes.

Foi Hertz quem, pela primeira vez, construiu esse circuito, usando o fato hoje bem conhecido de que ocorre uma centelha entre dois eletrodos sempre que a diferença de potencial atinge um valor crítico (fig. 94a). A centelha é rica em ions gasosos e portanto a porção do ar entre os eletrodos é condutora durante o tempo em que persiste a centelha. Vamos ligar as armaduras de um condensador ao secundário S de uma bobina e a duas esferas. Vamos aplicar ao primário P uma diferença de potencial periódica V cuja amplitude seja superior à diferença de potencial V_c em que se dá a centelha entre as esferas. Enquanto V cresce (valores inferiores a V_c), o condensador se carrega. Quando V atinge o valor V_c , o condensador descarrega através de I . I atua então como um interruptor ligado. Depois, a diferença de potencial decai (porque as cargas dos condensadores tendem a zero) mas a força eletromotriz de indução mantém a diferença de potencial, até que o condensador C seja carregado inversamente (com polaridade inversa) há então outra centelha. Devemos esperar, portanto, no mínimo, 240 centelhas por segundo se a corrente aplicada no primário P for de 120 ciclos por segundo. As ondas eletromagnéticas irradiadas por este emissor podem ser detectadas por um sistema do tipo da figura 94b (receptor).

Assim, todo o circuito em que haja corrente alternada, irradia pulsos eletromagnéticos. Veremos no apêndice seguinte que, em geral, energia se destaca de um sistema de cargas tôdas as vezes que estas se encontram aceleradas. Esta propagação de pulsos eletromagnéticos é, como todos sabem, amplamente utilizada como meio de troca de informações a grandes distâncias (rádio comunicação). Estas ondas eletromagnéticas têm as mesmas propriedades que as ondas luminosas: comprimento de onda, frequência, velocidade de fase, velocidade de grupo, reflexão, refração, polarização, etc. Estude e procure memorizar a Tabela XVIII.

Apêndice II

Radiação de um Dipolo.

rc^2

No parágrafo (V,2), usamos a expressão $E = (\ddot{p} \text{ sen } \theta)/(rc^2)$ do campo elétrico de uma carga acelerada. Neste apêndice, deduziremos a expressão dos campos \vec{E} e \vec{H} . Vamos admitir que um sistema de cargas esteja localizado numa pequena região do espaço, em torno da origem do sistema de coordenadas.

Os potenciais vetorial $\vec{A}(\vec{x}, t)$ e escalar $\phi(\vec{x}, t)$ satisfazem às seguintes equações em todos os pontos, exceto os da região em que estão as cargas (*):

$$\Delta \vec{A} - (1/c^2) \partial^2 \vec{A} / \partial t^2 = 0 \quad (V, 53a)$$

$$\Delta \phi - (1/c^2) \partial^2 \phi / \partial t^2 = 0 \quad (V, 53b)$$

$$(\vec{\nabla}, \vec{A}) + (1/c) \partial \phi / \partial t = 0 \quad (V, 53c)$$

A solução mais simples destas equações é aquela em que \vec{A} é função apenas da distância \vec{r} do ponto M à origem, tendo, ademais, a mesma direção em todos os pontos do espaço em que é definida. Tomemos e eixo O_z nesta direção (Fig. 76). Vamos, pois, considerar a solução de (V, 53a) tal que

$$A_x = 0, \quad A_y = 0 \quad \Delta A_z - (1/c^2) \partial^2 A_z / \partial t^2 = 0 \quad (V, 54)$$

Como A_z depende apenas de \underline{r} , o seu laplaciano, em coordenadas esféricas, se reduz aos termos radiais:

$$\Delta A_z = \partial^2 A_z / \partial r^2 + (2/r) \partial A_z / \partial r \equiv (1/r) \partial^2 (r A_z) / \partial r^2$$

Assim, a equação (V, 53a) se reduz à seguinte:

$$\partial^2 (r A_z) / \partial r^2 - (1/c^2) \partial^2 (r A_z) / \partial t^2 = 0$$

(pois \underline{r} não depende de \underline{t}), que é a equação das ondas a uma dimensão (em \underline{r}) a que satisfaz $r A_z$. Uma tal equação, como o leitor poderá verificar, admito como solução, uma função de $t - r/c$: $P(t - r/c)$, que é

(*) Nestas fórmulas e nas que se seguirem, usaremos a seguinte notação:

$$\Delta \equiv \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$$

$$(\vec{\nabla}, \vec{A}) = \text{div } \vec{A}$$

$$[\vec{\nabla}, \vec{A}] = \text{rot } \vec{A}$$

arbitrária (exceto, naturalmente, que deve ter derivadas segundas, etc). Assim, poderemos pôr:

$$rA_z = P(t - r/c)$$

Por conveniência, introduziremos uma função (*) $p(t-r/c)$, cuja derivada em relação ao tempo, vale a função P multiplicada por c :

$$(1/c) \dot{p}(t-r/c) = P(t - r/c)$$

Assim, a solução de (V, 53a) é:

$$A_x = 0, \quad A_y = 0, \quad A_z = (1/rc) \dot{p}(t - r/c) \quad (V, 55)$$

Uma vez determinado o potencial vector \vec{A} , a equação (V, 53c) nos permitirá obter o potencial escalar ϕ . De fato, em virtude de (V, 55) a equação (V, 53c) toma a seguinte forma:

$$\begin{aligned} (1/c) \partial \phi / \partial t &= -\partial A_z / \partial t = -(\partial A_z / \partial r)(\partial r / \partial t) = \\ &= \left\{ (1/c^2 r) \partial^2 p / \partial t^2 + (1/cr^2) \partial p / \partial t \right\} (z/r) \end{aligned}$$

de onde deduziremos ϕ (**):

$$\phi = \left\{ (1/cr) \partial p / \partial t + (1/r^2) p \right\} (z/r) \quad (V, 56)$$

Afim de estudarmos a significação física desta solução, suponhamos que p seja uma função periódica do tempo com frequência

$\nu = \omega / 2\pi$, comprimento de onda λ e velocidade de fase c :

$$p = p_0 \cos \omega_0 t = p_0 \cos 2\pi \nu t \quad (V, 57)$$

Neste caso particular, de grande interêsse nas aplicações, os potenciais tomam a forma:

$$\phi = (p_0 z) / (r^2 \lambda) \left\{ -2\pi \sin 2\pi(\nu t - r/\lambda) + (\lambda/r) \cos 2\pi(\nu t - r/\lambda) \right\} \quad (V, 58a)$$

$$A_x = 0, \quad A_y = 0, \quad A_z = -(p_0 / r \lambda) 2\pi \sin 2\pi(\nu t - r/\lambda) \quad (V, 58b)$$

Vemos que, para distâncias r muito pequenas, i.e., tais que $r \ll \lambda$, podemos desprezar o retardamento r/λ no argumento do cosseno e

(*) O fato de o argumento das funções ser $t-r/c$, tem a seguinte explicação: t é o instante no qual medimos o campo no ponto P ; ao valor do campo obtido contribui a configuração de cargas no instante $t-r/c$, pois as ações eletromagnéticas se propagam com a velocidade finita c .

(**) De agora em diante omitiremos, nas fórmulas, a dependência da função p no argumento $t-r/c$.

do seno; poderemos, ainda, rejeitar o primeiro termo de (V, 58a) diante do segundo. Portanto, em pontos próximos das cargas, ($r \ll \lambda$), a solução (V, 58) se reduz a:

$$\phi = zp/r^3 \quad r \ll \lambda \quad (V, 59a)$$

$$A_x = 0, \quad A_y = 0, \quad A_z = (\dot{p} / cr) \quad r \ll \lambda \quad (V, 59b)$$

O leitor vê, por estas expressões, que ϕ , dada por (V, 59a) é o potencial produzido por um dipolo elétrico (veja cap. III), cujo momento \vec{p} é paralelo ao eixo dos z . Além disso, a expressão (V, 59b) do potencial vetor é a que é dada pela lei de Biot-Savart, para um elemento de corrente (*) $id\vec{\ell} = \dot{\vec{p}}$. Isto sugere considerar-se o potencial (V, 59) como o de um dipolo elétrico localizado na origem, com momento de dipolo variável no tempo (paralelo ao eixo dos z). É a conclusão a que chegamos, muito importante, é esta: o potencial produzido por uma distribuição de cargas que se movimentam sempre dentro de uma pequena (**) região do espaço, é equivalente ao de um dipolo elétrico oscilante. É por exemplo, o caso de luz visível emitida por átomos neutros. Necessitamos agora do campo elétrico \vec{E} e do campo magnético \vec{H} . É conveniente introduzir coordenadas polares r , θ e φ , em cujo sistema se tem, a partir de (V, 59a) e de (V, 59b):

$$A_r = (\dot{p} \cos \theta) / (cr), \quad A_\theta = -(\dot{p} \sin \theta) / (cr), \quad A_\varphi = 0$$

$$\phi = \left[\dot{p} / (cr) + p / r^2 \right] \cos \theta \quad (V, 60)$$

Os campos \vec{E} e \vec{H} são, então, obtidos de V(60) observando que:

(*) Observe que, de $p = ed\ell$, se obtém $\dot{p} = e\dot{d}\ell = id\dot{\ell}$ onde $d\dot{\ell}$ é a separação entre as cargas de um dipolo.

(**) A região deve ter dimensões lineares ℓ , pequenas em relação ao comprimento de onda λ : $\ell \ll \lambda$. Esta condição é essencial para a equivalência mencionada. Embora o seu emprego não tenha sido muito claro no método aqui utilizado para a obtenção de (V, 59), ela está implícita nos seguintes argumentos: 1) as equações (V, 54) só valem nos pontos fora da região ocupada pelas cargas. 2) a solução (4) só tem sentido para pontos cujas distâncias a origem sejam muito maiores do que ℓ (fig. 95), porque para $r \sim \ell$, deveríamos considerar o retardamento r/c de cada ponto da distribuição de cargas e somar sobre esta, para obter-se a solução; 3) finalmente, como $\ell \ll r$ e como r pode ser muito menor do que λ , segue-se que $\ell \ll \lambda$. Esta condição é preenchida para luz visível emitida por átomos neutros ($\lambda \sim 10^{-5}$ cm, $\ell \sim 10^{-8}$ cm).

$$\vec{H} = [\nabla, \vec{A}] \quad \vec{E} = -\vec{\nabla}\phi - (1/c)(\partial A/\partial t)$$

o que dá (faça os cálculos!):

$$H_r = 0 \quad H_\theta = 0, \quad H_\varphi = (\text{sen } \theta/r) \left[\ddot{p} / c^2 + \dot{p}/cr \right] \quad (V, 61)$$

$$E_r = 2 \cos \theta \left[\dot{p}/(cr^2) + p/r^3 \right], \quad E_\theta = (\ddot{p} \text{ sen } \theta)/(c^2 r) + \left[\dot{p}/(cr^2) + p/r^3 \right] \text{ sen } \theta$$

No caso em que p é oscilante, (V, 57), teremos:

$$H_r = 0, \quad H_\theta = 0, \quad H_\varphi = (\text{sen } \theta)/r \left[-k^2 p_0 \cos 2\pi(\nu t - r/\lambda) + \right. \\ \left. + (kp_0 \cos 2\pi(\nu t - r/\lambda)) / r \right] \sim p \text{ sen } \theta / r (1/\lambda r - 1/\lambda^2)$$

$$E_r = (2p \cos \theta) / r^2 \left[1/r - 1/\lambda \right]$$

$$E_\theta = (p \text{ sen } \theta) / r \left[1/\lambda^2 + 1/\lambda r + 1/r^2 \right] \quad (V, 62)$$

$$E_\varphi = 0$$

onde usamos as relações $\omega/c = k$, $k = 2\pi/\lambda$.

Examine estas fórmulas e veja que:

1) em pontos próximos da região das cargas ($r \ll \lambda$), predominam os termos em r^{-2} para \underline{H} e em r^{-3} para \underline{E} :

$$E_r = (2p \cos \theta)/r^3, \quad E_\theta = (p \text{ sen } \theta)/r^3, \quad (V, 63a)$$

$$r \ll \lambda$$

$$H_\varphi = (\dot{p} \text{ sen } \theta)/cr^2 \quad (V, 63b)$$

e, como era de esperar em virtude do que foi dito acima para φ e A ($r \ll \lambda$), (V, 63a) representa o campo de um dipolo estático e (V, 63b), a lei de Biot-Savart. O termo em r^{-2} para \underline{H} é devido ao fato de p variar no tempo e a sua grandeza é r/λ vezes menor que o primeiro termo.

2) em pontos muito distantes da região das cargas, ($r \gg \lambda$), predominarão os termos em r^{-1} :

$$H_r = 0, \quad H_\theta = 0, \quad H_\varphi = (\ddot{p} \text{ sen } \theta)/(rc^2) \quad (V, 64)$$

$$E_r = 0, \quad E_\theta = (\dot{p} \text{ sen } \theta)/(rc^2) \quad E_\varphi = 0.$$

Este valor dos campos \vec{E} e \vec{H} chama-se campo de radiação e os pontos em que ele predomina ($r \gg \lambda$), constituem a chamada zona da radiação ou zona da onda.

Verifique o leitor (importante!) que os campos \vec{E} e \vec{H} de radiação, são perpendiculares entre si, têm a mesma grandeza e são

ambos perpendiculares a \vec{r} ; o campo de radiação é transversal, do mesmo modo que o campo eletromagnético de uma onda plana. Observe, também (importante!) que, sendo $E_r = 0$, $E_\varphi = 0$, o campo elétrico de radiação é dirigido segundo os meridianos, enquanto que, sendo $H_r = 0$, $H_\theta = 0$, o campo magnético de radiação está dirigido segundo os paralelos de latitude (Fig. 76). Mas os seus módulos vão diminuindo à medida que o ponto se aproxima dos polos e se anulam nestes: o campo de radiação de um dipolo oscilante é nulo na direção de vibração do dipolo.

Vê o leitor, assim, que a aceleração das cargas dá lugar a uma parte do campo elétrico e do campo magnético que se superpõe à que estas cargas criam sempre, mesmo quando não têm aceleração: é o campo de radiação (pois $\ddot{p} = e \ddot{x}$ para, por exemplo, um eletrão movendo-se em torno de um próton).

A importância desta parte nova do campo é a seguinte: o campo de radiação dá lugar a um fluxo de energia eletromagnética que se destaca das cargas (isto é a quantidade que, por segundo, atravessa toda uma esfera em torno do dipolo, fluxo total, não depende do raio da esfera e, portanto, por maior que seja este raio, existe energia saindo desta esfera). Já para a outra parte do campo eletromagnético (fórmula V, 63), o fluxo total de energia por segundo através de uma esfera decresce quando o raio desta aumenta e, portanto, a energia não se destaca. Podemos, por este motivo, chamar esta outra parte do campo, que é a soma do termo estático com o termo quase-estacionário, de campo ligado às cargas. A verificação destas afirmações é feita calculando o vetor de Poynting

$$P = c/4\pi [E, H]$$

que dá no caso do campo de radiação (verifique):

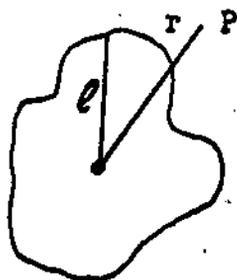
$$P = (c\ddot{p}^2 \sin^2\theta) / (4\pi r^2 c^4),$$

ou, quando $p = p_0 \cos \omega_0 t$,

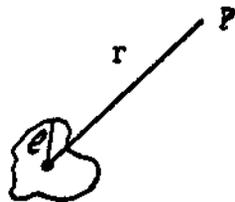
$$P = (p^2 \omega_0^2 \sin^2\theta) / (4\pi r^2 c^3)$$

A integral do vetor de Poynting sobre uma superfície fechada, em torno da distribuição das cargas, dá o fluxo total de energia; o termo em r^{-2} de P cancela com o termo em r^2 do elemento de superfície, dando resultado independente do raio da esfera (V, 4):

$$S = \int P \, dS = (\ddot{p}^2/2c^3) \int_0^\pi \sin^2\theta \, \sin\theta \, d\theta = (2/3c^3) \ddot{p}^2 (t-r/c). \quad (V, 65)$$



r e l



r e l

Fig. 95

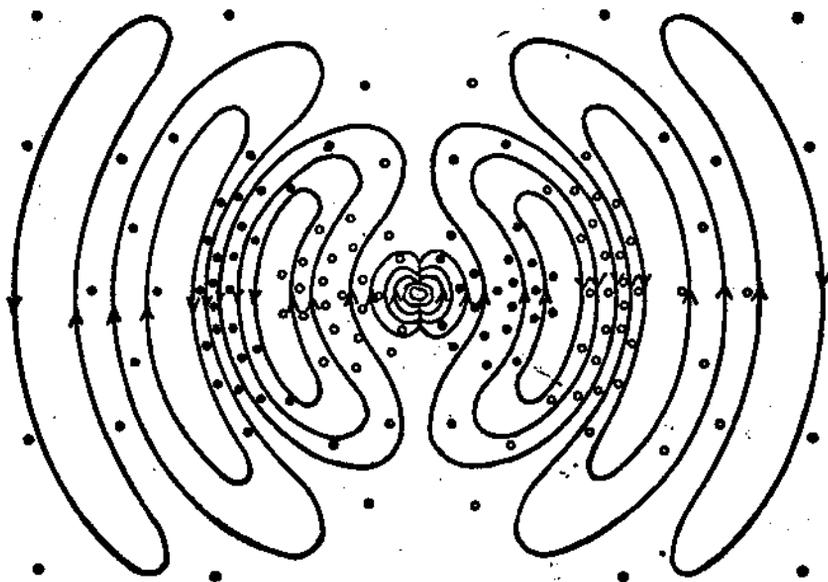


Fig. 96

Campo de um dipolo oscilante.

No caso de dipolo monocromático, temos (V, 5):

$$S = -(2/3c^3) \omega_0^4 (\vec{p})^2$$

vemos, assim, que a radiação emitida tem a mesma frequência das cargas emissoras.

Deixamos ao leitor calcular \underline{P} no caso do do campo ligado e mostrar que o fluxo correspondente se anula no infinito. Em síntese, o campo eletromagnético criado por uma distribuição de cargas, é formado de um termo importante a pequenas distâncias e do qual o campo coulombiano é uma parte; de outro termo que é importante a grandes distâncias e que é o responsável pela emissão de radiação pelas cargas (fig. 76).

TABELA XVIII

		λ	
Ondas de rádio	}	longas	15 km \rightarrow 2km
		médias	2 km \rightarrow 200m
		curtas	200 m \rightarrow 10m
Ondas ultra-curtas	}	televisão	10 m \rightarrow 1 m
		radar	3 m \rightarrow 80cm
Infra-vermelho longinquo			10^{-2} cm \rightarrow 10^{-3} cm
Infra-vermelho			10^{-3} \rightarrow 7.5×10^{-5} cm
Luz Visível	}	Vermelha	7.5 \rightarrow 6.5
		Laranja	6.5 \rightarrow 5.9
		Amarela	5.9 \rightarrow 5.3
		Verde	5.3 \rightarrow 4.9
		Azul	4.9 \rightarrow 4.2
		Violeta	4.2 \rightarrow 4.0
			10^{-5} cm
Ultra-violeta			4.0 \rightarrow 1.8×10^{-5} cm
Raios X	}	Moles	2×10^{-7} \rightarrow 10^{-8} cm
		Duros	10^{-8} \rightarrow 10^{-9} cm
Raios γ			10^{-8} \rightarrow 10^{-10} cm
Radiação cósmica			10^{-10} \rightarrow 10^{-13} cm

APENDICE III

OSCILAÇÕES FORÇADAS

À solução

$$x_1 = Ce^{i\omega t},$$

$$C = a \left[\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma_0 \omega \right] / \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \gamma_0^2 \omega^2 \right]$$

da equação

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = ae^{i\omega t}, \quad a = E/m$$

podemos, evidentemente, adicionar a solução da equação homogênea (V, 22)

$$\ddot{x}_2 + \gamma_0 \dot{x}_2 + \omega_0^2 x_2 = 0,$$

$$x_2 = e^{-\gamma_0 t/2} \left\{ A \cos \omega_f t + B \sin \omega_f t \right\},$$

$$\omega_f = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma_0^2/4}$$

Podemos introduzir um ângulo de fase φ em C :

$$C = ae^{i\varphi} / \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma_0^2 \omega^2 \right]^{1/2}$$

onde

$$\operatorname{tg} \varphi = \gamma_0 \omega / (\omega_0^2 - \omega^2)$$

Assim, a solução geral da equação das oscilações forçadas, é a seguinte:

$$x = x_1 + x_2 = e^{-\gamma_0 t/2} \left\{ A \cos \omega_f t + B \sin \omega_f t \right\} + (a/\omega Z) \cos (\omega t - \varphi) \quad (V, 66)$$

onde

$$Z = \left\{ \gamma_0^2 + (1 - \omega_0^2/\omega^2)^2 \right\}^{1/2};$$

é a chamada impedância.

O primeiro termo de (V, 66) é a chamada parte transiente das oscilações e decresce rapidamente no tempo. O segundo termo é a chamada parte estacionária das oscilações forçadas e é a que predomina depois de um tempo suficientemente longo. Portanto, o eletrão oscilando no átomo, submetido ao campo elétrico oscilante das ondas luminosas incidentes, toma, inicialmente, um movimento complicado representado pela soma (V, 66). Depois de um tempo superior a $2/\gamma_0$, o eletrão passa a oscilar com frequência igual à do campo incidente (supondo que

a radiação continue a incidir), apresentando uma diferença de fase φ em relação a êste e com uma amplitude inversamente proporcional à frequência. Esta amplitude apresenta valores excepcionalmente grandes para as frequências de ressonância.

PROBLEMAS

1. Justifique a fórmula $\vec{E} = (e/R^3) \vec{x}$ (parágrafo V, 3), expressando a carga contida na esfera de raio x , em função da densidade e de seu volume (observe que a densidade é constante, por hipótese).
2. Qual é o valor da vida média de um átomo que emite continuamente luz visível?
3. Trace, em papel milimetrado, a curva que dá a variação da secção de choque de espalhamento de raios X , com o ângulo θ (parágrafo V,6).
4. Um vibrador consiste num pêso pendurado por uma mola; sua massa é 100 g. A força de restauração da mola é proporcional ao deslocamento do pêso, em relação à posição de equilíbrio; se o pêso for deslocado de 1cm, esta força vale 10 000 dines. A força de atrito, que amortece os oscilações, é proporcional à velocidade do pêso e vale 100 dines, quando a velocidade é de 1cm/seg. Qual é o período de amortecimento (tempo necessário para que a amplitude decresça a 1/e de seu valor inicial)? Que frequência teriam as oscilações se não houvesse atrito? Que frequência têm as oscilações amortecidas?
5. Segundo a formula (V, 44), a amplitude e , em consequência a energia da onda luminosa que se propaga ao longo do eixo dos x , diminua. Esta energia é absorvida pelo dielétrico. Em que é ela empregada? Como é reencontrada?
6. Qual é o valor de n_r quando $\omega \gg \omega_0$? quando $\omega = \omega_0$? quando $\omega_0 > \omega$?
7. Qual é o valor de n_{im} nos mesmos casos?
8. Mostre que o potencial escalar ϕ , dado pela equação (V, 56) (apêndice II) é solução da equação (V, 53b).

