

1. - ESTRUTURA DA MATÉRIA

1.0 - Introdução: - O que determinará as características dos materiais?

Os engenheiros costumam seleccionar os materiais utilizados nas peças, estruturas e equipamentos que produzem e que usam, em função das suas características mecânicas, eléctricas, de resistência à corrosão, térmicas, ópticas, consumo de energia na sua produção, efeitos para o ambiente ou para a saúde, etc.

Durante milhares de anos os seres humanos foram utilizando e desenvolvendo materiais com base na experiência empírica. Os progressos da Ciência permitiram, nos últimos séculos, descobrir e desenvolver novos materiais com base no crescente conhecimento científico.

Muitas perguntas foram recebendo respostas. Mas, paradoxalmente, cada resposta foi trazendo, não só, novas interrogações mas também crescentes perplexidades. Perplexidades não apenas sobre os materiais, suas características e factores que as determinam, mas também sobre o próprio conhecimento e a capacidade humana para perceber e explicar o real.

Depois de descobertos os electrões e os prótons, na viragem do século 19 para o século 20, pensou-se que estavam desvendados os principais segredos dos átomos. Nas décadas seguintes vários cientistas conseguiram fazer grandes avanços no conhecimento da matéria. Mas, ao mesmo tempo, levantaram questões tão difíceis e paradoxais como:

Qual é a forma dos átomos?

Em que condições e porque se ligam os átomos e as moléculas? Porque se atraem e dão origem a materiais com resistência à tracção?

O que está na origem das forças inter atómicas, das forças intra atómicas e intra nucleares?

Porque se desintegram alguns átomos?

Será que o tempo flui constantemente e que as causas antecedem sempre os efeitos ou consequências?

Qual a origem das chamadas 'constantes universais'?

Qual a diferença entre uma partícula com massa e que ocupa espaço e uma abstracção matemática? Será que o imaginário tem massa e ocupa espaço? Qual será a diferença entre o real e o imaginário, entre o abstracto e o concreto?

Será que conhecemos o real ou apenas a nossa representação do real? E como se formam as nossas representações daquilo a que chamamos a realidade material?

Estas e muitas outras questões fazem-nos duvidar da nossa capacidade para conhecer o real, o compreender e explicar, e fazem da Física uma Ciência que, no limite, é tão enigmática como a metafísica, tão fluida e inexplicável como o belo e o feio, o bom e o mau, o ético e o imoral.

No início de um novo milénio, quando se adivinha uma nova crise civilizacional de contornos e amplitude ainda muito pouco conhecidos, a desafiar as novas gerações, convém não esquecer que a Ciência dos Materiais, a Física, a Química e outras Ciências do concreto foram feitas pelos humanos, por pessoas curiosas e industriosas nas suas pesquisas, em diálogo com outros investigadores, também eles curiosos e cheios de interrogações.

A aparente certeza que resulta das expressões matemáticas de sucessivas leis científicas descobertas nos últimos séculos, não nos deve iludir quanto ao seu rigor e a sua certeza. Por mais numerosos e importantes sejam os casos que as confirmam, não devemos esquecer que todas elas são expressões de um conhecimento humano muito limitado, incompleto, inseguro e que continua cheio de interrogações.

A aparente solidez dos conhecimentos da Física, tão importantes para o progresso, precisa de um desenvolvimento paralelo das ciências sociais e humanas, para responder às necessidades presentes e futuras da Humanidade.

As contradições e perplexidades que a Física já mostrou aos cientistas e às mulheres e homens cientificamente cultos dos nossos tempos, são motivo para continuar à procura, entre o nevoeiro das dúvidas, usando de sensibilidade, intuição, trabalho de pesquisa sistemático, com todo o rigor possível, em diálogo com os outros e sujeito à sua crítica.

As contradições e dificuldades das Ciências Exactas e a persistente incapacidade dos humanos resolverem os mais importantes problemas da humanidade, devem-nos levar a ter uma atitude humilde e simultaneamente aberta e crítica face a todas as formas de conhecimento. E, ao mesmo tempo, alimentar uma insaciável curiosidade e desejo de descobrir e de construir realidades e vivências novas, que respondam aos problemas, necessidades e anseios do maior número possível de humanos.

Porque, afinal, em quase tudo continuamos a ser crianças ignorantes, carentes e perdidas, num mundo desconhecido, brutal e inexplicável, balbuciantes aprendizes inseguros e sem certezas, na grandeza e na frágil contingência da natureza humana.

1.1 - SUCESSIVAS IMAGENS DOS ÁTOMOS:- DE PEQUENAS PARTÍCULAS COM MASSA E VOLUME A ESTRANHAS REALIDADES COM COMPORTAMENTOS DESCRIPTÍVEIS PELA MECÂNICA QUÂNTICA ONDULATÓRIA

1.1.1 - De Dalton a Bohr

Foi enorme a evolução da química desde que, em princípios do século passado (1802-1808) John Dalton (1766-1844, Manchester, GB) formulou pela primeira vez, em bases científicas e não meramente filosóficas, a teoria atômica da matéria.

Foi com base nas leis da conservação da massa (Lavoisier, 1743-1794), das proporções fixas (Proust, 1754-1826), e das proporções múltiplas (Dalton), que Dalton postulou que a matéria era formada por átomos indivisíveis e imutáveis, iguais e todos com a mesma massa, num mesmo elemento, mas diferentes (nomeadamente com massas diferentes) de elemento para elemento ([1.1] SOUSA, 1975, vol. 1, p7 e segs).

Em 1816 William Prout (Edimburgo e Londres) sugeriu que todos os átomos seriam formados por átomos de hidrogénio, e os seus pesos atômicos múltiplos do deste. A hipótese de Prout caiu por terra, porém, quando a determinação de pesos atômicos de alguns elementos, tais como o cloro (35,457) e o boro (10,82), veio contrariar a sua previsão mais directa ([1.6] PAULING, 1961, p 93 e [1.7] BORN, 1965, p42).

Até aos fins do século dezanove, portanto, os átomos foram considerados como as unidades elementares de matéria.

O estudo dos gases, nomeadamente por Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850, França), mostrava que estes reagiam entre si em volumes cuja relação eram números inteiros e pequenos, desde que esses volumes fossem medidos nas mesmas condições de pressão e temperatura. Isto levou Gay-Lussac a formular a hipótese de que volumes iguais de gases ou vapores, nas mesmas condições de pressão e temperatura, conteriam o mesmo número de "átomos simples", nos elementos, e de "átomos compostos", nos produtos da reacção ([1.1] SOUSA, 1975, vol. 1, p23 e 24).

A hipótese de Gay-Lussac contrariava a hipótese de Dalton, da indivisibilidade dos átomos. Tal era o caso da água, por exemplo, em que, aparentemente, um átomo simples de hidrogénio se combinaria com meio átomo simples de oxigénio.

Avogadro (1776-1856, Itália), ao admitir que mesmo as substâncias elementares poderiam ser constituídas por moléculas, contendo eventualmente mais do que um átomo cada uma, veio resolver a referida contradição.

A hipótese de Avogadro, segundo a qual "volumes iguais de gases ou vapores, nas mesmas condições de pressão e temperatura, contém o mesmo número de moléculas" (1.1) SOUSA, 1975 p 28 permitiu a Cannizzaro (1826-1910), em 1858, determinar massas atômicas (valores relativos) de elementos com compostos gasosos.

A lei de Pierre Dulong (1785-1838) e Alexis Petit (1791-1818), dos calores atômicos dos metais (1819) – $C_p \simeq 6,4$ calorias/átomo-grama e grau centígrado - permitiu determinar, aproximadamente, vários pesos atômicos de elementos sólidos, e corrigir alguns valores errados.

A posterior determinação do número de Avogadro, $N_0 = 6,0023 \times 10^{23}$ moléculas/mole, e do volume molar, $V = 22,415 \text{ dm}^3$, em condições normais (0°C e 1 atmosfera de pressão), permitiram determinar os pesos absolutos de cada átomo ou molécula isolada, bem como fazer uma ideia da distância entre as moléculas nos gases.

Lembremos, de passagem, que a ordem de grandeza do número de Avogadro foi determinada por muitos e variados processos: - quer a partir do estudo dos desvios à lei dos gases perfeitos ($pV = RT$), quer a partir da cor azul do céu (Lord Rayleigh, 1871), quer a partir da aplicação feita por Jean Perrin, do estudo do movimento Browniano (descoberto por Robert Brown em 1827) [1.10] MOORE, 1964 p 244, quer ainda por medida directa e aproximada das dimensões de grandes moléculas (de ácido oleico, por exemplo) ([1.1] trabalho pratico sobre "Avaliação da Ordem de Grandeza do Número de Avogadro").

Determinações muito mais exactas foram feitas já no século XX, depois de se conhecer a carga do electrão, por aplicação da lei de Faraday (de 1833). Com efeito Faraday, ao estudar a electrólise, constatou que para fazer a separação electrolítica de 1 mol eram necessários 96520 Coulombs (uma unidade electrolítica ou Faraday), no caso de elementos monovalentes. Isto é:

$$e N_0 = F = 96520 \text{ Coulombs}$$

A determinação da carga do electrão, e em 1909 por Millikan, permitiu determinar N_0 com igual rigor.

Outro processo baseia-se na contagem, por cintilações, do número de átomos desintegrados de substâncias radioactivas, e na determinação da perda de peso correspondente.

Uma determinação ainda mais rigorosa resulta da aplicação ao estudo dos cristais da lei de Bragg, a que faremos posteriormente referência, que permitiu medir, com grande rigor, as dimensões das malhas respectivas e, conseqüentemente, o número de átomos existentes num dado volume de um cristal (ver [1.1], SOUSA, 1975 [1.6], PAULING, 1961 p 95, [1.7], BORN, 1965, p 22 a 16 e [1.10], MOORE, 1964, p 228 e p 244 e 245).

No estudo dos gases há ainda a salientar os trabalhos que levaram Robert Boyle (1627-1691), em 1660/62, em Inglaterra e Mariotte, em França, em 1676, a concluir que, se a temperatura se mantivesse constante, o volume de uma dada quantidade (peso) de gás variava na relação inversa da pressão a que está sujeito ([1.10], MOORE, 1964, p 10).

No final do século XVIII e começo do século XIX, Jacques Alexandre Charles (1746-1823) em França, em 1787, e J. L. Gay-Lussac, francês também, em 1802, completaram estes resultados, ao determinarem a influência da temperatura nesse volume, o que levou à expressão:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t(^{\circ}\text{C})}{273} \right)$$

onde V_0 é o volume de uma dada massa gasosa a 0°C e V o volume o da mesma massa à temperatura de $t^{\circ}\text{C}$.

Foi desta relação que resultou o estabelecimento em 1854, por William Thomson, mais tarde Lorde Kelvin (1824-1907), da escala absoluta de temperaturas ou escala Kelvin, que faz corresponder a 0°C $273,18^{\circ}\text{K}$ e a 100°C $373,18^{\circ}\text{K}$.

Os estudos referidos conduziram à equação de estado dos gases perfeitos, $pV = nRT$, onde R é a constante dos gases perfeitos ou ideais, T a temperatura absoluta ($^{\circ}\text{K}$) e n o número de moléculas-grama do gás que ocupa o volume V à pressão p ([1.3], SOUSA, 1975, p 168 e segs).

Finalmente com Kronig (1856), Clausius (1857), Maxwell (1860) e Boltzmann (1896) foi formulada e desenvolvida a teoria cinética dos gases, já muito antes sugerida, de algum modo, por Boyle (sec. XVII) e Bernouilli (movimento dos fluidos, sec. XVIII).

Maxwell e Boltzmann, ao introduzirem a teoria das probabilidades como base da explicação do comportamento dos gases, davam origem a leis físicas de novo tipo, de carácter estatístico e não já simplesmente causais.

Uma dessas leis é a lei da distribuição das velocidades das partículas de um gás, a uma dada temperatura (fig.1.1-1), que foi deduzida por Maxwell, em 1860, a partir da teoria das probabilidades (ver [1.7], BORN, 1965, p 11 e segs. [1.8], ROSSEL, 1970, p 196 e [1.10], MOORE, 1964, p 237).

Em 1920 Stern verificou directamente a lei de Maxwell da distribuição das velocidades das moléculas de um gás, velha de 60 anos, obtendo assim uma confirmação directa da validade do emprego de métodos estatísticos na física.

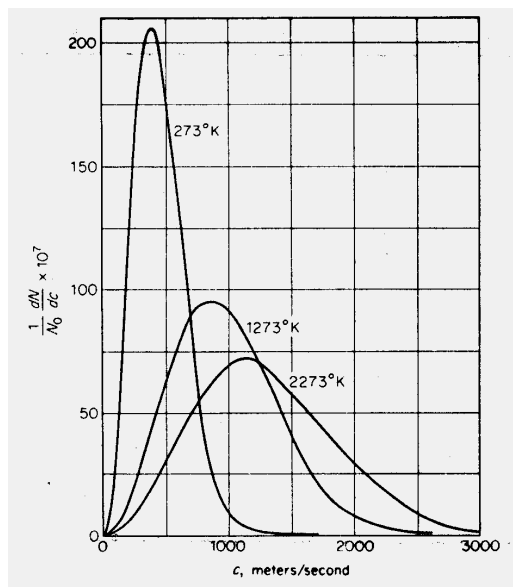


Fig. 1.1-1 - Lei de Maxwell da distribuição das velocidades das moléculas, de um gás (1860). Caso do azoto a 3 temperaturas diferentes.

$dN/dc = n^\circ$ de moléculas com velocidades, compreendidas entre c e $c+dc$ (em qualquer direcção). [1.10] p 237).

A experiência de Stern, a que se refere a fig. 1.1-2 (ver [1.5] p 37) consistiu em fazer com que um feixe de vapor de prata (ou outro metal), a temperatura bem determinada, atravessasse uma fenda existente num disco a rodar num tubo vazio. Solidariamente com este disco, e a uma certa distância do mesmo, roda um segundo disco onde os átomos metálicos condensam e se depositam (a temperatura deste disco é muito menor do que a do forno onde se forma o vapor metálico). Os pontos onde embatem, e se fixam estes átomos metálicos, no segundo disco, dependem da sua velocidade. Quanto mais lentos, maior será o desfaseamento angular entre a fenda do 1º disco e o ponto de impacto no 2º. Analisando a distribuição dos depósitos metálicos ao longo do disco B, e uma vez conhecida a velocidade de rotação dos dois discos, fica-se a saber a lei de distribuição das velocidades das partículas gasosas do vapor em questão, à temperatura do forno (ver [1.5], SOUSA, 1975, p 37 e [1.7], BORN, 1965, p 18 e 19).

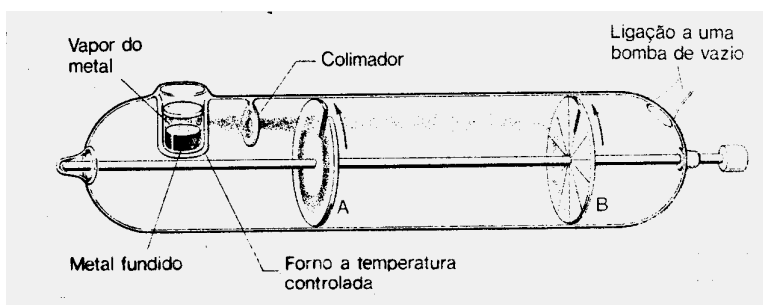


Fig. 1.1.-2 - Experiência de Stern (1920)

A lei de distribuição do depósito metálico no disco B confirmou a lei de distribuição das velocidades, de Maxwe11.

Da teoria cinética dos gases reteremos ainda o teorema da equipartição (Clausius, 1857; Maxwell, 1860) segundo o qual o calor específico a volume constante, C_v , é o produto do numero de graus de liberdade cinética por $k/2$, se referido a uma molécula, ou por $R/2$ se referido a uma mole. Para um gás monoatômico, em que cada molécula tem 3 graus de liberdade (segundo três direcções independentes, do espaço) será, portanto:

$$C_v = \frac{3}{2} k \text{ erg/}^\circ\text{K, átomo}$$

ou
$$C_v = \frac{3}{2} R \text{ erg/}^\circ\text{K mole.}$$

Num gás perfeito monoatômico, a energia das partículas é apenas energia cinética de translação, e o seu valor médio, para cada partícula monoatômica, à temperatura T , será pois:

$$\bar{\epsilon}_c = \int_0^T C_v dT = \frac{3}{2} k T$$

onde:

$k = 1,389 \times 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{k molécula}$ (constante de Boltzmann)

e

$R = 8,314 \times 10^{-7} \text{ erg/}^\circ\text{K mole}$ (constante dos gases perfeitos)

ou

$R = 1,986 \text{ cal/}^\circ\text{K mole}$ (ver [1.7], BORN, 1965, p 8 a 10 [1.8],
ROSSEL, 1970, p 559 e [1.10],
MOORE, 1964, p 239)

De acordo com a teoria cinética dos gases a temperatura depende, pois, apenas da energia cinética média das moléculas do gás, da qual é uma medida ([1.6], PAULING, 1961, p 46) No caso de sólidos e líquidos a temperatura continua a depender apenas da energia cinética dos átomos e moléculas; simplesmente, nestes casos, em vez de movimentos rectilíneos e uniformes (no percurso livre), temos a considerar vibrações e rotações de átomos e moléculas.

Da comparação dos pesos moleculares com volumes moleculares, no estado sólido (Lothar Meyer, 1864, Alemanha), com a valência dos elementos (Mendeleev, 1869) e com as suas propriedades químicas, resultou o estabelecimento das primeiras tabelas periódicas. A de Mendeleev era a mais completa: - incluía os 60 elementos então conhecidas, previa a existência de outros 6 elementos, descobertas logo a seguir, e tinha uma disposição que se aproximava das actualmente empregues. Desconhecia-se na altura, e não era ainda prevista, a existência dos gases raros ([1.1], SOUSA, 1975, p 71 e segs).

Mendeleev dava um grande passo em frente nos conhecimentos da química, ao arrumar, de forma coerente, os elementos conhecidos, e ao salientar o carácter periódico de

grande parte das suas características. No entanto, só cerca de meio século depois é que tal periodicidade viria a ser relacionada com a distribuição dos electrões constituintes dos átomos em sucessivas "camadas", encontrando-se assim uma justificação para a lei periódica. Mendeleev não podia, de modo algum, estabelecer tal relação, pois só nos fins do século XIX e princípios do século XX é que se descobriu o electrão e o protão, constituintes fundamentais de todos os átomos.

Com efeito foi ao estudar a condução da electricidade nos gases rarefeitos (ver fig. 1.1-3) que J. J. Thomson (1856-1940, Cavendish Laboratory, Cambridge) constatou, em 1894 que, para pressões muito baixas no interior do tubo de Crookes, 0,01 mmHg, 10.000 volts) o vidro do tubo em frente ao cátodo (-) se tornava fluorescente. Essa fluorescência era devida ao bombardeamento da parede do vidro por raios originados no cátodo (raios catódicos), que se propagavam em linha recta (fig.1.1-4) ([1.6]), PAULING, 1961, p 57)

Jean Perrin, em 1895, demonstrou que tais raios eram desviados por um campo magnético e que, pelo desvio sofrido, seriam formados por partículas carregadas negativamente (fig.1.1-5) ([1.6]) PAULING, 1961, p 58).

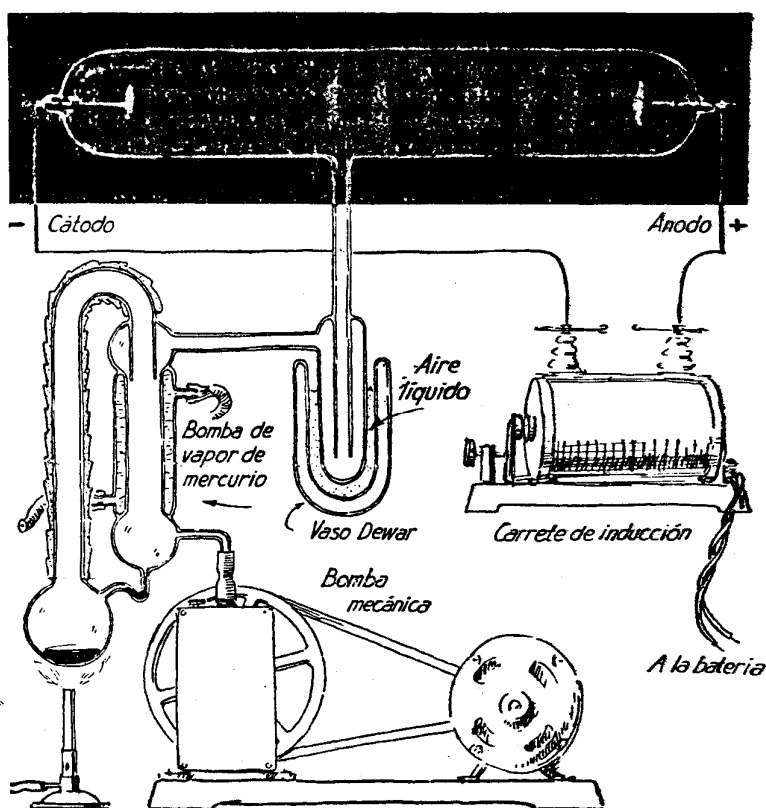


Fig. 1.1-3 - Aparelho empregue para observar a descarga eléctrica num gás rarefeito: - Tubo de Crookes. O espaço escuro que rodeia o cátodo chama-se espaço escuro de Crookes. A pressões ainda mais baixas o espaço escuro de Crookes ocupa a totalidade do tubo ([1.6] p 56)

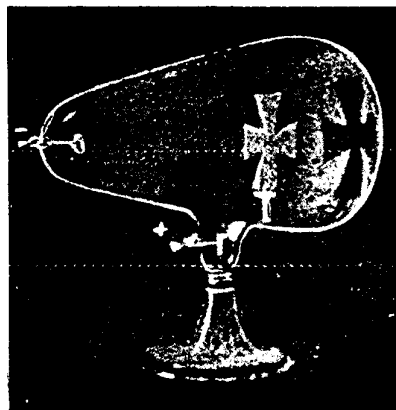


Fig. 1.1-4 - Experiência demonstrativa de que os raios catódicos se propagam rectilíneamente

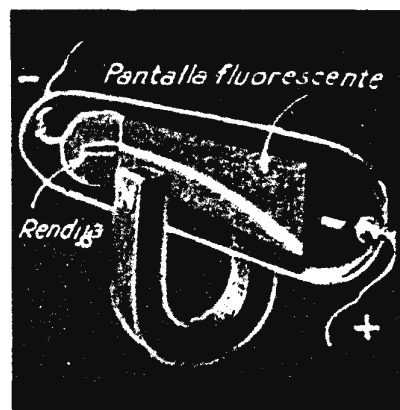


Fig. 1.1-5 - Experiência demonstrativa de que os raios catódicos possuem carga negativa

Fazendo actuar, sobre os raios catódicos, simultaneamente um campo eléctrico e um campo magnético, Thomson determinou, em 1897, não só a velocidade dos raios catódicos (cerca de 5×10^9 cm/seg, no seu caso, ou seja, cerca de 1/6 da velocidade da luz), mas também a relação entre a sua carga e e a massa m ([1.6] PAULING, 1961, p 59, fig. 1.1-6).