LEITURA ACONSELHADA RELATIVAMENTE AO CAPÍTULO V

- F. W. Sears - Electricity and Magnetism, Cap. 17 (Addison).
- A. Kolin - Physics - Its Laws, Ideas and Methods, Cap. 33 (MacGraw Hill).
- Encyclopedia Britannica - Artigo "Electric Waves", por J. J. Thomson (edição de 1911 existente no C. B. P. F.).
- G. Bruhat - Cours de Physique Générale (Optique), Cap. XCIII (Masson).
- M. Abraham e R. Becker - Electricity and Magnetism, Cap. X (Blackie).
- A. Sommerfeld - Theoretische Physik, Vol. IV (Optik) Cap. 3 (Dieterich).

CAPÍTULO VIÁTOMO DE RUTHERFORDVI, 1. INTRODUÇÃO

O modelo atômico de J. J. Thomson (parágrafo V, 3) deu uma justificação intuitiva da força de restauração elástica atuando sobre os eletrons atômicos. A teoria sobre êle desenvolvida, permitiu a explicação de um grande número de fenômenos. Contudo, como já dissemos, êstes fenômenos não são sensíveis à estrutura detalhada do átomo e, em consequência, a verificação do modelo proposto por Thomson teria de ser feita por experiências diretas. Estas experiências foram realizadas por Geiger e Marsden na Inglaterra e Lenard na Alemanha e deram lugar à conclusão de que as cargas atômicas positivas devem estar situadas numa região de raio da ordem de 10^{-12} cm. Ora, como vimos no parágrafo (V, 3), o modelo de Thomson prediz um raio da ordem de 10^{-8} cm, para a esfera de cargas positivas. Êste resultado é obtido pela fórmula (compare com §V,4)

$$\omega_0 = \sqrt{e^2 / (R^3 m)},$$

fazendo

$$\omega_0 / 2\pi = 10^{15} \text{ seg}^{-1}.$$

A análise detalhada das experiências de Geiger e Marsden e a sua interpretação mediante a ideia de que o átomo consiste de um núcleo de cargas positivas com raio da ordem de 10^{-12} cm e de eletrons girando em seu redor, foi feita por Rutherford. O seu trabalho será examinado no parágrafo (VI, 3).

VI, 2. NÚMERO DE ELETRONS POR ÁTOMO

Antes de examinarmos o trabalho de Rutherford, é de interêsse citar experiências realizadas por Barkla sobre a absorção de raios X pela matéria e que deram uma indicação do número de eletrons existentes no átomo de cada elemento.

Um feixe de raios X com intensidade inicial I_0 , após atravessar uma espessura x de uma lâmina material, emerge com uma intensidade I (parágrafo II, 15)

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

onde $\mu = n\sigma$, n sendo o número de eletrons por cm^3 e

$$\sigma = 8\pi r_0^2 / 3 = 6,66 \times 10^{-25} \text{cm}^2$$

é a seção de choque clássica do eletron.

Barkla usou carbono como material e determinou o coeficiente de absorção μ e encontrou (ρ sendo a densidade do carbono):

$$n\sigma / \rho = 0,2 ,$$

ou

$$n = 3 \cdot 10^{23} \rho .$$

Como o número de átomos, por grama de carbono, é L/A , onde L é o número de Avogadro e A é o peso atômico, segue-se que o número de átomos, por cm^3 , é $L\rho/A$. Dividindo por este número o número de eletrons por cm^3 , n , encontramos o número de eletrons por átomo:

$$z = nA / L\rho = 6 ,$$

para o carbono. Encontrou-se, assim, pela primeira vez, por um método seguro, o número de eletrons existentes no átomo. Observe que $Z \sim A/2$. Hoje sabe-se que, para os átomos de grande parte da tabela periódica, o número de eletrons é aproximadamente a metade do peso atômico.

VI, 3. TRABALHO DE RUTHERFORD

As experiências de Geiger e Marsden consistiram em bombardear uma lâmina fina de matéria pelos raios α (emitidos por uma substâncias radioativa como radium, polônio) (*). Suas observações indicaram que uma pequena fração das partículas α , cêrca de 1 em 20 000, sofriam desvio médio de 90° ao passarem através de uma lâmina de ouro de espessura igual a $4\ 000 \text{ \AA}$. Poder-se-ia imaginar que êste grande desvio (90°) resultasse de uma composição de sucessivas colisões de uma mesma partícula α com vários átomos da lâmina. A lei de distribuição assim calculada não concorda com a obtida experimentalmente. Rutherford, então, admitiu que todos os desvios fossem devidos a colisões da par-

(*) Lenard usou raios β .

tícula α correspondente com um átomo; o átomo deve, além disso, possuir uma pequena região onde é excepcionalmente forte o campo elétrico e os grandes desvios, raros, são devidos à aproximação suficiente de algumas raras partículas, desta região(*) .

Os cálculos feitos, segundo o modelo de Thomson, não puderam explicar os resultados experimentais de Geiger e Marsden; nem tampouco os de Barkla (parágrafo anterior), pois o número de elétrons no átomo deveria ser, segundo Thomson, três vezes o seu peso atômico.

Vamos, agora, mostrar, seguindo o trabalho de Rutherford, como foi obtida a lei de distribuição das partículas alfa nas experiências citadas. Um átomo constituído de uma carga positiva Ze localizada no centro, rodeada de cargas negativas $-Ze$ uniformemente distribuídas em uma esfera de raio R , produz a uma distância r do seu centro, um campo de grandeza

$$E = Ze(1/r^2 - r/R^3)$$

que deriva do potencial

$$V(r) - V(R) = Ze(1/r - 3/2R + r^2/2R^3)$$

Uma partícula carregada, com carga igual a $Z'e$ movendo-se contra o centro deste átomo, parará a uma distância b do centro tal que

$$mv^2/2 = Z Z' e^2 (1/b - 3/2R + b^2/2R^3)$$

O leitor deve verificar numericamente que, para um átomo de urânio ($Z = 92$), bombardeado por partículas alfa ($Z' = 4$), com velocidade igual a $2 \cdot 10^9$ cm/seg obtem-se, aproximadamente,

$$b \sim 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

Se tomarmos esta distância como uma medida da dimensão linear da região onde está concentrada a carga positiva- núcleo atômico-, vemos que o raio deste núcleo é muito menor, cerca de 10^4 vezes menor, que o raio do átomo. Assim, antes de parar (ou antes de sensivelmente desviar-se de sua trajetória, numa colisão não central), a partícula alfa penetra tanto e tão perto do núcleo atômico que o campo devido à distribuição das cargas negativas é desprezível.

(*) Veja parágrafo (I,6); os dados experimentais acima sugerem que as dimensões lineares do núcleo são da ordem de 10^{-12} cm.

Rutherford mostrou que o desvio da partícula alfa devido às cargas negativas supostas, como hoje sabemos ser verdade, corpúsculos (elétrons), é desprezível diante do produzido pelo núcleo atômico. No que segue consideraremos apenas o campo produzido pelo núcleo atômico (suposto puntiforme). Uma partícula alfa, cuja trajetória (a grande distância do átomo) é uma reta, descreve, sob ação do campo das cargas positivas do núcleo, um ramo de uma hipérbole, um dos focos das quais é o núcleo (por que?).

A conservação de energia e de quantidade de movimento, são:

$$pV = rv \quad (VI, 1a)$$

$$(1/2)mV^2 = (1/2)mv^2 + ZZ' e^2/r \quad (VI, 1b)$$

onde m é a massa da partícula alfa, V é a velocidade que ela tinha, quando muito afastada do núcleo, e v é a velocidade quando no ponto A (figura 97); p e r estão indicados na mesma figura.

De (VI, 1b), resulta:

$$v^2 = V^2 (1 - b/r)$$

onde introduzimos a constant b :

$$b = (2 Z Z' e^2)/(mV^2)$$

As leis de conservação permitem que se escreva

$$p^2 = v^2 r^2 / V^2 = r(r-b) \quad (VI, 2)$$

Agora (figura 97),

$$r = SA = SO + OA = p \cot g (\alpha/2)$$

logo (VI,2) se reduz a

$$p = p \cot g (\alpha/2) - b \cot (\alpha/2)$$

de onde

$$b = 2p \cot g \alpha \quad (VI, 3)$$

Se introduzirmos o ângulo de desvio θ , a expressão (VI, 3) vale:

$$2p/b = \cot g (\theta / 2) \quad (VI, 4)$$

Agora, as partículas que sofrem um desvio compreendido entre θ e $\theta + d\theta$ provêm de um elemento de superfície de área $2 \pi p dp$ (figura 98). Se o feixe incidente no plano P for tal que incida uma partícula por cm^2 e por segundo, o número de partículas dn que atravess-

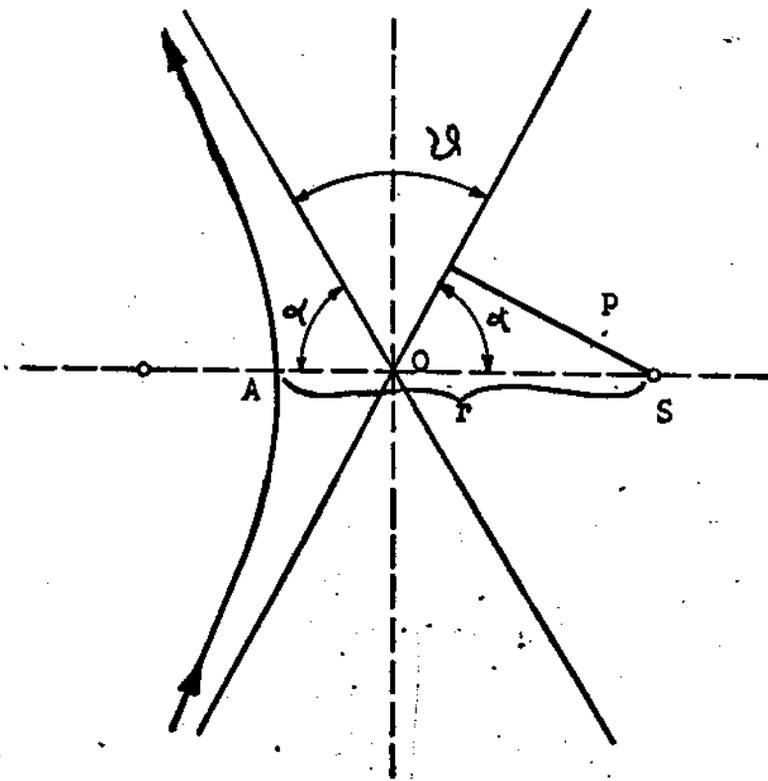


Fig. 97

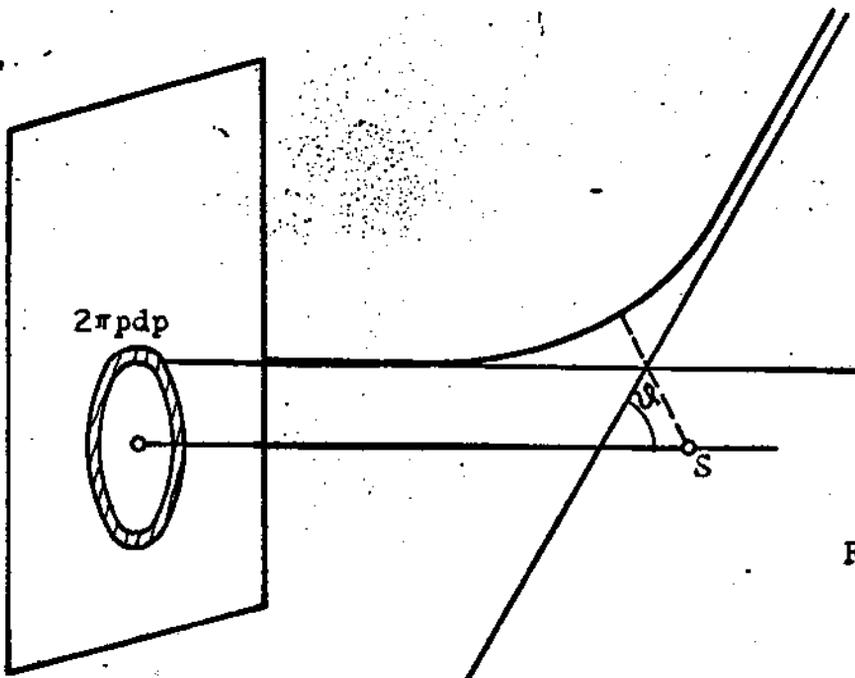


Fig. 98

sem o plano P por segundo é $2\pi p dp$. Se usarmos (VI, 3), temos:

$$|dn| = (\pi b^2 \cos(\theta/2)) / (4 \sin^3(\theta/2)) d\theta$$

que dá o número de partículas desviadas entre θ e $\theta + d\theta$. Estas partículas se distribuem sobre uma zona de uma esfera de raio unitário, a área da zona sendo igual a $2\pi \sin \theta d\theta$. Portanto, o número de partículas desviadas na unidade de área de tal esfera é

$$dn / (2\pi \sin \theta d\theta) = W(\theta) = (Z Z' e^2 / 2mv^2)^2 / (1 / \sin^4(\theta/2)).$$

Agora, sabemos, da definição de secção de choque (parágrafo II, 14), que

$$n_{\alpha} V_{\alpha} n_{at} \sigma(\theta, \varphi) d\Omega = \text{número de colisões} / (\text{cm}^3 \cdot \text{seg})$$

onde $n_{\alpha} V_{\alpha}$ é o fluxo das partículas incidentes (no nosso caso, $1 / (\text{cm}^2 \cdot \text{seg})$); n_{at} é o número de átomos (no nosso caso, 1). Nestas condições (fig. 99)

$$\sigma(\theta, \varphi) d\Omega = (\pi b^2 \cos(\theta/2)) / (4 \sin^3(\theta/2)) d\theta$$

logo

$$\sigma(\theta) = (Z Z' e^2 / 2mv^2)^2 (1 / \sin^4(\theta/2))$$

(pois $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$) que é a fórmula de Rutherford da secção de choque de partículas alfa por núcleos. Esta expressão vale, também, para colisões de partículas carregadas, uma delas sendo muito mais pesada que a outra. A curva que dá a variação da secção de choque com o ângulo θ está indicada na figura 100.

Chadwick verificou, experimentalmente, a fórmula de Rutherford, usando partículas alfa (conhecidas portanto M e Z'), de velocidade previamente determinada. A experiência levou aos seguintes valores para Z : 77,4 para Pt, 46,3 para Ag e 29,3 para Cu. De outra parte, os números atômicos conhecidos destas substâncias são os seguintes: 78, 47 e 29. Estes resultados confirmam a hipótese de que a carga nuclear é igual ao número atômico.

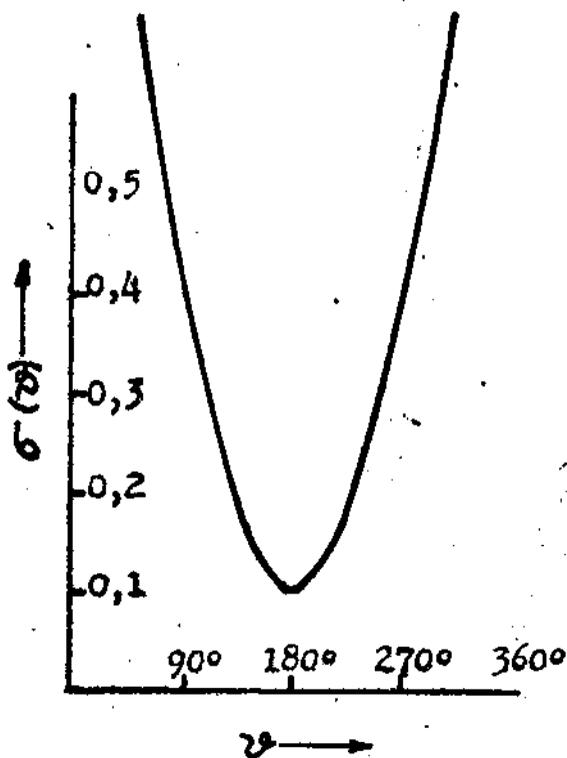


Fig. 99

Secção de choque diferencial de Rutherford no S.C.M., contra ângulo de espalhamento θ .

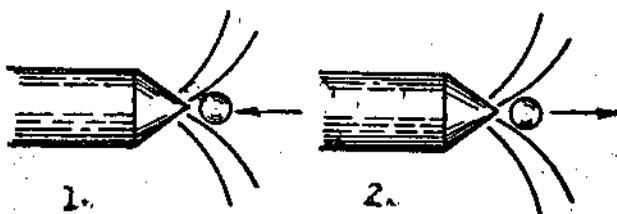


Fig. 100

1. Uma esfera paramagnética é atraída para o polo.
2. Uma esfera diamagnética é repelida do polo,

PROBLEMAS

1. Uma partícula de massa m e com velocidade \vec{V}_1 incide sobre um núcleo, sofrendo uma deflexão e saindo com velocidade \vec{V}_2 , que faz um ângulo φ com \vec{V}_1 . De quanto se reduz a velocidade das partículas, ao comunicar um recuo ao núcleo sabendo-se:
 - a) que o núcleo é de ouro;
 - b) que o núcleo é de alumíniopara $\varphi = 90^\circ$ e partículas alfa incidentes.
2. Qual é a velocidade de partículas alfa com energia igual a: 4,05 MeV (emitidas pelo Urânio I); 5,25 MeV (emitidas pelo Polônio); 8,76 MeV (emitidas pelo Tório C')?
3. Qual a distância mínima a que podem essas partículas chegar, do núcleo de prata?
4. Uma lâmina de platina é suficientemente delgada para que, de um feixe de partículas alfa que sobre ela incidem normalmente, cada partícula seja desviada apenas por um átomo. Qual a fração de partículas alfa desviadas por unidade de ângulo sólido a 22° , 90° e 180° , relativos à direção do feixe incidente, supondo que a energia das partículas alfa seja igual a 8,76 MeV?

LEITURA ACONSELHADA RELATIVAMENTE AO CAPÍTULO VI

- E. Rutherford - The scattering of alpha and beta particles by matter and the structure of the atom (The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine, 6th Series, 21, 669 (1911)), existente no C. B. P. F. Este artigo está reproduzido no livro Foundations of Nuclear Physics, editado por R. Beyer (Dover).
- E. Rutherford, J. Chadwick e C. D. Ellis - Radiations from Radiactive Substances, particularmente o capítulo VIII (Cambridge).
- F. K. Richtmyer e E. Kennard - Introduction to Modern Physics, Cap. 10, Sec. 172 (McGraw-Hill).
- O. Oldenberg - Introduction to Atomic Physics, Cap. 14 (McGraw-Hill).

CAPÍTULO VII

MOMENTOS MAGNÉTICOS

VII, 1. SUBSTÂNCIAS DIAMAGNÉTICAS, PARAMAGNÉTICAS E FERROMAGNÉTICAS

Quando colocadas num campo magnético, as substâncias adquirem propriedades resultantes da interação com este campo; em geral, estas propriedades cessam, quando o campo deixa de atuar. Em 1846, Faraday observou que as substâncias podem ser classificadas em duas categorias, segundo sejam repelidas da região mais intensa do campo magnético não uniforme entre os polos de um eletroímã ou atraídas para a mesma (fig. 101). As primeiras são chamadas substâncias diamagnéticas e as segundas, paramagnéticas. As substâncias excepcionalmente paramagnéticas, cujas propriedades magnéticas permanecem após retiradas do campo magnético, são chamadas ferromagnéticas. O leitor já sabe do curso de Física Geral que são exemplos de substâncias diamagnéticas: bismuto (fortemente diamagnética), antimônio, buro, chumbo, carbono, cobre, mercúrio, gases raros, hidrogênio molecular, água, álcool etílico. Exemplos de substâncias paramagnéticas são: ar, oxigênio, terras raras, metais de um modo geral (alumínio, cromo, manganês, etc). As substâncias ferromagnéticas são: ferro, níquel, ligas de ferro e níquel, de ferro e cobalto e níquel, ligas de Heusler (notáveis por serem ferromagnéticas embora os elementos que as compõem não o sejam: 61% de cobre, 26% de manganês e 13 % de alumínio). Enquanto as substâncias paramagnéticas e diamagnéticas podem ser sólidas, líquidas ou gasosas, todas as substâncias ferromagnéticas conhecidas são sólidas.

As propriedades magnéticas das substâncias são devidas à interação do campo magnético externo (indutor) com os momentos magnéticos de seus átomos ou moléculas. Quando estes possuem momento magnético permanente, a substância é paramagnética. Os átomos (ou as moléculas) dos corpos diamagnéticos não possuem momento magnético permanente, de modo



a. Líquido paramagnético



b. Líquido diamagnético

Fig. 101

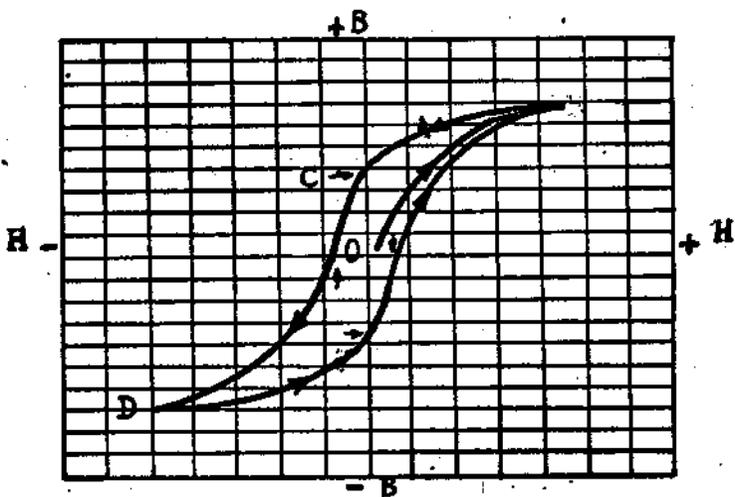


Fig. 102

Ciclo de histeresis.

que as suas propriedades magnéticas são devidas à interação, com o campo magnético externo, do momento magnético por êste induzido. Aliás, como veremos adiante, êste momento induzido também ocorre para os átomos paramagnéticos, mas a sua ação é desprezível diante da do permanente.

Para uma substância paramagnética ou ferromagnética, define-se a magnetização \vec{I} como o momento magnético por unidade de volume (definição análoga à da polarização \vec{P} , do parágrafo IV, 3). O campo no interior do material é diferente do campo externo \vec{H} e chama-se indução magnética. Tem-se

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{I}$$

A relação B / H é denominada permeabilidade magnética μ (análoga à constante dielétrica, ϵ). O leitor já sabe que as substâncias ferromagnéticas (como o ferro), apresentam uma curva de histeresis (fig. 102): quando se aumenta a intensidade do campo externo que atua sobre a barra de ferro, a indução magnética \vec{B} aumenta segundo a curva $O \rightarrow A \rightarrow B$. Ao decrescer \vec{H} , a indução decresce mas segundo a curva BCD e não BOA . Este é o fenômeno da histeresis e a curva característica é chamada ciclo de histeresis. O valor de \vec{H} para o qual $\vec{B} = 0$, chama-se força coercitiva e pode ser usado como característico do material. As permeabilidades das substâncias ferromagnéticas são grandes, variam com o campo exibindo histeresis. Estas propriedades desaparecem quando se aquece o material acima de uma certa temperatura, chamada temperatura Curie da substância; nesta região, ela passa a ser paramagnética.

Os corpos paramagnéticos têm permeabilidade ligeiramente superior a 1 (usualmente entre 1 e 1,001), não apresentam histeresis e μ é, em geral, independente da intensidade do campo e decresce com a temperatura. Nas substâncias diamagnéticas, a permeabilidade magnética é menor que um; a magnetização é dirigida, portanto, em sentido oposto ao do campo.

Uma grandeza conveniente é a polarizabilidade (susceptibilidade magnética):

$$\chi = I/H = (\mu - 1) / 4\pi$$

Ela é positiva para as paramagnéticas e negativa para as diamagnéticas (veja tabela XIX).

VII, 2. TEORIA DE LANGEVIN DO DIAMAGNETISMO

Os átomos de uma substância diamagnética não possuem momento

magnético permanente. Quando colocados num campo magnético \vec{H} , este altera o movimento dos eletrons do átomo, produzindo um pequeno momento magnético (momento magnético induzido). Este momento é proporcional ao campo \vec{H} , e é dirigido em sentido oposto ao mesmo. Pierre Curie verificou, experimentalmente, que a polarizabilidade magnética X é independente da temperatura para a maioria destas substâncias. Uma variação em X ocorre, em geral, quando a substância passa do estado sólido ao líquido. A polarizabilidade atômica é definido pela seguinte relação:

$$X_a = X_m / d$$

onde A é a massa atômica e d , a densidade. $X_a \vec{H}$ dará, evidentemente, o momento magnético do átomo-grama.

TABELA XIX

SUBSTÂNCIA	SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA (cgs)
Bismuto	$-16,7 \cdot 10^{-5}$
Quartzo	$-1,51 \cdot 10^{-5}$
Água	$-0,88 \cdot 10^{-5}$
Mercúrio	$-3,23 \cdot 10^{-5}$
Prata	$-2,64 \cdot 10^{-5}$
Chumbo	$-1,69 \cdot 10^{-5}$
Cobre	$-0,94 \cdot 10^{-5}$
Hidrogênio (*)	$-0,208 \cdot 10^{-8}$
Argon (*)	$-0,945 \cdot 10^{-8}$
Oxigênio (líquido)	$3,46 \cdot 10^{-3}$
Platina	$2,93 \cdot 10^{-4}$
Aluminio	$2,14 \cdot 10^{-5}$
Oxigênio (*)	$1,79 \cdot 10^{-6}$
Ar (*)	$3,65 \cdot 10^{-7}$

(*) Condições normais de pressão e temperatura.

$\times 10^{-6}$

Susceptibilidade

100,000
10,000
1,000
100
10
1
-1
-10
-100
-1000

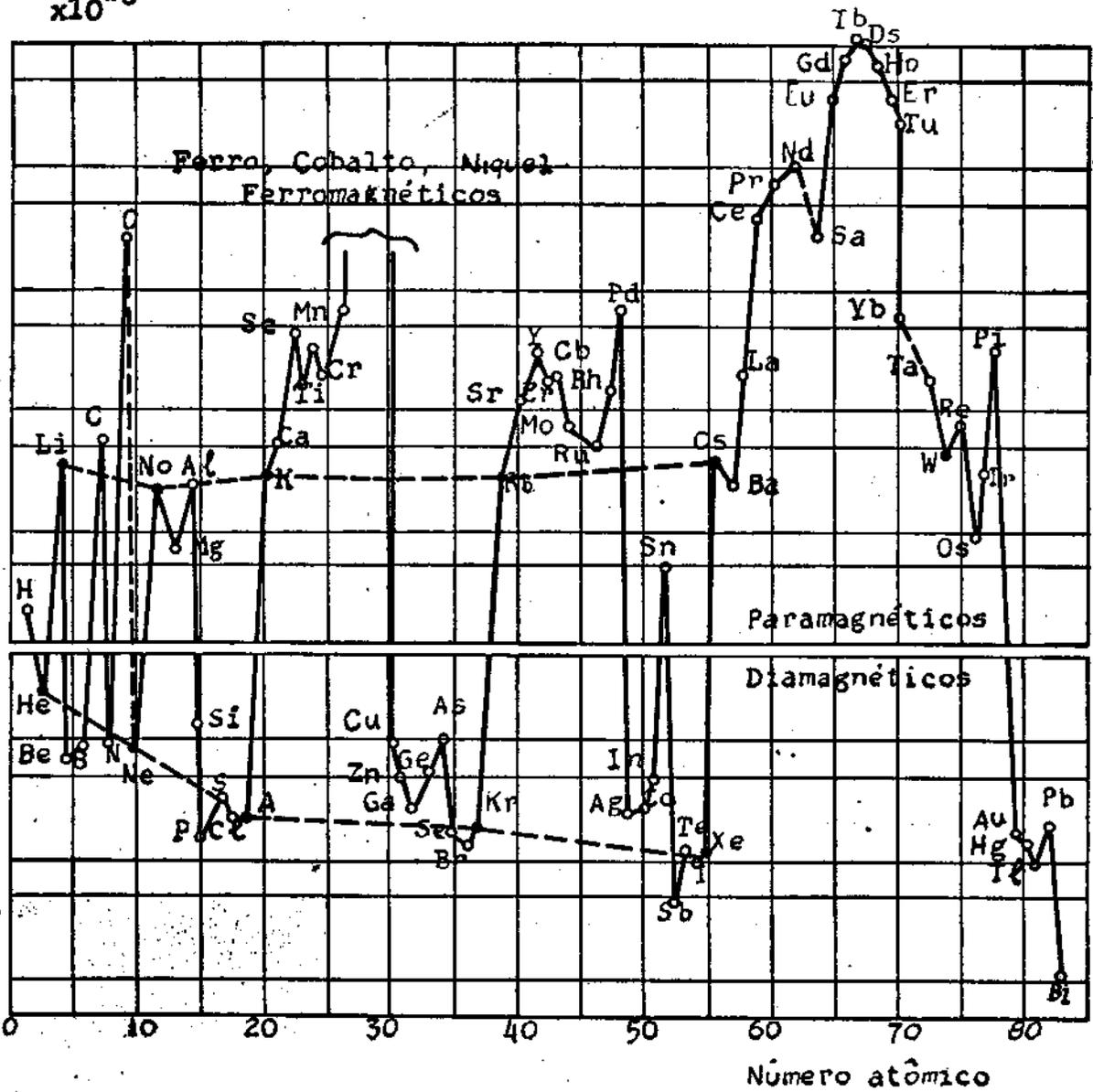


Fig. 103. Susceptibilidades atômicas dos elementos a temperatura ambiente. Linhas pontilhadas ligam metais alcalinos (paramagnéticos) e gases raros (diamagnéticos).

Vamos supor que, no átomo, os eletrons descrevam trajetórias circulares em torno do núcleo (capítulo anterior, parágrafo VI, 1). Um eletron dotado de velocidade \vec{v} numa órbita de raio \vec{r} equivale a uma corrente de intensidade $i = (ev) / (2\pi r)$. A êste elemento de corrente corresponde, pela teoria eletromagnética, um momento magnético \vec{M} (\vec{a} sendo a área subentendida pelo circuito):

$$\vec{M} = i\vec{a} / c = (e/2c) [\vec{r}, \vec{v}]$$

Se aplicarmos um campo magnético \vec{H} , ao movimento dos eletrons sobrepor-se-á uma rotação de frequência $\vec{\omega}_L = (e\vec{H}) / (2mc)$ (apêndice I). A componente do momento angular \vec{M} na direção do campo \vec{H} , vale (\vec{k} sendo o vetor unitário da direção \vec{H})

$$M_H = (e/2c) ([\vec{r}, \vec{v}], \vec{k}) .$$

As velocidades dos eletrons sofrem um incremento Δv :

$$\Delta \vec{v} = [\vec{\omega}_L, \vec{r}] = -(e/2mc) [\vec{H}, \vec{r}]$$

e, portanto, os momentos magnéticos \vec{M} sofrem um aumento $\Delta \vec{M}$ de módulo

$$\Delta M = (e/2c) ([\vec{r}, \Delta \vec{v}], \vec{k}) = -(e^2/4mc^2)(r^2 - z^2) H$$

A polarizabilidade magnética por cm^3 resulta somente da contribuição destes acréscimos (por que?). Agora,

$$r^2 - z^2 = x^2 + y^2$$

e, tomando a média sobre todas as direções (o módulo de \vec{r} é constante)

$$\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle = 2r^2/3$$

e portanto

$$\Delta M = -(e^2 r^2 H) / (6mc^2)$$

Somando sobre todos os eletrons de um átomo, temos:

$$\Delta M = -(e^2/6mc^2) (\sum r^2) H$$

e, portanto, a susceptibilidade magnética por átomo-grama será:

$$\chi_a = -(Le^2/6mc^2) (\sum r^2) = -2,8 \cdot 10^{10} \sum r^2$$

é a chamada equação de Langevin do diamagnetismo. Conhecendo-se a polarizabilidade χ , pode-se calcular o raio médio quadrático \sum e êste valor é da mesma ordem que os valores encontrados na teoria cinética ou por outros métodos,

A teoria de Langevin fornece, portanto, uma descrição do diamagnetismo e é notável por sua simplicidade. Veremos mais tarde, quando estudarmos a estrutura eletrônica dos átomos e a formação de camadas, que todos os átomos que tenham camadas completas são diamagnéticos. Esta é a razão pela qual os gases raros e a maioria dos sais são diamagnéticos.

VII, 3. VARIAÇÃO DO DIAMAGNETISMO COM A TEMPERATURA.

A água é diamagnética e a sua susceptibilidade aumenta de cerca de 0,013 % por grau centígrado. Atribuímos esta variação da polarização com a temperatura ao fato de, ao aumentar esta, quebrarem-se os cachos da água líquida. O estudo das propriedades magnéticas da água levou à conclusão de que o momento magnético induzido nos átomos é independente da temperatura. A variação da polarizabilidade com a temperatura, para substâncias que se apresentam em estado molecular, resulta do efeito das moléculas vizinhas sobre a distribuição de cargas de cada um delas, efeito este que se torna relativamente acentuado quando as moléculas se combinam para formar cachos (como a água) ou durante a fusão e a evaporação.

VII, 4. TIPOS DE PARAMAGNETISMO.

Atualmente, conhecem-se 2 classes de substâncias paramagnéticas: os corpos paramagnéticos, cujos átomos ou moléculas possuem momento magnético permanente de modo que a polarização magnética depende acentuadamente da temperatura sendo função decrescente; e as substâncias fracamente paramagnéticas (descobertas depois de P. Curie), cuja polarização é praticamente independente da temperatura. São fracamente paramagnéticos os metais, e o seu paramagnetismo é devido aos elétrons de condução (e não aos átomos):

Já dissemos que são diamagnéticos os elementos cujos átomos têm camadas eletrônicas fechadas. Nos metais, os elétrons de condução são os elétrons mais fracamente ligados, situados na camada mais externa e não fechada. (Nos compostos, são os elétrons de valência). O fraco paramagnetismo é devido ao momento magnético próprio deste elétrons

de condução (*).

Existem átomos cujos eletrons formam camadas fechadas superpostas a uma camada mais interna que ficou incompleta. Neste caso, o momento magnético resultante é permanente. Estas camadas incompletas ocorrem nos elementos do grupo das terras raras, grupo da platina, grupo do paládio e grupo do ferro.

VII, 5. TEORIA DE LANGEVIN DO PARAMAGNETISMO.

Os átomos das substâncias paramagnéticas possuem momento magnético permanente. Um campo magnético externo tenderá a alinhá-los em sua direção e sentido, produzindo momento magnético total, por unidade de volume. A teoria de Langevin é totalmente análoga à que foi desenvolvida no parágrafo (IV, 2), para moléculas polares. O resultado obtido é o seguinte: o momento magnético de um corpo paramagnético por unidade de volume \vec{M} , vale

$$n \mu_0 \left[\coth (\mu_0 H / kT) - (kT) / \mu_0 H \right]$$

Para campos magnéticos fracos ou altas temperaturas ($\mu_0 H \ll kT$), esta formula é aproximada por

$$M \approx (n \mu_0^2 H) / (3kT)$$

de onde resulta para a polarizabilidade

$$\chi = (n \mu_0^2) / (3kT) \quad (\text{VII, 1})$$

A dependência da polarizabilidade com o inverso da temperatura foi encontrada antes, experimentalmente, por Pierre Curie.

$$\chi = C_M / T \quad (\text{VII, 2})$$

em que C_M é uma constante característica da substância (**).

(*) O elétron é uma partícula que, além de possuir carga e massa, possui, também, um momento angular próprio e um momento magnético próprio. Em outras palavras, um elétron em repouso tem um momento angular e um momento magnético, diferentes de zero; este momento angular próprio chama-se spin. Estas grandezas se adicionam às que ele possui, em virtude de seu movimento no átomo.

(**) Produção de baixas temperaturas. A desmagnetização adiabática de sais paramagnéticos (sulfato de gadolínio, fluoreto de cério), a muito baixas temperaturas foi utilizada para a produção de temperaturas vizinhas do zero absoluto. O sal é resfriado a cerca de 2°K, envolvendo o seu recipiente com He líquido. Faz-se, então, atuar um campo magnético forte que alinha, em sua direção, os momentos permanentes das moléculas do sal; disso resulta uma emissão de calor para o exterior e conseqüentemente resfriamento da substância. Em seguida, faz-se alto vácuo em torno do sal e corta-se o campo magnético. Daí resulta um novo resfriamento do sal (por que?). A experiência foi realizada por Giauque e uma temperatura de 0,004°K foi obtida em 1935, por este processo.

FERROMAGNETISMO

Já dissemos que uma substância ferromagnética é um corpo excepcionalmente paramagnético, de tal modo que a sua magnetização permanece, após cessar a ação do campo. Durante muito tempo, um corpo ferromagnético foi considerado como um conjunto de pequenos ímãs: a ação do campo magnético consiste na orientação destes ímãs distribuídos ao acaso antes de aplicado o campo. Cada um destes pequenos ímãs é hoje chamado um domínio (Weiss). A característica do ferromagnetismo é que, além de os átomos possuírem momentos magnéticos permanentes, existe uma forte interação entre estes átomos que mantém os momentos magnéticos de grupos deles paralelos entre si, mesmo sem o campo. Estes grupos constituem os domínios de Weiss. Estas forças de interação são de natureza quântica (forças de câmbio).

APÊNDICE I

TEOREMA DE LARMOR

A ação de um campo magnético suficientemente fraco sobre um sistema de corpúsculos com a mesma carga específica e/m , em movimento, é equivalente a uma rotação uniforme do sistema em torno da direção do campo, com velocidade angular

$$\vec{\omega}_L = -(e\vec{H})/(2mc) ,$$

$\omega_L/2\pi$ chama-se a frequência de Larmor.

Provaremos o teorema, para o caso de um só corpúsculo (eletron), deixando ao leitor a tarefa de generalizá-lo ao caso de vários corpúsculos.

Num sistema de coordenadas Oxyz, cujo eixo Oz está na direção do campo magnético H, no qual vale a equação de Newton, a equação de movimento do eletron é (*)

$$m \ddot{\vec{x}} = (e/c) [\dot{\vec{x}}, \vec{H}]$$

No nosso caso, em que $H_x = 0$, $H_y = 0$, $H_z = H$, temos:

$$\begin{aligned} m \ddot{x} &= (e/c) \dot{y} H \\ m \ddot{y} &= -(e/c) \dot{x} H \end{aligned} \quad (\text{VII, 3})$$

Vamos, agora, considerar um sistema Ox'y'z' em que o eletron se encontra livre. Se Oxy for um sistema que gira em relação a Ox'y' (em torno de Oz = Oz') com velocidade $-\vec{\omega}$, então (fig. 104):

$$\vec{OP} = \vec{OA} + \vec{AP} ,$$

obtemos, projetando sobre Ox':

$$x' = x \cos \omega t - y \sin \omega t$$

e projetando sobre Oy':

$$y' = x \sin \omega t + y \cos \omega t$$

Estas duas relações podem ser resumidas na seguinte:

$$x' + iy' = (x + iy) e^{i\omega t} \quad (\text{VII, 4})$$

Derivando (VII, 4) duas vezes em relação ao tempo, temos:

$$\ddot{x}' + \ddot{y}' = (\ddot{x} + i\ddot{y}) e^{i\omega t} + 2i\omega (\dot{x} + i\dot{y}) e^{i\omega t} - \omega^2 (x + iy) e^{i\omega t}$$

(*) \vec{x} representa o vetor posição; x e y são as suas componentes.

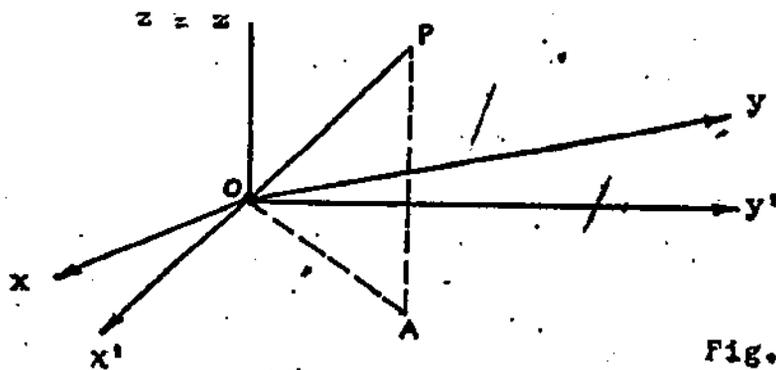


Fig. 104

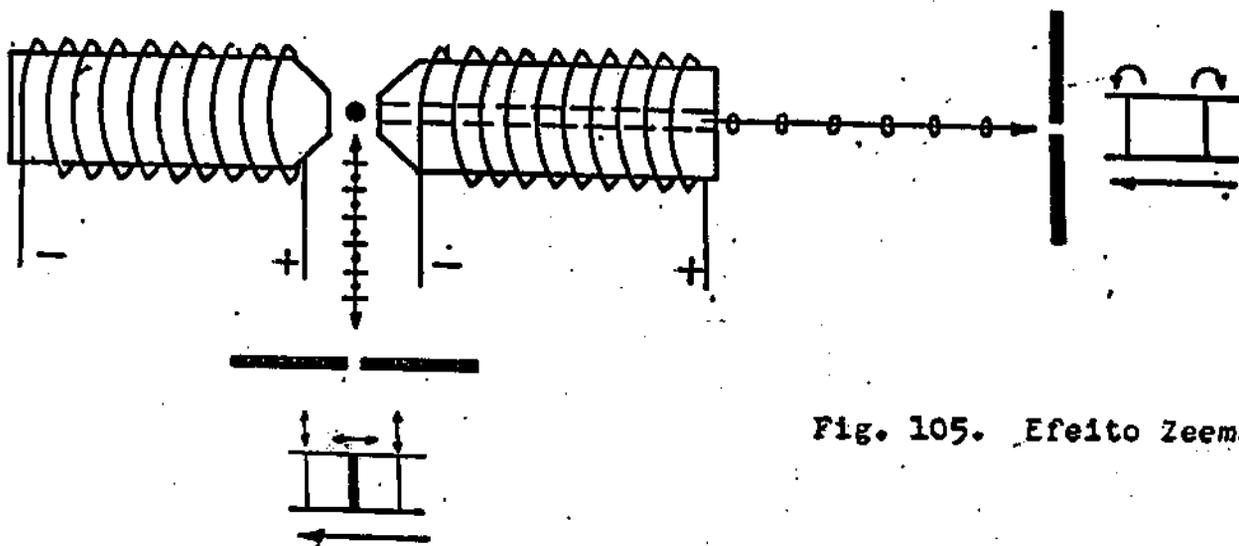


Fig. 105. Efeito Zeeman.

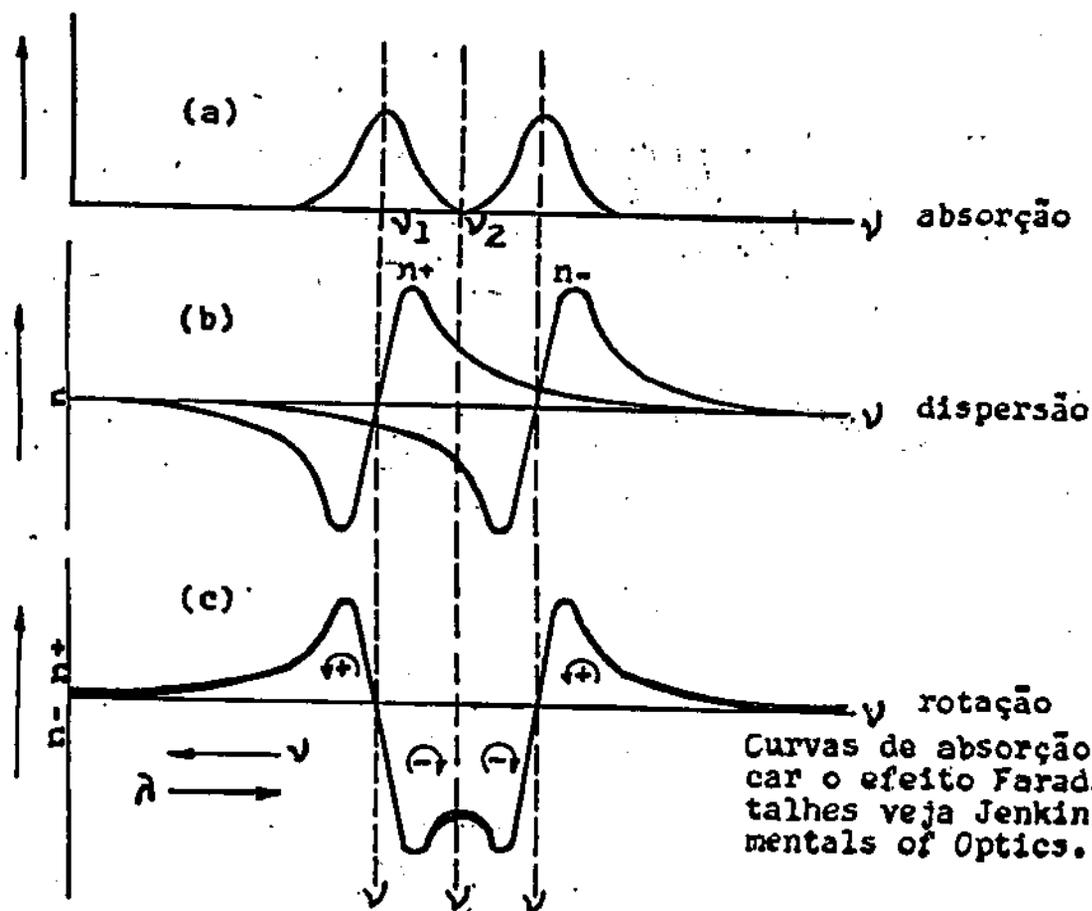


Fig. 106
 Curvas de absorção e emissão para explicar o efeito Faraday. Para maiores detalhes veja Jenkins e White: Fundamentals of Optics.

Mas, como o eletrón está livre no sistema $Ox'y'z'$, (e, portanto $\ddot{x}' = \ddot{y}' = 0$), temos:

$$\ddot{x} - 2\omega\dot{y} - \omega^2 x = 0$$

ou
$$\ddot{y} + 2\omega\dot{x} - \omega^2 y = 0$$

$$m\ddot{x} = 2m\dot{y}\omega + m\omega^2 x$$

$$m\ddot{y} = -2m\omega\dot{x} + m\omega^2 y$$

que podem ser resumidas em

$$m\ddot{\vec{x}} = 2m[\dot{\vec{x}}, \vec{\omega}] + [\vec{\omega}, (\vec{x}, \vec{v})] \quad (\text{VII}, 5)$$

O primeiro termo do segundo membro de (VII, 5) é a força de Coriolis e o segundo termo é a força centrífuga. Se fizermos

$$\vec{\omega} = e\vec{H} / 2mc = -\vec{\omega}_L$$

e desprezarmos ω^2 diante de ω , teremos:

$$m\ddot{x} = (e\dot{y}H)/c$$

$$m\ddot{y} = -(e\dot{x}H)/c$$

o que prova o teorema (compare com (VII, 3)).