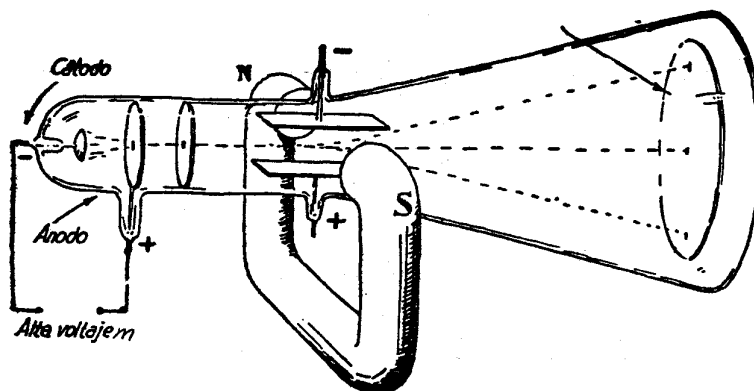


Fig. 1.1-6 - Experiência de Thomson. Fazendo actuar simultaneamente um campo eléctrico e um campo magnético sobre o feixe de raios catódicos, Thomson conseguiu determinar a relação e/m a partir do estudo dos desvios sofridos por estes raios.

Estudos posteriores, nomeadamente os realizados por R.A. Millikan (de 1906 a 1909), que observou o movimento, entre as placas dum condensador, de gotículas de óleo ionizadas por acção de raios X, permitiram determinar a carga, e , conseqüentemente, a massa do electrão (ver fig.1.1-7, [1.6] PAULING, 1961, p 60).

do mesmo tipo de experiências. Com efeito em 1886 o físico alemão Eugen Goldstein, ao estudar a condução da electricidade nos gases rarefeitos, com um tubo parecido com os usados por Thomson, mas com um cátodo perfurado, verificou o aparecimento de uma radiação que parecia provir do ânodo⁽⁺⁾ e que atravessava os orifícios (ou canais) do cátodo. Goldstein não sabia explicar como apareciam ou em que e que consistiam estes raios anódicos ou raios canais.

Em 1898 Wilhelm Wien determinou a relação entre a carga e a massa destes raios, formados por iões positivos do gás contido no tubo. Este era ionizado pelos electrões libertados pelo cátodo, sendo os iões acelerados pela diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo em sentido inverso ao dos raios catódicos, por ser positiva a sua carga.

Em 1906 Thomson fez determinações mais exactas, nomeadamente para o caso do ião hidrogénio, ficando-se assim a conhecer a carga e a massa do protão, que é :

$$M_p = 1,672 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$e_p = e+ = -e = 4,802 \times 10^{-10} \text{ U.Es.Q}$$

A partir da descoberta do protão e do electrão supôs-se, durante alguns anos, que os átomos seriam todos esféricos e constituídos por uma massa homogénea carregada positivamente, com electrões incrustados na superfície dessa massa. Os átomos seriam elásticos (conforme o exige a teoria cinética dos gases) e os electrões teriam alguma mobilidade. É o chamado modelo "plum-pudding" (pudim com uvas passas incrustadas), modelo químico ou modelo de Thomson ([1.9], KERWIN, 1964, p. 128).

As experiências de Ernest Rutherford (1871-1937, Nova-Zelândia, Manchester, G.B.) de bombardeamento de finas folhas metálicas com raios **alfa** (núcleos de átomos de hélio muito rápidos, ver p.26) realizadas em 1911, deitaram por terra a concepção que Thomson tinha do átomo, e vieram a dar origem, a curto prazo, a problemas novos e difíceis, que só a mecânica ondulatória viria a resolver.

Rutherford verificou, com efeito, ao bombardear uma folha de ouro de 5.000 Å de espessura (isto é, uma espessura com cerca de 1.000 átomos deste elemento) que quase nenhuma partícula era desviada de forma significativa. Em contrapartida, cerca de uma partícula em cada 100.000, sofria desvios muito fortes, muitas vezes superiores a 90°, em relação à trajectória inicial. Isto significava que, contrariamente ao que Thomson pensava, os átomos não são homogéneos em todo o volume, mas têm quase toda a sua massa concentrada num núcleo extremamente pequeno (de dimensões comparáveis ou até talvez menores do que as do electrão), sendo o resto do volume do átomo vazio, com electrões em movimento em volta do núcleo. Com efeito os raios deflectidos de 90° ou mais, só podem sofrer tais deflexões se chocarem com uma massa importante muito concentrada no núcleo (ver fig 1.1-8 ([1.6], PAULING, 1961, p66).

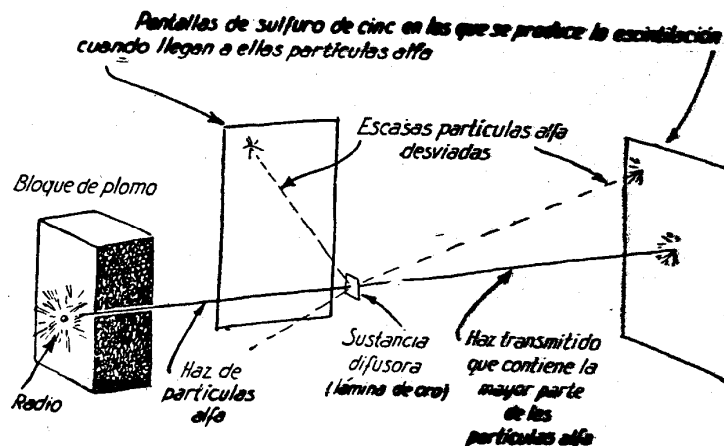


Fig. 1.1-8 - Experiência de Rutherford. Esquema representativo da experiência de Rutherford e que o levou a concluir que a quase totalidade da massa dos átomos se concentrava em núcleos extremamente pequenos.

O diâmetro médio dos átomos, determinado por estes electrões periféricos em movimento, da ordem de grandeza de alguns Å ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$) e cerca de 10^4 a 10^5 vezes superior ao diâmetro dos núcleos respectivos. A massa dos átomos está quase toda concentrada nos seus respectivos núcleos, onde a densidade média é da ordem dos milhares de toneladas por mm^3 !!!

Em 1913 Thomson, que entretanto prosseguira o estudo da deflexão dos raios positivos (raios canais) por meio de campos eléctricos e magnéticos, verificou que nem todos os iões do neon tinham a mesma massa. A par do ião de massa atómica 20, surgia uma pequena linha correspondente à massa atómica 22. Descobria assim, por espectrografia de massa, a existência de isótopos ([1.7], BORN, 1965, p 32 e p 42; [1.10], MOORE, 1964, p 440 e segs.).

Aston, discípulo de Thomson, aperfeiçoou a espectrografia de massa, estudando, com o seu novo espectrógrafo, vários elementos. Deste e doutros estudos concluiu-se que muitos elementos eram misturas de isótopos (quimicamente idênticos para cada elemento, mas de massas diferentes de isótopo para isótopo). Verificou-se também que os isótopos estudados tinham todos massas atómicas sensivelmente proporcionais à do hidrogénio, mesmo no caso do cloro e do boro já referidos (p.2).

A hipótese de Prout (p.2) parecia assim confirmar-se, depois de ter sido considerado sem validade durante cerca de cem anos.

Até à descoberta do neutrão, em 1932, considerou-se, com efeito, que cada átomo de número atómico Z (que define a sua posição na tabela periódica dos elementos) e número de massa (isotópica) A , tinha, no seu estado normal, Z electrões periféricos, A protões no núcleo,

e A-Z electrões no núcleo também. Desconhecia-se nessa altura, as dimensões do electrão. ([1.11], SEMAT, 1962, p 446).

Dissemos atrás que as experiências de Rutherford, ao mostrarem que os electrões não estavam incrustados numa massa material, levantavam problemas difíceis. De facto, na falta de um suporte material, os electrões só não cairão no núcleo, para onde os atrai a força electrostática, se se moverem com grandes velocidades em torno da carga central positiva, originando uma força centrífuga que equilibre a força atractiva.

Niels Bohr, em 1913, (Dinamarca, +1962) imaginou que os electrões teriam órbitas circulares, às quais Sommerfeld (1868-1951) acrescentou órbitas elípticas. De acordo com a teoria de Bohr-Sommerfeld os electrões rodariam em torno do núcleo descrevendo, com enormes velocidades, órbitas circulares ou elípticas, tais como as dos planetas à volta do sol. Mas há uma diferença fundamental entre os planetas e os electrões: - é que os electrões, sendo electricamente carregados, ao descreverem as suas órbitas extremamente rápidas deveriam, de acordo com as equações de Maxwell (1855) do electromagnetismo, originar ondas electromagnéticas. Deste modo perderiam energia cinética, o que os levaria a aproximarem-se progressivamente do núcleo, até nele caírem, o que obviamente não corresponde à verdade.

Bohr postulou que haveria certas órbitas especiais em que tal não aconteceria. Enquanto os electrões permanecessem nessas órbitas especiais, estacionárias, não emitiriam qualquer radiação nem reduziriam a sua energia cinética. Bohr (e depois Sommerfeld) era assim conduzido à selecção de certas órbitas electrónicas, quantificadas.

Mas não poderemos perceber como o fizeram sem recuar um pouco no tempo e sem nos debruçarmos sobre a natureza da luz. Vamos pois entrar num domínio que, embora não pareça, tem muito que ver com o assunto em estudo (que é a distribuição dos electrões nos átomos).

1.1.2- A natureza da luz e a teoria quântica de Planck. A evolução da física e as noções de matéria e energia.

Não perderemos tempo com a longuíssima e acesa disputa sobre a natureza da luz, herdada do século XVII quando Huygens (1629-1695, Holanda) defendia que a luz seria constituída por ondas que se deslocavam num meio fluido (hipotético), o "eter", e Newton (1642-1727, Cambridge, G.B.) e seus discípulos a suponham formada de corpúsculos que se podiam propagar no vazio ([1.12], SEDGWICK, 1952, p 278 e segs.).

No principio do século XIX Young (1801) descobriu que se a luz atravessasse duas fendas muito finas e próximas, feitas num obstáculo opaco colocado perpendicularmente ao feixe luminoso, os dois feixes enfraqueciam-se mutuamente, interferindo um com o outro, em certas zonas, e reforçavam-se noutras, dando origem a uma série alternada de linhas escuras, e claras (ver fig. 1.1-9, [1.7], BORN, 1965, p 90 e 91). Este facto, incompreensível do ponto de vista corpuscular Newtoniano, é perfeitamente normal em fenómenos ondulatórios. Estudos posteriores de Young e Fresnel confirmaram, de modo inequívoco, a natureza ondulatória da luz, encerrando assim a longa disputa ([1.7], BORN, 1965 p 89 e segs.;[1.13], EINSTEIN, 1950, p 76 e segs. ver também[1.18], CAGNAC, 1971, p 93 e segs) (ver fig. 1.13 p 97).

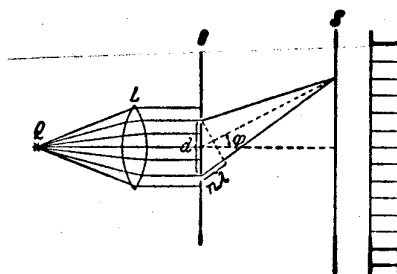
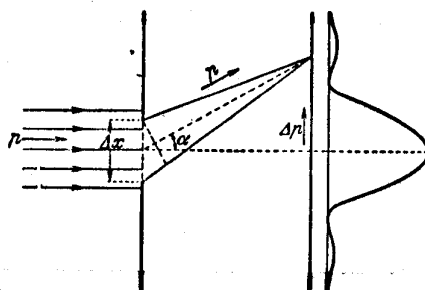


Fig.1.1-9 - Interferências luminosas

(a) - Esquema representativo da experiência de interferência de Young. A figura de difração produzida por raios luminosos que atravessam duas fendas estreitas muito próximas, é formada por um conjunto de bandas (ou franjas) equidistantes claras e escuras.

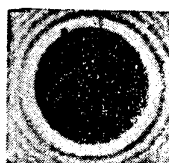


(b) - Difracção provocada por uma fenda (ou furo)estreita. A figura de difracção apresenta um forte máximo para o ângulo de difracção $\alpha = 0$, e uma série de máximos equidistantes que se tornam progressivamente mais fracos à medida que o ângulo de difracção aumenta.



(Fotografia de V. Arkadiev)

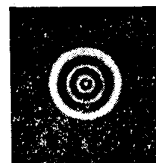
(a)



(b)

Difracção da luz em curva em redor de um pequeno obstáculo

(Fotografia de V. Arkadiev)



(c)

Difracção da luz que passa através de um pequeno furo.

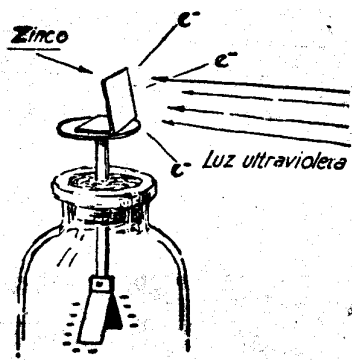
Fig. 1.1-10 - Fotografias de figuras de difracção da luz

O problema considerou-se definitivamente arrumado, durante quase todo o resto do século XIX, até que em 1898 J.J. Thomson descobriu a fotoelectricidade. A descoberta de Thomson surge na sequênça de observações feitas em 1887 por Heinrich Hertz - (1857-1894, físico alemão que descobriu as ondas de rádio ou ondas hertzianas), - sobre a influência da luz ultravioleta na redução do potencial que era necessário estabelecer entre dois eléctrodos, para

fazer saltar uma chispa entre eles.

Com efeito Thomson verificou que, fazendo incidir luz ultravioleta sobre uma placa de zinco montada num electroscópio (ver Fig. 1.2-11) carregado negativamente, as suas folhas convergiam. Isto é, o electroscópio descarregava-se, pelo desaparecimento de cargas negativas. Se o electroscópio estivesse carregado positivamente, as folhas divergiam ainda mais, o que indicava que as cargas eléctricas positivas não eram emitidas por efeito da luz.

J.J. Thomson demonstrou que as cargas eléctricas negativas que abandonavam o electroscópio eram electrões.



**Fig. 1.1-11 - Experiência demonstrativa do efeito fotoelétrico.
Uma chapa de zinco sobre a qual incide luz ultravioleta, emite cargas eléctricas.**

O estudo do efeito fotoelétrico permitiu, em curto espaço de tempo, concluir que a luz visível não tinha o mesmo efeito sobre a placa de zinco, e que o valor da frequência limite, ν_0 , da luz incidente, chamado limiar fotoelétrico a partir do qual se começava a observar a emissão fotoelétrica, dependia apenas da natureza química e física da superfície emissora dos electrões

Além disso a energia cinética máxima, atingida pelos electrões emitidos, não dependia da intensidade mas apenas da frequência da luz incidente.

Um aparelho parecido com a célula fotoelétrica representada na fig. 1.2-12 permitiu demonstrar que o potencial eléctrico negativo, necessário para evitar a corrente fotoelétrica, depende da frequência da luz incidente, segundo uma lei linear representada na fig. 1.2-13.

O valor V_0 obtido por extrapolação da curva $V_s = f(\nu)$, para $\nu = 0$, é uma característica da superfície do material emissor de foto electrões, vulgarmente designada por potencial de extracção ou função trabalho ("work function"). É este potencial que mantém os electrões ligados ao material, e que evita que eles se escapem da sua superfície.

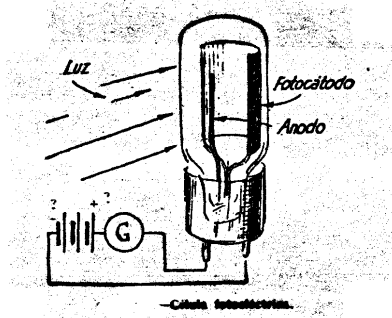


Fig. 1.1-12 - Célula Fotoelétrica

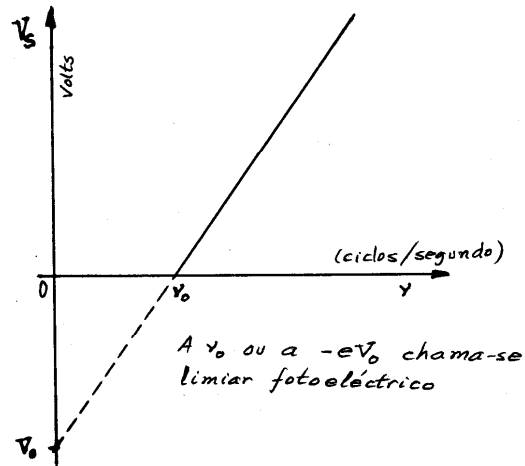


Fig. 1.1-13 - Potencial retardador, V_S necessário para anular completamente o fluxo de fotoelectrões, em função da frequência da radiação incidente.

Se a luz incidir sobre átomos livres de um elemento metálico vaporizado, o potencial de extracção $V_{0,v}$, é diferente do correspondente ao mesmo elemento no estado sólido, e torna-se igual ao potencial de ionização.

Este último é, como se sabe, a energia necessária para libertar um electrão de um átomo neutro isolado. O seu valor determina-se, por exemplo, bombardeando um gás monoatômico por meio de electrões provenientes de um cátodo incandescente e acelerados por meio de um campo eléctrico, e medindo a intensidade E do campo acelerador a partir do qual se formam iões positivos. Outro processo de determinar a energia de ionização de um elemento, consiste no estudo dos espectros de emissão ou de absorção desse mesmo elemento, a que faremos referência mais adiante.

Pouco depois de Thomson ter descoberto o efeito fotoelétrico, Max Planck (1858-1947, Alemanha) apresentava, em 1900, em resultado dos seus estudos sobre a radiação do corpo negro, a teoria quântica da radiação térmica ([1.14]. [1.7], BORN, 1965, p 275 e segs.). Nela Planck demonstrava que as teorias clássicas sobre o assunto implicavam, caso fossem verdadeiras, uma autêntica catástrofe do ultravioleta, isto é, a emissão, por qualquer corpo negro, de uma quantidade de energia radiante infinita, de baixos comprimentos de onda.

Tal catástrofe, que a experiência felizmente não confirma, deixaria teoricamente de ter lugar se a luz fosse emitida por quantidades finitas e discretas, os quanta de luz. O integral (contínuo) da energia irradiada pelo corpo negro seria assim substituído por um somatório de quantidades discretas, cujo total era finito e concordava com os valores experimentais, e não já infinito como nas teorias clássicas baseadas na concepção ondulatória e contínua da luz.

Esta mesma teoria, aplicada, em 1905 por Einstein ao efeito fotoelétrico, permitia interpretá-lo de forma absolutamente lógica e coerente com os resultados experimentais, servindo mesmo de base ao cálculo (por Millikan, em 1912) da constante de Planck. ([1.6], PAULING, 1961, p 166).

As experiências de E. Meyer e W Gerlach (1914) sobre o efeito fotoelétrico, foram ainda mais directamente concludentes quanto à natureza corpuscular da luz.

Estas experiências consistiram em fazer incidir um feixe de luz ultravioleta sobre muito pequenas partículas de um pó metálico em suspensão entre as placas de um condensador carregado. Com o auxílio de um microscópio, como no caso da experiência de Millikan, pode observar o momento em que dum qualquer partícula era arrancado um electrão por efeito fotoelétrico. Quando tal acontece, com efeito, a partícula é acelerada, rapidamente, na direcção da placa negativa do condensador. A observação ao microscópio permitiu determinar o momento em que tal acontecia.

Regulando a intensidade da luz incidente, de modo a que a energia recebida por cada partícula, por unidade de tempo - considerando a luz como se fosse um campo electromagnético alternativo contínuo - fosse suficientemente fraca, só ao fim de alguns segundos se poderia acumular a energia suficiente para libertar um electrão. Isto é, a ser verdadeira hipótese ondulatória e contínua da luz, não deveria verificar-se qualquer emissão de fotoelectrões antes do prazo necessário para a referida acumulação de energia.

Ora o que observaram Meyer e Gerlach foi que, desde o início da iluminação com raios ultravioletas, se dava a imediata aceleração de algumas partículas. Isto significava que, desde o início da irradiação, havia alguns fotoelectrões libertados, o que só era compreensível se se considerasse a luz constituída por corpúsculos, ou fotões, com energia finita que, ao chocarem com uma partícula metálica a podiam ionizar imediatamente ([1.7], BORN, 1965, p 95 e 96).

Mais tarde outros fenómenos, tais como o efeito Compton, em que um quanto de luz ou fotão choca com uma partícula elementar (electrão, por ex^o), que é desviada como uma bola de bilhar ao chocar com outra bola, vieram confirmar que a luz não tinha um carácter meramente ondulatorio, mas que nalguns fenómenos se comportava como se fosse constituída por partículas discretas de energia, os fotões. Planck determinou a energia E_ν de cada fotão, que depende da frequência da radiação, e que é:

$$E_\nu = h \cdot \nu \quad \text{onde } h = \text{constante de Planck} = 6,625 \times 10^{-27} \text{ erg.seg.}$$

Tendo em conta a relação de Einstein, (ver p 24), $E = mc^2$, a quantidade de movimento de um tal fotão é:

$$p = \frac{h \cdot \nu}{\lambda} = \frac{h \cdot \nu}{c} \quad (\text{uma vez que } h \cdot \nu = mc^2 \text{ e } \lambda = \frac{c}{\nu} = h/mc = h/p)$$

onde λ = comprimento de onda do fóton e c = velocidade do fóton.

O século XX alvorecia assim com a descoberta das principais partículas elementares, quer de matéria (o próton e o electrão), quer de carga eléctrica (a carga do electrão), quer de energia (o fóton). E, mais do que isso, despertava com a afirmação do carácter simultaneamente ondulatório e corpuscular duma mesma realidade, a luz.

Como se isso fosse pouco, em 1905 Einstein (1879 - 1955 Alemanha, Suíça e EUA) ao apresentar a sua teoria da relatividade, com a qual explicava por que razão a velocidade da luz - medida, entre outros, por Fizeau, em 1851 e por A. Michelson em 1887 ([1.16], PAULING, 1961, p 95 e segs. e [1.12], SEDGWICK, 1952, p 349) - é independente das velocidades, quer da fonte luminosa, quer do receptor, concluía que a massa dum corpo depende da sua energia cinética, e que massa e energia não são realidades totalmente distintas, porquanto se podem transformar mutuamente uma na outra. A sua relação de equivalência é:

$$E = m.c^2$$

onde E = Energia em que se pode transformar uma partícula de massa m , e

c = velocidade da luz no vazio =

$$= 2,99792 \times 10^{10} \text{ cm/seg}$$

Também a teoria da relatividade tem sido confirmada em inúmeros fenómenos, quer astronómicos, como por ex. a precessão da órbita dos planetas em torno do sol (em cada 3 milhões de anos o eixo maior da órbita de mercúrio descreve um círculo em torno do sol ([1.13], EINSTEIN, 1950, p 181), quer nos movimentos dos electrões nos átomos, quer na perda de massa das partículas nucleares (nuclídeos) ao formarem os núcleos atómicos, correspondente à energia libertada aquando da sua formação, quer na mais estrondosa e triste aventura do progresso científico, a bomba atómica.

A própria transformação da energia em matéria também já se verificou experimentalmente, desde 1933, altura em que se observou a transformação dum raio γ (fóton de muito elevada frequência) num par de partículas, um electrão e um próton ([1.6], PAULING, 1961, p 71).

Por isso, quando em 1911 Rutherford se surpreendeu ao constatar que os átomos, isto é, a matéria, mesmo nos sólidos tão densos como o ouro, era constituída quase exclusivamente por vazio, já não havia razões para espanto. O dobrar do século tinha sido tão rico de descobertas surpreendentes, que esta última era só mais uma.