Observe que o teorema só vale para campos magnéticos suficientemente fracos, de tal modo que se possa desprezar ω^2 diante de ω .

APÊNDICE 2

Efeitos Magneto-óticos. Efeito Zeeman.

Como a emissão de luz é devida ao movimento acelerado dos eletrons nos átomos, é claro que um campo magnético externo, alterando este movimento, exerce um efeito correspondente sobre a luz emitida.

Existe, de fato, um grupo de experiências óticas que demonstram a interação da luz com a matéria, quando sobre a última se aplica um campo magnético: efeito Zeeman, efeito Zeeman inverso, efeito Voigt, efeito Cotton-Mouton, efeito Faraday e efeito Kerr magneto ótico.

1. Efeito Zeeman.

Zeeman, em 1896, observou que as duas linhas amarelas do sódio se alargavam quando se colocava a chama do sódio entre os polos de um eletroímã. Lorentz explicou este fenômeno como mostraremos a seguir e predisse a existência de dois tipos distintos deste efeito: o efeito Zeeman transversal e o efeito Zeeman longitudinal.

Estudos experimentais acurados mostraram de fato que, se observarmos através de um espectroscópio, na direção do campo magnético (fig. 105), cada linha se duplica. Cada uma das componentes é polarizada circularmente, os sentidos sendo opostos. Se se realizar a observação perpendicularmente à direção do campo, cada linha aparece separada em três, uma das quais coincide com a que já existia. A linha central é polarizada na direção do campo e as duas extremas são polarizadas perpendicularmente ao campo. Verificou-se que as duas raias extremas distam da central de

$$\Delta \nu = 1,40 \cdot 10^6 \text{ H seg}^{-1} \quad (\text{VII}, 6)$$

onde H representa o campo magnético aplicado.

A teoria de Lorentz supõe que os eletrons na matéria são os responsáveis pelas ondas luminosas e que êles são as partículas cujos movimentos se modificam pela ação de um campo magnético externo. A equação de movimento de um eletron submetido a um campo magnético externo \vec{H} é a seguinte (ver parágrafo V, 4):

$$m \ddot{\vec{x}} + m\omega_0^2 \vec{x} + m\gamma_0 \dot{\vec{x}} = (e/c) [\dot{\vec{x}}, \vec{H}] \quad (\text{VII}, 7)$$

Vamos tomar o eixo Oz na direção do campo \vec{H} .

A equação vetorial (VII, 7) é equivalente ao seguinte sistema de três equações escalares:

$$m\ddot{z} + m\omega_0^2 z + m\gamma_0 \dot{z} = 0 \quad (\text{VII}, 8a),$$

$$m\ddot{x} + m\omega_0^2 x + m\gamma_0 \dot{x} = (e/c) \dot{y} H \quad (\text{VII}, 8b),$$

$$m\ddot{y} + m\omega_0^2 y + m\gamma_0 \dot{y} = (-e/c) \dot{x} H \quad (\text{VII}, 8c)$$

as duas últimas das quais podem ser escritas sob a forma

$$\begin{aligned} \ddot{x} + \omega_0^2 x + \gamma_0 \dot{x} + 2\omega_L \dot{y} &= 0 \\ \ddot{y} + \omega_0^2 y + \gamma_0 \dot{y} - 2\omega_L \dot{x} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{VII}, 9)$$

onde $\omega_L = -(eH)/(2mc)$, $\omega_L/2\pi$ sendo a chamada frequência de Larmor (apêndice I, deste capítulo).

Se introduzirmos $S_+ = x + iy$ e $S_- = x - iy$, as equações (VII, 9) são equivalentes a

$$\ddot{S}_+ + \omega_0^2 S_+ + \gamma_0 \dot{S}_+ - 2i\omega_L \dot{S}_+ = 0 \quad (\text{VII}, 10a)$$

$$\ddot{S}_- + \omega_0^2 S_- + \gamma_0 \dot{S}_- + 2i\omega_L \dot{S}_- = 0 \quad (\text{VII}, 10b)$$

Agora, se substituirmos em (VII, 10)

$$S_+ = e^{i\omega_+ t} \quad S_- = e^{-i\omega_- t}$$

onde $\omega_+ = \omega + i\gamma_0/2$ e $\omega_- = \omega - i\gamma_0/2$,
tememos

$$-\omega^2 + \omega_0^2 - \gamma_0^2/4 + 2\omega_L \omega = 0,$$

cuja solução é

$$\omega \approx \omega_L \pm \omega_0 \quad (\text{VII, 11})$$

pois $\gamma_0 \ll \omega_0$

e supomos que $\omega_L \ll \omega_0$.

A solução geral da equação (VII, 10a) é combinação linear das soluções S_+ correspondentes aos dois valores de ω (VII, 11). Portanto, a solução geral de (VII, 9) é:

$$x = e^{-\gamma t/2} \left[\alpha \cos (\omega_0 + \omega_L)t - \beta \sin (\omega_0 + \omega_L)t + \right. \\ \left. + \delta \cos (\omega_0 - \omega_L)t + \epsilon \sin (\omega_0 - \omega_L)t \right] \quad (\text{VII, 12})$$

$$y = e^{-\gamma t/2} \left[\alpha \sin (\omega_0 + \omega_L)t + \beta \cos (\omega_0 + \omega_L)t - \right. \\ \left. - \delta \sin (\omega_0 - \omega_L)t + \epsilon \cos (\omega_0 - \omega_L)t \right]$$

Pela equação (VII, 8a), o movimento do eletron segundo a direção Oz não é perturbado pelo campo magnético. De acordo com (VII, 12), x é uma superposição de dois movimentos circulares: o primeiro é um movimento com frequência $\omega_0 + \omega_L$ no sentido contrário ao dos ponteiros dos relógios e o outro é um movimento circular de frequência $\omega_0 - \omega_L$, de sentido oposto. O mesmo vale para y mas com uma diferença de fase $\pi/2$.

Portanto, se realizarmos a observação na direção do campo, aparecerão duas linhas correspondentes às frequências $\omega_0 + \omega_L$ e $\omega_0 - \omega_L$, polarizadas circularmente. Não aparecerá a terceira linha porque o átomo (considerado como um dipolo oscilante) não emite luz na direção de vibração (Veja apêndice 2, Capítulo V). Se a observação for feita perpendicularmente ao campo, aparecerão três linhas, as duas extremas sendo polarizadas perpendicularmente ao campo (por que?).

A separação das linhas é, como vimos

$$\Delta \nu = \omega_L / (2\pi)$$

e o seu valor corresponde ao valor experimental (compare com VII, 6).

Efeito Faraday.

Faraday, em 1905, verificou que um bloco de vidro, quando sujeito a um campo magnético forte, torna-se óticamente ativo. Verifica-se o efeito Faraday colocando um biprisma de quartzo entre dois nicóis cruzados, entre os quais existe uma substância. Este prisma gira o plano de polarização da luz incidente, a rotação variando com as espessuras dos dois prismas A e B (um delas é destrógiro e o outro é levógiro). Obtem-se o que está desenhado na figura 107, a observação tendo sido feita com um espectroscópio.

A aplicação de um campo magnético faz com que, nas frequências características do vapor, o aspecto seja o indicado na figura 107. Explica-se este efeito associando-se o efeito Zeeman longitudinal com a curva de dispersão (problema 4).

Efeito Voigt.

Existe dupla refração quando se aplica um campo magnético forte a um vapor, através do qual passa luz polarizada perpendicularmente ao campo. Explica-se este efeito de modo análogo ao efeito Faraday, considerando o efeito Zeeman transversal e a curva de dispersão.

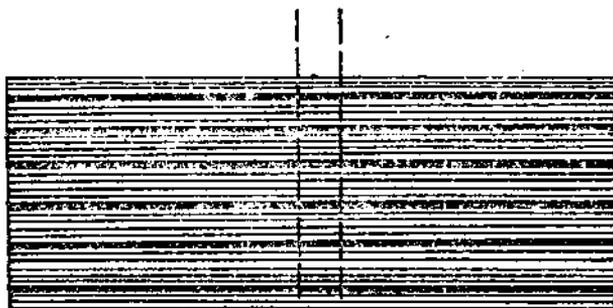
Efeito Kerr magneto-ótico.

Quando uma onda plana polarizada incide normalmente sobre um polo de um ímã, a luz refletida não é mais polarizada linearmente; é polarizada eliticamente. Em outras palavras, o campo magnético dá origem a uma vibração, chamada componente de Kerr, perpendicular à vibração luminosa incidente.

Efeito Cotton-Mouton.

A luz experimenta dupla refração ao atravessar um líquido colocado transversalmente num campo magnético. Em líquidos puros como o nitrobenzeno, o efeito é muito forte, superior ao efeito Voigt. O efeito depende da temperatura, decresce com ela e é proporcional ao quadrado do campo magnético aplicado.

abertura



Placa
fotográfica

v_1 v_2

Fig. 107a

Linhas escuras e claras obtidas no espectroscópio, antes de colocado o vapor.

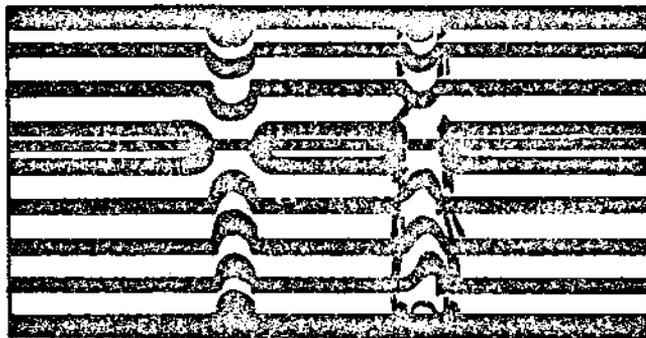


Fig. 107 b

Placa fotográfica ilustrando efeito Faraday, perto das linhas D_1 e D_2 do sódio ($\lambda = 5896$ e $\lambda = 5890$). Veja a figura 106c.

Apêndice 3Momento magnetico e momento angular: efeito magneto-mecânico.

Vimos (parágrafo VII, 2) que, a um eletrón com velocidade \underline{v} , numa órbita circular de raio \underline{r} , corresponde um momento magnético de módulo

$$M = (e/2c)rv$$

O momento angular de tal eletrón em relação ao núcleo é:

$$L = mvr$$

e a relação entre \underline{M} e \underline{L} é a seguinte:

$$M = eL/2mc \quad (\text{VII, 13})$$

o coeficiente $e/2mc$ é chamado razão giro-magnética e é uma constante universal.

Como a carga do eletrón é negativa, o momento magnético e o momento angular são dirigidos em sentidos opostos. A equação (VII, 13) vale, também, para varios eletróns desde que \underline{M} e \underline{L} representem a soma vetorial dos vetores correspondentes a cada eletrón:

$$\sum_1 \underline{M}_1 = (e/2mc) \sum_1 \underline{L}_1$$

Esta conexão entre o momento angular total e o momento magnético total, dá lugar a um fenômeno conhecido como efeito magneto-mecânico: quando o momento magnético de uma barra de ferro muda de uma quantidade ΔM , mudam, em virtude da relação (VII, 13), o momento angular total dos eletróns de uma quantidade $\Delta L = 2mc\Delta M/e$. Como, no entanto, o momento angular total da barra deve ser constante, a barra deve receber um momento angular de recuo igual a $-\Delta L$. Veremos, mais tarde, que o estudo dos espectros dos elementos leva a atribuir-se ao eletrón um momento magnético próprio (independente de seu movimento) e um momento angular próprio, o spin \underline{S} , e que a relação entre estes dois é

$$\vec{M}_S = (e/mc) \vec{S}$$

PROBLEMAS

1. Quais são as posições de equilíbrio de uma barra paramagnética e uma barra diamagnética, quando colocadas num campo magnético não homogêneo? Dê a explicação.
2. Demonstrar o teorema de Larmor, para o caso de vários elétrons.
3. Compare o leitor, as propriedades paramagnéticas e diamagnéticas com as propriedades das substâncias dielétricas. Por que não existem dois tipos de substâncias no caso elétrico, análogas ao caso do magnetismo?
4. O efeito Faraday consiste na rotação do plano de polarização de um feixe de luz depois de passar um meio transparente denso, situado em um campo magnético, o raio sendo dirigido ao longo do campo. Desenvolva uma teoria aproximada deste efeito, combinando os resultados obtidos para o efeito Zeeman com a fórmula de dispersão.

LEITURA ACONSELHADA RELATIVAMENTE AO CAPÍTULO VII

- Encyclopedia Britannica, artigo sobre Magnetism (edição de 1952).
- E. Grimsehl - A Textbook of Physics (Electricity and Magnetism), Cap. 13 (Blackie).
- M. W. Zemansky - Heat and Thermodynamics, Cap. 14 (McGraw-Hill).
- F. Jenkins e H. White - Fundamentals of Optics, Cap. 29 (McGraw-Hill).

CAPÍTULO VIII

RADIAÇÃO TÉRMICA: LEIS DE KIRCHHOFF

VIII, 1 INTRODUÇÃO

Antigamente, as radiações eram classificadas em radiações térmicas, luminosas e químicas, correspondentes às regiões que hoje chamamos infravermelho, visível e ultravioleta. Neste capítulo, estudaremos as propriedades da radiação térmica emitida por corpos quentes; esta radiação depende sensivelmente da temperatura mas não depende da natureza da substância. As radiações características dos corpos constituem objeto da teoria dos espectros que será estudada mais tarde. As radiações térmicas podem ser especificadas, apenas mediante o conceito de temperatura e o conhecimento da natureza eletromagnética da radiação. A intensidade da radiação térmica cresce rapidamente com a temperatura da fonte; a radiação emitida apresenta um contínuo de frequências quando a fonte é sólida ou líquida: apenas algumas frequências, quando a fonte é um gas pouco denso. Para cada frequência emitida, é um fato experimental que a energia depende da temperatura do emissor. Uma frequência nunca é emitida abaixo de uma temperatura, a qual cresce com a frequência. Assim, abaixo de 500°C , a radiação emitida está toda compreendida na região infravermelha. Estas são as leis gerais da radiação.

VIII, 2. INTENSIDADE TOTAL DA RADIAÇÃO

Experimentalmente, mede-se uma função $I(\nu, t)$, a intensidade da radiação e um problema de Física Teórica consiste em calcular a forma desta função, com base nas leis gerais da teoria eletromagnética e da mecânica estatística. Em vez de considerarmos a radiação definida por um campo eletromagnético, vamos relembrar as definições de grandezas que permitem caracterizar a radiação térmica.

Tomemos um ponto P num meio onde há radiação e neste ponto um elemento de superfície ds , arbitrariamente escolhida, contendo o ponto

P . Consideremos, também, uma direção arbitrariamente escolhida e, por cada ponto de ds, tracemos um pequeno cone com vértice neste ponto, eixo paralelo a esta direção e de mesmo ângulo sólido $d\omega$ (fig. 108). A energia sob forma de radiação térmica que atravessa ds, para dentro do conjunto de cones assim definidos, durante o tempo dt, é

$$dE = I \cos \theta \, ds \, d\omega \, dt$$

θ é o ângulo entre a direção escolhida e a normal ao elemento de superfície (fig. 108). O coeficiente I é a intensidade específica da radiação no ponto P e na direção selecionada. Depende da posição do ponto, da direção escolhida e, em geral, do tempo:

$$I = I(\vec{x}, \vartheta', \varphi', t)$$

onde ϑ' e φ' são os ângulos polares da direção escolhida. No caso em que I não depende da direção, o campo da radiação é isotrópico. Se I não depender nem da direção nem do ponto, o campo de radiação é isotrópico e homogêneo. Finalmente, no caso estacionário, I não depende de t. Se nós tomarmos o eixo dos z coincidindo com a normal ao elemento de superfície ds, $\theta' = \theta$; representando φ' por φ , o elemento de ângulo sólido é $\sin \theta \, d\theta \, d\varphi$, de modo que a expressão acima para a energia é

$$dE = I \cos \theta \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \, ds \, dt \quad (\text{VIII, 1})$$

VIII, 3. INTENSIDADE MONOCROMÁTICA:

Por meio de um espectroscópio, podemos investigar a intensidade da radiação correspondente às diferentes radiações monocromáticas que a compõem. A intensidade monocromática I_ν é definida de tal modo que a quantidade de energia que atravessa o elemento de superfície ds, nas condições do parágrafo anterior, com frequência compreendida entre ν e $\nu + d\nu$ vale

$$I_\nu \cos \theta \, ds \, d\omega \, dt \, d\nu \quad (\text{VIII, 2})$$

É claro que se tem

$$I = \int_0^{\infty} I_\nu \, d\nu$$

Por meio de um polarizador, pode-se investigar o estado de polarização da radiação. A intensidade I_ν é a soma das intensidades correspondentes aos dois estados de polarização

$$I_\nu = I'_\nu + I''_\nu$$

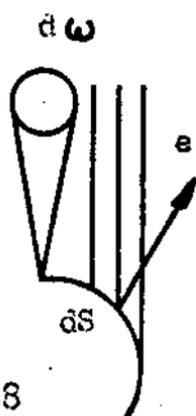


Fig. 108

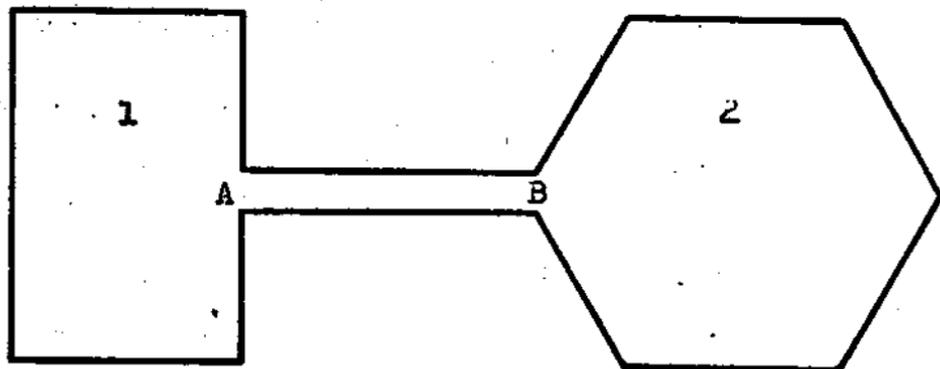


Fig. 109

O leitor deve saber que, para exprimir a intensidade em função de λ em vez de em função de ν , introduz-se um coeficiente I_λ relacionada com I_ν , por definição, da seguinte maneira:

$$I_\lambda d\lambda = -I_\nu d\nu$$

de onde, no caso de um meio não dispersivo, se obtém (por que?):

$$I_\lambda = (c/n\lambda^2) I_\nu$$

onde n é o índice de refração do meio.

VIII, 4. DENSIDADE DE ENERGIA DA RADIAÇÃO TÉRMICA NUM DADO PONTO.

Densidade de energia térmica, num dado ponto, é a quantidade de energia, por unidade de volume, em redor do ponto considerado. É, em geral, uma função do tempo. Como, para meios não dispersivos, a energia se propaga com velocidade c/n , a energia que atravessa a unidade de superfície, na direção da propagação, na unidade de tempo, $I d\omega$, é igual à que está contida no cilindro de volume c/n , propagando-se nesta direção. Por conseguinte (explique porque!),

$$(d\omega/4\pi) u(\nu, T) ds \cos \theta (c/n)d\nu = I(\nu, T) ds \cos \theta d\omega d\nu$$

onde $u(\nu, T) \equiv u_\nu$ é a densidade de energia da radiação de frequência ν à temperatura T . Dai resulta:

$$u_\nu = 4\pi n I_\nu/c$$

que é a relação entre a densidade da radiação para um campo de radiação isotrópico.

VIII, 5. COEFICIENTE DE EMISSÃO E COEFICIENTE DE ABSORÇÃO.

Até aqui, consideramos a radiação propagando-se num meio material. Vamos agora introduzir grandezas relativas ao emissor e a corpos que absorvem radiação, admitindo que ambos os fenômenos tenham lugar sobre a superfície.

Coefficiente de emissão é a intensidade através de uma superfície imediatamente vizinha do emissor. É o coeficiente $e(\vec{x}, \theta, \varphi, \nu) = e_\nu$ da fórmula análoga a VIII, 2. Quando a radiação incide sobre uma superfície, parte é refletida e parte é absorvida. Se toda ela for refletida, a intensidade refletida é igual à intensidade I . Se parte a radiação for absorvida, então a intensidade refletida será uma fração da intensi-

dade incidente I_{ν} . Neste caso, a energia refletida vale

$$dE_{\nu} = [1 - a(\nu, \theta, \varphi)] I_{\nu} \cos \theta \, ds \, d\omega \, dt \, d\nu$$

O número a é, por definição, o coeficiente de absorção.

VIII, 6. LEIS DE KIRCHHOFF:

Consideremos uma cavidade de paredes impermeáveis à radiação e em equilíbrio térmico. No seu interior, não há nenhum corpo material. Só podemos fazer afirmações no caso de equilíbrio de temperatura do emissor (parede) quando estudarmos as propriedades da radiação desta cavidade. As propriedades desta cavidade não se alteram se fizermos um pequeno orifício, por onde radiação é emitida, pois, comunicando entre si (fig. 109) duas de tais cavidades, a temperatura de cada uma delas não muda. Este fato é uma indicação de que a energia que 1 recebe de 2 é igual à que 2 recebe de 1.

As seguintes experiências ideais dão lugar às leis de Kirchhoff.

1. Fazendo abertura B percorrer as paredes de 2 e mantendo fixa a abertura A de recipiente 1;
 2. Fazendo a cavidade 2 girar em torno do orifício B ;
 3. Pondo um polarizador e filtros em A ou B ,
- em qualquer destas experiências, não há destruição do equilíbrio térmico. A conclusão é que a radiação no interior de uma cavidade em equilíbrio térmico, é isotrópica, homogênea e não polarizada para cada frequência ν . Em consequência, a intensidade I_{ν} depende apenas da frequência ν e da temperatura T da parede

$$I_{\nu} = K(\nu, T)$$

A função $K(\nu, T)$ chama-se função de Kirchhoff.

Suponhamos, agora, que uma porção da parede absorva toda a radiação que sobre ela incida: $a = 1$. Para que o equilíbrio não se altere, a intensidade deve evidentemente ser a mesma em toda a parte, logo a parede deve emitir de tal modo que o coeficiente de emissão seja igual à intensidade:

$$e(\nu, T) = K(\nu, T)$$

Um corpo que absorve toda a radiação que emite com intensidade igual à função de Kirchhoff; é o chamado corpo negro. No caso em que a parede é perfeitamente refletora ($a = 0$), então a intensidade re-

fletida é igual à incidente, que deve ser a mesma em toda a parte: um corpo absolutamente refletor não emite nenhuma radiação.

Se a parede absorver parte da radiação incidente, refletindo a fração $(1-a) K(\nu, T)$ deve, evidentemente, emitir a quantidade $aK(\nu, T)$, afim de ser mantido o equilíbrio.

$$e(\nu, T) = a(\nu, T) K(\nu, T).$$

De todas estas leis resulta

$$e \leq K(\nu, T).$$

Explique porque os vasos isolantes têm as paredes espelhadas.

LEITURA ACONSELHADA RELATIVAMENTE AO CAPÍTULO VIII

F. Hund - Theoretische Physik, Vol IV (Bibliographische Institute)

R. Becker - Theorie der Elektrizität, Vol. 2, Parte G (Teubner).

CAPÍTULO IX

TONS NORMAIS DE VIBRAÇÃO. LEIS DE RAYLEIGH-JEANS E WIEN

IX, 1. INTRODUÇÃO

Um sistema físico capaz de estar dotado de um movimento vibratório, mas encerrado numa região finita do espaço, não pode apresentar um movimento arbitrário. Só algumas vibrações são possíveis e estas são chamadas os tons normais de vibração. É o caso da radiação encerrada numa cavidade (parágrafo VIII, 6) e neste parágrafo desejamos caracterizar e contar os seus tons normais de vibração. Antes, para a melhor compreensão do leitor, vamos examinar alguns sistemas físicos mais simples que apresentam propriedades análogas.

IX, 2. TONS NORMAIS DA CORDA VIBRANTE.

É evidente que uma corda que tenha suas extremidades fixas (digamos $x = 0$ e $x = \ell$), só pode admitir vibrações tais que o seu comprimento ℓ seja um múltiplo inteiro da metade de seu comprimento de onda da vibração. (figura 110):

$$\ell = n\lambda / 2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Matematicamente, este fato resulta de que a ordenada que representa o afastamento de um ponto da corda da posição de equilíbrio horizontal, deve ser uma função senoidal de x :

$$y = a \text{ sen } k x$$

(onde $k = 2\pi/\lambda$ e λ é o comprimento de onda associado à vibração), tal que se tenha, para qualquer tempo,

$$y = 0 \quad \text{para} \quad \begin{matrix} x = 0 \\ x = \ell \end{matrix}$$

Estas condições de contorno exigem que

$$k \ell = n\pi$$

ou

$$\ell = n\lambda/2$$

As vibrações possíveis da corda são, por conseguinte, as seguintes:

$$y_n = a_n \text{ sen } (n\pi x / \ell)$$

para (fig. 110)

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

O leitor mais exigente verificará que estes tons normais de vibração são as soluções do problema:

$$\partial^2 y / \partial x^2 = (1/v^2) (\partial^2 y / \partial t^2),$$

$$y(0, t) = y(\ell, t) = 0,$$

obtida fazendo

$$y(x, t) = u(x) e^{-i\omega t},$$

de modo que, se incluímos a dependência temporal, as soluções são:

$$y_n = A_n \text{ sen } (n\pi x / \ell) \text{ sen } \omega_n t,$$

onde

$$\omega_n = k_n v.$$

IX, 3. MEMBRANA RETANGULAR VIBRANTE

Para este caso (fig. 111), devemos procurar a solução $z(x, y, t)$ da equação das ondas a duas dimensões:

$$\partial^2 z / \partial x^2 + \partial^2 z / \partial y^2 = (1/v^2) \partial^2 z / \partial t^2 \tag{IX, 1}$$

tal que

$$z(x, y, t) = 0 \quad \text{para} \quad \begin{matrix} u = 0, & u = a \\ y = 0, & y = b \end{matrix} \tag{IX, 2}$$

Faz-se:

$$z(x, y, t) = u(x) W(y) e^{-i\omega t},$$

o que dá lugar às equações:

$$d^2 u / dx^2 + \alpha^2 u = 0,$$

$$d^2 W / dy^2 + \beta^2 W = 0.$$

onde

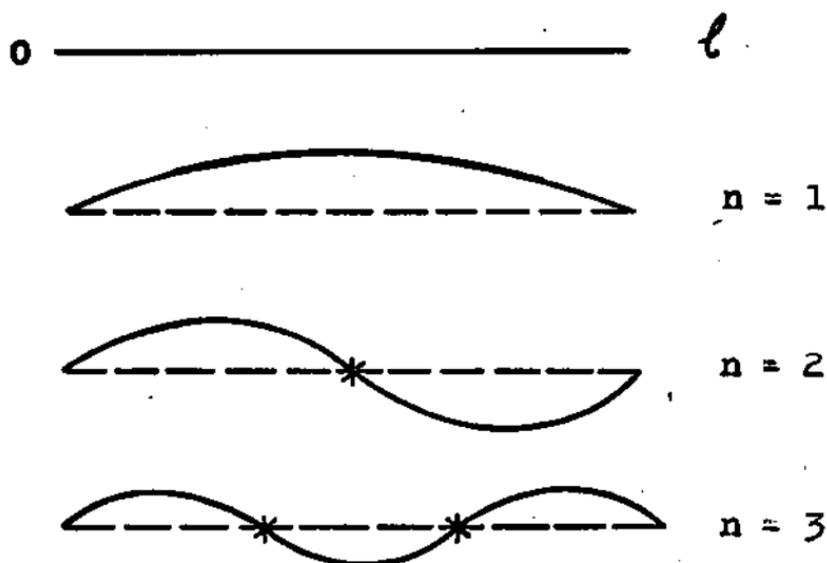


Fig. 110
Tons normais da corda vibrante.

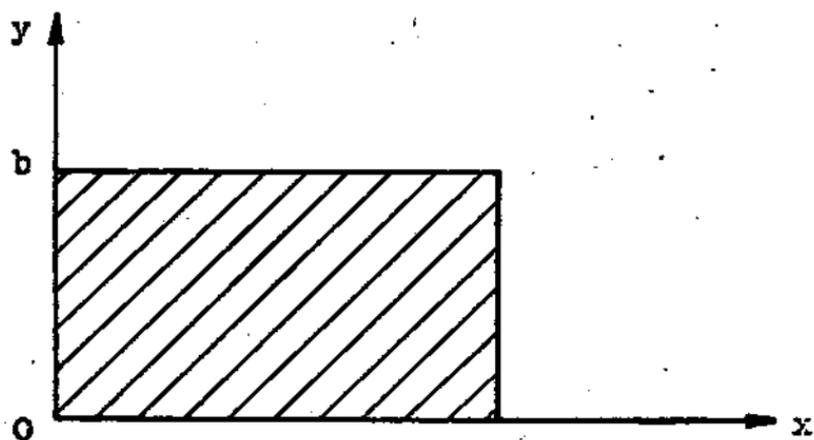


Fig. 111
Membrana retangular.

alfa é a constante de separação, e $\beta^2 = k^2 - \alpha^2$ e

$$\omega^2/v^2 = k^2.$$

Obtemos, assim:

$$z = A \operatorname{sen}(\alpha x) \operatorname{sen}(\beta y) (\cos \omega t).$$

As condições de contorno (IX, 2) exigem que se tenha

$$\alpha a = n_x \pi \quad \text{e} \quad \beta b = n_y \pi, \quad n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots$$

Portanto

$$\omega = v\pi (n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2)^{1/2} = \omega_{n_x, n_y},$$

são as frequências possíveis dos tons normais da membrana e estes são (fig. 112)

$$z_{n_x, n_y} = A_{n_x, n_y} \operatorname{sen}(n_x \pi x/a) \operatorname{sen}(n_y \pi y/b) \cos(\omega_{n_x, n_y} t)$$

IX, 4. MEMBRANA CIRCULAR

No caso de um membrana circular, a equação a resolver é ainda a (IX, 1), mas as condições de contorno (estamos sempre considerando o sistema com extremidades fixas), deve ser agora $z(R) = 0$, para qualquer tempo, onde R é o raio da membrana. Neste caso, é conveniente usar coordenadas polares r, φ .

$$(1/r) \partial (r \partial z / \partial r) / \partial r + (1/r^2) \partial^2 z / \partial \varphi^2 = (1/v^2) \partial^2 z / \partial t^2. \quad (\text{IX}, 3)$$

Fazendo

$$z = R(r) \phi(\varphi) e^{-i\omega t},$$

obtemos as equações

$$d^2 \phi / d\varphi^2 = -m^2 \phi$$

$$d^2 R/dr^2 + (1/r) dR/dr + [k^2 - (m^2/r^2)] R = 0, \quad k^2 = \omega^2/v^2.$$

A solução da primeira é

$$\phi = \begin{matrix} \cos m \varphi \\ \operatorname{sen} m \varphi \end{matrix}$$

A segunda é a chamada equação de Bessel.

Como a função z deve ser univalente,

$$z(r, \varphi) = z(r, \varphi + 2\pi),$$

segue-se que m é um número inteiro ou zero. A equação de Bessel se escreve sob a seguinte forma:

$$d^2 R/d\xi^2 + (1/\xi) dR/d\xi + (1 - m^2/\xi^2) R = 0$$

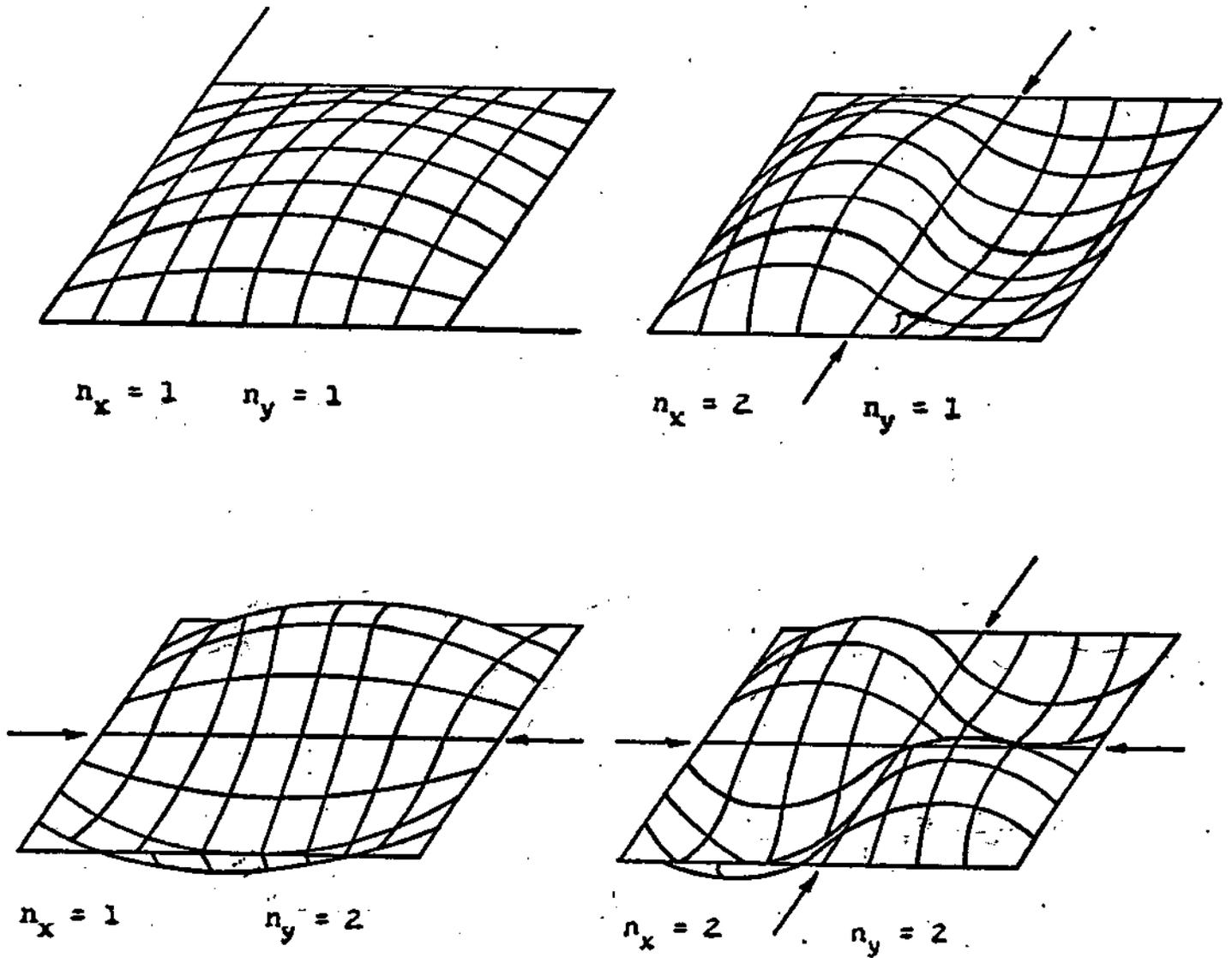


Fig. 112

Tons normais da membrana retangular.

onde $\xi = kr$ e a sua solução é representada por $J_m(\xi)$.

Aconselhamos o leitor a que examine as propriedades desta função no seguinte livro: *Special Functions of Mathematical Physics*, W. Magnus e F. Oberhettinger (Chelsea).

Assim, a solução da equação (IX, 3) é a seguinte:

$$z = J_m(kr) \cos [m(\varphi - \alpha)] \cos (\omega t - \beta),$$

onde alfa e beta são constantes.

As frequências permitidas são aquelas para as quais (fig. 113)

$$J_m(\omega R/v) = 0,$$

isto é, são determinadas pelos zeros da função de Bessel de ordem m .

IX, 5 CAMPO ESCALAR A TRÊS DIMENSOES

É o caso por exemplo, de ondas sonoras, cuja equação é

$$\Delta \psi = (1/c^2) \partial^2 \psi / \partial t^2$$

A variavel ψ pode ser a densidade do gas, a sua pressão ou o deslocamento das moléculas, no caso do Som. Se impuzermos que a variavel ψ se anule sôbre as paredes de um paralelepípedo de dimensões a , b e c ,

$$\psi(x,y,z,t) = 0 \quad \text{para} \quad \begin{array}{l} x = 0, \quad x = a \\ y = 0, \quad y = b \\ z = 0, \quad z = c, \end{array}$$

temos

$$\psi = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \cos(\omega t)$$

sendo:

$$1) \quad k_x a = n_x \pi; \quad k_y b = n_y \pi \quad \text{e} \quad k_z c = n_z \pi,$$

$n_x, n_y, \text{ e } n_z$ números interios.

$$2) \quad k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \omega^2/c^2,$$

e, em consequência, as frequências das vibrações possíveis são:

$$\omega_{n_x, n_y, n_z} = c \pi (n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2 + n_z^2/c^2)^{1/2}.$$

IX, 6. RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

No caso da radiação eletromagnética contida em um recipiente e na ausência de cargas elétricas no recipiente, a equação das ondas é

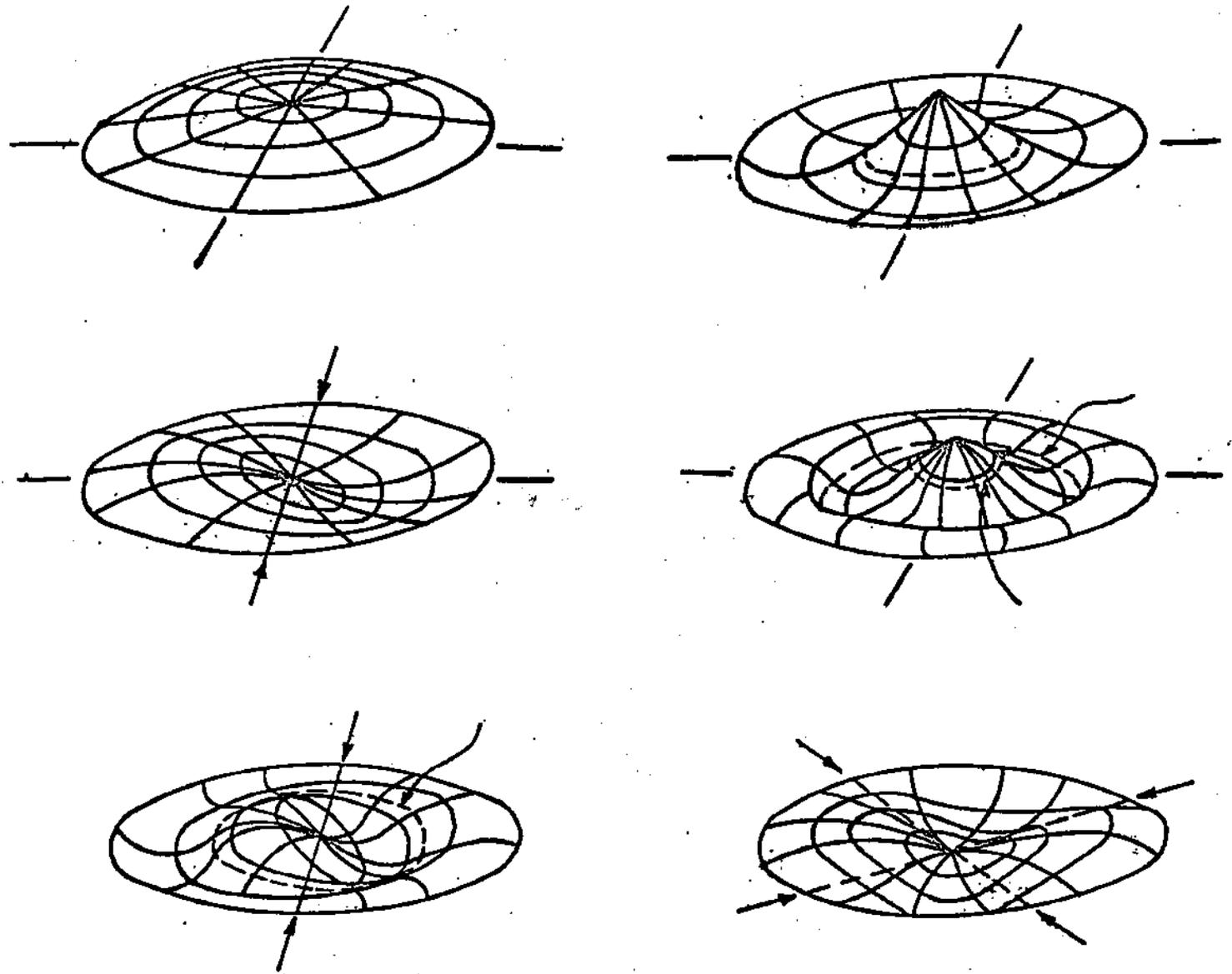


Fig. 113

Tons normais da membrana circular.

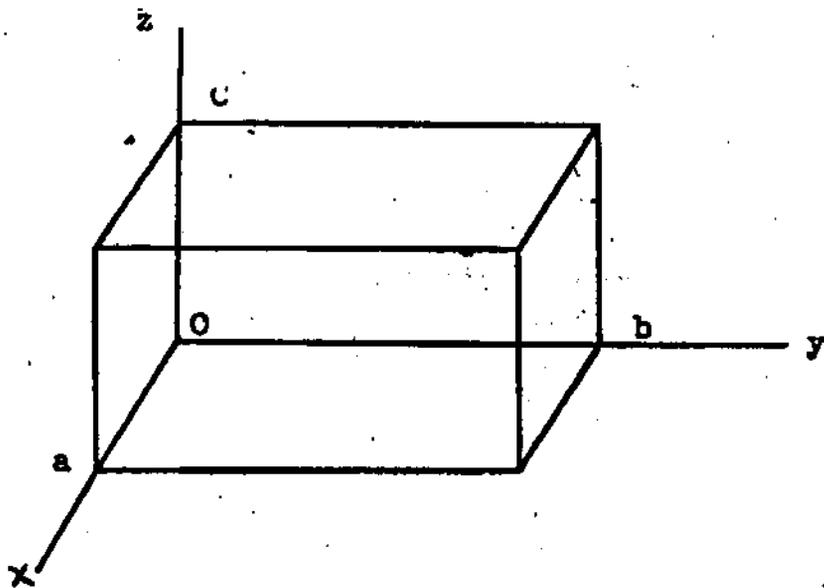


Fig. 114

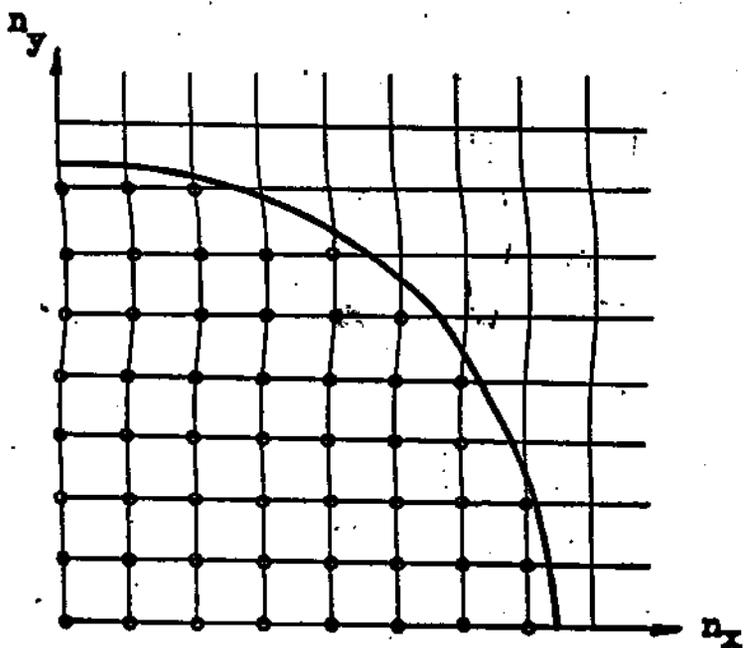


Fig. 115

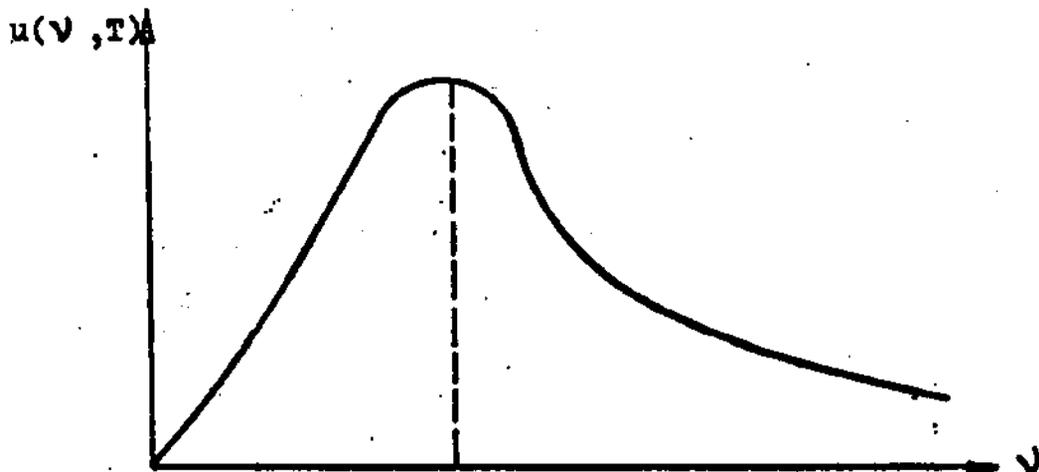


Fig. 116

Curva experimental

$$\Delta \vec{A} - (1/c^2) \partial^2 \vec{A} / \partial t^2 = 0,$$

onde \vec{A} é o potencial vetor do qual se calculam os campos elétrico \vec{E} e magnético \vec{H} :

$$\vec{E} = -(1/c) \partial \vec{A} / \partial t,$$

$$\vec{H} = [\vec{\nabla}, \vec{A}],$$

$$(\vec{\nabla}, \vec{A}) = 0.$$

Se as paredes de recipiente forem idealmente refletoras, não haverá emissão nem absorção de radiação (apenas reflexão). Logo, \vec{E} e \vec{A} , devem ser normais às paredes, em cada ponto destas. Se o recipiente for um paralelepípedo, as condições de contorno do problema são as seguintes (fig. 114):

$$A_x = A_y = 0 \quad \text{para} \quad z = 0 \quad \text{e} \quad z = c$$

$$A_y = A_z = 0 \quad \text{para} \quad x = 0 \quad \text{e} \quad x = a$$

$$A_z = A_x = 0 \quad \text{para} \quad y = 0 \quad \text{e} \quad y = b.$$

O leitor deve mostrar que a solução do problema é a seguinte:

$$A_x = a_x \cos(k_1 x) \sin(k_2 y) \sin(k_3 z) \cos(\omega t)$$

$$A_y = a_y \sin(k_1 x) \cos(k_2 y) \sin(k_3 z) \cos(\omega t)$$

$$A_z = a_z \sin(k_1 x) \sin(k_2 y) \cos(k_3 z) \cos(\omega t)$$

com

$$k_1 a = n_1 \pi, \quad k_2 b = n_2 \pi, \quad k_3 c = n_3 \pi.$$

As frequências dos tons normais de vibração sendo tais que

$$\pi^2 (n_1^2/a^2 + n_2^2/b^2 + n_3^2/c^2) = \omega^2_{n_1, n_2, n_3} / c^2.$$

IX, 7. ENUMERAÇÃO DOS TONS INDEPENDENTES

Vamos agora contar os número de tons normais independentes de que é capaz um sistema físico, em vibração numa região limitada do espaço e correspondente a uma faixa de frequências. No caso unidimensional (parágrafo IX, 2), vimos que

$$k_n l = n\pi$$

o que dá lugar a uma frequência

$$\nu_n = (nc)/(2\ell).$$

(IX,4)

Há uma correspondência biunívoca entre \underline{n} e ν_n , logo entre, digamos $n = 1$ e $n = 10$, existem 10 auto-frequências (ν_n) ou 10 tons normais. Quando \underline{n} é muito grande, de modo que os incrementos de \underline{n} possam ser considerados muito pequenos comparados com \underline{n} , mas suficientemente grandes para conterem muitas unidades, podemos considerá-los como diferenciais $d\underline{n}$ e temos fórmula (IX, 4)

$$dn = 2\ell/c) d\nu .$$

O coeficiente $z(\nu) = 2\ell/c$ de $d\nu$, dá o número de autofunções por intervalo $d\nu$, existentes na corda .