Antes de abordarmos a teoria de Bohr dos electrões no átomo, lembremos ainda que foi também no fim do século XX que se descobriram os raios X e a radioactividade.

Os raios X foram descobertos em 1895 por Wilhelm Konrad Röntgen (1854-1923, Wurzburg,) que, ao proceder a estudos com o tubo de Crookes (novamente o tubo de Crookes dos raios catódicos...) verificou, ocasionalmente, que um alvo coberto por platinocianeto de bário, colocado nas vizinhanças do tubo, se tornava fluorescente. Rontgen constatou que essa

radiação misteriosa proveniente do tubo de raios catódicos – a que chamou raios X - atravessava paredes opacas à luz, de apreciável espessura, de grande número de materiais ([1.4], SOUSA, 1975, p6; [1.6], PAULING, 1961, p 63).

Discutiu-se muito sobre a natureza corpuscular ou ondulatória desses raios. As experiências com as redes de difracção, que tinham permitido demonstrar a natureza ondulatória da luz, não davam resultados concludentes nesse sentido, até que em 1912 Lawe conseguiu obter figuras de difracção dos raios X que atravessavam um cristal de blenda (ZnS). Concluiu-se assim que se tratava duma radiação semelhante à luz ordinária, apenas com comprimentos de onda muito mais curtos, da ordem do Å (1 angstrom = 10^{-8} cm), que só era difractada de forma sensível por redes dessa ordem de grandeza. A disposição regular dos átomos de Zn e S nos cristais de blenda, em planos, paralelos afastados de poucos Å, tornava-os uma muito apertada rede adequada à difracção dos raios X.

Aliás a difracção destes raios, passou a ser utilizada numa das técnicas fundamentais do estudo dos cristais. Isto a partir do momento em que, na sequência dos trabalhos de Von Laue, W.e L. Bragg (William Bragg, 1862-1942, e seu filho, Lawrence Bragg, nascido em 1890, GB), explicaram as figuras de difracção obtidas e este último as relacionou com as distâncias entre os planos atômicos dos cristais, segundo a expressão $n\lambda = 2d \sin\theta$. No final do capítulo 1.4 faremos uma breve referência a esta técnica, da máxima importância em cristalografia, em metalurgia e no estudo dos materiais em geral.

A descoberta da fluorescência provocada pelos raios X levou Henri Becquerel (1852-1908, França), por sugestão de Henri Poincaré, a verificar se haveria alguma semelhança entre esta radiação e a produzida por algumas substâncias que se tornam fluorescentes quando expostas à luz solar. Becquerel escolheu o urânio (sulfato duplo de urânio e potássio), que já se sabia ter essa propriedade, para fazer os seus estudos.

Depois de algumas experiências, que pareciam provar a semelhança dos dois tipos de radiação (X e fluorescência do urânio quando exposto à luz solar), surgiram alguns dias sem sol que o obrigaram a interromper os seus ensaios. Mas, com grande surpresa sua, o urânio continuava a emitir radiações que impressionavam as chapas fotográficas, mesmo sem ter sido exposto ao sol!

Becquerel descobria assim, acidentalmente, a radioactividade natural.

Estudos posteriores do casal Curie, do próprio Becquerel, de Rutherford, Thomson, P. Villard e outros, permitiram concluir que a radiação Becquerel era composta por três tipos de radiações diferentes:

- raios α : - núcleos do átomo de hélio, com dois protões e dois neutrões, muito rápidos;
- raios β : - electrões rápidos
- raios γ : - radiação electromagnética do mesmo tipo que a luz visível e os raios X, mas de comprimentos de onda ainda mais curtos, e poder de penetração ainda maior do que estes últimos ([1.4], SOUSA, 1975, p 8; [1.6], PAULING, 1961, p 63).

O conhecimento e emprego destas radiações veio permitir um enorme progresso da física atômica, e mesmo da física nuclear.

Um dos resultados dos estudos por bombardeamento de folhas metálicas com raios X foi a conclusão que Rutherford tirou sobre a concentração da quase totalidade da massa do átomo num núcleo de dimensões (em volume) cerca de 10^{13} vezes menores do que as do próprio átomo, como já vimos atrás.

Também já nos referimos ao efeito Compton, observado com o auxílio duma câmara de nevoeiro de Wilson ([1.4], SOUSA, 1975, p 32) em que um raio (onda electromagnética) choca, por ex.º com um electrão: - o efeito é semelhante ao do choque de duas bolas de bilhar. O comprimento de onda do fóton após o choque torna-se maior, por perda de parte da sua energia, conforme o previsto pela teoria quântica da luz de Max Planck.

Também já se confirmou experimentalmente, na década de 30 (como já dissemos) que uma onda luminosa podia dar origem a um par de partículas, electrão e positão (electrão positivo), e que um electrão e um positão podiam destruir-se, originando, em sua substituição, uma onda luminosa, cuja energia corresponde à prevista por Einstein ([1.7], BORN, 1965, p.53).

Estes e muitos outros factos fizeram com que as noções clássicas de matéria e energia, de corpúsculo e de onda, fossem perdendo parte da sua consistência.

Ao mesmo tempo as noções mais abstractas de campo (noção criada por Michael Faraday (1791-1867), fundamental ao desenvolvimento da teoria do electromagnetismo (por James Clerk Maxwell (1831-1879), e de probabilidade, vão-se impondo cada vez mais na física, onde as leis de probabilidade passaram a assumir um papel cada vez mais relevante.

A própria noção de tempo também foi contestada, perdendo o seu carácter absoluto, com a teoria da relatividade.

As relações de indeterminação ou de incerteza de Heisenberg (1926) fruto natural da teoria quântica de Planck, e que se integram perfeitamente no quadro da mecânica quântica ondulatória, como veremos mais adiante, mostram claramente a impossibilidade de o homem determinar, simultaneamente, a posição e a velocidade de uma partícula elementar, estabelecendo assim claros limites ao conhecimento humano da natureza. Como exemplo destas relações temos as seguintes:

$$\Delta p \cdot \Delta x = h/4\pi \quad \text{onde}$$

$$\Delta p = \Delta (mv) = \text{imprecisão mínima na determinação da quantidade de movimento da partícula;}$$

$$\Delta x = \text{imprecisão mínima na determinação da posição da partícula;}$$

$$h = \text{constante de Planck}$$

As relações de indeterminação confirmam e reforçam a necessidade de leis

estatísticas ou probabilísticas para descrever uma natureza quantificada e impossível, para o homem, de conhecer totalmente (ver [1.15], HEISENBERG, e [1.33], HUME, 1969, p 18 e segs e p 42 e segs).

Acrescentemos, para concluir esta introdução, que o estudo das partículas nucleares veio provar que entre estas se exercem interacções diferentes das conhecidas no começo do século XX, as chamadas interacção forte e interacção fraca, ambas de muito pequeno alcance 10^{-13} a 10^{-14} cm) e para as quais não foi ainda possível descobrir uma lei de força satisfatória ([1.8], ROSSEL, 1970, p 41). Presentemente as interacções conhecidas, que se exercem entre diferentes corpos, são pois a **gravitação universal**, a **interacção electromagnética**, a **interacção forte** e a **interacção fraca**.

1.1.3. - O átomo de hidrogénio segundo Bohr-Sommerfeld

Foi a partir de 1880 que se iniciou o estudo dos espectros da luz emitida por certos gases quando excitados por meio de um arco eléctrico ou por meio de altas temperaturas, na sequência de estudos anteriores do espectro da luz do sol, iniciados por Newton (1663) e retomados por Scheele (1777), Herschel (1800), Fraunhofer (1787-1826), Kirchhoff (1859) e Angstrom (1868). (ver [1.10], MOORE, 1964, p 470 e segs). Em 1885 Balmer mostrou que os valores dos comprimentos de onda das radiações do espectro (visível) do hidrogénio eram dados pela expressão:

$$1/\lambda = R_H (1/2^2 - 1/n^2), \text{ com } n=3, 4, 5, \dots$$

onde

$$R_H = \text{constante de Rydberg} = 109.678^{-1} \text{ cm}$$

Para o espectro de riscas, e para esta expressão, chamada fórmula de Balmer, não tinha sido ainda encontrada qualquer explicação, até ao dia em que Bohr apresentou a sua teoria do átomo de hidrogénio (em 1913).

Bohr partiu dos resultados de Rutherford e da ideia deste, de que os átomos seriam constituídos por núcleos de carga positiva contendo quase toda a massa, e com electrões à volta, num raio enorme relativamente às dimensões dos próprios núcleos. No caso do átomo de hidrogénio teríamos um protão central e um electrão periférico com massa 1837 vezes menor do que a do protão.

Bohr resolveu calcular, para o caso mais simples, - electrão do átomo de hidrogénio a descrever órbitas circulares, - qual a velocidade que estes deveriam ter, em função do raio da orbita, a fim de se equilibrarem a força centrífuga (f_c) e a força de atracção electrostática (f_e) entre o protão e o electrão. Chegou ao seguinte resultado:

$$f_c = m \cdot a = \frac{m v^2}{r} \quad (1) \quad \text{com} \quad \left\{ \begin{array}{l} m = \text{massa do electrão;} \\ r = \text{raio da órbita (suposta circular), em torno do núcleo (suposto fixo);} \\ v = \text{velocidade do electrão} \end{array} \right.$$

$$f_e = \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad \text{com } q_1 = e, q_2 = -e, \text{ logo}$$

$$(2) \quad f_e = - \frac{e^2}{r^2} \quad \text{no sistema CGS de Gauss} \\ \text{(com } e \text{ em unidades electrostáticas de carga, U.Es.Q.,} \\ \underline{r} \text{ em centímetros, cm, e } f_e \text{ em dines)}$$

ou

$$(2') \quad f_e = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad \text{no sistema internacional (MKSA)} \\ \text{(com } e \text{ em coulombs, C, } r \text{ em metros, m,} \\ \text{e } \epsilon_0 = \text{permitividade dielétrica do} \\ \text{vazio} = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ Farad/m,} \\ \text{o que implica que}$$

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8,9875 \times 10^9 \text{ unidades do sistema internacional) (ver [1.26] p.9).$$

No que se segue trabalharemos com unidades CGS de Gauss pois nestas condições as expressões são mais simples.

$$\text{Em condições de equilíbrio } f_c + f_e = 0 \Rightarrow f_c = -f_e, \quad \text{logo}$$

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \Rightarrow \boxed{m v^2 = \frac{e^2}{r}} \quad (3) \quad \text{(no sistema CGS de Gauss)}$$

Evidentemente que a mecânica clássica diz que todos os raios orbitais são possíveis desde que a velocidade e o raio respectivo satisfaçam a equação supra, (3).

Já vimos que, segundo a teoria do electromagnetismo (comprovada por Hertz nos fins do século XIX), um electrão em movimento periódico rápido deve emitir ondas hertzianas e perder energia cinética, o que, a verificar-se também nos átomos, levaria à sucessiva diminuição da sua energia cinética e conseqüente aproximação dos electrões do núcleo até à destruição do átomo, considerado tal como Rutherford o concebera.

Para resolver a dificuldade Bohr admitiu, por hipótese, que haveria certas órbitas especiais em que tal emissão de radiações electromagnéticas não se daria, e que, por isso, essas órbitas seriam estáveis. Sugestionado pela teoria quântica de Planck, e tendo em conta os espectros de riscas, postulou que o momento cinético, isto é, o momento da quantidade de movimento (m.v.r.) do electrão seria quantificado e múltiplo de $h/2\pi$ (h = constante de Planck). Bohr postulou, portanto:

$$m \cdot v \cdot r = n \frac{h}{2\pi}, \text{ com } n = 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

Partindo deste postulado Bohr calculou os raios das órbitas (circulares - outro postulado de Bohr) possíveis, e as velocidades e energias (cinética e potencial) correspondentes.

Assim, multiplicando (3) por mr^2 , vem:

$$m^2 \cdot v^2 \cdot r^2 = e^2 \cdot m \cdot r \quad \text{e, substituindo } mvr \text{ por } \frac{nh}{2\pi}$$

resulta:

$$\frac{n^2 h^2}{4 \pi^2} = e^2 \cdot m \cdot r \Rightarrow r = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 m e^2} = n^2 r_1 \quad (5)$$

com

$$r_1 = \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2} = 0,530 \text{ \AA} \quad (5'), \text{ valor de } r$$

valor de r para $n = 1$

que resulta de se substituir m, e, h e π pelos seus valores, já todos conhecidos na altura.

De acordo com os postulados de Bohr os raios possíveis para o electrão do átomo de

hidrogénio são dados pela expressão (5) com $n = 1, 2, 3, \dots$

Nas mesmas condições as velocidades correspondentes são

$$v = \frac{1}{r} \frac{nh}{2\pi m} = \frac{2\pi e^2}{nh} = \frac{2,18 \times 10^8}{n} \text{ cm/seg} \quad (6)$$

o que, para $n = 1$ dá uma velocidade cerca de cem vezes menor do que a da luz.

Finalmente, a energia cinética do electrão é:

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad (7)$$

e a energia potencial, por se encontrar num campo electrostático criado pelo núcleo, é:

$$E_p = - \frac{e^2}{r} \quad (8)$$

A soma das duas energias, cinética e potencial, dá:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{r} = - \frac{1}{2} m v^2 = - \frac{e^2}{2r} \quad (9)$$

onde o sinal menos significa que a energia do electrão diminui à medida que este se aproxima do núcleo.

Bohr considerou que a diferença entre os níveis energéticos das órbitas estacionárias daria a energia da radiação emitida quando um electrão passasse duma órbita periférica para outra mais próxima do núcleo.

Supondo nula a energia do electrão no infinito ($n = \infty$) a sua energia total ($E_{tot} = E_c + E_p$) na órbita estacionária de raio $n r_1$ (estado estacionário n), seria então:

$$E_{tot, n} = E_n = - \frac{1}{2} m v^2 = - \frac{1}{2} \frac{m^4 \pi^2 e^4}{n^2 h^2} =$$
$$E_n = - \frac{2 \pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \quad (10)$$

um valor negativo, considerando nula a energia no ∞ (infinito).

Tendo em conta que, segundo Planck, a energia dum fóton está relacionada com a sua frequência pela expressão:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (\text{ver p 12})$$

vem:

$$E_{n''} - E_{n'} = h \frac{c}{\lambda}, \quad \text{com } n'' > n' \quad \text{inteiros quaisquer (11)}$$

Donde resulta:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= - \frac{1}{hc} \frac{2 \mathcal{R}^2 m e^4}{h^2} \cdot \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = \left(\frac{2 \mathcal{R}^2 m e^4}{ch^3} \right) \cdot \\ &\cdot \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) \\ &= 109.740 \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) \quad \text{cm}^{-1} \quad (12) \end{aligned}$$

Esta expressão contém quase exactamente, a de Balmer, sendo no entanto mais generalizada (ver [1.17], SALGUEIRO, FERREIRA, 1970, p 125, e segs e [1.11], SEMAT, 1962, p 214).

Poucos anos mais tarde, em 1915, Lyman descobria a série de riscas espectrais do hidrogénio correspondentes a $n' = 1$, cujos comprimentos de onda coincidiam com os de Bohr e que só não tinham sido ainda assinaladas por estas radiações se situarem no domínio do ultravioleta longínquo, e não serem, por isso, visíveis.

Pela mesma altura determinaram-se as séries correspondentes a $n' = 3$ (série de Paschen) e a série de Brackett ($n'=4$), e depois a de Pfund ($n' = 5$). A todas estas séries correspondem radiações no domínio do infravermelho ([1.11], SEMAT, 1962, p 216).

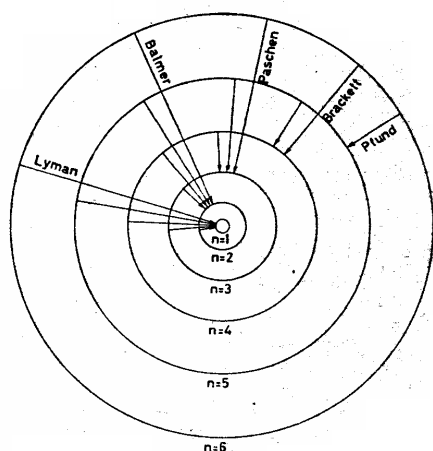
Embora sem qualquer justificação intrínseca, o postulado de Bohr sobre os momentos cinéticos dos electrões afirmava a sua validade na medida em que permitia explicar, e prever até, as riscas espectrais do hidrogénio.

As figuras seguintes mostram, esquematicamente, as órbitas possíveis do electrão em átomos de hidrogénio mais ou menos excitados, e as energias correspondentes a cada

órbita ou estado. O valor correspondente a $n = 1$ corresponde ao estado fundamental, não excitado.

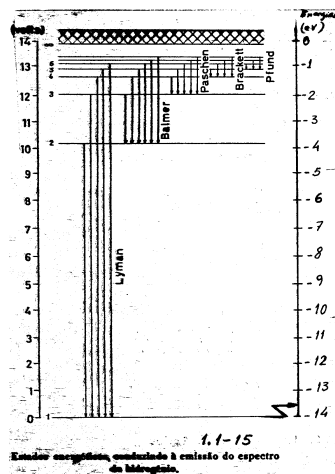
Pelas figs. 1.1-14 e 1.1-15 vemos que, na teoria de Bohr, o electrão do átomo de hidrogénio pode descrever apenas certas órbitas, quantificadas, e possuir energias bem definidas, quantificadas também. Enquanto o electrão permanecer numa órbita estacionária, não emitirá qualquer radiação, mantendo o seu nível energético. Desde que saia dessa órbita, salta para outra órbita estacionária, emitindo um fotão de energia igual á diferença de energias dos dois estados.

O fenómeno inverso, isto é, absorção de energia radiante (absorção de um fotão), também é possível, com salto do electrão duma orbita de pequeno raio (n baixo) para outra de maior raio (maior valor de n) e maior nível energético. Se a energia absorvida pelo electrão for muito elevada, este pode mesmo sair da influência do núcleo, e forma-se, neste caso, um ião positivo e um electrão livre. A energia para isso necessária chama-se energia de ionização e é da ordem dos 13,5 e V (electrões-volt) por átomo, no caso do hidrogénio (313 Kcal/átomo grama). A lei de Kirchhoff, de 1859, segundo aqual os corpos que podem emitir radiações de certos comprimentos de onda também podem absorver radiações do mesmo comprimento, encontrava, com Bohr, a sua justificação ([1.10], MOORE, 1964, p 470)



Transições correspondentes às séries espectrais do hidrogénio.

Fig. 1.1-14 - Órbitas possíveis para o electrão no átomo de hidrogénio, segundo Bohr



1.1-15
Estado energético, condução à emissão do espectro do hidrogénio.

Fig. 1.1-15

A teoria de Bohr do átomo de hidrogénio generaliza-se facilmente para o caso de iões hidrogenóides (com um único electrão em torno do núcleo), bastando ter em conta que nesse caso a força electrostática aumenta proporcionalmente ao número atómico Z (número de prótons do núcleo).

No caso de átomos com mais do que um electrão (exterior ao núcleo), estes interactivam uns sobre os outros e o problema de determinar as suas órbitas complica-se. Em primeira aproximação pode-se considerar que os electrões estão dispostos em sucessivas camadas e que os electrões interiores funcionam como que uma cortina, de tal modo que os

electrões periféricos passam a ter energias como se fossem atraídos não pelo núcleo de carga Z , mas por uma carga central fictícia de valor $Z - s_n$, onde s_n representa, grosso modo, o número de electrões mais próximos do núcleo do que aquele cuja energia de ligação se quer medir ([1.18], CAGNAC, 1971, p 183 a 187).

Um refinamento da teoria de Bohr permitiu ter em conta o movimento do núcleo, que não é de massa infinita em relação ao electrão, e por isso não está fixo em relação a ele. Determinaram-se assim diferentes valores para a constante de Rydberg de átomos hidrogenóides, consoante a massa do núcleo, em excelente acordo com as medidas experimentais.

Foi com base nesta influência da massa nuclear no espectro dos átomos hidrogenóides que se descobriu o deutério (H^2) isótopo do hidrogénio com um neutrão no núcleo.

Arnold Sommerfeld (1868-1951, Alemanha) demonstrou que o acordo da teoria, com os resultados da espectrometria utilizados por Bohr, ainda se mantinha, se em vez de órbitas circulares se considerasse também a possibilidade de certas órbitas elípticas.

A órbita, neste caso, não fica determinada apenas por um número quântico, como acontecia na hipótese de serem circulares as órbitas possíveis do electrão, caso em que um único número quântico n , que definia o raio da órbita ($r = nr_1$) era suficiente. Agora é necessário um segundo nº quântico, k , número quântico azimutal, que define o semieixo menor da elipse (ver fig. 1.1-16).

Se não tivermos em conta a influência da velocidade do electrão na sua massa, esta generalização da teoria de Bohr não permite prever novas riscas espectrais. Mas Sommerfeld fez a correcção relativística da massa, e concluiu daí que o eixo maior da elipse devia descrever um movimento de precessão em torno do núcleo, e que a partir daí se podia compreender a decomposição de cada risca espectral em $2n+1$ linhas (onde $n = n^\circ$ orbital ou nº quântico principal do estado final do electrão (ver [1.11], SEMAT, 1962, p 225 e segs).

No entanto mesmo com a introdução da correcção relativística da massa e deste segundo número quântico k , ainda não ficavam esclarecidos certos pormenores dos espectros, e nomeadamente o efeito de um campo magnético sobre eles.

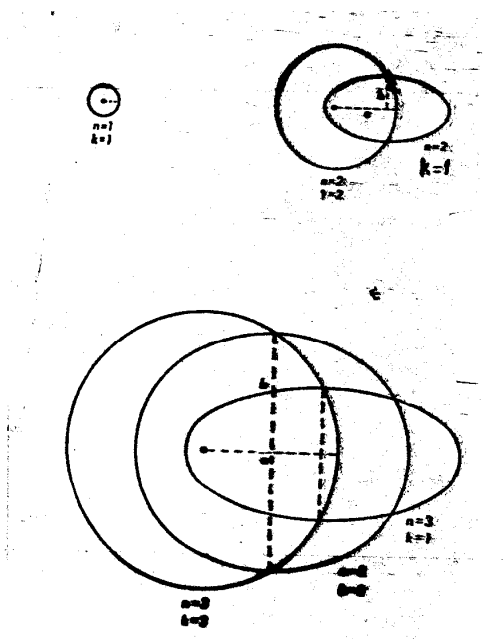


Fig. 1. 1.16 - Órbitas electrónicas possíveis, segundo Sommerfeld, para $n = 1, 2$ e 3 respectivamente.
 $n = n^\circ$ quântico total
 $k = n^\circ$ quântico azimutal, pode tornar os valores de 1 a n ($k = 1, \dots, n$).

Só com a quantificação da direcção do momento cinético e magnético do electrão, e com a consideração do spin do electrão, é que os pormenores e anomalias dos espectros de emissão dos átomos ficavam esclarecidos.

O passo seguinte, que permitiria explicar estas anomalias, consistiu em considerar que, na ausência de um campo magnético os electrões descreviam as suas órbitas em planos quaisquer. Sob a acção de um campo magnético essas órbitas passavam a ter momentos magnéticos segundo direcções que faziam com o campo magnético ângulos bem determinados. Tal como o eixo dum pião, o vector momento magnético passava a ter um movimento de precessão em torno do vector campo magnético, de tal modo que a sua componente segundo esta direcção fosse sempre a mesma.