No caso da membrana retangular, vimos que

$$(n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2)\pi^2 = \omega_{n_x, n_y}^2 = c^2$$

de onde

$$\nu_{n_x, n_y} = (c/2) (n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2)^{1/2}$$

No caso particular de uma membrana quadrada ($a=b=\ell$), tem-se:

$$\nu_{n_x, n_y} = (c/2\ell) (n_x^2 + n_y^2)^{1/2}$$

Neste último caso, a correspondência é entre ν e a raiz

$$(n_x^2 + n_y^2)^{1/2} .$$

Assim, se quisermos só as autofunções compreendidas entre Q e ν , devemos contar o número de pontos colocados dentro de um quadrante do círculo com raio igual a $(n_x^2 + n_y^2)^{1/2}$. Mas este número de pontos é aproximadamente igual (fig. 115) à área deste quadrante e tende para ela quando n_x e n_y crescem. Esta área vale

$$(\pi/4) (2\ell\nu/c)^2 = \pi\ell^2\nu^2/c^2 .$$

Por conseguinte, o número de tons normais de vibração entre ν e $\nu + d\nu$, é

$$(2\pi\ell^2\nu/c^2) d\nu = z(\nu) d\nu .$$

No caso tridimensional escalar, têm-se:

$$\nu_{n_x, n_y, n_z} = (c/2)(n_x^2/a^2 + n_y^2/b^2 + n_z^2/c^2)^{1/2} ,$$

e, portanto, o número de auto-funções entre ν e $\nu + d\nu$ é (por que?):

$$(4\pi \ell^3 \nu^2 / c^3) d\nu$$

Quando o sistema físico for a radiação eletromagnética, devemos levar em conta que, a cada frequência, correspondem duas polarizações independentes. Isto significa que existem duas componentes independentes, dentre as três componentes do vetor potencial. Assim, o número de tons normais é o dôbro do valor precedente:

$$(8\pi \ell^3 \nu^2 / c^3) d\nu .$$

IX, 7. FÓRMULA DE RAYLEIGH-JEANS

Já dissemos (parágrafo (VIII, 2), que é importante teoricamente calcular a forma da função $u(\nu, T)$, afim de poder-se comparar a teoria utilizada nesta dedução com os resultados da experiência. Este problema teórico foi resolvido por Lord Rayleigh e Sir J. Jeans, utilizando a teoria eletromagnética clássica e a lei clássica da distribuição de Boltzmann parágrafo (II, 18).

Segundo o que precede, ficou claro que cada tom normal de vibração é equivalente a um oscilador harmônico com sua frequência e amplitude igual ao coeficiente da parte oscilatória e de massa unitária. Jeans provou que a energia da radiação eletromagnética é igual à soma das energias desses osciladores.

Agora, como a radiação eletromagnética, em equilíbrio numa cavidade, tem uma densidade de energia $u(\nu, T)$, podemos escrever:

$$u(\nu, T) d\nu = (8\pi \nu^2 / c^3) d\nu \cdot \langle E(\nu, T) \rangle$$

onde $\langle E(\nu, T) \rangle$ é a energia média dos osciladores harmônicos associados à radiação de frequência ν . Esta energia média, supondo que a energia se distribua pelos osciladores segundo a lei de Boltzmann, vale:

$$\langle E(\nu, T) \rangle = kT ,$$

pois,

$$\langle E \rangle = \left(\int_0^\infty e^{-\beta E} E dE \right) / \left(\int_0^\infty e^{-\beta E} dE \right) = 1/\beta = kT$$

Resulta daí a famosa fórmula de Rayleigh -Jeans, para a distribuição espectral da energia da radiação isotérmica.

$$u(\nu, T) d\nu = (8\pi \nu^2 kT / c^3) d\nu .$$

Esta equação concorda bem com os resultados experimentais, apenas para valores pequenos da frequência; não serve, absolutamente, para representar os dados experimentais para grandes frequências. Daria densidades de energia demasiadamente grandes. Além disso, segundo ela, a densidade de energia total (somada para todas as frequências) seria infinita. Estes resultados representavam graves dificuldades para a teoria clássica e só puderam ser resolvidas por Planck, como veremos no parágrafo (X, 1).

Vamos, agora, mostrar que a teoria clássica só pode conduzir a uma fórmula do tipo da de Rayleigh-Jeans, mediante a análise dimensional.

É claro que $u(\nu, T)$ só deve conter, como constantes físicas, a velocidade da luz c que é uma propriedade eletromagnética e a constante de Boltzmann k que é uma propriedade térmica da matéria (é claro que não pode conter grandezas específicas aos elementos materiais pois Kirchhoff mostrou que $u(\nu, T)$ não depende de tais grandezas). Como u é uma função regular, pode ser desenvolvida em série de potências, de modo que podemos nos limitar a considerar a seguinte forma

$$u = A c^{\alpha} \nu^{\beta} (kT)^{\gamma}$$

onde A é um coeficiente numérico e α , β , γ são números determinados pela análise dimensional: $\gamma = 1$, $\alpha = -3$, $\beta = 2$. Portanto, devemos ter:

$$u = A c^{-3} \nu^2 kT .$$

O coeficiente A poderia ser uma função, sem dimensão, de uma grandeza sem dimensão construída com c , ν , kT mas, com energia, comprimento e tempo, não é possível construir uma grandeza sem dimensão. Por consequência A só pode ser um coeficiente numérico.

IX, 8. LEI DE WIEN.

Para grandes frequências, Wien verificou que a curva experimental (fig. 116), pode ser bem representada por uma função do tipo

$$u(\nu, T) = B \nu^3 \exp \left[-\gamma \nu / kT \right] ,$$

que é conhecida como lei de Wien (fig. 117).

Vemos assim que para ν pequeno a lei de Jeans representa bem os dados experimentais. Para ν grandes, uma lei totalmente diferente é que representa bem a experiência. Este fato mostra que a função $u(\nu, T)$ deve ser representada por uma fórmula mais geral, que admita as duas acima mencionadas o como casos limites.

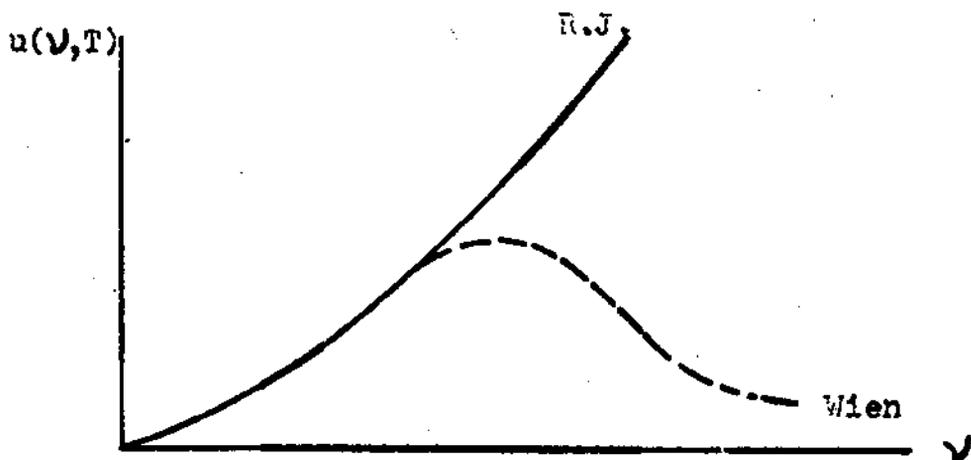


Fig. 117

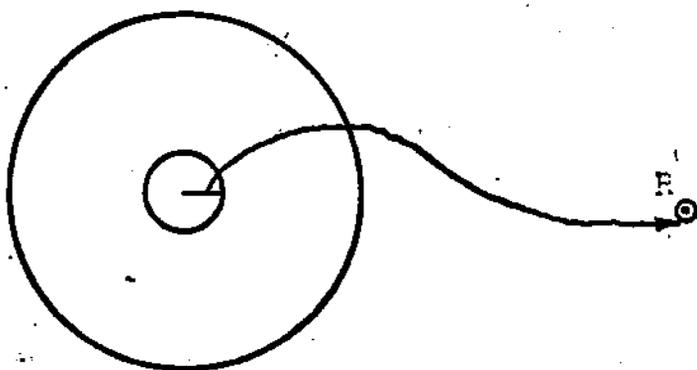


Fig. 118

PROBLEMAS:

1. Uma corda de 50 cm de comprimento tem suas extremidades fixas. Que tons normais de vibração são possíveis na corda e quais os comprimentos de onda dos cinco primeiros tons?

2. Uma membrana é feita de material com densidade $0,1 \text{ gr/cm}^2$ e está sob tensão de 100 000 dines/cm. A membrana deve responder melhor possível ao som de frequência 250 ciclos/seg. A membrana sendo quadrada, que lado deve ter para isto? Quais as frequências dos dois tons imediatos ao fundamental?

LEITURA ACONSELHADA RELATIVAMENTE AO CAPITULO IX

F. Hund - Theoretische Physik, Vol. IV, Cap. 8 (Bibliographische Institute).

P. M. Morse - Vibration and Sound, Cap. IV e V (McGraw).

CAPITULO X

FÓRMULA DE PLANCK, A ORIGEM DA TEORIA DOS QUANTA.

X, 1. FÓRMULA DE PLANCK.

Planck observou que a expressão para a densidade de energia $u(\nu, T)$ concordava bem com a experiência, se a energia média $\langle E(\nu, T) \rangle$ de um oscilador harmônico fosse calculada de uma maneira diferente da teoria clássica (parágrafo IX,). Em vez de usar a definição clássica

$$\langle E \rangle = \left(\int_0^{\infty} E e^{-E/kT} dE \right) / \left(\int_0^{\infty} e^{-E/kT} dE \right),$$

Planck usou a fórmula

$$\langle E \rangle = \left(\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/kT} \right) / \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT} \right)$$

e, portanto, admitiu que a energia E de um oscilador harmônico, ao invés de variar continuamente (como pressupõe a física clássica), variasse descontinuamente, isto é, fosse função de um número inteiro e positivo n :

$$E_n = nE_0$$

Encontra-se (faça!):

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \left(E_0 \sum_{n=0}^{\infty} n \exp \left[-nE_0/kT \right] \right) / \left(\sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-E_0/kT \right] \right) = \\ &= E_0 / \left(e^{E_0/kT} - 1 \right) \end{aligned}$$

Por conseguinte, obtém-se para a densidade de energia:

$$u(\nu, T) = (8\pi \nu^2 / c^3) \left[E_0 / \left(e^{E_0/kT} - 1 \right) \right].$$

A fim de que esta fórmula coincida com a fórmula de Wien, para grandes frequências (parágrafo anterior), devemos admitir que E_0 é proporcional à frequência :

$$E_0 = h\nu$$

onde h é uma constante de proporcionalidade.

Deste modo, a densidade de energia se escreve:

$$u(\nu, T) = (8\pi\nu^2/c^3) \left[h\nu / (e^{h\nu/kT} - 1) \right] \quad (X,1)$$

que é a famosa fórmula da radiação de Planck.

A hipótese inteiramente nova que conduziu a esta fórmula é a de que a energia de um oscilador harmônico, associado à radiação de frequência ν , só pode assumir valores discretos, segundo a relação

$$E_n = n h \nu$$

Portanto, o valor mínimo da energia de um tal oscilador harmônico é, segundo esta hipótese, $h\nu$ e chama-se um quantum de energia. A constante de proporcionalidade h , que calcularemos adiante, vale $6,6 \times 10^{-27}$ erg. seg., e chama-se a constante de Planck ou quantum de ação. O trabalho de Planck deu origem à chamada teoria dos quanta.

Analisaremos agora algumas consequências da fórmula de Planck:

1. Para pequenas frequências a fórmula de Planck tende para a de Rayleigh-Jeans pois,

$$h\nu/kT \ll 1 \longrightarrow e^{h\nu/kT} \simeq 1 + h\nu/kT$$

e portanto

$$(8\pi\nu^2/c^3) \left[h\nu / (e^{h\nu/kT} - 1) \right] \longrightarrow (8\pi\nu^2/c^3) kT.$$

Isto quer dizer que, à temperatura ambiente, $T = 300^\circ\text{K}$, como $kT \sim 1/40$ eV, a fórmula de Rayleigh-Jeans só vale para radiações tais que

$$h\nu \ll 1/40 \text{ eV} \quad \text{ou} \quad \nu \ll 10^{13} \text{ seg}^{-1}.$$

2. Para grandes frequências, a fórmula de Planck solda-se com a de Wien, como foi imposto para calcular E_0 :

$$(h\nu)/(kT) \gg 1 \longrightarrow u(\nu, T) \sim (8\pi\nu^2/c^3) h\nu e^{-h\nu/kT}.$$

3. Lei de Stefan-Boltzmann:

Retomenos a densidade de energia da radiação em equilíbrio, somada sobre todas as frequências,

$$u(T) = \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu.$$

Utilizando a fórmula (X,1), obtém-se:

$$u(T) = (8\pi/c^3) \left[(kT)^4/h^3 \right] \int_0^\infty \left[x^3/e^x - 1 \right] dx$$

$$h\nu/kT = x \quad \text{Logo}$$

$$u(T) = \sigma T^4 \quad (X, 2)$$

onde (prove!):

$$\sigma = (8\pi^5 k^4) / (15 c^3 h^3) \quad (X, 3)$$

A lei (X, 2) é a lei de Stefan-Boltzmann, O valor experimental da constante σ é

$$\sigma = 7,67 \cdot 10^{-15} \text{ erg/cm}^3 \cdot \text{grau}.$$

X, 2. LEI DO DESLOCAMENTO DE WIEN

A lei do deslocamento relaciona o valor do comprimento de onda, para o qual a densidade de energia é máxima, com a temperatura. É obtida encontrando o máximo de $u(\nu, T)$ (fórmula (X, 1)). A condição de máximo é (faça!):

$$e^x = 3/(3-x)$$

onde $x = h\nu/kT$, que, resolvida numericamente, dá o valor de x :

$$x = 2,281$$

Dai

$$h\nu_{\text{max}}/kT = 2,281 \quad (X,4)$$

Podemos encontrar a lei de Wien em termos de λ . Usando (parágrafo VIII, 3)

$$u(\lambda, T) d\lambda = u(\nu, T) |d\nu|$$

e a fórmula de Planck (X, 1), temos (faça!):

$$u(\lambda, T) = (8\pi/\lambda^5) \left[h\nu / (e^{(hc)/(\lambda kT)} - 1) \right]$$

Do mesmo modo que anteriormente chega-se à lei:

$$\lambda_{\text{max}} T = (ch/k) (1/4,965) \quad (X, 5)$$

X, 3. DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES h e k:

Conhecendo-se σ (fórmula X, 3), determinamos k^4/h^3 ; conhecendo-se $\lambda_{\text{max}} T$ (fórmula X, 5), determinamos h/k . Dai, encontram-se os valores de ambas as constantes h e k :

$$h = 6,62 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{seg} = 4,12 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{seg}$$

$$k = 1,380 \times 10^{-16} \text{ erg/gra} = 0,86 \times 10^{-4} \text{ eV/gra}$$

X, 4. TEMPERATURA DA SUPERFÍCIE DO SOL

Experimentalmente sabe-se que, a quantidade de energia incidente sobre a superfície da Terra, proveniente do Sol, é :

$$S = 2 \text{ cal / (min. cm}^2\text{)}$$

É claro que a energia total irradiada pelo Sol é reencontrada sobre uma superfície esférica de raio R (R sendo a distância da Terra ao Sol e vale $215R_{\odot} = 215 \times 0,7 \times 10^6 \text{ km}$, R_{\odot} é o raio de Sol). Logo, considerando o Sol como um corpo negro, temos:

$$R^2 S = R_{\odot}^2 T^4 \sigma c / 4$$

Portanto:

$$T^4 = 4(R/R_{\odot})^2 (S/\sigma c) \simeq 5800^{\circ} \text{ C}$$

PROBLEMAS:

1. Lembrando que $uc \cos \theta d\Omega / 4\pi$ é a energia que atravessa 1 cm^2 por segundo em $d\Omega$, qual é a energia irradiada por segundo e unidade de área de um corpo negro? Qual é o valor da densidade de energia à temperatura ambiente?
2. Qual é a densidade de energia numa cavidade em equilíbrio térmico:
a) a 27° C
b) a 6000° C ?
3. Para qual componente monocromática da radiação térmica a densidade de energia é máxima a 300° C e a 6000° C ?
4. No problema anterior, trace as curvas de Planck correspondentes.

LEITURA ACONSELHADA RELATIVAMENTE AO CAPÍTULO X

- F. Hund - Theoretische Physik, Vol. IV (Bibliographische Institut)
- R. Becker - Theorie der Elektrizität , Vol. 2, Parte G (Teubner).
- A. Einstein - Zu Quantentheorie der Strahlung, Physikalische
Zeitschrift, Vol. 18, página 121 (1917) - artigo
muito importante (existente na biblioteca do C.B.P.F.)

CAPÍTULO XI

CALORES ESPECÍFICOS DOS SÓLIDOS

XI, 1. INTRODUÇÃO

Após a publicação das pesquisas de Planck, dois trabalhos de Einstein, um sobre o efeito foto-elétrico (1905) e o outro sobre a teoria dos calores específicos (1907), mostraram a importância da concepção nova de Planck, solidificando-a e estendendo o seu domínio de aplicação.

XI, 2. TEORIA CLÁSSICA DOS CALORES ESPECÍFICOS DOS SÓLIDOS

Os calores específicos dos sólidos obedecem à lei de Dulong e Petit, que é, antes, uma regra aplicável a um certo número de substâncias, à temperatura ambiente. Ela diz que o calor atômico de um sólido é constante e vale cerca de 6 cal/(atm. gr., grau). Os seus autores determinaram esta regra para substâncias como o chumbo. Mais tarde, foram sendo descobertas exceções à lei de Dulong e Petit. Assim, o calor atômico do B vale 3,34; o do Be, vale 3,85; o do C (diamante), vale 1,46; o do Si, vale 4,95; o do H (sólido), vale 0,57. Além disso, a experiência indica que o calor atômico dos sólidos decresce com a temperatura, tendendo a zero com esta. As curvas para várias substâncias estão indicadas na figura 119.

A teoria clássica considera um sólido como uma rede cristalina em cujos vértices estão osciladores harmônicos (os núcleos dos átomos). Nestas condições, a energia média de um oscilador espacial sendo $3kT$, a energia de um átomo-grama será $3LkT = 3RT$ e, por conseguinte, o calor específico valerá:

$$C_v = dE/dT = 3R \sim 5.96 \text{ cal/ at.gr. grau.}$$

Assim, a teoria clássica dá lugar a uma lei de Dulong e Petit rigorosa e, conseqüentemente, não pode explicar os fatos experimentais da figura 119.

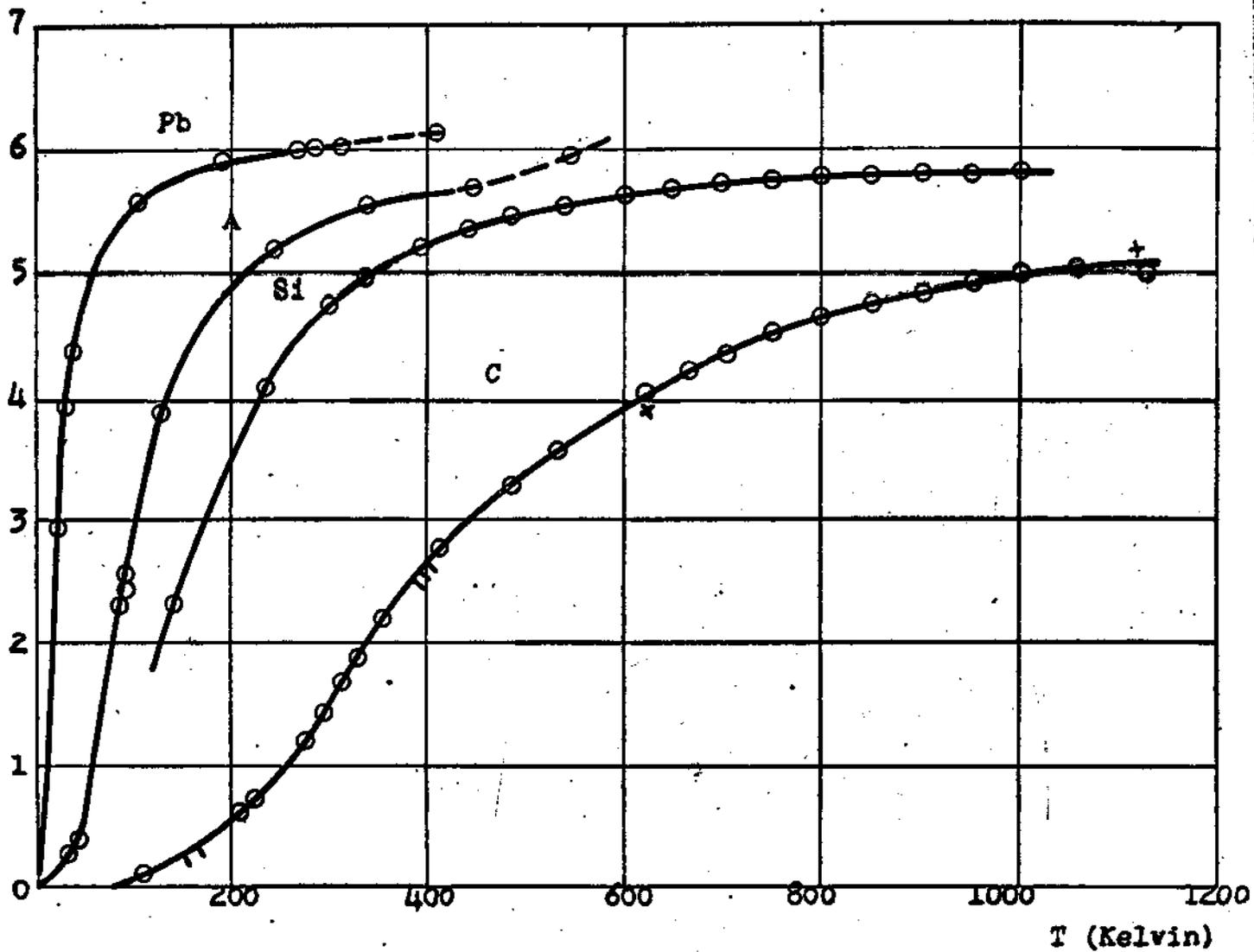


Fig. 119

XI, 2. TEORIA DE EINSTEIN.