Também esta componente estará quantificada, só podendo ter valores múltiplos de $h/2\pi$ (ver [1.7] BORN, 1965, p 137 e [1.18], CAGNAC, 1971, p.205 e segs). A este movimento de precessão estava associada uma energia quantificada, pelo que, sob a acção de um campo magnético, o que explica que as linhas do espectro decompõem-se em varias linhas (ver [1.7], BORN, 1965, p 138). É o chamado efeito Zeeman (normal), observado por este investigador em 1896. A esta quantificação de posição correspondia um 3º número quântico, definidor da inclinação da órbita em relação ao campo magnético.

Finalmente, a fim de explicar certas anomalias que ainda permaneciam, nomeadamente os doubletes das riscas dos espectros de emissão dos metais alcalinos ([1.7] BORN, 1965, p 17), e a multiplicidade das riscas de difracção - provocada por um campo

magnético - que, num estudo mais cuidado se revelou ser superior ao observado por Zeeman em 1896 (efeito Zeeman anómalo), Uhlenbeck e Goudsmit foram levados a concluir, em 1925, que o próprio electrão tinha um momento mecânico e um momento magnético, ou spin, rodando em torno de si mesmo, o que lhe dava características de um pequeno íman.

Com esta hipótese ficavam também explicados os resultados obtidos com as experiências de Stern e Gerlach, efectuadas a partir de 1921 ([1.7] BORN, 1965, p.159, 171 e 207, [1.17], SALGUEIRO, 1970, p.187 e [1. 18], CAGNAC, 1971, p 235 e segs).

Nestas experiências Stern e Gerlach fizeram passar um jacto de átomos através de um campo magnético fortemente variável, de ponto para ponto, produzido por um íman de formato especial (ver fig. 1.1.17, [1.18] CAGNAC, 1971, p 237). Contrariamente ao previsto nas teorias clássicas, este jacto era desviado segundo direcções bem definidas (ver fig. 1.1-18, [1.18] CAGNAC, 1971, p 240), o que só era explicável se se admitisse a quantificação da própria orientação espacial dos momentos magnéticos atómicos.

Segundo estes investigadores o spin do electrão podia orientar-se ou paralela ou anti paralelamente ao campo magnético exterior, e o seu momento magnético, igual a um magnetão de Bohr,?????

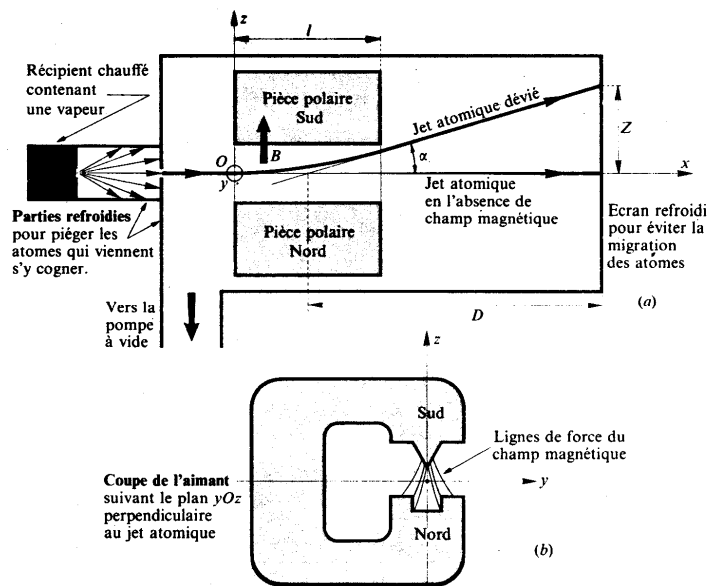


Fig. 1.1-17 - Esquema representativo da experiência de Stern e Gerlach

$$\mu_B = \frac{e h}{4\pi m c} = 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg. G}^{-1} \quad (\text{G=Gauss})$$

no sistema CGS de Gauss ([1.8] ROSSEL, 1970, p 486),

somar-se-ia ou subtrair-se-ia ao momento magnético do electrão na sua órbita em torno do

núcleo ([1.17], SALGUEIRO, 1970, p 157).

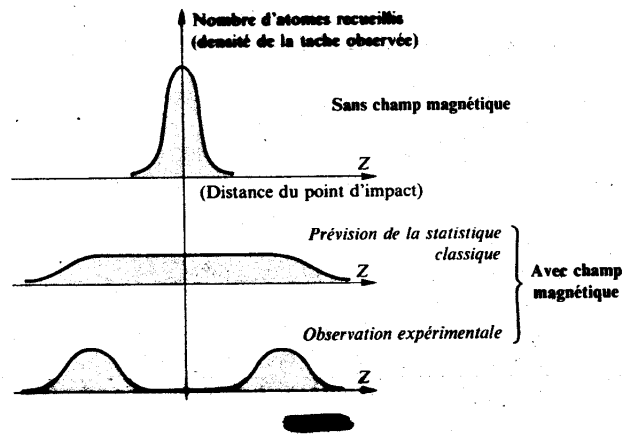


Fig. 1.1-18 - Comparação dos resultados obtidos nas experiências de Stern e Gerlach com o que seria de esperar, de acordo com as teorias clássicas.

De acordo com a mecânica ondulatória, teoria a que faremos referência a seguir e que substituiu a de Bohr-Sommerfeld que apresentamos até agora (com os desenvolvimentos introduzidos por vários autores, nomeadamente Uhlenbeck e Goudsmit), o valor, em módulo, do momento magnético de spin do electrão é

$$\sqrt{3} \mu_B = \frac{\sqrt{3} e h}{4\pi m c} = 1,62 \times 10^{-20} \text{ erg G}^{-1}$$

mantendo-se no entanto a sua componente segundo o campo magnético (exterior) com o valor μ_B .

Vemos assim que, de acordo com a teoria de Bohr-Sommerfeld (e desenvolvimentos posteriores até Goudsmit), a órbita dum electrão no átomo fica definida por quatro números quânticos:

n = numero quântico total, que define o semi-eixo maior (ou raio) da órbita elíptica (ou circular) do electrão.
 Pode tomar os valores $n = 1, 2, 3, \dots$
 Segundo Bohr o momento da quantidade de movimento do electrão pode tomar os valores $nh/2\pi$;

k = número quântico azimutal, que define o semi-eixo menor da elipse. Pode tomar os valores de 1 a n . Quando $k = n$ a órbita é circular.
 (Na mecânica ondulatória 1 substitui k ([1.17], SALGUEIRO, 1970, p 149);

m_l = número quântico que define a componente do momento angular (momento da quantidade de movimento ou momento cinético) segundo a direcção dum campo magnético exterior, e que, por isso, define a inclinação da órbita;

m_s = número quântico de spin.

Pode ter os valores $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$

Dois electrões com o mesmo valor m_s têm spins paralelos. Caso contrário os spins são antiparalelos (ver [1.17], SALGUEIRO, 1970, p 159 e segs e também [1.7] BORN, 1965, p 19).

1.1.4 - A hipótese de de Broglie e a mecânica quântica ondulatória. Equação de Schrödinger

Acabamos de ver como o postulado de Bohr relativo à quantificação do momento cinético do electrão abriu um caminho extremamente fecundo para a explicação dos espectros de emissão (e também de absorção) e para o conhecimento dos átomos de hidrogénio e dos iões hidrogenóides.

No entanto esse postulado surge como algo de extremamente artificial, como um remendo nas teorias clássicas, uma excepção às leis de Maxwell do electromagnetismo.

Luis Victor de Broglie (nascido em 1892, na França) fez a primeira tentativa de substituir esse remendo por uma nova teoria, mais global e mais coerente.

Broglie partiu da seguinte ideia: - se a luz tem uma dupla natureza, corpuscular e ondulatória, porque razão não há-de a matéria ter também um carácter não só corpuscular mas também ondulatório?

Assim de Broglie considerou, em 1924, que a cada partícula em movimento (seja um fóton, seja um electrão ou um próton - o neutrão ainda não era conhecido na altura), se deve associar uma onda de comprimento λ tal que:

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

ou seja

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

onde $p = mv$ = quantidade de movimento da partícula
 h = constante de Planck

Esta expressão coincide exactamente com a indicada anteriormente no ponto 1.1.2 (pag. 17), a qual associa, segundo Planck, a uma onda luminosa de comprimento λ uma

quantidade de movimento \underline{p} , que se manifesta no efeito Compton, por exº.

No caso de se tratar de uma partícula carregada, um electrão de carga $-e$, por exemplo, acelerado por uma diferença de potencial \underline{V} uma tal partícula, de massa m , adquire a velocidade \underline{v} tal que:

$$\frac{1}{2} m v^2 = e V \quad (2).$$

(Notar que 1 stat volt (unidade CGS) é igual a 300 volt (unidade do Sistema Internacional).

De (1) e (2) resulta

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m e V}} \quad (3).$$

A quantificação artificiosa e artificial que fez Bohr é substituída, na teoria de de Broglie, pela condição de ser estacionária a onda associada ao electrão, conforme se representa esquematicamente na fig. 1.1-19)

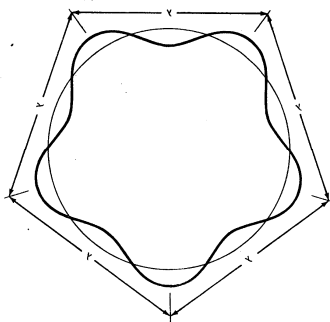


Fig. 1.1-19 - Onda associada a um electrão, correspondente a $n = 5$.

A ser verdadeira a hipótese de de Broglie, isto é, se a uma partícula em movimento estiver associada uma onda com realidade física, essa onda, tal como as ondas do mar, ou as ondas luminosas, ou os raios X, deve-se difractar. Feito o cálculo teórico para o caso de um electrão acelerado por 50 KV, por exemplo, deveria corresponder-lhe uma onda de comprimento $\lambda = 0,055 \text{ \AA}$, isto é, da ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X.

Davisson e Germer, em 1927, e G.P. Thomson, em 1928 confirmaram as previsões feitas por de Broglie poucos anos antes, obtendo figuras de difracção de feixes de electrões incidentes sobre certos cristais em tudo semelhantes às que se formavam quando incidiam raios X (ver fig. 1.1-20).

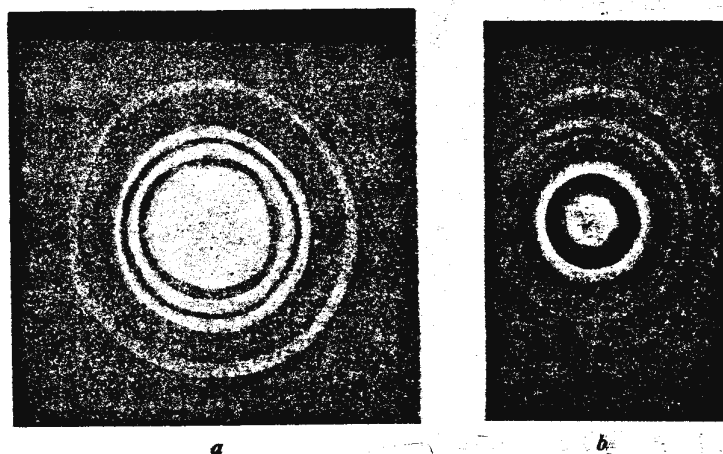


Fig. 1.1-20

Difracção de raios X por uma folha de alumínio (a) e difracção de electrões por uma folha de ouro (b).

Extraiado do livro de A. Compton e S. Allison, - X-Rays in theory and experiment, Copyright 1935, por Litton Educational Publishing, Inc. (autorizado pelas editores).

Fig. 1.1.-20 - Difracção de raios X por uma folha de alumínio (a) e difracção de electrões por uma folha de ouro (b)

Foi com base na teoria ondulatória da matéria que se construíram os primeiros microscópios electrónicos. Hoje a técnica está extremamente desenvolvida e o seu uso generalizou-se graças às suas enormes vantagens, quer sobre a microscopia óptica quer sobre a difracção de raios X.

Com efeito, como se sabe, o poder resolvente dum microscópio depende do comprimento de onda da radiação empregue. Por melhores que sejam as lentes, a distância mínima, d , entre dois pontos do objecto observado: que dão imagens distintas, com uma luz de comprimento de onda λ é:

$$d = \frac{\lambda}{n \cdot \text{sen } \alpha},$$

onde n = índice de refracção do meio interposto entre o objecto e a objectiva do microscópio (n vai de 1 a 1,74, na melhor das hipóteses).

α = abertura da objectiva (na melhor das hipóteses $\text{sen } \alpha = 0,95$).

Na melhor das hipóteses, e para luz violeta ainda visível,

$$d \simeq 0,25 \mu\text{m} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

Isto significa que com luz visível não serve de nada fazer ampliações superiores a 1.200x, pois o poder resolvente já não aumenta a partir desse valor. Amplificações maiores dão origem a imagens de contornos tão esbatidos que se tornam indistinguíveis.

Com raios X temos comprimentos de onda muitíssimo mais curtos do que as da luz visível, mas não se conseguiu ainda deflecti-los de modo a poder ampliar a imagem.

Com feixes de electrões esse problema deixa de existir.

A par de comprimentos de onda extremamente curtos, (10^6 x menores do que os da luz visível, por ex^o) temos processos muito simples de ampliar as imagens, deflectindo os feixes de electrões por meio de campos eléctricos e magnéticos.

Na prática conseguem-se, com relativa facilidade, ampliações úteis da ordem das 100.000 x ou mais.

O emprego dos electrões tem também a vantagem de se poder dispor de intensidades muito maiores do que com raios X, o que permite fazer fotografias com tempos de exposição muito mais curtos.

Além disso o comprimento de onda do feixe de electrões pode-se variar à vontade, bastando, para isso, variar o potencial do tubo acelerador ([1.17] SALGUEIRO, 1970, p 71 e ([1.7] BORN, 1965, p.106).

Em 1932 Stern e os seus colaboradores mostraram que, com os raios moleculares (de H_2 e He) também se observavam fenómenos de difracção.

Pouco depois da descoberta do neutrão verificou-se que o mesmo acontece com este.

Não há dúvida, portanto, que é correcto associar, como de Broglie o fez, a cada corpúsculo em movimento, uma onda, e que essa onda tem realidade física suficiente para ser utilizada na microscopia electrónica e noutros processos laboratoriais.

Erwin Schrodinger (1887-1961-Austria), admitiu, em 1926, que as ondas de Broglie seriam descritas por uma função de onda ψ , satisfazendo a equação fundamental das ondas electromagnéticas. Aos estados estacionários corresponderiam ondas estacionárias.

Deste modo deduziu a equação fundamental da mecânica quântica ondulatória, equação esta que passou a ser designada pelo nome do seu autor.

Schrodinger dava assim mais um passo fundamental, no caminho aberto por de Broglie, no sentido de descrever as partículas por meio de ondas, numa marcha inversa à

realizada no princípio do século, que fora no sentido de descrever as ondas electromagnéticas como partículas, com energia e quantidade de movimento finitas e bem determinadas.

A fim de compreendermos a origem e significado da equação de Schrodinger, começaremos por relembrar alguns conhecimentos sobre as ondas em geral: - ondas do mar, ondas sonoras de pressão, ondas de uma corda de viola, ondas luminosas ou outras quaisquer.

Sabe-se da física (ver [1.81 p285]) que uma onda sinusoidal não amortecida, propagando-se num meio a uma dimensão, é regida pela expressão:

$$\varepsilon(x, t) = a. \text{sen} (kx - \omega t)$$

onde \underline{a} é a amplitude da perturbação

e $\underline{\varepsilon}$ é a perturbação ondulatória no ponto de coordenada \underline{x} no instante \underline{t}

$k = 2\pi / \lambda$ é o número de onda, sendo λ o comprimento de onda,

e $\omega = 2\pi / \gamma$ é a frequência angular (em radianos por segundo, e γ a frequência da onda (em ciclos por segundo)).

A velocidade de fase ou velocidade de propagação de uma tal onda é, como se sabe,

$$v = \frac{\omega}{k} = \lambda v$$

Como é evidente, também se pode escrever

$$\varepsilon(x, t) = a. \text{sen} [k(x - vt)]$$

No caso da onda se propagar no espaço a três dimensões a ser plana, teremos:

$$\varepsilon(x, y, z, t) = \varepsilon(\bar{r}, t) = a. \text{sen} (\bar{k}\bar{r} - \omega t)$$

onde $\bar{k} = k \bar{n}$ = vector de onda ou vector de propagação, sendo \bar{n} versor da direcção de propagação ($|\bar{n}|=1$), \bar{r} = vector de posição do ponto (x,y,z) e $\bar{k}\bar{r} = |\bar{k}|\bar{r}| \cos(\bar{k}, \bar{r})$ (onde $k = 2\pi/\lambda$, como anteriormente).

Uma tal onda também se pode representar sob a forma complexa, o que por vezes tem vantagens formais.

Como se sabe, designa-se por i a raiz quadrada de -1, isto é, $i = \sqrt{-1}$.

Um número complexo da forma $z = a + ib$ também se pode escrever

$$z = r (\cos \varphi + i \cdot \text{sen } \varphi),$$

$$\text{com } r = \sqrt{a^2 + b^2} \text{ e } \varphi = \text{arc tg } \frac{b}{a}$$

Atendendo às relações de Euler,

$$\text{sen } \varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i} \quad \text{e} \quad \cos \varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2},$$

também se pode escrever (ver [1.35], HOCQUENGHEM, 1961, p155 e segs.)

$$Z = r e^{i\varphi} \text{ (ou } Z = r \exp(i\varphi) \text{)}.$$

Nestas condições $R(Z) = R(r \cdot e^{i\varphi}) = r \cos \varphi$, é a parte real de z , e $J(Z) = J(r \cdot e^{i\varphi}) = r \text{sen } \varphi$ é a parte imaginária de Z .

A equação de uma onda plana pode, pois, tomar a forma:

$$\xi(\bar{r}, t) = J \text{ ou } R(a \cdot e^{i(\bar{k}\bar{r} - \omega t)}).$$

Geralmente omite-se o símbolo J ou R .

Uma onda qualquer, não amortecida, que se propague segundo a direcção do eixo dos xx com a velocidade v será regida pela seguinte equação geral:

$$\xi = f(x - vt),$$

onde f é uma função sinusoidal ou não, consoante o tipo de onda.

Pondo $u = x - vt$, vem:

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = -v \frac{d f}{d u} \quad ; \quad \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{d f}{d u} ;$$
$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = v^2 \frac{d^2 f}{d u^2} \quad ; \quad \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = \frac{d^2 f}{d u^2} ;$$

logo

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}$$

Esta é a equação de onda, no caso geral de uma onda progressiva não amortecida, propagando-se linearmente à velocidade constante v .

Se a onda se propagar no espaço será, como facilmente se veria,

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = v^2 \Delta \xi \quad \text{onde} \quad \Delta \xi = \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2}$$

é o chamado laplaciano da função ξ

Esta equação de onda corresponde à equação do movimento das partículas materiais, $F = m a$, onde

$$a = \frac{d^2 \bar{r}}{dt^2} .$$

A velocidade de propagação, v , depende, obviamente, do meio em que a onda se propaga.

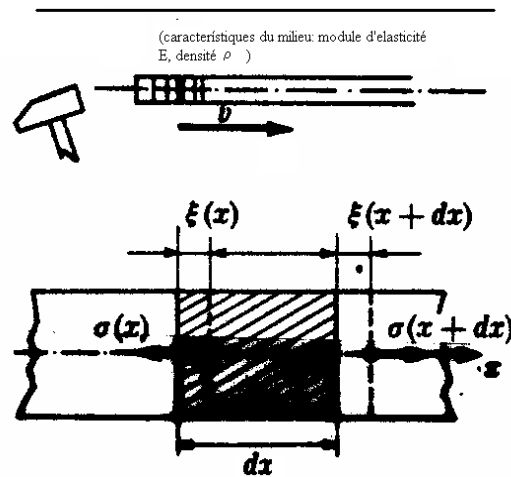
A título de exemplo suponhamos uma barra homogénea e semi-infinita, com modulo de elasticidade E e densidade ρ .

Se considerarmos um elemento de barra compreendido entre x e $x+dx$ (ver fig.), teremos, pela 1ª lei de Hooke:

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{\sigma}{E} ,$$

onde

$$l = dx, \quad \delta l = \delta(dx)$$



é a deformação sofrida pelo elemento de barra dx , e σ é a tensão causadora da deformação, e resultante do choque do martelo com a barra.

A deformação do elemento de comprimento dx será a resultante da diferença das intensidades da perturbação ao longo do mesmo, isto é:

$$\delta(dx) = \xi(x+dx, t) - \xi(x, t) = \frac{\partial \xi}{\partial x} \cdot dx,$$

(* cont.)

logo:

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{\delta(dx)}{dx} = \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\sigma}{E} \quad (1).$$

Mas, por outro lado, há-de ser $F_x = ma_x$, onde a e a_x aceleração dum volume elementar de massa m , sujeito à força F_x na direcção da barra (eixo dos xx) o Se S fôr a secção da barra, teremos:

$$m = \rho S dx; \quad a_x = \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}, \quad e \quad F_x = S (\sigma(x+dx) - \sigma(x)) = S \frac{\partial \sigma}{\partial x} \cdot dx.$$

Daqui resulta

$$S \frac{\partial \sigma}{\partial x} dx = \rho S dx \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}$$

ou, o que é o mesmo,

$$\frac{\partial \sigma}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \quad (2)$$

Combinando as equações (1) e (2), vem:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{E}{\rho} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \quad (3)$$

que é a equação da onda, neste caso particular.

Comparando esta equação (3) com a equação de onda no caso geral, imediatamente se conclui que,

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

o que a experiência efectivamente confirma.

Se a onda não se propagar, mas antes for estacionária (com nodos fixos), nós podemos considerá-la, por exemplo, como a sobreposição de duas ondas progressivas idênticas, propagando-se em sentidos contrários, e resultando uma da reflexão da outra.

No caso particular de ondas sinusoidais numa direcção, teremos:

onda incidente

$$\xi_1(x, t) = a \text{ sen}(kx - \omega t);$$

onda reflectida

$$\xi_2(x, t) = a \text{ sen}(kx + \omega t).$$

A onda estacionária resultante terá por equação:

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 = 2a \text{ sen } kx \cos \omega t$$

ou, o que é o mesmo,

$$\xi = 2 a \cdot \text{sen} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot x \right) \cdot \cos \left(\frac{2\pi}{T} \cdot t \right).$$

Esta é a equação de um movimento sinusoidal fixo no espaço, com amplitudes máximas iguais a $2a$, nos pontos de abscissas $x = (n + \frac{1}{2}) \frac{\lambda}{2}$ (ventres), e amplitudes nulas nos pontos de abscissas $x = n \frac{\lambda}{2}$ (nós ou nodos).

Nesta expressão as variáveis x e t estão separadas em funções trigonométricas distintas, sendo ξ o produto das duas e uma constante ($2a$).

Num espaço limitado unidimensional, uma onda estacionária com nodos nos extremos (corda de viola fixa nas pontas), terá um número inteiro de meios comprimentos de onda, e poderá ser caracterizada pela sua amplitude máxima, e pelo seu número (inteiro) de nós.

No espaço a três dimensões, em vez de um número inteiro teríamos que considerar três números inteiros para caracterizar a onda estacionária. Estes números inteiros foram relacionados com os três números quânticos definidores das órbitas (ou melhor, orbitais) dos electrões nos estados estacionários em torno dos núcleos atômicos.

Nesta óptica, o 4º número quântico ou de spin parece não ter cabimento. Dirac demonstrou, no entanto, que ele surgia naturalmente, na sequência de um tratamento relativista, ao considerar-se o espaço a quatro dimensões, dentro da óptica revolucionária de Einstein.

Feitas estas considerações, podemos agora deduzir a equação de Schrodinger para os estados estacionários.

Como já vimos, se a onda é estacionária, ela pode ser descrita como o produto de duas funções, uma só dependente das coordenadas de espaço, e outra só função do tempo:

$$\xi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega t}$$

Derivando duas vezes, e tendo em conta a equação de onda já anteriormente deduzida

$$\left(\Delta \xi = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \right),$$

vem:

$$\Delta \psi \cdot e^{-i\omega t} = \frac{1}{v^2} (-i\omega)^2 \cdot e^{-i\omega t} \cdot \psi$$

isto é:

$$\Delta \psi = - \frac{v^2}{v^2} \psi$$

ou, o que é o mesmo,

$$\Delta \psi + k^2 \psi = 0$$

onde

$$k = \frac{v}{v} = \frac{2\pi}{\lambda} .$$

Se entrarmos agora em linha de conta com as relações de Planck-Einstein, e com a interpretação de de Broglie, temos:

$$(p.23 \rightarrow) E = h\nu = \hbar \omega \quad \text{onde } \hbar = \frac{h}{2\pi} ,$$

é a constante reduzida de Planck, e E é a energia total (cinética mais potencial) correspondente ao estado estacionário; e

$$(p.23 \rightarrow) p = \frac{h}{\lambda} = \hbar \cdot k \Rightarrow k = \frac{p}{\hbar}$$

Como, além disso, a energia cinética de uma partícula de massa m e velocidade v é

$$E_{\text{cin}} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (\text{onde } p = m v)$$

$$E_{\text{cin}} = E - V , \quad \text{onde } E = \text{energia total e } V = \text{energia potencial,}$$

vem

$$k^2 = \left(\frac{p}{\hbar}\right)^2 = \frac{2m(E-V)}{\hbar^2}$$

A equação da onda estacionária torna-se, portanto:

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E-V) \cdot \psi = 0$$

ou, o que é o mesmo:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E-V) \psi = 0 .$$

Esta é a primeira equação de Schrodinger, para uma partícula de massa m , movendo-se num campo de potencial, com energia total E e energia potencial V .

Aplicando esta equação aos sistemas atômicos com um único electrão (átomo de hidrogénio, ião He^+ , ião Li^{++} , etc.) e com carga nuclear $+Ze$, para um estado estacionário de energia total (negativa).

$$E = V(r) + E_{\text{cin}} = -\frac{Ze^2}{r} + E_{\text{cin}},$$

teremos, já que o valor da energia cinética deve satisfazer à equação de Schrodinger:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \cdot \psi = 0.$$

Se considerarmos um orbital de momento cinético orbital nulo ($l = 0$, orbital s), neste caso nenhuma direcção do espaço é privilegiada, e é de esperar, portanto, uma configuração de simetria esférica. Isto é, ψ deverá depender apenas de $r = r/$.

Nestas condições o laplaciano da função $\psi = \psi(r)$ é dado por (ver (1.8] p513)

$$\Delta \psi = \frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{d\psi}{dr}.$$

Pondo $x = r \psi(r)$, obtém-se, depois de cálculo simples

$$x'' + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) x = 0$$

Para r muito grande ($r \rightarrow \infty$) a equação reduz-se a:

$$x'' + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E x = 0.$$

A solução assintótica é, pois,

$$x = e^{\pm \sqrt{-\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} \cdot r}$$

em que o expoente é real, uma vez que $E < 0$. A função $\psi = \frac{x}{r}$ deve-se anular para $r \rightarrow \infty$; por isso só o sinal menos é aceitável para o expoente.

Fazendo uma segunda mudança de variável, pondo $x = g \cdot e^{-ar}$,

$$\left(\text{com } a = \sqrt{\frac{-8 \cdot \mathcal{R}^2 \cdot m E}{h^2}} > 0 \right),$$

obtém-se a equação diferencial para $g(r)$, seguinte:

$$g'' - 2ag' + \frac{8 \mathcal{R}^2 m Z e^2}{h^2} \cdot \frac{g}{r} = 0$$

A função $\psi(r)$ deve tomar, em $r = 0$, um valor finito, em geral diferente de zero.

A função $x(r) = r \psi$ deve pois anular-se para $r = 0$. O mesmo deve acontecer com $g(r)$ que, por outro lado, não deve possuir qualquer singularidade em todo o domínio $0 \leq r \leq \infty$. $g(r)$ pode, pois, ser da forma simples: constante xr . Uma tal expressão introduzida na equação diferencial em $g(r)$ leva à condição:

$$-2a + \frac{8 \mathcal{R}^2 m Z e^2}{h^2} = 0.$$

Isto significa que, nas condições entretanto enunciadas, a função de onda só será aceitável se a tomar o valor

$$a = \frac{4 \mathcal{R}^2 m Z e^2}{h^2}, \text{ ou seja:}$$
$$a^2 = -\frac{8 \mathcal{R}^2 m E}{h^2} = \frac{16 \mathcal{R}^4 m^2 Z^2 e^4}{h^4}$$

Obtém-se, assim, para E , o valor próprio

$$E = -\frac{2 \mathcal{R}^2 m Z^2 e^4}{h^2}$$

Este valor coincide exactamente com o determinado por Bohr para o estado fundamental do átomo de hidrogénio, desde que se ponha, nesta expressão, $Z = 1$ (ver p.33).

Um estudo mais completo das outras soluções possíveis, incluindo as de simetria não esférica, conduziria ao resultado geral:

$$E = -\frac{2 \mathcal{R}^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots$$

Conforme já vimos, quando apresentámos o modelo de Bohr, os valores da energia dados por esta expressão concordam bastante bem com os calculados a partir dos espectros de emissão do hidrogénio e dos iões hidrogenóides.

Vamos assim confirmar um dos aspectos fundamentais da teoria de Bohr, - aquele que a experiência permite de facto confirmar - sem necessidade de recorrer aos postulados demasiado arbitrários e pouco consistentes sobre as órbitas dos electrões, nos quais Bohr baseou a sua teoria, hoje completamente ultrapassada.

O valor agora calculado para a energia total E do electrão do átomo de hidrogénio no seu estado fundamental ($n = 1, l = 0$) dá para $\psi(r)$ a seguinte expressão:

$$\psi(r) = \frac{\chi(r)}{r} = A e^{-ar}, \text{ onde } A = \text{constante}$$

Esta expressão encontra-se representada numa das muitas figuras do final do Cap. 1.1, representativas dos vários estados (orbitais) electrónicos dos átomos e iões hidrogenóides (só com um electrão).

No ponto 1.1.6 falaremos também de mais alguns resultados da aplicação da mecânica quântica ondulatória (mqo) ao estudo da distribuição dos electrões nos átomos.

Antes, porém, importa ver qual o significado da função de onda ψ .

Schrodinger tentou interpretar os corpúsculos, e em particular os electrões, como feixes de ondas (“wave packets”).

Esbarrou, no entanto, com dificuldades, ao tentar descrever a interacção de dois electrões como o choque de dois feixes de ondas no espaço tridimensional ordinário. Outra das dificuldades reside na tendência que teriam estes feixes de ondas para se dissiparem, com o tempo (ver [1.7], BORN, 1965, p 101 e segs.).

A interpretação hoje geralmente aceite é a proposta por Max Born, segundo a qual o valor do quadrado da função de onda ψ num dado ponto, ψ^2 (ou $\psi \psi^*$ onde ψ^* é o conjugado de ψ se estivermos a usar a forma complexa de ψ) representa a probabilidade de encontrar nesse ponto a partícula correspondente. (ver [1.7] BORN, 1965, p 108 e segs. e [1.8] ROSSEL, 1970, p 509 e 510).

A interpretação probabilística de Max Born (1926) baseia-se na semelhança das relações existentes entre a óptica geométrica (trajectórias dos raios luminosos) e a teoria ondulatória (electromagnética) da luz, por um lado, e a mecânica clássica (trajectórias das partículas) e a mecânica quântica ondulatória, por outro.

Com efeito, se nas ondas electromagnéticas planas de uma dada frequência ν , pusermos $\xi = \sqrt{E}$, onde $E =$ campo eléctrico, ξ^2 é uma medida da intensidade de energia irradiada e, portanto, é proporcional à densidade espacial de fotões.

Do mesmo modo Max Born considerou que $\psi(r)^2$ seria o número de partículas (electrões) por unidade de volume, se se tratasse de um feixe (de electrões), ou, se fosse só um $\psi(r)^2 d\tau$ representaria a probabilidade de encontrar a partícula (o electrão) no volume elementar $d\tau$.

Nesta óptica, só se considera que ψ será fisicamente aceitável - e só nesse caso terá existência real o estado estacionário correspondente - se for uma função contínua, finita, univocamente definida em todos os pontos do espaço, com primeira derivada contínua também, e tal que ψ^2 seja integrável, com integral finito, isto é

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 d\tau = N = \text{número finito}$$

Geralmente escolhe-se para N o valor um ($N=1$), uma vez que a probabilidade de encontrar uma partícula, de facto existente, em todo o espaço, é, naturalmente, igual a 1.

Quando ψ obedece a esta última condição, diz-se que se encontra normalizada.

É, alias, com base nesta última condição que se determina o valor da constante A da função de onda correspondente ao estado fundamental do electrão no átomo de hidrogénio há pouco deduzida.

De passagem referiremos que, a um electrão a deslocar-se com velocidade \underline{x} , corresponde uma onda com velocidade de fase c^2/v , isto é, com velocidade superior à da luz, dado que é sempre $v < c$ (ver [1.33], HUME, 1969, p.33). Esta asserção confirma que as ondas associadas às partículas não são ondas materiais pois, de acordo com a teoria da relatividade, nada que seja material se pode deslocar com velocidade superior à da luz.

As ondas associadas aos electrões ou a quaisquer outras partículas materiais devem, pois, ser consideradas como funções matemáticas com o significado probabilístico que Max Born lhes atribuiu. São, no entanto, essas mesmas ondas que permitem prever fenómenos de difracção que têm, esses sim, uma realidade física palpável, já sobejamente confirmada, como já anteriormente referimos.

A mçq permite compreender e prever fenómenos explicáveis no quadro das teorias clássicas.

Um deles é a existência de estados estacionários de electrões em movimento, sem emissão de quaisquer radiações electromagnéticas, e, conseqüentemente, a possibilidade de os electrões permanecerem indefinidamente em movimento em torno dos núcleos dos átomos a que pertencem, desde que a onda associada seja estacionária.

Outro, é o fenómeno da difracção, em que já falamos, bem como das suas aplicações em microscopia electrónica.

Outro ainda, é o chamado efeito túnel, a que nos vamos agora referir.

No quadro da mecânica clássica é evidente que, se tivermos uma bola numa caixa, e se a energia cinética da bola for inferior à barreira de potencial correspondente à altura das paredes da caixa, a bola não pode sair da mesma. Ora, no quadro da mçq já o mesmo não acontece.

Consideremos, com efeito, que temos uma partícula no interior duma caixa fictícia unidimensional, com uma energia total (cinética mais potencial) E , a mover-se num campo de potencial constante U_0 .

A equação de Schrodinger neste caso (unidimensional) torna-se:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - U_0) \psi = 0.$$

Esta equação tem, como solução geral:

$$\psi = A \exp \left[(2 \pi i x / h) \sqrt{2m (E - U_0)} \right].$$

No interior da caixa $U_{\text{int}} < E \Rightarrow E - U_{\text{int}} > 0$, e esta equação representa uma onda sinusoidal escrita sob a forma complexa.

Mas, fora da caixa, se houver uma barreira de potencial $U_{0,b}$ também constante, de espessura d , e de valor superior a E (o que, no quadro da mecânica clássica seria uma barreira intransponível!), a expressão debaixo do radical torna-se negativa. Pondo em evidência ($\sqrt{-1} = i$, vem; (dado que $i^2 = -1$):

$$\psi = A \exp \left[- (2 \pi x / h) \cdot \sqrt{2m (U_{0,b} - E)} \right].$$

Esta função exponencial descreve o comportamento da função de onda em toda a espessura da barreira energética de potencial constante $U_{0,b}$.

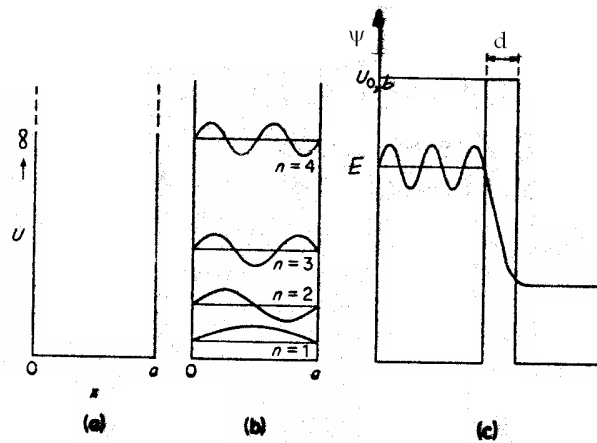


Fig.1.1-21 - Electrão numa caixa monodimensional

- (a) - Barreira de potencial infinita, nos bordos da caixa
- (b) - Diversos estados electrónicos permitidos, no interior da caixa
- (c) - Efeito túnel

Conforme se representa na fig. 1.1-21 (ver [1.10], MOORE, 1964, p. 486), a amplitude ψ vai diminuindo exponencialmente, mas não se anula bruscamente. Isto é, a probabilidade da partícula saltar a barreira de potencial, embora diminua rapidamente com a espessura da barreira, não é nula, mas positiva.

Claro que, quanto maior for a massa m da partícula, e maior a diferença $U_{ob}-E$, mais depressa diminui a probabilidade da partícula sair da sua caixa. Por isso, em partículas macroscópicas, sejam bolas numa caixa, ou carros numa garagem, a probabilidade de saltarem para fora dos mesmos é praticamente nula, desde que a sua energia cinética seja inferior à barreira de potencial representada pelas paredes.

Mas, à escala atómica nem sempre o mesmo acontece. De facto, embora nos núcleos atómicos os prótons e neutrões estejam ligados entre si por forças tipicamente nucleares de pequeno alcance (interacção forte), e apesar de terem que vencer uma barreira de potencial superior à sua energia total, E , para se desintegrarem, por vezes a sua desintegração dá-se, a ritmos definidos por uma probabilidade correspondente ao efeito túnel. A natureza estatística da desintegração α das substâncias radioactivas é assim explicada pela mção como consequência das leis probabilísticas a que está sujeita.

1.1.5 - Princípio da Indeterminação de Heisenberg

Já atrás fizemos referência ao princípio da indeterminação ou da incerteza de Heisenberg. Vamos agora ver, um pouco mais em pormenor, qual a sua origem e o seu enquadramento na mção.

Um dos pressupostos fundamentais da mecânica clássica consiste em considerar que é possível medir simultaneamente, e com rigor ilimitado, a posição e a quantidade de movimento de qualquer corpo. Uma vez conhecidas essas grandezas, seria possível determinar a posição e a velocidade (ou a quantidade de movimento $p = mv$) do referido corpo, em qualquer momento, passado ou futuro.

Se considerarmos, porém, que uma partícula em movimento tem também características ondulatórias, a questão muda completamente de figura.

Vejamos, com efeito, como poderíamos obter uma medida rigorosa, e simultânea, da posição e da quantidade de movimento de uma partícula de massa m .

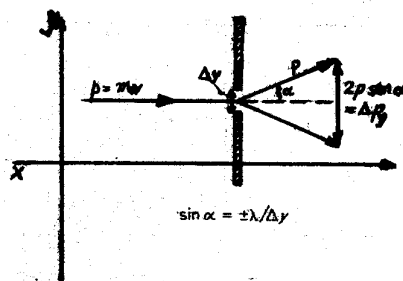
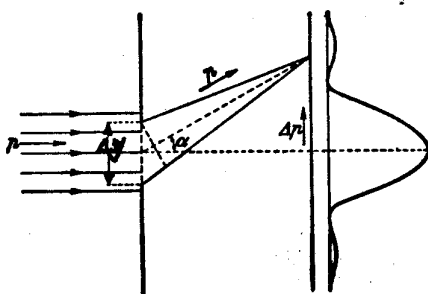
Suponhamos que a partícula se move no sentido positivo do eixo dos xx com a velocidade v .

A fim de determinarmos a coordenada y_0 da partícula, colocamos no ponto x_0 um obstáculo com a abertura Δy .

Como a todas as partículas em movimento se associam ondas susceptíveis de difracção, também no caso presente à partícula de massa m e velocidade v se associa uma onda de comprimento $\lambda = h / mv$ que, ao atravessar a fenda, sofrerá difracção, de tal modo que a quantidade de movimento passou a estar sujeita a uma certa indeterminação da ordem de $(\sim) p \cdot \text{sen } \alpha$, onde α é o ângulo de desvio médio.

Ora este desvio médio depende da abertura Δy da fenda, e do comprimento de onda da radiação associada, sendo

$$\Delta y \cdot \text{sen } \alpha \simeq \lambda = \frac{h}{p}$$



Difracção de um feixe de partículas ao atravessarem uma fenda

Indeterminação da quantidade de movimento de uma partícula resultante do fenómeno de difracção da onda associada

Fig. 1.1-22 - Indeterminação resultante das características ondulatórias das partículas em movimento.

Deste modo a imprecisão na determinação da quantidade de movimento, $\Delta p \sim p \cdot \text{sen } \alpha$, e a imprecisão na determinação da posição da partícula, $\Delta y \sim h / (p \cdot \text{sen } \alpha)$ são tais que

$$\Delta y \cdot \Delta p \sim h$$

(ver [1.10], MOORE, 1964, p 481; [1.7] BORN, 1965, p 111 e segs; e [1.33], HUME, 1969, p 18 e segs).

A fim de determinarmos a posição da partícula num dado instante podíamos recorrer a um microscópio; e para determinar a sua quantidade de movimento, $p = mv$, podíamos determinar duas posições da mesma em momentos diferentes, recorrendo a dois microscópios.

Como se sabe, da metalografia, o poder resolvente de um microscópio é dado pela relação

$$\Delta x = \frac{\lambda}{n \operatorname{sen} \alpha}$$

onde 2α é a abertura da objectiva, e n o índice de refração do meio interposto entre o objecto e a objectiva. Supondo que esse meio é o vazio, $n = 1$ e

$$\Delta x = \lambda / \operatorname{sen} \alpha .$$

A fim de termos uma precisão elevada na determinação da posição da partícula num dado instante, devemos usar uma radiação de pequeno comprimento de onda (λ pequeno).

Mas, como as radiações luminosas têm também uma natureza, corpuscular, uma tal radiação é composta por fotões cuja quantidade de movimento $p = h/\lambda$ será tanto mais elevada quanto menor for o comprimento de onda.

Só veremos a partícula se ao menos um fotão chocar com ela e reentrar na objectiva do primeiro microscópio. Ora, do choque do fotão com a partícula resulta, por efeito compton, uma variação da quantidade de movimento desta, que é tão indeterminada como a direcção de propagação do quantum de luz após o processo. Do facto do fotão ser realmente observado ao microscópio podemos concluir, apenas, que a sua direcção está compreendida no ângulo 2α de abertura do mesmo.

Consequentemente não podemos saber, rigorosamente, qual foi a alteração provocada na quantidade de movimento da partícula.

Ao fazermos uma segunda observação, portanto, determinamos (com uma certa imprecisão, mais uma vez) a posição duma partícula que já foi desviada por acção do 1º fotão.

Mais uma vez, também, neste caso o produto das duas imprecisões é da ordem de

$$\Delta x . \Delta p \sim \frac{\lambda}{\operatorname{sen} \alpha} \cdot \frac{h}{\lambda} \operatorname{sen} \alpha = h .$$

Também se podia demonstrar que a determinação da energia de uma partícula num momento exactamente definido, é impossível. Se quisermos ter grande precisão na determinação do momento, afectaremos a energia da partícula, e, se não quisermos afectar esta, teremos de abdicar da determinação do tempo.

Mais uma vez o produto das duas imprecisões é da ordem de h :

$$\Delta E . \Delta t \sim h$$

o mesmo se passando com outros pares de grandezas conjugadas.

A energia dos estados estacionários poderá ser tanto mais rigorosamente conhecida, quanto maiores forem os períodos de tempo durante os quais se mantiverem.

Daí a nitidez das riscas dos espectros de emissão (ou de absorção) correspondentes aos estados estacionários dos electrões nos átomos, e a falta de nitidez e o espriamento das bandas que também se podem observar em certas circunstâncias, correspondentes à passagem de alguns electrões por sucessivos estados estacionários de curta duração (ver [1.7], BORN, 1965, p.113; [1.33], HUME, 1969, p.19; e [1.36] HUME, 1959, p.48).

O princípio da indeterminação ou da incerteza de Heisenberg, começou por significar a impossibilidade humana de conhecer, simultaneamente, com precisão ilimitada, duas grandezas conjugadas, relativas a uma dada partícula.

Posteriormente, no entanto, considerou-se que ele traduziria uma característica intrínseca das coisas.

A sua aplicação, como princípio fundamental, à realidade dos fenómenos físicos, permitiu tirar conclusões que a prática tem confirmado, e, hoje em dia, é com este significado mais geral, e não já como simples limitação dos meios humanos de medida, que ele é considerado.

Assim, por exemplo, considera-se que, se conhecermos (ou fixarmos) muito rigorosamente a posição de uma partícula (um electrão por exemplo), não só se torna impossível determinar com precisão a sua quantidade de movimento e, conseqüentemente, a sua energia cinética, mas a sua própria quantidade de movimento sofrerá grandes flutuações, e terá um valor médio tanto mais elevado quanto mais reduzidas forem as dimensões do espaço em que se tiver a certeza de ter a partícula (o electrão).

Uma das consequências do princípio da indeterminação, é a chamada energia do ponto zero.

De acordo com a velha teoria quântica (não ondulatória) de Planck, os osciladores harmónicos teriam energias dadas pela expressão:

$$E_n = n h \nu$$

onde n é um inteiro qualquer e ν a frequência de vibração.

Os átomos, num cristal metálico, por exemplo, têm vibrações térmicas em torno das suas posições de equilíbrio e, em primeira análise, podem-se considerar equivalentes a osciladores lineares.

À temperatura do zero absoluto (0°K), corresponderia o mais baixo nível energético ($n = 0$), e portanto os átomos teriam energia de vibração nula. Corresponder-lhes-ia um estado de completo repouso e seria possível determinar rigorosamente as suas posições nos nós da rede cristalográfica, e a sua quantidade de movimento (nula).

A mecânica quântica ondulatória, tendo em conta o princípio da indeterminação de Heisenberg, prevê que a energia media do ponto zero por oscilador seja:

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu_0$$

correspondendo aos sucessivos estados energéticos dados pela expressão:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu_0$$

Esta interpretação concorda perfeitamente com vários factos de natureza experimental.

Com efeito, por um lado as riscas dos espectros de difracção de raios X obtidas a muito baixas temperaturas não são tão nítidas como o faria prever o estado de repouso absoluto dos átomos.

Por outro lado, a impossibilidade de solidificar o hélio, à pressão atmosférica, por mais baixa que seja a temperatura, leva a pensar que os seus átomos se manterão em vibração mesmo à temperatura do zero absoluto.

Outros factos apontam igualmente no mesmo sentido, e reforçam a interpretação mais ampla atribuída ao princípio da indeterminação ou da incerteza de Heisenberg, como princípio fundamental inerente à natureza dos fenómenos (ver [1.23] JOÃO SOUSA, 1974, p. 105).