A solução deste problema foi dada por Einstein. Ele admitiu que a energia média dos osciladores atômicos dos cristais fosse dada pela teoria de Planck (parágrafo (X, 1):

$$\langle E \rangle = 3h\nu / (e^{h\nu/kT} - 1)$$

Nestas condições, a energia de um átomo-grama será

$$\langle E \rangle = (3 L h \nu) / (e^{h\nu/kT} - 1)$$

de onde resulta o calor específico:

$$C_V = 3R (h\nu/kT)^2 e^{h\nu/kT} / (e^{h\nu/kT} - 1)^2 \quad (XI, 1)$$

A fórmula de Einstein deu uma primeira explicação dos fatos experimentais e o leitor deve verificar que, quando T tende para zero, C_V tende para zero; quando T tende para infinito, C_V tende para 3R. Esta concordância da fórmula (XI, 1), de Einstein, com a experiência, foi uma indicação de que a quantização do movimento dos osciladores harmônicos, proposta inicialmente por Planck para os osciladores harmônicos associados à radiação eletromagnética, é, na realidade, mais geral, aplicável também aos osciladores materiais dos sólidos. Na fórmula de Einstein, a frequência ν é chamada frequência característica do sólido e é a frequência das oscilações dos átomos. Poderá ser calculada por esta fórmula se conhecermos o calor atômico C_V ; pode também ser calculada por outros métodos independentes, de modo a permitir que se ponha em cheque a teoria. Para ilustrar, daremos o método de Lindemann.

Os átomos executam no cristal um movimento harmônico de frequência $\omega/2\pi$:

$$x = a \text{ sen } \omega t,$$

com energia:

$$E = m\omega^2 a^2 / 2$$

Vamos fazer, agora, a hipótese razoável de que a amplitude de vibração a é aproximadamente igual à distância entre os átomos, d , na fusão (parágrafo II, 4, fórmula II, 14):

$$3kT_f = m\omega^2 d^2 / 2,$$

onde T_f é a temperatura de fusão e d é determinada por (parágrafo II, 11)

$d \sim (A/\rho L)^{1/3}$, A sendo a massa atômica do sólido. Portanto, de:

$$3 RT_F = A \omega^2 d^2 / 2$$

podemos calcular o valor da frequência própria $\nu = \omega / 2\pi$.

Por este método, pode-se determinar a frequência própria dos átomos. Para o Si o valor encontrado é $\nu = 9,6 \times 10^{-12} \text{seg}^{-1}$ enquanto que pelo método dos calores específicos, o valor é $11,9 \times 10^{-12} \text{seg}^{-1}$.

A teoria de Einstein dá uma boa descrição, como vimos, mas não concorda exatamente com a experiência. Em particular, a baixas temperaturas, a fórmula (XI, 1) dá valores menores do que a experiência.

XI, 4. TEORIA DE DEBYE

A teoria de Einstein foi aperfeiçoada por Debye. Ele considera as oscilações dos átomos ou dos ions da rede cristalina como a superposição dos tons normais de vibração possíveis no sólido. No sólido, podem ocorrer vibrações longitudinais e transversais. O número de tons normais neste último caso, sendo igual a duas vezes o do primeiro caso. Se considerarmos que as velocidades de propagação em ambos os casos podem ser diferentes, o número total de tons normais de vibração possíveis com frequência compreendida entre ν e $\nu + d\nu$ é:

$$4\pi V (1/V_L^3 + 2/V_T^3) \nu^2 d\nu$$

onde V é o volume do sólido; V_L e V_T são as velocidades de propagação das vibrações longitudinais e transversais.

Multiplicando este número pela energia média de um oscilador (paragrafo X, 1, fórmula X, 1), obtem-se, para a faixa de frequências considerada, a energia dE :

$$dE = 4\pi V (1/V_L^3 + 2/V_T^3) \left[h\nu / (e^{h\nu/kT} - 1) \right] \nu^2 d\nu$$

Chamando ν_m à frequência máxima das oscilações no sólido, a energia, neste caso, será igual evidentemente a:

$$E = 4\pi V (1/V_L^3 + 2/V_T^3) \int_0^{\nu_m} \left[h\nu / (e^{h\nu/kT} - 1) \right] \nu^2 d\nu$$

Esta frequência máxima ν_m é determinada impondo-se que o número total de tons normais de vibração seja igual ao número de graus de liberdade:

$$3L = 4\pi V (1/V_L^3 + 1/V_T^3) \int_0^{\nu_m} \nu^2 d\nu = 4\pi V \nu_m^3 (1/V_L^3 + 1/V_T^3) / 3$$

Dai resulta

$$E = (9L/\nu_{\text{III}}^3) \int_0^{\nu_{\text{III}}} h\nu / (e^{h\nu/kT} - 1) \nu^2 d\nu$$

e, portanto

$$E = (9RT^4 / T_c^3) \int_0^{T_c/T} x^3 / (e^x - 1) dx$$

onde $x = h\nu/kT$ e T_c vale $h\nu_{\text{max}}/k$

Portanto:

$$\begin{array}{ll} C_V \sim 3R & \text{para } T_c/T \ll 1 \\ C_V \sim 23RT^3/T_c^3 & \text{para } T \sim 0 \end{array}$$

PROBLEMAS:

1. O leitor deve tabelar a integral:

$$\int_0^a x^3 / (e^x - 1) dx$$

onde a é uma constante.

LEITURA ACONSELHADA RELATIVAMENTE AO CAPÍTULO XI

F. K. Richtmyer e E. H. Kennard - Introduction to Modern Physics, Cap. III (McGraw).

Max Born - Atomic Physics, Cap. VIII (Blackie).

F. Hund - Theoretische Physik, Vol. IV (Bibliographische Institut).

CAPÍTULO XII

TEORIA DOS FOTONS: EFEITO FOTO-ELÉTRICO E EFEITO COMPTON

CII, 1. EFEITO FOTO-ELÉTRICO

O efeito foto-elétrico consiste na liberação de eletrons de certos metais, quando sôbre eles incidem radiações com certos comprimentos de onda. As leis deste efeito foram encontradas experimentalmente (fig. 120):

1. Se fizermos incidir um feixe de luz ultra-violeta sôbre um catodo C (de metal alcalino), os eletrons, então liberados de C, são coletados no anodo ligado a um eletrômetro. A corrente no coletor é nula quando o potencial em C é cêrca de 2 volts, e positivo; quando êste potencial decresce, passando por zero, e tomando valores negativos em relação a A, a corrente do coletor vai correspondentemente aumentando; ela começa a saturar (fig. 121) quando o potencial atinge um valor de cerca de 15 a 20 volts. A significação destes resultados é que os eletrons libertados em C têm uma energia cinética cujo valor máximo é justamente suficiente para vencer os 2 volts repulsivos. Ou melhor, dito, êste último potencial é uma medida daquela energia máxima.

2. Fazendo-se incidir uma radiação monocromática e fazendo variar a sua intensidade, encontra-se que a intensidade da corrente recolhida pelo coletor, é proporcional à intensidade da luz.

3. Fazendo-se variar o comprimento de onda da radiação incidente e conservando fixa a sua intensidade, encontra-se que, a cada comprimento de onda λ , corresponde um potencial positivo V_m que anula a corrente eletrônica. Assim, se a lâmina metálica fôr de alumínio, para luz incidente com comprimento de onda 2000 Å, encontra-se que a intensidade da corrente é zero, para potencial positivo superior ou da ordem de 2,3V. Quando êste potencial decresce, passando a valores negativos, a intensidade da corrente cresce, até atingir valor maximo de saturação.

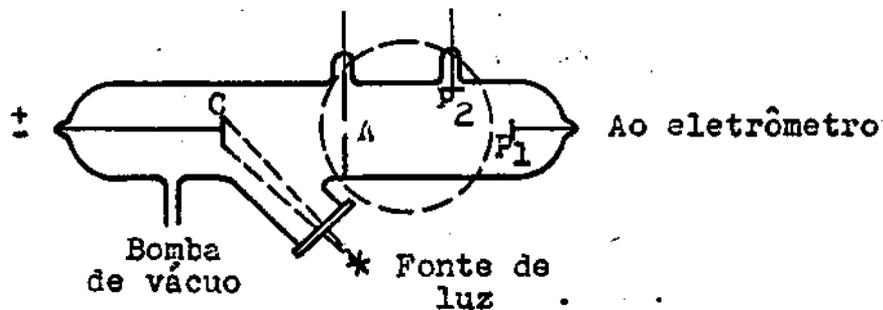


Fig. 120. Produção de foto-eletrons. Se não houver campo magnético, os eletrons atingem P_1 ; se houver (representado pelo campo pontilhado), atingem P_2 .

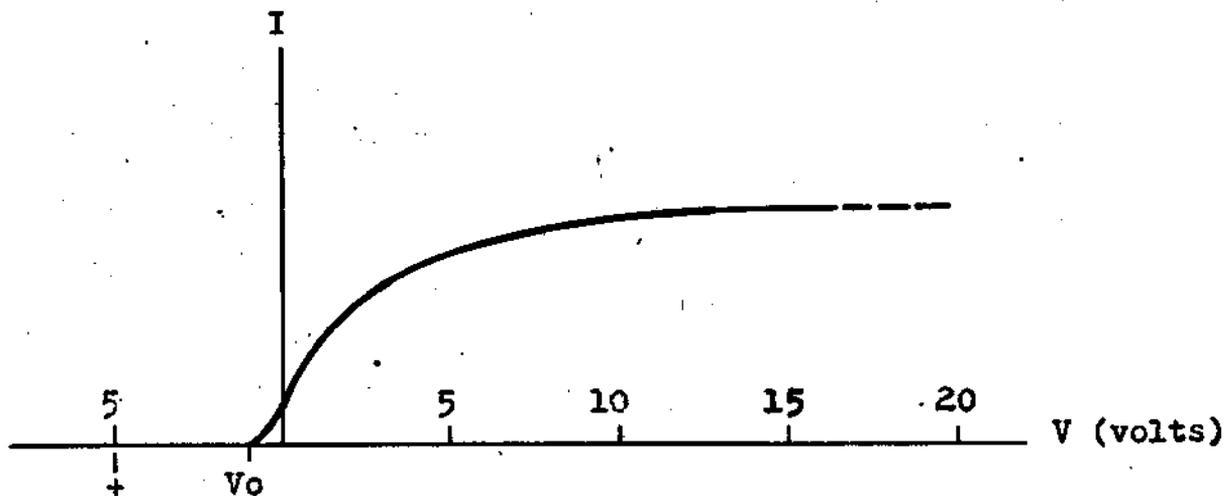


Fig. 121. Variação de corrente fotoelétrica com a variação do potencial do cátodo.

Para comprimento de onda da 2300 Å , não há eletrons libertados, para potencial positivo superior a 1,9V. Para $\lambda = \angle 540\text{Å}$, a intensidade da corrente é nula para potencial positivo superior a ou da ordem de 1, 5V, e assim por diante. Obtem-se, assim, o feixe de curvas da figura 122.

Examinando-se esta dependência entre o potencial V_m e a frequência ν , encontra-se que a dependência entre ambos é linear, representada pela reta da figura 123. A equação desta reta e, evidentemente, da seguinte forma:

$$eV_m = h(\nu - \nu_0) \quad (\text{XII, 1})$$

onde h é uma constante e ν_0 é uma frequência característica do metal que é o limiar de frequências (para cada radiação com esta frequência ou frequência inferior a ela, não há libertação de eletrons). Esta equação é muito importante pois permite que se determine a constante h . A determinação experimental desta constante foi feita por Millikan; êle encontrou para h um valor igual ao da constante de Planck (êste método é, aliás, mais preciso que o da teoria da radiação).

Da equação acima (XII, 1), observando que o potencial positivo representa, como dissemos, uma medida da energia cinética máxima dos eletrons liberados, isto é:

$$m\nu_m^2/2 = eV_m,$$

resulta

$$m\nu_m^2/2 = h\nu - h\nu_0, \quad (\text{XII, 2})$$

que é a equação de Einstein, do efeito foto-elétrico. Esta equação é assim chamada porque foi postulada por Einstein para interpretar as leis experimentais do efeito foto-elétrico, interpretação esta que já estamos adotando na exposição feita. Para melhor compreensão da ideia de Einstein, vamos analisar os dados numéricos de uma experiência, dados estes que tomamos emprestados do livro Introduction of Modern Physics de Richtmyer e Kennard, indicado no fim deste capítulo.

Uma corrente foto-elétrica de 3×10^{-2} ues/cm²/seg é emitida por uma superfície de sódio no vácuo. Dividindo esta corrente pela carga de um eletron, temos o número de eletrons emitidos por cm² e por segundo:

$$3 \times 10^{-2} / (4,8 \times 10^{-10}) = 6,2 \times 10^7 \text{ eletrons/cm}^2/\text{seg}$$

I

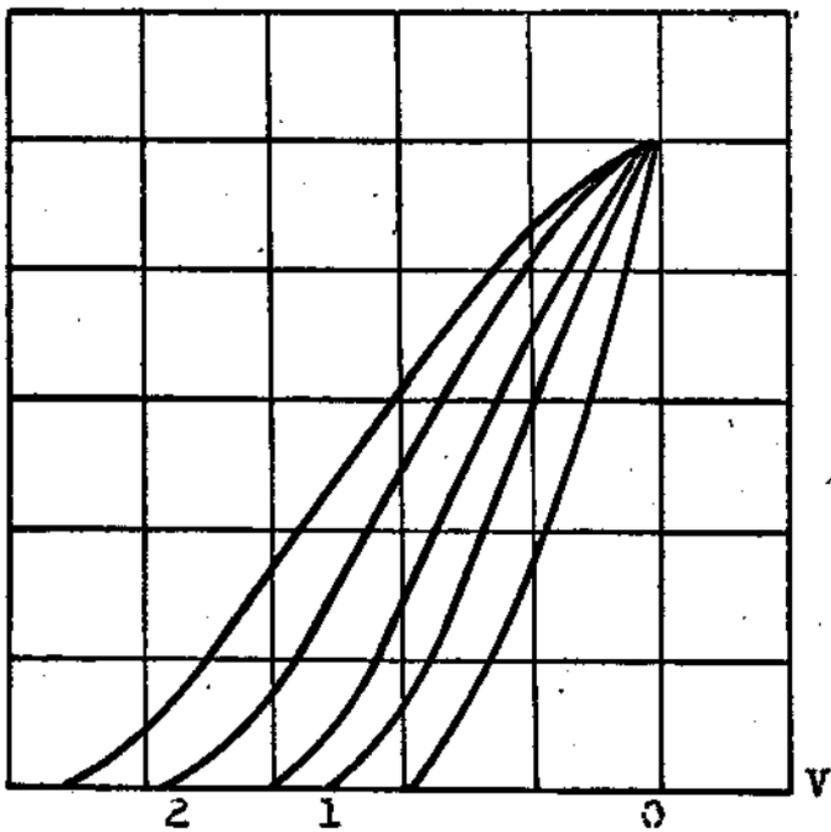


Fig. 122

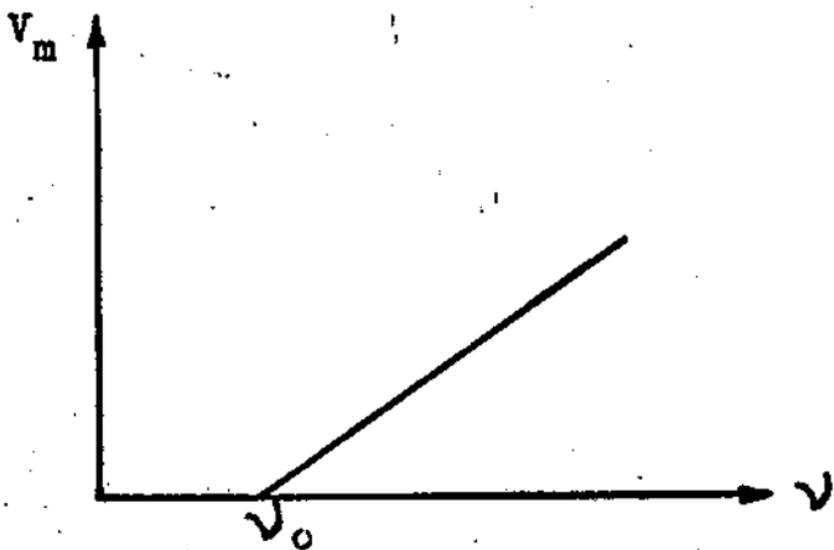


Fig. 123

O número de átomos por cm^3 , no sódio, é

$$n = L\rho / A = 25.4 \times 10^{21} \text{ átomos/cm}^3 .$$

Extraíndo a raiz cúbica, tem-se o número de átomos ao longo de uma aresta do sódio:

$$2,94 \times 10^7 \text{ átomos/cm}$$

logo, o seu quadrado dará o número de átomos do sódio por cm^2 , sobre a superfície da lâmina. Se os eletrons acima calculados são emitidos pelos átomos situados em cerca de dez camadas a partir da superfície o que é uma hipótese razoável, então

$$\text{emitirão } 8,64 \times 10^{15} \text{ átomos/cm}^2$$

$$\text{e, portanto, um átomo dentre } 6,2 \times 10^7 \text{ eletrons/cm}^2/\text{seg}$$

$$8,6 \times 10^{15} / 6,2 \times 10^7 = 1,38 \times 10^8 \text{ átomos}$$

dará lugar a um foto-eletron, por segundo. Se a radiação incidente, que produziu a êste efeito, tivesse a sua energia distribuida continuamente sobre ondas, caindo continuamente sobre o metal, seria muito difícil compreender o resultado acima. Pois se a intensidade desta luz incidente fosse de $10 \text{ erg/cm}^2/\text{seg}$, apenas $0,05 \text{ erg/cm}^2/\text{seg}$ é a energia transportada pelas componentes na região ultra-violeta, radiações estas que produzem o efeito foto-elétrico. Desta energia, é claro que só uma parte é absorvida, a outra sendo refletida. De modo que cerca de $0,001 \text{ erg/cm}^2/\text{seg}$ é absorvida pela lâmina. Esta energia absorvida, deverá ser distribuida entre os $8,6 \times 10^5$ átomos de 1 cm^2 em cada segundo, o que daria

$$10^{-3} / (8,6 \times 10^{15}) = 10^{-19} \text{ erg/seg/átomo} .$$

$$\text{Como } h\nu = 5 \times 10^{-12} \text{ erg para } \lambda = 4 \times 10^{-5} \text{ cm,}$$

então o tempo necessário para arrancar um eletron seria

$$5 \times 10^{-12} / 10^{-19} = 4,5 \times 10^7 \text{ seg,}$$

que é um tempo muito longo. Entretanto, a experiência mostra que não há retardamento na emissão de eletrons (retardamento inferior a 10^{-9} seg).

A interpretação deste resultado foi dada por Einstein: a luz é constituída de energia que se propaga, não distribuida continuamente

sôbre as ondas, mas segundo quantidades concentradas em pequenas regiões, cada quantidade valendo $h\nu$. Estas energias são chamadas os quanta de luz ou ftons. Se um fton fôr absorvido por um átomo, a sua energia é comunicada como energia cinética a um eletrôn e êste, é emitido (supondo que ν seja suficientemente grande); êste fato é independente da intensidade do feixe luminoso.

Compreende-se assim a equação (X II, 2), A constante especifica para cada material $h\nu_0$, representa o trabalho necessário para arrancar um eletrôn do átomo e é evidente que, se a frequência da radiação incidente ν for tal que $\nu < \nu_0$, não haverá eletrons arrancados.

A intensidade luminosa de um feixe é definida pelo número de ftons que passam através de 1 cm^2 num segundo e aumenta com êste número de ftons o que, por sua vez, faz aumentar o número de eletrons emitidos. Uma radiação de frequência ν , não transporta energia menor que $h\nu$. Esta é a essência da teoria de Einstein dos ftons, que resuscitou para a luz uma teoria do tipo corpuscular.

O fton é um corpúsculo assim definido:

- a. Está associado à radiação de frequência ν .
- b. Tem energia $h\nu$ e quantidade de movimento $h\nu/c$, na direção de propagação.
- c. Tem velocidade igual à velocidade da luz no vácuo, c .

A terceira propriedade indica que o fton é um corpúsculo singular, pois sabe-se, pela teoria da relatividade, que todos os corpúsculos materiais têm velocidade inferior à da luz no vácuo. O fton não é um corpúsculo material.

O êxito da teoria de Einstein mostrou que a concepção de Planck da quantidade de energia era de grande importância, pois, além de intervir de maneira indispensável no problema da radiação do corpo negro, e no dos calores específicos dos sólidos, revelou-se, também, indispensável para a própria natureza da luz. Surgiu, porém, uma dificuldade nova: pois se a luz se revela como formada de ftons no efeito foto-elétrico, é por outro lado inegavel, que ela manifesta propriedades tipicamente ondulatórias, nas experiências ordinárias de ótica: interferência, difração e polarização. E o problema está em que é difícil conceber a energia como distribuída ora em ftons, isto é, em pequenas regiões afastadas umas das outras que se propagam como corpúsculos in-

dependentes, ora continuamente, ora ondas.

A solução completa desta dificuldade foi obtida muito mais tarde (1929), com a eletrodinâmica quântica. Entretanto, podemos compreender uma parte da solução: a energia de um foton associado às ondas de rádio (tabela XVIII) é muito pequena, de modo que é necessário um número muito grande deles incidindo sobre um instrumento, para dar efeitos detetáveis e este grande número de fotons dá a aparência de continuidade à propagação de energia. Já as energias para arrancar um eletrón dos elementos alcalinos são:

Li	5,38 eV
Na	5,13 eV
K	4,33 eV
Al	5,98 eV

e compreende-se que isto já possa ser feito por um só foton de luz ultra-violeta. Deste modo, os fotons desta radiação revelam sua presença por possuírem grande energia, relativamente ao fenômeno considerado.