Este princípio veio resolver a incompatibilidade existente entre os dois modelos, ondulatório e corpuscular, quando aplicados ao mesmo fenómeno físico.

Citando Max Born ([1.7] BORN, 1965, p.111) "*podemos portanto dizer que as descrições ondulatória e corpuscular devem ser apenas encaradas como maneiras complementares de conceber o mesmo e único processo objectivo, o qual só em casos limites definidos admite uma interpretação intuitiva completa. É precisamente a possibilidade limitada de realizar medições que define as fronteiras entre os nossos conceitos de partícula e de onda. A descrição corpuscular significa, ao fim e ao cabo, que realizamos medições com o objectivo de obtermos informações exactas acerca das relações da quantidade de movimento e da energia (por exemplo no efeito Compton), enquanto que as experiências que implicam determinações de lugar e de tempo podem sempre ser intuídas em termos de representação ondulatória (por exemplo a passagem de electrões através de lâminas delgadas e a observação do feixe deflectido).*"

No dizer no mesmo Max Born ([1.7], BORN, 1965, p. 110) "*a origem profunda da dificuldade reside no facto (ou princípio filosófico) de que somos compelidos a usar as palavras da linguagem vulgar quando queremos descrever um fenómeno, não pela análise lógica ou matemática, mas por uma representação que apele para a imaginação*". E pouco depois continua o mesmo autor: "***Qualquer processo pode ser interpretado seja em termos de corpúsculos seja em termos de ondas, mas por outro lado está para além das nossas possibilidades provar que estamos realmente lidando com corpúsculos ou com ondas, pois não podemos determinar simultaneamente todas as outras propriedades que caracterizam um corpúsculo ou uma onda, conforme o caso***".

Por seu lado Werner Heisenberg esclarece (ver [1.15], HEISEINBERG, p.30: "*A indeterminação intrínseca a cada uma destas imagens, e que se exprime mediante a relação de indeterminação, basta para evitar contradições lógicas entre as diferentes imagens. Estas indicações permitem (...) compreender que o conhecimento incompleto de um sistema deve ser um componente essencial de toda a formulação da teoria quântica. As leis quânticas devem ter carácter estatístico*".

1.1.6 - Orbitais electrónicos, princípio de exclusão de Pauli e tabela periódica

A mção aplicada aos átomos e iões hidrogenóides (com um único electrão) dá os seguintes resultados (ver [1.17], SALGUEIRO, 1970, p148 e segs.):

1 - Os valores próprios da energia são dados, em primeira aproximação, isto é, se não fizermos qualquer correcção relativística da massa, pela expressão (ver p55):

$$E_n = - \frac{2 \pi^2 Z^2 e^4 m}{n^2 h^2}$$

que, para $Z = 1$, dá exactamente a eq. 10, deduzida por Bohr para o átomo de hidrogénio.

O número quântico total n define este estado ou nível de energia própria do electrão no átomo.

Mas enquanto Bohr calculava este valor a partir da fixação de valores particulares para o momento angular, que por sua vez implicava a fixação de raios atómicos bem determinados, na mecânica ondulatória não se fala de raios das órbitas dos electrões, supostas bem definidas, mas sim de orbitais, dado que, de acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg, não se podem conhecer com exactidão as orbitas dos electrões.

2 - A cada valor próprio da energia E_n , correspondem em geral varias funções próprias ψ , determinadas por dois números inteiros l e m_l , designados por número quântico azimutal e número quântico magnético, respectivamente.

3 - O numero quântico azimutal, l , está relacionado com o número quântico k da teoria de Bohr - Sommerfeld (da velha mecânica quântica) pela expressão (que é numericamente válida, embora l e k tenham significados diferentes): $l = n-k$, e pode tornar os valores $0, 1, \dots, (n-1)$. l está relacionado com o momento cinético M do orbital electrónico:

$$|\bar{M}| = \sqrt{l \cdot (l+1)} \cdot h / 2\pi$$

Quando $l = 0$ ($n = k$) o momento cinético é nulo e o orbital é de simetria esférica (s).

Refira-se de passagem que, de acordo com a velha mecânica quântica, o momento cinético nunca se podia anular, o que, aliás, impossibilitava a explicação coerente de certos resultados experimentais (1.19), CAGNAC, 1971, p311 e [1.33] HUME, 1969, p 44).

Se fizermos a correcção relativística da massa conclui-se, como na velha teoria de Sommerfeld, que, mesmo na ausência de um campo magnético exterior, a cada valor do número quântico azimutal, l , corresponde um subnível energético diferente. Isto é, mesmo na ausência de um campo magnético, os estados energéticos do electrão nos átomos ou iões hidrogenóides só ficam definidos pelo par de números quânticos n e l , e não apenas pelo primeiro.

4 - O número quântico magnético, m_l , é uma medida da componente do momento cinético numa dada direcção, e define a "inclinação" do orbital em relação um campo magnético exterior.

m_l pode tornar $2l+1$ valores inteiros, de $-l$ a $+l$, passando por zero.

A componente do momento cinético orbital, segundo a direcção de um campo magnético exterior (eixo dos xx), é dada pela expressão:

$$M_z = h \cdot m_l / 2\pi$$

O momento magnético correspondente tem uma componente, segundo o eixo dos zz , dada por:

$$(e h / 4\pi m c) \cdot m_l = \mu_B \cdot m_l \text{ onde } \mu_B = eh / 4\pi mc = \text{Magnetão de Bohr} = 0,928 \times 10^{-20} \text{ erg/gauss}$$

5 - Finalmente o número quântico de spin, m_s , representa a componente do momento magnético do electrão em torno de si mesmo, segundo a direcção dum campo magnético exterior.

m_s pode tornar os valores $+1/2$ e $-1/2$ (ver ([1.33], HUME, 1969, p.61 e segs).

O momento cinético do electrão em torno do seu eixo, terá o valor

$$(h / 2\pi) \sqrt{s(s+1)}, \text{ onde } s = 1/2.$$

A componente do seu "momento magnético" na direcção de um campo magnético exterior, tem o valor $(eh/2\pi mc) \cdot m_s$, isto é, $\pm (e h/4\pi mc)$, ou seja, $\pm \mu_B$. O valor absoluto deste momento magnético é, como já vimos (p 40),

$$\sqrt{3}\mu_B = 1,62 \times 10^{-20} \text{ erg/gauss.}$$

Ainda não foi possível resolver exactamente a equação de Schrodinger para os átomos ou iões com dois ou mais electrões. E embora os orbitais, para um átomo com muitos electrões, não sejam exactamente os mesmos que num átomo de hidrogénio, é de supor que o número de orbitais possíveis e as suas dependências angulares sejam sensivelmente os mesmos. Por isso os orbitais do hidrogénio usam-se também para descrever a estrutura dos átomos com mais do que um electrão (ver [1.19], CAGNAC, 1971, p 299). O processo é simples, e consiste em atribuir a cada electrão quatro números quânticos, de acordo com o exposto atrás ([1.20] GRAY, p. 20 e [1.33], HUME, 1969, p. 82 e segs.).

Wolfgang Pauli (1900-1958, Áustria, Suíça); considerou, em 1925, que no caso de átomos (ou iões) com mais do que um electrão, não podiam coexistir, em cada átomo (ou ião), dois electrões com os mesmos 4 números quânticos todos iguais. É o chamado princípio de exclusão de Pauli.

Postular este princípio equivale a considerar que duas funções de onda, associadas a dois electrões do mesmo átomo, com os mesmos quatro números quânticos acima referidos, de facto não são duas funções distintas, mas sim uma mesma função, e que representam, em consequência disso, não duas ondas distintas, mas sim uma mesma onda. E, não havendo nada que identifique um electrão, numa dada região do espaço, a não ser a sua própria onda associada, a coincidência das ondas faz com que se trate, de facto, de um mesmo electrão e não de dois electrões distintos.

De acordo com este princípio só são distintas, e por isso só correspondem a electrões distintos, duas ondas, na mesma região do espaço, correspondentes a duas funções de onda entre as quais haja diferença em, pelo menos, um dos quatro números quânticos acima referidos. O princípio de exclusão de Pauli inclui em si, portanto, a noção de indescenibilidade dos electrões ([1.19], CAGNAC, 1971, p 326).

Este princípio, embora enunciado, inicialmente, numa forma empírica ([1.33] HUME, 1969, p 50), resultou, em grande parte, do estudo dos espectros de absorção e de emissão de sucessivos elementos da tabela periódica.

Já vimos que, no caso dos átomos de hidrogénio, parte do espectro era invisível, por se tratar de riscas no domínio do ultravioleta. Noutros elementos surgem riscas de comprimentos de onda cada vez mais curtos, à medida que o número atómico cresce. Grande parte destas riscas entra no domínio dos raios X, pelo que o estudo destes espectros exige uma técnica diferente da empregue para a luz visível.

Para estudar os espectros de absorção de raios X P2 deve-se usar uma montagem como a representada na figura seguinte ([1.18], CAGNAC, 1971, p 168). De acordo com a equação de Bragg, se se fizer variar o ângulo θ varia o comprimento de onda (e a frequência ν) da radiação que atravessa o corpo absorvente, feito numa substância conhecida, conforme veremos no capº 1.3.

Se eliminarmos o corpo absorvente, e com uma montagem, em tudo o mais, semelhante a esta, podemos estudar o espectro de emissão característico do anticátodo empregue no tubo. Variando a tensão aplicada a este, teremos sucessivos espectros de emissão.

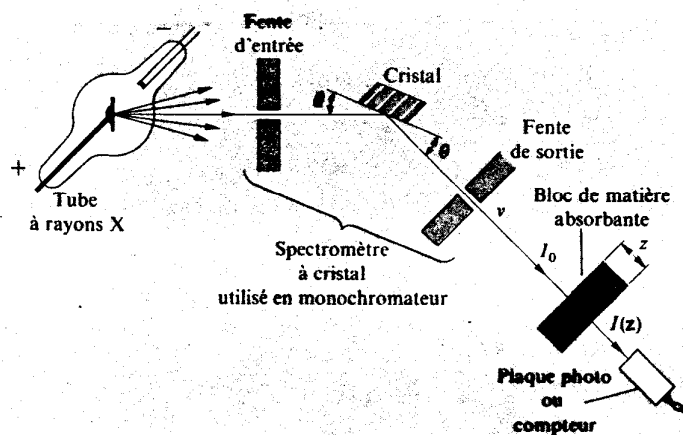


Fig. - 1.1-23 - Esquema duma montagem para determinar espectros de absorção de raios X

Conforme se pode ver na figura 1.1-24 (a) ([1.18], CAGNAC, 1971, p 179), o coeficiente de absorção de raios X,

$$\mu_{\nu}, K_{\nu} \quad (K_{\nu} = - \frac{d I_{\nu}}{I_{\nu} dz}, \text{ onde } I_{\nu}$$

é a intensidade do feixe monocromático de frequência ν , que atravessa um dado meio absorvente de espessura z), de uma placa feita de um elemento simples, normalmente diminui quando a frequência aumenta - isto é, quando os raios X se tornam mais duros -.

No entanto, esse mesmo coeficiente K_{ν} sofre aumentos bruscos para valores bem definidos e característicos do elemento em questão, à medida que a frequência aumenta

$$(\text{frequências } \dots \nu_{LIII}, \nu_{LII}, \nu_{LI}, \nu_K)$$

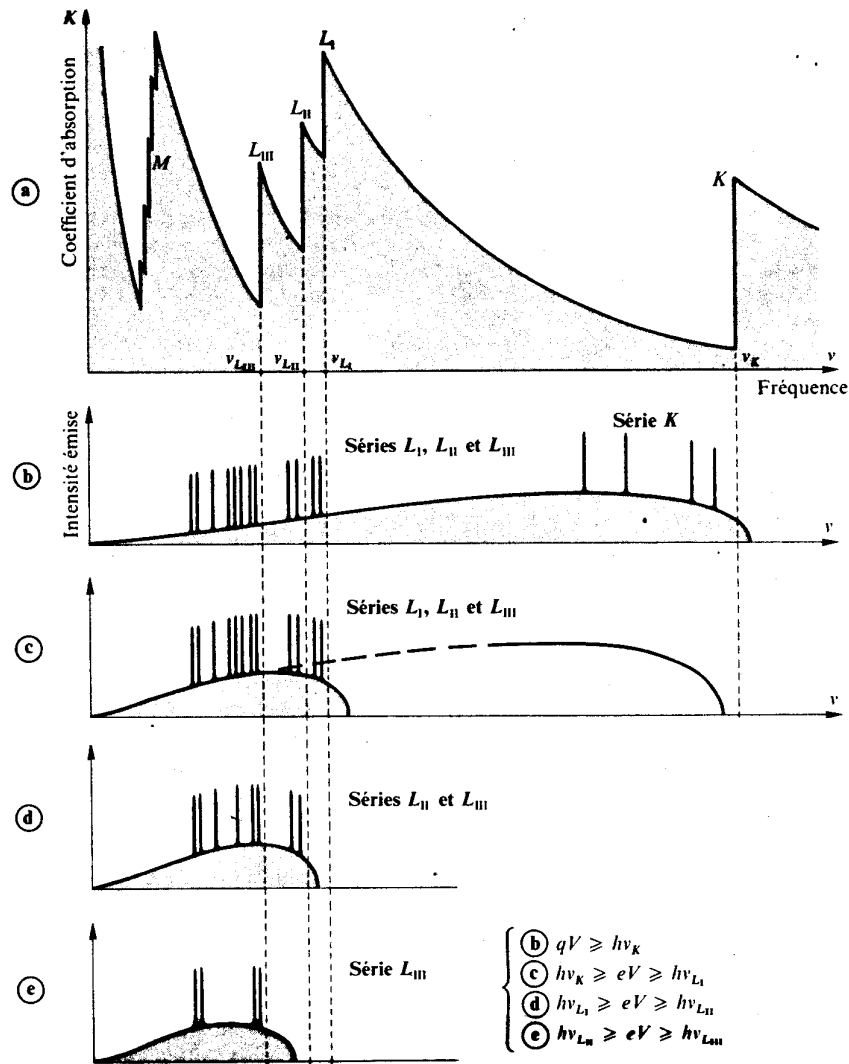


Fig. - 1.1.-24 - Comparação do espectro de absorção (a) com diversos espectros de emissão (para potenciais de tubo decrescentes) (b), (c), (d) e (e), de um mesmo elemento.

Verifica-se também que, à medida que aumenta a diferença de potencial aplicada ao tubo emissor, aumenta, simultaneamente, a frequência máxima do espectro contínuo de emissão (fig. 1.1-24 (e), (d), (c) e (b)), e que, para certas frequências bem determinadas, e características do elemento constituinte do anticátodo, se notam picos de intensidade de emissão.

A experiência mostra que, para um mesmo elemento, esses picos ou riscas de emissão estão intimamente relacionados com os aumentos bruscos do coeficiente de absorção, como mostra a figura 1.1-24 (ver [1.18.], CAGNAC, 1971, p.167 e segs).

Igualmente importante é a constatação de que as riscas de emissão não vão aparecendo uma a uma à medida que aumenta o potencial aplicado ao tubo de raios X. Elas

aparecem por séries completas de riscas, mesmo que algumas delas tenham frequências inferiores às de outras riscas de séries precedentes (ver fig. 1.1-24 (e) e (d)).

A explicação destes factos, de acordo com a teoria de Bohr, consiste em considerar, por um lado, que os aumentos bruscos do coeficiente de absorção correspondem à ultrapassagem, pelos raios X incidentes, da energia necessária para arrancar, dos átomos do elemento constituinte do meio absorvente, electrões cujas energias de ligação ao núcleo vão sendo sucessivamente maiores, de forma absolutamente descontínua.

Por outro lado, as riscas dos espectros de emissão têm frequências a que correspondem saltos dos electrões, no interior dos átomos de níveis mais elevados para níveis mais baixos, entretanto tornados vagos por terem sido arrancados electrões interiores desses átomos, em consequência do bombardeamento do anticátodo por electrões muito fortemente acelerados.

Para se dar a emissão das riscas K é necessário que a diferença de potencial com que são acelerados os electrões no interior do tubo emissor, corresponda a frequências de emissão que ultrapassem o valor ν_K do espectro de absorção, pois só nesse caso é que a sua energia é suficiente para arrancar electrões do nível K dos átomos do anticátodo. Uma vez libertos electrões do nível K, os electrões de níveis superiores saltam para esse nível energético inferior, deixando os seus lugares vazios.

Consoante o nível do qual partem, assim originam riscas diversas que, no seu conjunto, formam toda uma família.

A confirmar esta interpretação, está o facto de as frequências das riscas de emissão -- e por isso também as suas energias $E_x = - h \nu_x$, -- corresponderem a diferenças de frequências e, portanto, diferenças de energias também de riscas do espectro de absorção do mesmo elemento.

Fazendo o estudo dos espectros de absorção e de emissão de sucessivos elementos, pode verificar-se que as várias camadas electrónicas, correspondentes a sucessivos níveis energéticos, vão sendo progressivamente ocupadas. Há pois uma tendência para os electrões de um dado elemento ocuparem os níveis de menor energia possíveis. Mas, como em cada nível o número de lugares disponíveis é limitado, os electrões são obrigados a ocupar também níveis superiores, à medida que os níveis mais baixos vão ficando saturados.

Antes de prosseguirmos, e a fim de evitar confusões resultantes do uso abusivo da fig. 1.24, devemos fazer notar que, nos espectros de emissão e de absorção de raios x, não aparecem todas as riscas que, à priori, pareceriam possíveis. Ao contrario do que acontece no caso do hidrogénio, em que o único electrão existente tem todos os "lugares" vagos, excepto aquele que ele próprio ocupa, no caso de elementos com vários electrões, muitos níveis e subníveis estão ocupados, não sendo possíveis os saltos energéticos para esses níveis. Em qualquer dos casos os saltos fazem-se de acordo com certas regras de selecção que limitam o número de riscas observadas efectivamente ([1.18], CAGNAC, 1971, vol.1, p.177; e (1.19), CAGNAC, 1971, vol.2, p.357 e segs.)

Foi com base na análise dos espectros de emissão e de absorção dos raios X, depois completada pelo estudo das propriedades magnéticas dos átomos, e com vista à explicação do número de elementos de cada período de tabela periódica, que Pauli estabeleceu em 1924 o seu princípio de exclusão, e determinou o número de "lugares" possíveis em cada nível e subnível energético dos átomos (ver [1.18] CAGNAC, 1971, vol. 1, p.181)

Num enunciado posterior, mais correcto e mais geral, o princípio de exclusão de Pauli afirma que a função de onda ψ deve ser anti-simétrica. Este último enunciado conduz à impossibilidade de coexistirem dois electrões no mesmo átomo com os mesmos quatro números quânticos (versão original do princípio). Mas com o novo enunciado mais geral é possível prever orbitais moleculares - ditos de antiligação - preenchidos por dois electrões de spins paralelos, mas a deslocarem-se em zonas do espaço que não se tocam, como veremos mais adiante (para mais detalhes ver [1.10], MOORE, , 1964, p. 502).

O princípio de exclusão de Pauli permitiu, finalmente, explicar de forma coerente, a estrutura dos átomos e iões não hidrogenoides, e abriu igualmente à compreensão dos orbitais moleculares.

Com de Broglie, Pauli, Schrodinger e Heisenberg, o conhecimento dos átomos dá um novo e decisivo passo em frente, e adquire uma coerência e uma consistência que ultrapassam, de muito longe, as tentativas balbuciantes (embora extremamente úteis) de Bohr e Sommerfeld.

Como resultado destas novas contribuições, ficou-se a conhecer a seguinte distribuição dos electrões nos átomos:

- No nível energético correspondente a $n = 1$ (nível energético ou camada K) podem existir um, ou, no máximo, 2 electrões ($l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = +1/2$ ou $m_s = -1/2$).
- No nível energético correspondente a $n = 2$ (nível energético ou camada L) podem coexistir, em cada átomo, no máximo oito electrões.

E assim sucessivamente, conforme se mostra no quadro 1.1-1 ([1.17], SALGUEIRO, 1970, p. 161).

Neste quadro estabelece-se a correspondência entre os números quânticos n e l e as letras que geralmente se lhes associam. Os valores correspondentes a $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$ são assinalados por setas, em sentidos opostos.

nível	n	l	m _l		subnível	nível			
			-	+					
K	1	0 s	0	↑ ↓	2	2			
		0 s	0	↑ ↓	2				
L	2	1 p	+1	↑ ↓	6	8			
			0	↑ ↓					
		0 s	0	↑ ↓	2				
			0 s	0			↑ ↓	2	
M	3	1 p	+1	↑ ↓	6	18			
			0	↑ ↓					
			-1	↑ ↓					
		2 d	+2	↑ ↓	10				
			+1	↑ ↓					
			0	↑ ↓					
			-1	↑ ↓					
		N	4	0 s	0		↑ ↓	2	32
					0 s		0		
				1 p	+1		↑ ↓	6	
0	↑ ↓								
-1	↑ ↓								
2 d	+2			↑ ↓	10				
	+1			↑ ↓					
	0			↑ ↓					
	-1			↑ ↓					
	-2			↑ ↓					
	-2			↑ ↓					
3 f	+3			↑ ↓	14				
	+2			↑ ↓					
	+1			↑ ↓					
	0	↑ ↓							
	-1	↑ ↓							
	-2	↑ ↓							
	-2	↑ ↓							
	-3	↑ ↓							

Quadro 1.1-1

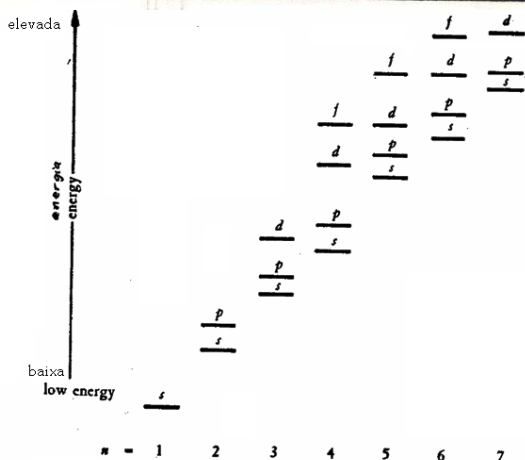


Fig. 1.1-25 - Valores relativos aproximados da energia dos electrões em diferentes níveis e sub-níveis em átomos neutros. Notar a existência de sub-níveis de um dado nível de energia, com energia superior à de outros sub-níveis de níveis superiores. Assim, por exemplo, ao sub-nível d do nível n = 3, corresponde uma energia superior à dos electrões com n = 4 e l = 0 (s).

Elemento (símbolo)	Z	K			L			M			N				O			
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g		
H	1	1																
He	2	2																
Li	3	2	1															
Be	4	2	2															
B	5	2	2	1														
C	6	2	2	2														
N	7	2	2	3														
O	8	2	2	4														
F	9	2	2	5														
Ne	10	2	2	6														
Na	11	níveis			1													
Mg	12	níveis			2													
Al	13	1s a 2p,			1													
Si	14	contendo			2													
P	15	10			3													
S	16	electrões			4													
Cl	17				5													
Ar	18				6													
K	19				1													
Ca	20				2													
Sc	21				3													
Ti	22				3													
V	23				3													
Cr	24				5													
Mn	25	níveis			5													
Fe	26	1s a 3p,			6													
Co	27	contendo			7													
Ni	28	18			8													
Cu	29	electrões			10													
Zn	30				10													
Ga	31				10													
Ge	32				10													
As	33				10													
Se	34				10													
Br	35				10													
Kr	36				10													
Rb	37																	1
Sr	38																	2
Y	39																	2
Zr	40	níveis																2
Nb	41	1s a 4p,																3
Mo	42	contendo																4
Tc	43	36																5
Ru	44	electrões																6
Rh	45																	7
Pd	46																	8
Az	47																	1
Cd	48	níveis																2
In	49	1s a 4f,																3
Sn	50	contendo																4
Sb	51	16																5
Te	52	electrões																6
I	53																	7
Xe	54																	8
Cs	55	níveis 1s a 5g,																1
Ba	56	contendo 54 electrões																2
La	57																	3
Ce	58				1													3
Pr	59				2													3
Nd	60				3													3
Pm	61				4													3
Sm	62	níveis 1s a 4f,																3
Eu	63	contendo 46 electrões																3
Gd	64				1													3
Tb	65				2													3
Dy	66				3													3
Ho	67				4													3
Er	68				5													3
Tm	69				6													3
Yb	70				7													3
Lu	71				8													3
Hf	72				8													3
Ta	73				9													3
W	74				10													3
Re	75	níveis			4													3
Os	76	1s a 5p,			5													3
Ir	77	contendo			6													3
Pt	78	68 electrões			7													3
Au	79				8													3
Hg	80				10													3
Tl	81																	1
Pb	82																	2
Bi	83	níveis 1s a 5g,																3
Po	84	contendo 78 electrões																4
At	85																	5
Rn	86																	6
Fr	87	níveis 1s a 6s,																1
Ra	88	contendo 86 electrões																2
Ac	89																	3
Th	90				1													3
Pa	91				2													3
U	92				3													3
Np	93	níveis 1s a 5d,			4													3
Pu	94	contendo			5													3
Am	95	78 electrões			6													3
Cm	96				7													3
Bk	97				8													3
Cf	98				9													3

Quadro 1.1-2

O quadro 1.1 só se refere aos quatro primeiros níveis energéticos. Facilmente se completaria para os seguintes (5, 6 e 7).

Das regras atrás indicadas sobre os valores possíveis dos vários números quânticos deduz-se que o número máximo de electrões no nível atómico n é:

$$N_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) \times 2 = 2n^2$$

O quadro 1.1-2 mostra a distribuição dos electrões nos átomos, estabelecida de acordo com a teoria mecânica ondulatória exposta, no caso dos átomos se encontrarem no seu estado normal, não excitados.

À medida que vai aumentando o número atómico Z (quadro 1.1-2) os electrões vão ocupando os orbitais a que correspondem energias mais elevadas (energias de ligação ao núcleo mais baixas). Tendo isso em conta, resulta da fig. 1.11 que o subnível s ($l = 0$) da camada N ($n = 4$) deve ser preenchido antes do subnível d ($l = 3$) da camada M ($n = 3$). Efectivamente é isso o que se pode observar no quadro 1.1-2 (ver elementos com $Z = 19, 20$ e 21). O mesmo se passa noutros casos.

Conforme indica a figura 1.25, na ausência de um campo magnético todos os subgrupos com os mesmos valores de n e l têm a mesma energia. Isto é, fixados n e l fica definida a energia do electrão em torno do núcleo.

Na presença de um campo magnético a cada par de números quânticos m_l e m_s corresponde um nível de energia diferente (efeito Zeeman; estrutura fina do espectro).

Nas figuras 1.1-26 e 1.1-27 mostra-se a influência do nº atómico Z nas energias dos electrões nos diversos níveis e subníveis atómicos.

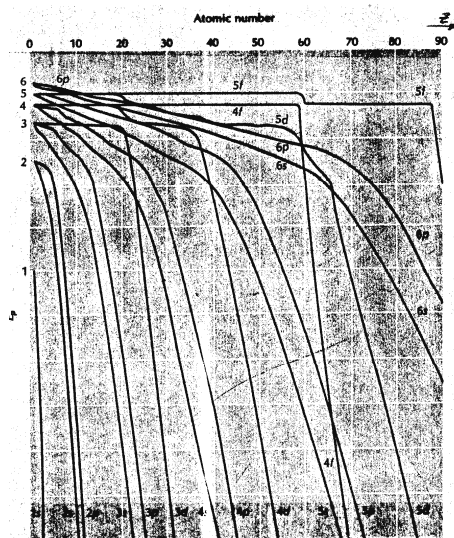


Fig. 1.1-26 - Influência do número atómico, Z , na energia potencial, E_p dos subníveis electrónicos (1.37 p. 143)

Estas figuras, de que a 1.1-25 é apenas uma simplificação grosseiramente aproximada, conclui-se que, para certos átomos há níveis electrónicos diferentes com energias quase coincidentes, tais como os subníveis 3d e 4p nos elementos Sódio ($Z = 11$) e Titânio ($Z = 22$).

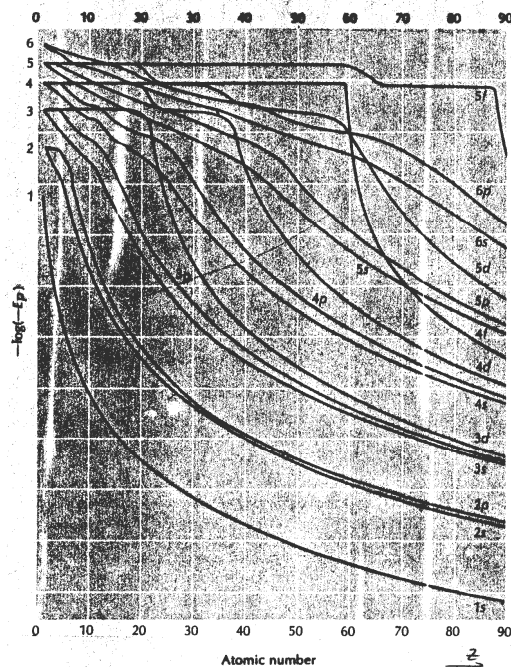


Fig. 1.1-27 -Variação logarítmica da energia potencial dos diversos subníveis electrónicos em função do número atômico Z ([1. 37] p 144).

Por elas se vê também que, por exemplo, para os elementos de números atômicos de 12 a 21 (do Magnésio ao Escândio), os electrões no subnível 4s têm menor energia que no subnível 3d. Por isso o preenchimento do subnível 4s dos elementos Potássio ($Z = 19$), Cálcio ($Z = 20$) e Escândio ($Z = 21$) se verifica antes do preenchimento do subnível 3d, conforme se pode ver na tabela 1.1-2.

A fig. 1.1-27 representa exactamente a mesma coisa, só que a escala das energias potenciais é uma escala logarítmica.

No quadro 1.1-2 vemos uma periodicidade na distribuição dos electrões pelos respectivos níveis ou camadas, em função dos seus números quânticos, que corresponde exactamente à periodicidade de características assinalada por Mendeleev.

A mecânica quântica ondulatória permitiu finalmente encontrar uma explicação para o quadro que cerca de sessenta anos antes Mendeleev estabeleceu.

O quadro 1.1-3 mostra uma versão corrigida e actualizada da tabela periódica dos elementos herdada de Mendeleev.

Desde que J. Chadwick (GB) descobriu o neutrão, em 1932, considera-se que o núcleo atómico de qualquer elemento é constituído por Z protões ($Z = n^\circ$ atómico, define a posição do elemento na tabela periódica), e $A-Z$ neutrões ($A = n^\circ$ de massa, indica, aproximadamente, a massa do átomo relativamente à do hidrogénio), sem qualquer electrão (no núcleo).

Notação simplificada



À sua volta, no caso do átomo estar no seu estado normal, não excitado (só nesse caso é que o quadro 1.2 é válido) distribuem-se Z electrões, com localização e movimentos desconhecidos, mas descritos (tanto quanto o princípio da indeterminação de Heisenberg o permite) pela função de onda.

Os orbitais electrónicos, de que ainda voltaremos a falar em seguida, dependem dos quatro números quânticos n , l , m_l e m_s já indicados, os quais caracterizam a função de onda.

É dos seus números quânticos, isto é, da distribuição dos electrões pelos diferentes níveis e subníveis de energia e pelos vários orbitais electrónicos possíveis, que dependem todas as propriedades químicas e a maior parte das propriedades físicas dos elementos, nomeadamente:

- ✓ energias de ionização (formação de iões⁺, catiões);
- ✓ afinidades electrónicas (formação de iões⁻, aniões);
- ✓ valências;
- ✓ afinidades químicas;
- ✓ tipos de ligação químicas;
- ✓ tamanhos dos átomos e dos iões

SYSTEME PERIODIQUE DES ELEMENTS

Tableau 3

Quadro 1.1-3 – Tabela periódica dos elementos

Verifica-se, de acordo com a regra de Hund, que quando Z aumenta há tendência para cada novo átomo ter mais um electrão desemparelhado. Apesar disso a estabilidade dos electrões no átomo é geralmente maior para aqueles que têm um parceiro com spin antiparalelo e com os restantes números quânticos (n, l, m ;) todos iguais.

Se uma camada (correspondente a um valor de n) estiver completa, com electrões correspondentes a todos os possíveis números quânticos restantes (l, m_l e m_s) essa camada será muito estável e os seus electrões não terão tendência a interferir em quaisquer reacções químicas.

Estas, com efeito, resultam do "choque" das camadas electrónicas dos átomos e das interacções que se estabelecem (ou se destroem) entre elas. Nas reacções químicas intervêm geralmente electrões de camadas incompletas, principalmente electrões 'celibatários'. Estes electrões, sem parceiro de spin antiparalelo no próprio átomo, têm tendência em procurar parceiro noutra átomo com o qual se estabeleça uma ligação química.

Pelo que acabamos de dizer se vê já quão fecunda é a mecânica quântica ondulatória na explicação do comportamento químico de todos os elementos.

No quadro desta teoria, e tendo em conta a interpretação dada por Max Born à função de onda ψ , as órbitas electrónicas são substituídas por funções de onda representativas de probabilidades. O próprio conceito de onda torna-se um conceito matemático que, no entanto, permite fazer previsões físicas, do mesmo modo que o conceito de aceleração

(derivada segunda, em ordem ao tempo, do vector posição) permite, na mecânica clássica, determinar e prever posições, velocidades e energias cinéticas de corpos dados.

Se com Rutherford os átomos materiais, consistentes como um pudim, se tornam quase só vazio, com núcleo extremamente pequeno e com pequeníssimas partículas materiais em movimento á sua volta, com de Broglie essas partículas materiais tornaram-se ondas, e com Max Born essas ondas representam probabilidades... Assim, a matéria que comemos e que vestimos, que compõe um martelo que, quando bate nos pregos os enterra na madeira, e quando bate nos dedos nos magoa, perdem a sua palpável consistência, transformados em ondas de probabilidade, definidas por uma complexa mas límpida matemática, que serve de base para a explicação e a previsão de fenómenos físicos.

Os físicos hoje voltaram a ter a humildade de Newton, que os iluministas do fim do século XVIII, confiantes em tudo poder saber, tinham perdido. Hoje o cientista sabe que a matéria não a conhece nem a pode conhecer, mas apenas a sua interacção com ela. Pode fazer previsões prováveis, com base em modelos físicos mas desconhece a verdadeira realidade das coisas. E tudo o que conhece, o conhece à sua maneira. (1.13), [1.15], [1.21] e [1.33]).

Se $\psi^2 dv$ representa a probabilidade do electrão, correspondente à função de **onda se** encontrar no volume dv , podem-se determinar e representar as leis que dão a probabilidade do electrão do átomo de hidrogénio se encontrar em qualquer ponto do espaço, num instante qualquer, em função do seu estado mais ou menos excitado, ou no seu estado fundamental.

Neste último caso ($n = 0$, $l = 0$, $m_l = 0$ e $m_s = +\frac{1}{2}$) a função de onda é de simetria esférica, $\psi = \psi(r)$, independente de θ e φ (em coordenadas polares).

De acordo com Gray e Haight Jr. [1.22] podemos representar este orbital (orbital 1s) quer pela sua função de onda, em função de r ($\psi = \psi(r)$, fig 1.128-A), quer pelo seu quadrado $\psi^2(r)$, que representa a probabilidade do electrão se encontrar num volume elementar definido por $r dr d\theta d\varphi$ (fig. 1.128-B) quer pela função $4\pi r^2\psi^2(r)$, que representa a probabilidade do electrão se encontrar à distância r do núcleo (numa película esférica de espessura dr , à distância r do núcleo $\Rightarrow dv = 4\pi r^2 dr$), por se tratar duma função de onda de simetria esférica (independente de θ e φ) (ver fig 1.1.29, $l = 0$, $n = 1$).

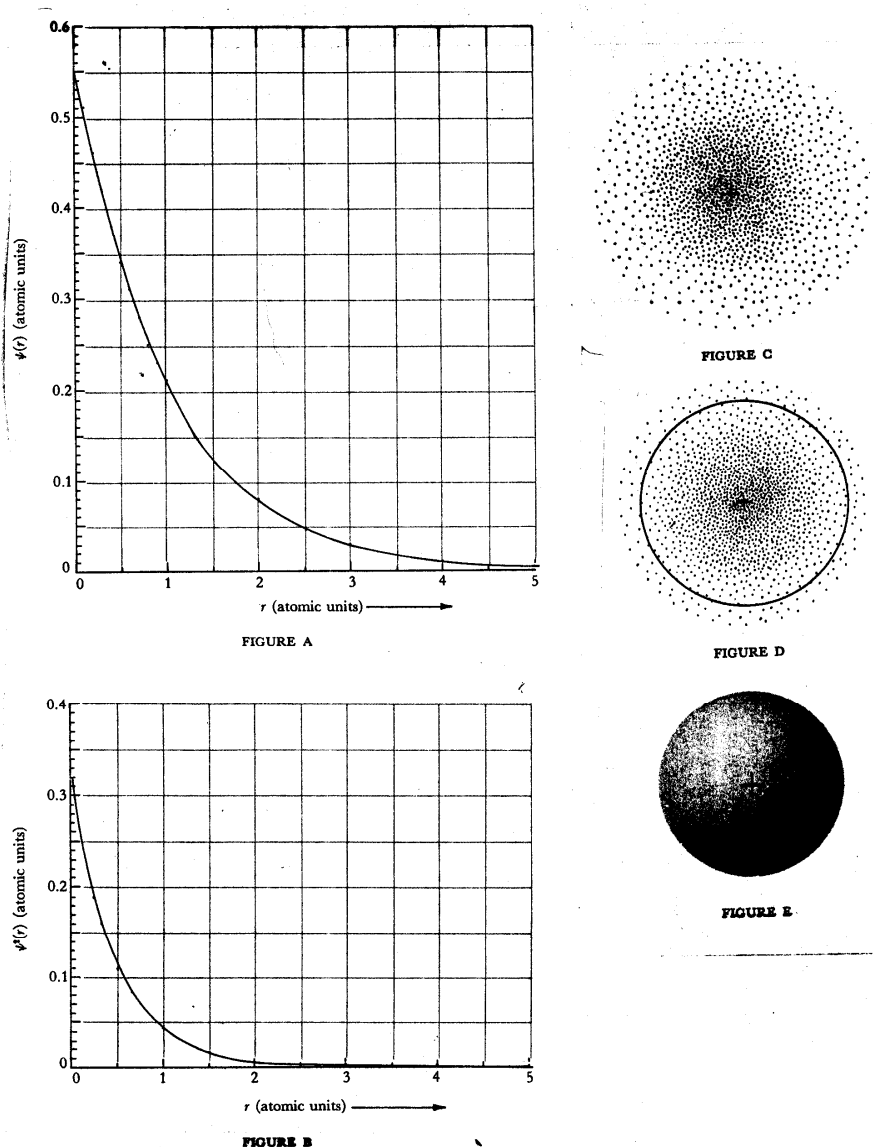


Fig. 1.1-28 – Orbital 1s do átomo de hidrogénio. Diferentes formas de representação

Também se usa, por vezes, fazer a representação por meio de uma nuvem de pontos, cuja densidade representa, grosso modo, a densidade de probabilidade de presença do electrão em cada ponto (fig. 1.1.28-C), ou por superfícies (em corte, por linhas) que delimitam o volume no interior do qual existe uma probabilidade determinada, por exemplo 50% ou 99%, do electrão se encontrar, num dado instante, qualquer, no seu interior (fig.1.1.28-D e E). Estas secções correspondem a volumes no interior dos quais o electrão se encontra 50%. ou 99% do tempo, por exº, ou cuja carga é -0,50.e ou -0,99.e, respectivamente.

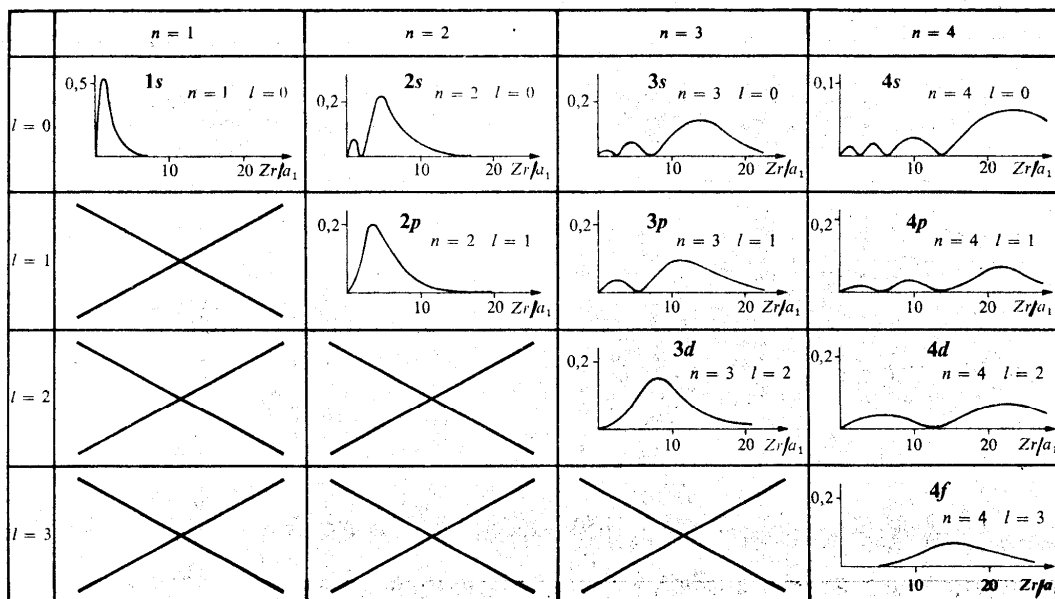


Fig. 1.1.29 - Densidade de probabilidade radial para diversos valores de n e l ($Z = n^\circ$ atômico, $r =$ distância ao núcleo, $a_1 = 1^\circ$ raio atômico de Bohr). Nos casos $1s$, $2p$, $3d$ e $4f$ o único máximo da curva de densidade de probabilidade radial encontra-se às distâncias respectivas de $1, 4, 9$ e $16 \times \frac{a_1}{Z}$, valores iguais aos das órbitas circulares correspondentes, no modelo de Bohr. ([1.19] p. 309)

No caso doutros orbitais, se forem de simetria esférica (orbitais s , isto é, com $l = 0$) a representação e o cálculo da probabilidade do electrão se encontrar, em qualquer momento, (indeterminado) num volume dv , faz-se como no caso do orbital $1s$, pois a função de onda ψ continua a ser apenas função de r . A sua forma no entanto torna-se diferente (ver fig. 1.130 e fig. 1.1-29 $2s$, $3s$ e $4s$). É de notar, nos orbitais s , a existência de superfícies nodais esféricas, em n° igual a $n-1$.

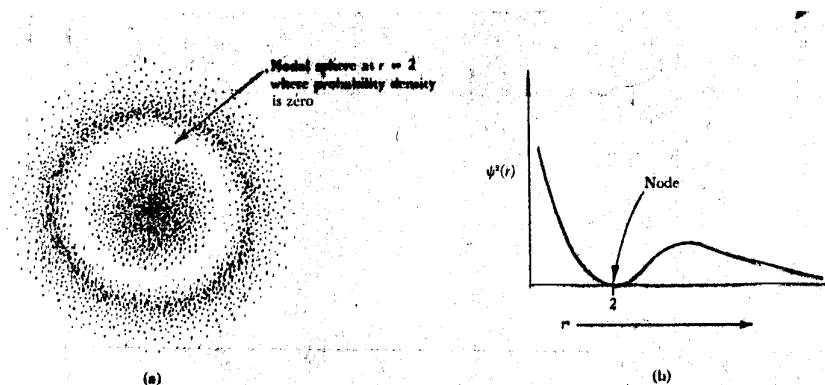


Fig. 1.130 - Duas formas diferentes de representar o orbital 2s

No caso de orbitais sem simetria esférica, pode-se decompor a função no produto de duas outras funções, uma só dependente de r , como se pode ver na fig. 1.1.29, e outra dependente θ e ϕ . Se não considerarmos o spin do electrão nem a correcção relativística da massa, os orbitais do átomo de hidrogénio têm sempre um eixo de simetria de revolução e, se esse eixo de revolução fôr o eixo dos z essa segunda função de θ e ϕ torna-se apenas função de θ , e pode-se representar como na fig. 1.1.31 (ver [1.18] p.299 e [1.19] p. 310). Notar que o eixo de simetria de revolução coincide com a direcção do campo magnético exterior, caso este exista.