Efeito Compton

No caso dos raios X, os fotons têm energia da ordem de 10^3 eV. Os eletrons atômicos se comportam, diante destes fotons, como se fossem livres (por que?). Estes fotons podem colidir com tais eletrons como se tratasse de colisão de dois corpúsculos comuns. Esta foi a proposta feita por Arthur Compton ao observar o espalhamento de raios X por parafina. Encontrou-se que os comprimentos de onda dos raios X emergentes são, em geral, maiores do que os dos raios X incidentes, variando com o ângulo de observação (figura 124), segundo a fórmula:

$$\lambda' = \lambda + \lambda \frac{\sin^2 \theta}{2}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, λ' o da emergente e θ o ângulo entre o raio incidente e o emergente.

A teoria clássica do espalhamento dos raios X pela matéria, devida a J. J. Thomson, já foi vista no capítulo V. Ela não explica este fenômeno, pois atribue o mesmo comprimento de onda à radiação incidente e à radiação emergente.

Compton explicou seus resultados experimentais considerando os raios X como propagando-se em fotons que colidem com os eletrons do

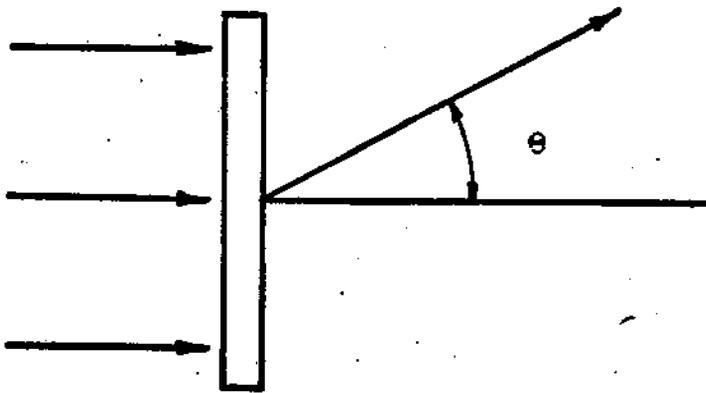


Fig. 124

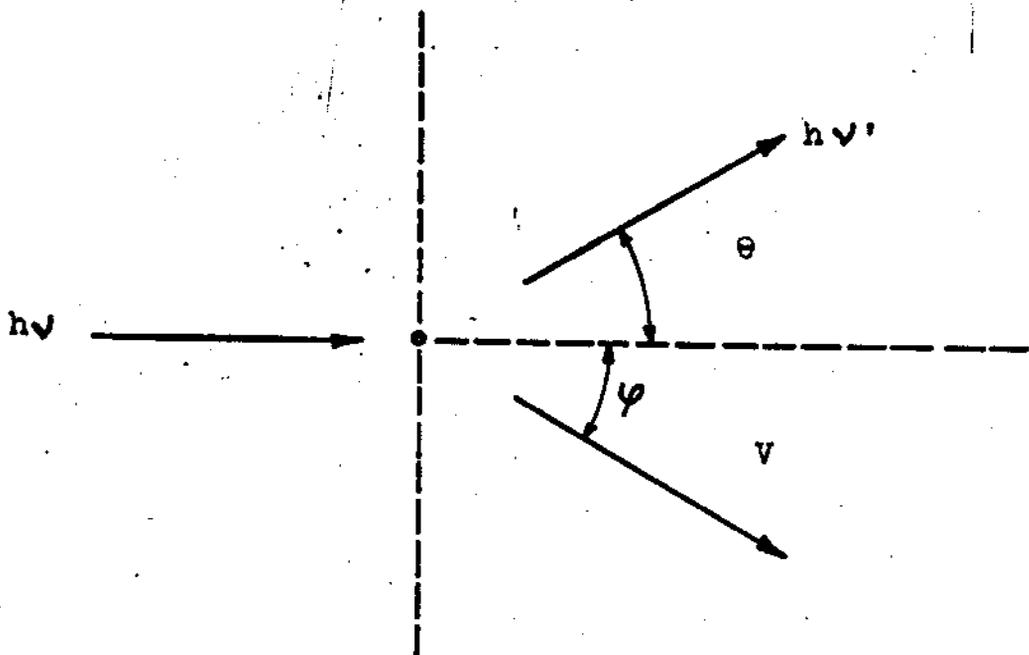


Fig. 125

material, ao atravessá-lo.

A conservação de energia se escreve:

$$h\nu + m_0 c^2 = h\nu' + m_0 c^2 (1 - v^2/c^2)^{-1/2} \quad (\text{XII, 3})$$

onde m_0 é a massa de repouso do elétron (*), e a conservação de momento, se escreve:

$$\begin{aligned} h\nu/c &= h\nu' \cos \theta /c + m_0 v \cos \varphi (1 - v^2/c^2)^{-1/2} \quad (\text{XII, 4}) \\ 0 &= h\nu' \sin \theta /c - m_0 v \sin \varphi (1 - v^2/c^2)^{-1/2} \end{aligned}$$

onde os ângulos θ e φ estão indicados na figura 125. v é a velocidade final do elétron.

Eliminando v de (XII,3) e (XII, 4), temos, finalmente:

$$\lambda' - \lambda = 2(h/m_0 c) \sin^2(\theta/2)$$

A constante $h/(m_0 c)$ vale $0,024 \text{ \AA}$ e é chamada o comprimento de onda Compton do elétron.

PROBLEMAS

1. Trace a curva (V_m, ν) a partir da tabela abaixo:

$\lambda \times 10^5$	ν
3, 13	0,9
2, 75	1,3
2, 54	1,5
2, 30	1,9
2, 00	2,3

2. Considere a cavidade de paredes refletoras na qual há radiação em equilíbrio. Isto equivale a considerar um gas de fotons que se refletem sobre as paredes. Estabeleça a fórmula da pressão que este gas exerce sobre essas paredes, sabendo-se que cada foton tem energia $h\nu$ e quantidade de movimento $h\nu/c$. Utilize o mesmo método que no caso de um gas de moléculas.

 (*) Segundo a relatividade, a energia de um corpusculo material que tem massa de repouso m_0 , vale:

$$m_0 c^2 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

3. Trace a curva da variação de λ' com a ângulo θ no efeito Compton.
4. Uma fonte puntiforme emite radiação à razão de 10 watts, a intensidade sendo uniforme em tôdas as direções. A radiação cae em um contador a uma distância r da fonte, capaz de contar fotons individualmente se êles cairem em intervalos de tempo superiores ao tempo de resolução do contador que é de 10^{-6} seg. O contador tem uma área sensível de 1 cm^2 . Encontrar a distância mínima da fonte a que o contador deve ser colocado para contar os fotons individuais se: a) o comprimento da radiação for de 60cm, e b) o comprimento de onda da radiação for de $6\ 000 \text{ \AA}$.
5. Um certo material fotográfico requer uma exposição de $0,1 \text{ erg/cm}^2$ para que luz de comprimento de onda igual $5\ 000 \text{ \AA}$ produza escurecimento apreciavel. Se os grãos sensíveis da emulsão forem quadrados de 1 micron de lado, quantos fotons devem cair em cada grão para produzir êste efeito?
6. Uma experiência no efeito foto-el-etrico no potássio conduz aos seguintes dados: radiação de luz amarela do sódio e luz ultra-violeta do arco de mercúrio ($5\ 890 \text{ \AA}$ e $2\ 537 \text{ \AA}$) liberam eletrons com potenciais de 0,36 e 3,14 respectivamente. Dada a carga do eletron, calcule a constante de Planck h .

LEITURA ACONSELHADA RELATIVAMENTE AO CAPÍTULO XII

- F. K. Richtmyer e E. Kennard - Introduction to Modern Physics, Cap. III (McGraw-Hill).
- O. Oldenberg - Introduction to Atomic Physics, Cap. II (McGraw-Hill).
- M. Born - Atomic Physics, Cap. IV (Blackie).

CAPÍTULO XIII

ESPECTROS DOS ELEMENTOS. O ÁTOMO DE BOHR.

XIII, 1 INTRODUÇÃO.

É uma propriedade conhecida dos elementos que, quando excitados, emitem radiações de certos comprimentos de onda. Estas são conhecidas como o espectro do elemento considerado que é uma propriedade específica do elemento e, portanto, serve para caracterizá-lo.

O espectro de um material é obtido, do modo mais simples possível, pelo espectrógrafo da figura 126. A radiação emitida pela substância é decomposta por um prisma e as radiações assim obtidas, são recebidas sobre uma placa fotográfica. Além do espectro de emissão, utiliza-se, muitas vezes, o espectro de absorção (figura 127). O leitor deve examinar os exemplos de espectros dados nas figuras 128 a 132. O mais simples é o de hidrogênio atômico que examinaremos particularmente adiante.

Foi um trabalho de grande valor para a física a catalogação feita pelos espectroscopistas do século passado; dos espectros dos elementos e de substâncias compostas. Do ponto de vista químico, o conhecimento destes espectros é importante porque permite detectar, com grande precisão, pequenas porções de elementos em materiais. Em particular, é especialmente importante para a astrofísica porque permite, pela análise da radiação emitida pelas estrelas, o conhecimento dos elementos químicos neles existentes e a sua abundância relativa (figura 132).

Os espectros dos elementos são os emitidos por seus átomos. Já os espectros de substâncias moleculares são diferentes destes: são constituídos de linhas muito juntas, dando lugar a bandas que se sucedem com regularidade (figura 133). Assim, os espectros emitidos pela moléculas, são os chamados espectros de banda.

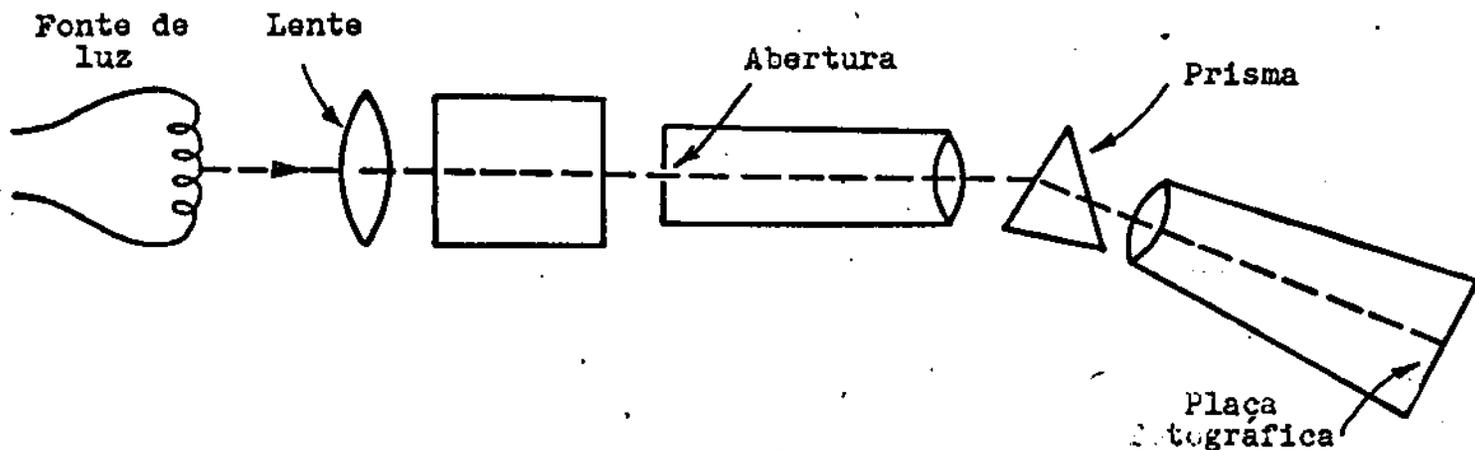


Fig. 126

Obtenção de espectro de emissão.

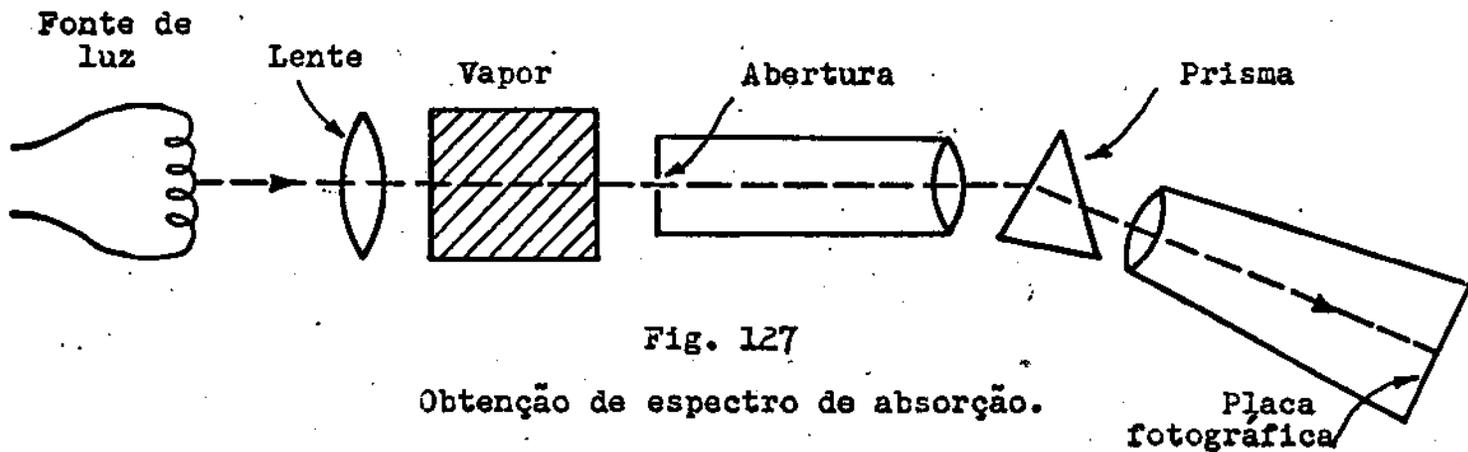


Fig. 127

Obtenção de espectro de absorção.

6562,8 4861,3 4340,5 4101,7



Fig. 128

Algumas linhas do espectro de hidrogênio. Nota a aproximação das linhas em uma das extremidades.

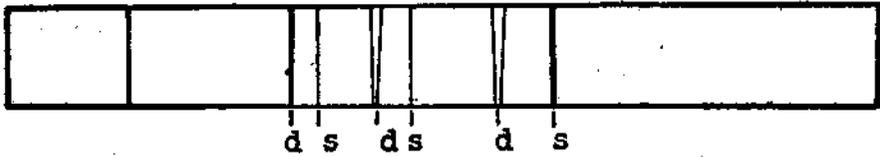


Fig. 129

Espectro do sódio. Note a distinção entre as linhas difusas d e finas s.



Fig. 130

Parte do espectro de ferro (arco elétrico).

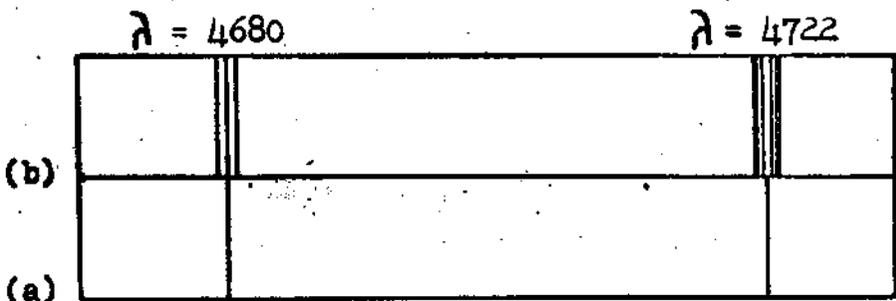


Fig. 131

Efeito Zeeman no espectro de zinco: (a) sem o campo magnético; e (b) com o campo magnético.

ultra
violeta

Limite de
Balmer

4340

4861



Fig. 132

Espectro ultravioleta de uma estrela quente.

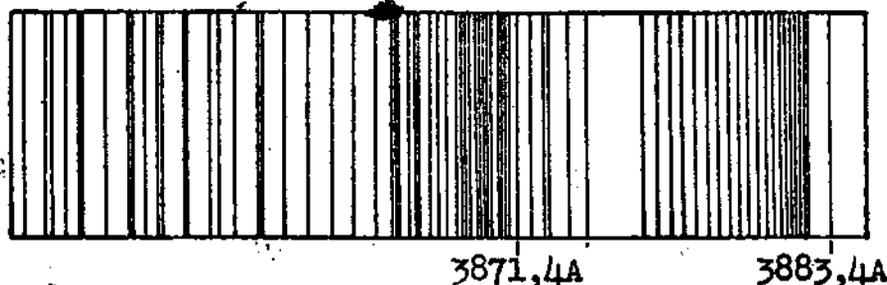


Fig. 133

Parte de um espectro molecular.

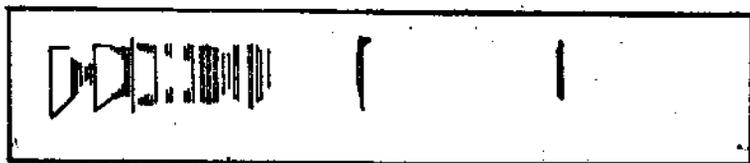


Fig. 134

Espectro de um cianogeno, como fo-
tografado em um laboratório.

XIII, 2. ESPECTRO DE HIDROGÊNIO

As linhas do espectro do elemento apresentam certas regularidades. Em particular, verifica-se, empiricamente, que as linhas do espectro de hidrogênio apresentam uma regularidade tal que os seus comprimentos de onda podem ser obtidos pela seguinte fórmula:

$$1/\lambda = R (1/m^2 - 1/n^2), \quad (\text{XIII, 1})$$

$m < n$

onde R é a chamada constante de Rydberg e vale $109\,677\text{ cm}^{-1}$. Dando a m e a n certos valores (números inteiros), obtém-se um conjunto de linhas que constituem uma série espectral. Assim,

- para $m = 1 ; n = 2, 3, \dots$ temos a série de Lyman
- para $m = 2 ; n = 3, 4, \dots$ " " " " Balmer
- para $m = 3 ; n = 4, 5, \dots$ " " " " Paschen
- para $m = 4 ; n = 5, 6, \dots$ " " " " Brackett .

Tôdas as linhas do espectro de hidrogênio são obtidas por esta fórmula e, reciprocamente, todos os comprimentos de onda obtidos a partir da fórmula acima, dando a m e n valores inteiros, correspondem a linhas emitidas pelo hidrogênio. R/m^2 chama-se um termo espectral.

Os espectroscopistas descobriram assim, empiricamente, que a frequência (ou $1/\lambda$) é que é importante para definir a regularidade das linhas dos espectros.

XIII, 3. ÁTOMO DE BOHR.

No capítulo VI vimos que as experiências realizadas pelo grupo de Cambridge sobre o espalhamento de partículas alfa pela matéria, deram origem à concepção do átomo de Rutherford. Logo depois, interrompemos o estudo dos átomos para acompanhar a evolução das idéias que teve lugar no estudo da radiação isotérmica e que conduziu à teoria dos quanta. O modelo atômico de Rutherford estava diante de uma grande dificuldade: se o eletrón se movimentasse em torno do núcleo atômico, obedecendo às leis da mecânica e do eletromagnetismo clássico, deveria por estar acelerado, emitir continuamente radiação. Em consequência, a sua energia iria diminuindo gradativamente. Vimos, até, no parágrafo (V, 4), o valor da vida média do átomo segundo o modelo clássico de J. J. Thomson.

Entretanto, sabemos que a grande maioria dos elementos é estável. Por outro lado, a fórmula (XIII, 1) das séries espectrais do hidrogênio, não pode ser explicada pelo modelo de Rutherford. A emissão clássica de radiação pelo átomo daria lugar a uma frequência e a seus harmônicos. No entanto, as frequências obtidas pela fórmula (XIII, 1) não apresentam a regularidade dos harmônicos.

O problema foi resolvido por Bohr utilizando a concepção dos quanta de Planck. Afim de estabelecer teoricamente a fórmula (XIII, 1) das séries espectrais, Bohr foi levado a admitir que o movimento dos eletrons no átomo de Rutherford obedecesse às leis da Física Clássica, adicionadas de dois postulados novos:

1. Dentre as trajetórias mecânicamente possíveis do eletron, no movimento de Kepler (caso simples, circular), só são realizadas na natureza aquelas cujo momento angular é múltiplo inteiro da constante de Planck h , dividida por 2π :

$$mvr = n\hbar \quad (\text{XIII, 2})$$

onde m , v são a massa e a velocidade do eletron e r é o raio da órbita circular com centro no núcleo do hidrogênio e $\hbar = h/2\pi$. Estas órbitas são chamadas estacionárias.

2. Quando o eletron descreve órbitas estacionárias, o átomo não emite nem absorve radiação. A emissão de radiação dá-se quando o eletron passa de uma órbita a outra de menor energia e a frequência da radiação emitida é dada pela seguinte fórmula:

$$\nu_{n,m} = (E_n - E_m) / h \quad (\text{XIII, 3})$$

A cada orbita fica, assim, associado um número inteiro n , que se chama número quântico. Uma frequência é associada a dois valores do número quântico.

As consequências destes dois postulados são obtidas facilmente. Quando o eletron descreve uma órbita de número quântico n , há equilíbrio entre a força centrífuga e a atração coulombiana exercida pelo núcleo:

$$nV_n^2 / r_n = e^2 / r_n^2$$

onde o índice n caracteriza as grandezas relativamente à órbita considerada.

Esta equação, combinada com (XIII, 2) dá o raio da órbita n

$$r_n = n^2 h^2 / (m e^2)$$

(XIII, 4)

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Vemos, assim, que o postulado 1 - o postulado da quantização das órbitas-dá, como consequência, que os raios destas órbitas variam com os quadrados dos números inteiros. Para $n = 1$, tem-se a órbita mínima e o raio correspondente chama-se raio de Bohr ($r = 0,53 \times 10^{-8}$ cm) cujo valor coincide, em ordem de grandeza, com os valores dos raios determinados pela teoria cinética e por outros métodos.

A energia do átomo de hidrogênio, supondo o núcleo em repouso, é a energia do eletrón. A energia cinética deste vale $mv^2/2 = e^2/2r$ e a energia potencial vale $-e^2/r$. A energia total é, portanto; $-e^2/2r$. Substituindo r pelo seu valor (XIII, 4) temos

$$E_n = -me^4 / (2n^2 h^2) \quad \text{(XIII, 5)}$$

Chagamos, assim ao resultado de que a energia do átomo de hidrogênio varia descontinuamente, na razão inversa dos quadrados dos números inteiros-a energia é quantizada. Para cada valor do número inteiro n , tem-se um nível energético.

XIII, . EMISSÃO DE RADIAÇÃO SEGUNDO A TEORIA DE BOHR.

Combinemos, agora a equação (XIII, 5) com a equação (XIII, 3). Obtem-se:

$$\nu_{n,p} = (E_n - E_p) / h = (me^4 / 4\pi h^3) (1/p^2 - 1/n^2)$$

Comparando esta fórmula com a fórmula empírica (XIII, 1), encontra-se que houvera concordância se identificarmos a constante de Rydberg com $(me^4 / 4\pi c h^3) = (1,105 \times 10^5 \text{ cm}^{-1})$. Esta concordância é satisfatória numericamente e constitui um grande êxito para a teoria de Bohr.

PROBLEMA:

Em que região do espectro estão situadas as séries de Lyman, Balmer, Paschen e Brackett?

LEITURA CONSELHADA RELATIVAMENTE AO CAPÍTULO XIII.

- F. Hund - Theoretische Physik, Vcl IV, Cap. 3 (Bibliographische Institut);
- N. Bohr - Philosophical Magazine, Vol. 26, página 1 (1913) (revista existente no C.B.P.F.);
- L. Goldberg e L. H. Aller - Atoms, Stars and Nebulae (Blakiston).