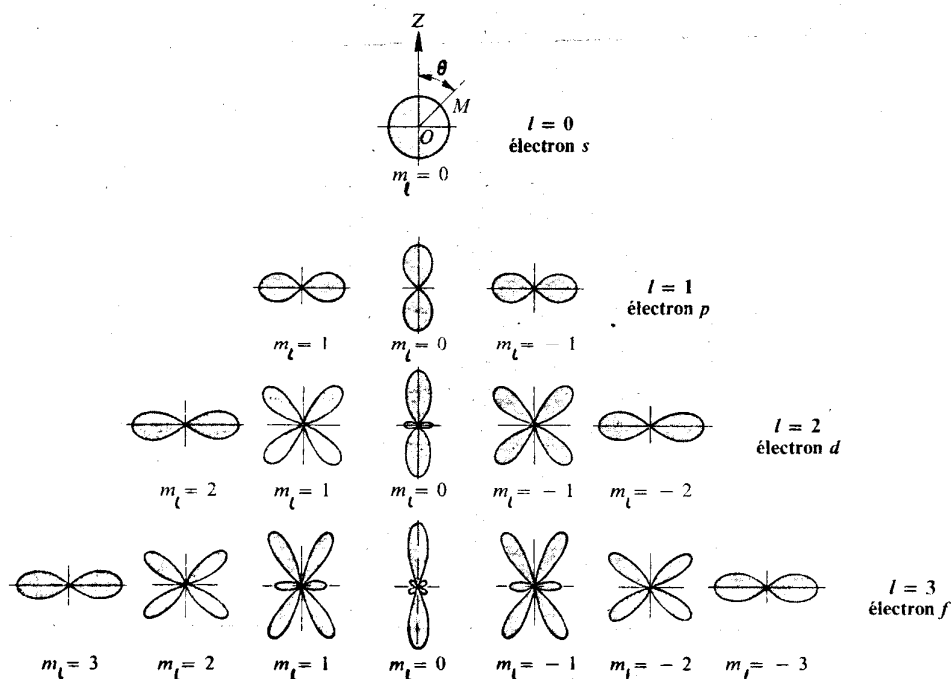


Fig. 1.131 - Densidade de probabilidade angular, em (orbitais do átomo de hidrogénio) ([1.19] p. 310)

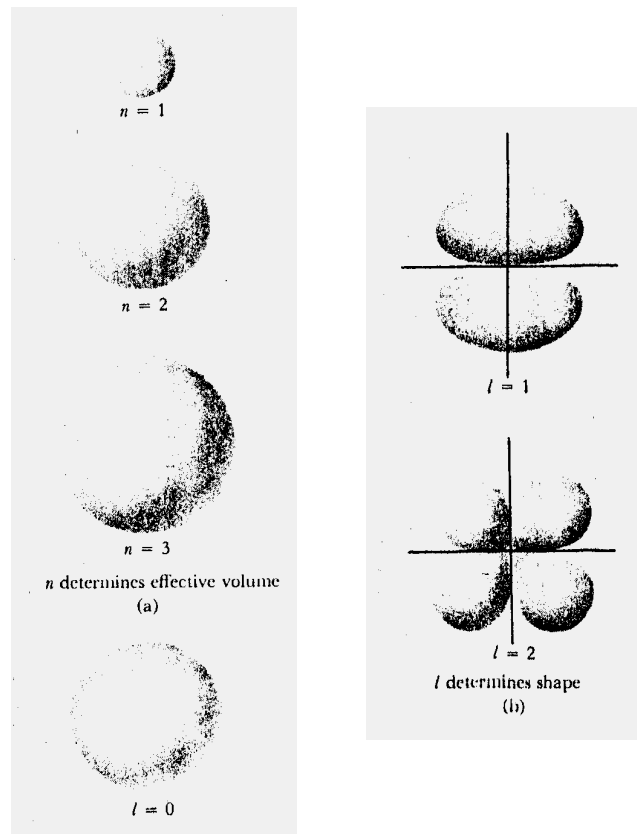


Fig. 1.1.32 - Representação espacial de alguns orbitais possíveis do átomo de hidrogénio. n determina o "volume" e l a "forma" do orbital. (ver [1.22])

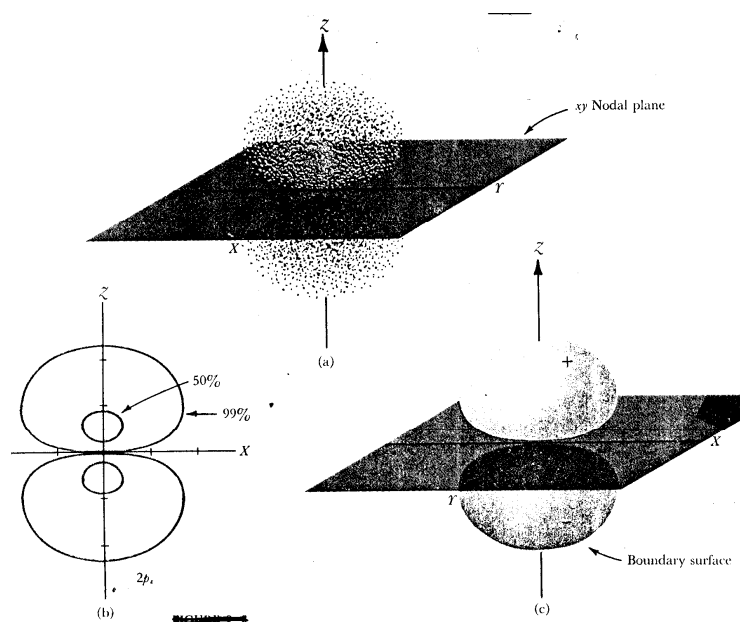


Fig. 1.33 - Três representações diferentes do mesmo orbital $2p$ ($n=2, l=1$) do átomo de hidrogénio. Os sinais $+$ e $-$ correspondem a valores positivos e negativos da função ψ , respectivamente

O produto das duas funções que acabamos de referir permite determinar a distribuição espacial de probabilidades para os diferentes orbitais dos átomos de hidrogénio. Nas figs. 1.1.32 e 1.1.33 fazem-se as representações correspondentes (segundo [1.22]) para alguns destes orbitais. (Para mais detalhes ver [1.19], [1.20] [1.22] e [1.33]).

Notar-se-à, em quase todos os casos, a existência de superfícies nodais, isto é, de superfícies onde, de acordo do com a teoria de Schrodinger, a probabilidade de encontrar o electrão é nula. Isto não quer dizer que o electrão correspondente não possa encontrar-se ora dum lado ora do outro lado duma superfície nodal. Se fixarmos, como fizemos, o valor da energia E , do estado estacionário do electrão, e dado que, de acordo com o princípio da indeterminação de Heisenberg, também $\Delta E \cdot \Delta t \cong h$, o tempo t fica totalmente indeterminado.

Por isso a representação feita não nos permite seguir o movimento do electrão ao longo do tempo. Se quiséssemos saber a posição do electrão em sucessivos instantes (com precisão Δt finita, $0 \neq \Delta t$, $\neq \infty$) então iríamos influenciar o seu estado energético ($\Delta E \neq 0$) e a representação feita, correspondente a valores de E bem definidos e precisos, deixaria de ser válida.

Esta representação corresponde, de certo modo, ao máximo que podemos saber sobre as posições prováveis do electrão num dado estado estacionário. Mas, a partir do princípio de Heisenberg, sabemos que o nosso conhecimento é, necessariamente, limitado (ver [1.33] p.47 e p.74 e segs.), e que as descrições que fazemos da natureza não coincidem, rigorosamente, com o que se passa nessa mesma natureza.

Acrescente-se que a teoria de Dirac, que é uma teoria relativística, que tem em conta o spin do electrão, embora dê resultados muito parecidos com os da teoria de Schrodinger até agora utilizada, permite prever probabilidades muito pequenas, mas não nulas, para localização do electrão em certas superfícies nodais da teoria de Schrodinger {ver [1.33] p.75}.

Como já dissemos, no caso de átomos com mais do que um electrão, ainda não foi possível resolver exactamente a equação de Schrodinger correspondente. No entanto supõe-se que os orbitais, nestes casos, sendo regidos pelos mesmos quatro números quânticos que no caso do hidrogénio, serão semelhantes aos deste, embora um pouco modificados pela interacção mútua que se verifica entre os vários electrões. Como também já referimos, e de acordo com Pauli, num mesmo átomo não podem coexistir dois electrões com todos os quatro números quânticos iguais.

Das figuras apresentadas e do que se disse se conclui que os átomos não são rígidos, e que também não são necessariamente esféricos, pois nem todos os orbitais são de simetria esférica. No entanto, em primeira aproximação, e sobretudo no caso de átomos não excitados, podemos considerar os átomos esféricos e de raio definido, teoricamente, por um valor médio determinado a partir da função de onda ou, praticamente, por difracção de raios X e outros métodos. Neste caso o raio será determinado pela distância média entre dois núcleos atómicos numa estrutura densa (líquida ou sólida).

1.2 - AS MOLÉCULAS-TIPOS DE LIGAÇÃO

Teoria de Pauling da Ligação metálica

Falámos até aqui de átomos isolados. Ora eles só se podem considerar nessa situação no caso de gases monoatômicos. E mesmo assim, desde que as pressões não sejam muito baixas, os átomos interactuam uns com os outros de forma sensível.

Nas formas condensadas de matéria essas interacções são mais fortes, por vezes muito fortes mesmo, sobretudo no estado sólido.

As interacções entre os átomos, quer atractivas quer repulsivas, dependem dos seus orbitais electrónicos.

Quando dois átomos se encontram perto um do outro, é da semelhança ou diferença entre os seus orbitais, e da simetria destes, que resultam:

- a)* - Tendência para se ligarem ou não;
- b)* - Os tipos de ligações que estabelecem (ou que podem estabelecer);
- c)* - A Geometria de Ligação;
- d)* - O grau de coesão atingido

Em primeira análise podemos considerar quatro tipos de ligação possíveis: - ligação iónica, ligação covalente, ligação de van der Waals e ligação metálica.

Na prática a maior parte das ligações resulta da combinação de dois ou mais dos quatro tipos acabados de referir, e que não são senão modelos simplificados de ligações reais.

1.2.1 - Ligação iónica

A ligação iónica é aquela que se estabelece normalmente entre dois (ou mais) átomos com orbitais electrónicos muito diferentes, pertencendo um (ou uns) aos primeiros grupos da tabela periódica (IA- metais alcalinos e IIA - metais alcalino-terrosos) e outro (ou outros) aos últimos grupos da mesma tabela (VIIA - halogéneos e VIA - (calcogéneos:- oxigénio, enxofre, etc.), gases raros excluídos (grupo VIII A).

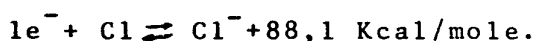
O estabelecimento duma ligação, nestes casos, resulta da grande estabilidade, das camadas electrónicas completas características dos gases raros (que por isso são "inertes"), e da relativa tendência que têm os elementos dos grupos próximos do grupo VIIIA, de cederem ou fixarem os electrões, para ficarem com uma constituição electrónica semelhante à do gás raro mais próximo.

O cloreto de sódio (NaCl) e o fluoreto de cálcio Ca F_2 são exemplos típicos deste

género de ligação.

Conforme já vimos, o cloro (halogéneo) tem a seguinte série de orbitais electrónicos:

$\text{Cl} \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, isto é um orbital s ($l = 0$) no nível K ($n = 1$) com dois electrões de spins antiparalelos, um orbital s ($l = 0$) no nível L ($n = 2$) com dois electrões de spins antiparalelos, 3 orbitais p ($l = 1, m_l = 1, 0, -1$) no nível L ($n = 2$) com 2 electrões de spins antiparalelos por orbital (6 no total), um orbital s no nível M ($n = 3$) com 2 electrões e 3 orbitais p ($l = 1, m_l = -1, 0, 1$) com 5 electrões, dos quais 4 emparelhados e um celibatário. O átomo de cloro tem afinidade para um electrão, que captará desde que possível, para fazer par com o seu electrão 3p celibatário. Com efeito a energia do ião Cl^- é inferior, em cerca de 88,1 Kcal/mole, à do átomo neutro:



Quando tal acontecer, a sua distribuição electrónica tornar-se-á semelhante à do gás raro ("inerte") seguinte, o árgon, que é muito estável. Mas, ao contrário dos átomos de argon, que são neutros, e por isso quase inertes, a captura de um electrão por um átomo de cloro transforma-o num ião negativo, Cl^- (anião). Este ião, embora com uma distribuição electrónica muito estável, tende a ligar-se a outros iões, desde que sejam positivos, por atracção electrostática.

Ora o sódio, com uma distribuição electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, tem uma primeira energia de ionização relativamente baixa, de 111,5 Kcal/mole, (muito menor do que a primeira energia de ionização do Cl ou F, que são, respectivamente, 300 e 402 Kcal/mole ([1.2] p27 e p104), e perde, por isso, facilmente o electrão 3s, transformando-se num catião Na^+ , com distribuição electrónica semelhante à do gás raro néon:

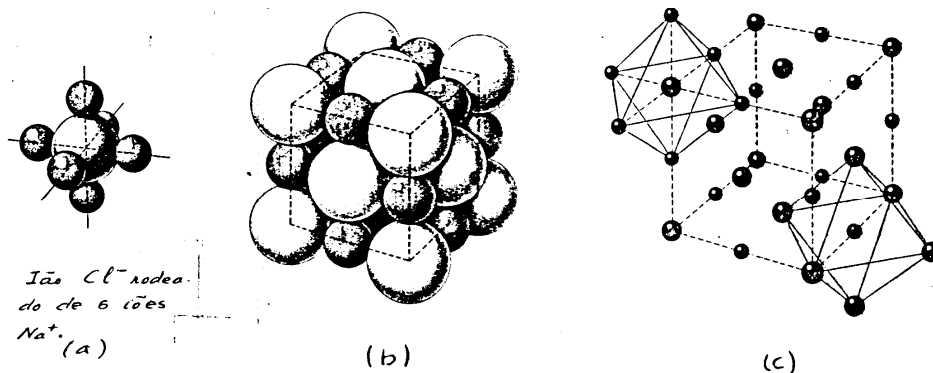
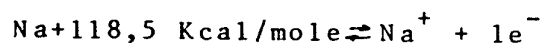


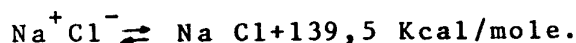
Fig. 1.2-1 - Representação esquemática do cristal iónico de NaCl.

Desde que estejam em presença uns dos outros, os iões cloro e os iões sódio atraem-se mutuamente, pelo que têm tendência a originar agregados compactos em que cada **ião Cl** se rodeia de 6 iões Na^+ (fig. 1.2-1-(a), [1.3J p25 e 26), cada um dos quais está rodeado, por sua vez, por outros seis **iões Cl^-** , mantendo-se neutro o agregado. Estes iões dispõem-se regularmente no espaço, originando cristais em que se manifesta uma ordem, quase perfeita, de longa distância (observável em distâncias de ordem dos milhões de átomos e até mais).

Neste caso pode-se considerar todo o cristal como uma única molécula gigante, composta por **iões alternados Cl** e Na^+ , dispostos segundo uma malha cúbica simples.

O número de iões Cl^- mais próximos dum mesmo ião Na^+ (e todos à mesma distância deste), e o número de iões Na^+ , mais próximos dum mesmo ião Cl^- , chamam-se números de coordenação, que são, neste caso, 6:6 (ver fig.1.2-1 - (c)).

Evidentemente que para se produzir o cloreto de sódio a partir dos átomos neutros, é necessário vencer uma barreira energética (energia de activação) de $118,5-88,1= 30,4$ Kcal/mole. Uma vez vencida esta barreira, graças à energia cinética de alguns átomos, a reacção tende a prosseguir, pois ela é acompanhada de libertação de energia, correspondente à seguinte reacção:



O saldo energético global é, pois, positivo, e igual a:

$$139,5 - 30,4 = 109,1 \text{ Kcal/mole.}$$

Este último valor é o calor de formação do sal a partir dos átomos neutros, e indica uma forte tendência para a reacção global se dar, desde que um número significativo de átomos, com uma energia cinética superior à energia de activação, vença, numa fase inicial, à referida barreira energética.

Muitos outros cristais apresentam o mesmo tipo de disposição. É o que acontece com todos os haletos (fluoretos, cloretos, brometos e iodetos) de lítio, sódio, potássio e rubídio, e os fluoretos de cério e prata, o brometo de prata, os hidretos dos metais alcalinos, os óxidos e sulfuretos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário, etc. ([1.3] p25 e 26).

O fluoreto de cálcio, Ca F_2 , também cristaliza no sistema cúbico, mas apresenta uma coordenação de 8:4. Como o cálcio, para ter uma configuração electrónica muito estável, semelhante à do gás inerte mais próximo (o argón) tem que perder dois electrões, transformando-se num catião, Ca^{++} , e o flúor só precisa de captar um electrão para ficar com a configuração semelhante á de néon, tornando-se, portanto, num anião mono negativo, F^- , o

agregado só será electricamente neutro se o numero de iões F^- for duplo do de Ca^{++} . Dai termos cada ião Ca^{++} rodeado de 8 iões F^- , e cada **ião F** só com 4 iões Ca^{++} mais próximos (coordenação 8:4).

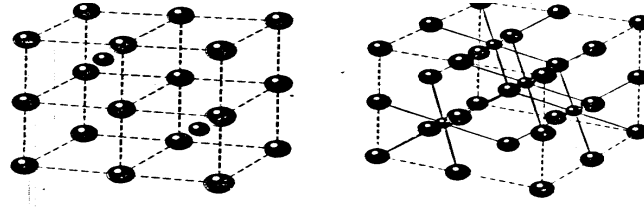


Fig. 1.2-2 - Representação esquemática do cristal de fluoreto de cálcio CaF_2 e doutros cristais iónicos de simetria cúbica e coordenação 8:4 ([1.3] p.27)

Apresentam estrutura cristalina idêntica os fluoretos de estrôncio, os sulfuretos de lítio e sódio e os óxidos de lítio, sódio, potássio e rubídio, tudo casos em que um dos iões tem carga dupla da do outro. (ver fig. 1.2-2) No caso do cloreto de cério, com **íões Cl e Cs**, ambos de carga unitária, a coordenação é de 8:8 (fig. 1.2-3).

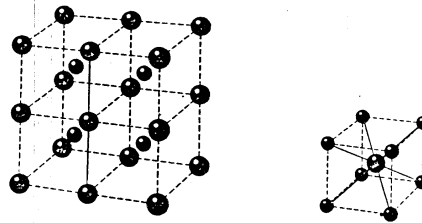


Fig. 1.2-3 – Cloreto de cério Cs Cl. Coordenação 8:8.

Também há casos em que a coordenação é de 4:4. O sulfureto de zinco é um exemplo disso (fig. 1.2-4)

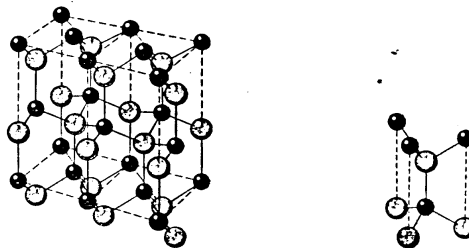


Fig. 1.2-3 – Sulfureto de zinco ($Zn^{++} S^{-}$) Coordenação 4:4

Os números de coordenação dependem, como vimos, das cargas relativas dos iões, e da tendência para a neutralidade eléctrica do conjunto.

Mas os números de coordenação também dependem das dimensões relativas dos iões.

Quando as suas dimensões são semelhantes, cada ião pode ter muitos iões próximos (coordenação 12:12 ou 8:8, por exemplo).

Quando o catião – que cedeu um ou mais electrões – é muito pequeno e os aniões – que aumentaram de volume, em relação ao átomo neutro, por captura dum ou mais electrões – são muito grandes, os aniões "tocam-se" mesmo quando estão em pequeno número à volta do catião.

Nas figuras 1.2-5 (a) e (b) vê-se a influência que têm, no numero de coordenação, as dimensões relativas dos iões, supostos esféricos e rígidos.

Da figura 1.2-5 (a) resulta que o número de coordenação será 3 quando a relação entre os raios iónicos for dada pela relação:

$$\cos 30^\circ = \frac{R}{R+r} = 0,866$$

donde:

$$\frac{r}{R} = \frac{1-0,866}{0,866} = 0,155$$

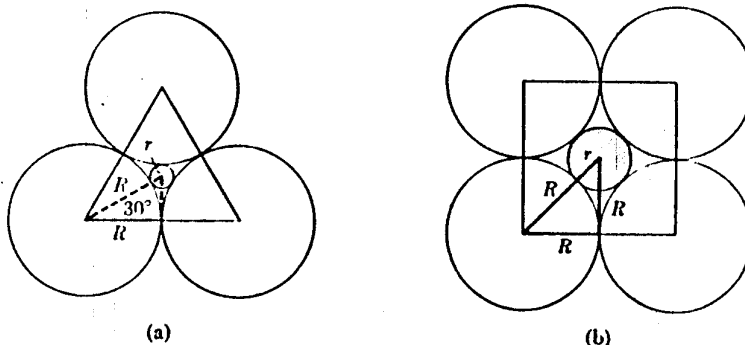


Fig. 1.2-5 - Influência dos raios iónicos no número de coordenação:

- a) - Coordenação 3;
- b) - Coordenação 6;

De modo semelhante se calcularam as relações entre os raios iónicos correspondentes a outros números de coordenação. O quadro 1.2-1 sintetiza os resultados

Quadro 1.2-1 – Relação entre os números de coordenação e os cocientes r/R dos raios iónicos

Nº de coordenação	r/R
3	0,155
4	0,225
6	0,414
8	0,732
12	1,0

Vamos assim que são factores quer de ordem geométrica (dimensões relativas dos iões), quer eléctrica (carga dos iões), os determinantes do número de coordenação

Mas, afinal, a que correspondem os factores de ordem geométrica, e que significa "tocarem-se" os iões, se, como vimos, o átomo compacto, o "pudim de passas", não tem qualquer consistência pois não corresponde à realidade?

Relembremos, antes de prosseguir, que, as forças atractivas são muito fáceis de compreender, são forças electrostáticas entre corpos com cargas de sinais opostos – os aniões e os catiões. Nelas intervêm quer a carga electrónica quer a dos núcleos atómicos.

E as forças repulsivas, que impedem a penetração dos iões uns nos outros, e definem dimensões para estes?

Trata-se, por um lado, de forças repulsivas de natureza electrostática, e também electromagnética, de pequeno alcance.

Com efeito os electrões de um átomo, ao aproximarem-se dos outros, a partir de certa altura originam forças repulsivas importantes.

O efeito repulsivo resulta também, por outro lado, da mecânica quântica ondulatória e do princípio de exclusão de Pauli.

Como vimos ao falar dos átomos, não é possível reduzir arbitrariamente o "diâmetro" dum orbital esférico, por exemplo. Essa redução faz-se por saltos quantificados, e só se os orbitais das camadas interiores não estiverem preenchidos.

A resistência dos átomos ou dos iões à interpenetração deve-se, segundo a mecânica quântica ondulatória, não à existência compacta de matéria em todo um volume definidor das dimensões do átomo ou ião, mas á natureza ondulatória, quantificada e exclusivista, que a moderna mecânica quântica determinou para os electrões do átomo.

É neste sentido que se devem considerar as limitações de ordem geométrica relativas aos números de coordenação dos cristais iónicos. Como é óbvio, as relações do quadro 1.2-1 são meramente indicativas, pois que os iões não são rígidos nem sequer a sua simetria é rigorosamente esférica, salvo raras excepções.

A energia de ligação entre dois iões é muito elevada, geralmente cerca de 2 a 6 eV por ião (isto é da ordem das 50 a 150 Kcal/ião-grama, ou seja, da ordem das 100 a 300 Kcal/mole, no caso dos haletos dos metais alcalinos com dois iões-grama por mole) ([1.23J p51; [1.:2J p31;[1.221_p.247). Isto permite compreender, não só as elevadas temperaturas e calores de fusão, de dissociação e de ebulição dos compostos iónicos, mas também a sua dureza.

Quanto à fragilidade dos compostos iónicos falaremos mais tarde, a propósito da ligação metálica.

1.2.2- Ligação covalente e ligações híbridas

A ligação covalente é a que se estabelece entre átomos idênticos ou parecidos de elementos dos últimos grupos da tabela periódica, e também a que se estabelece entre dois átomos de hidrogénio (que ocupa um lugar muito particular na tabela periódica).

Tal tipo de ligação é a que se verifica na generalidade dos elementos que, à temperatura ambiente, são gases pluri-atómicos, tais como H₂, O₂, F₂, Cl₂, OCl₂, C1F, BrF, etc. Também apresentam este tipo de ligação alguns sólidos (cristalinos), nomeadamente o diamante, e numerosíssimos líquidos muito viscosos ou sólidos não cristalinos, tais como a generalidade dos compostos orgânicos.

Enquanto na ligação iónica se podiam considerar as distribuições electrónicas de cada ião como quase completamente independentes, embora influenciando-se mutuamente, no caso da ligação covalente deve-se considerar que algum ou alguns electrões (quase sempre em número par) fazem parte, simultaneamente, das camadas electrónicas dos dois átomos. Ou melhor, que existem algum ou alguns orbitais electrónicos moleculares, e não já, apenas, atómicos.

Estes orbitais moleculares obedecem, aliás, ao princípio da exclusão de Pauli, não podendo coexistir dois electrões de spins paralelos no mesmo orbital molecular e na mesma região do espaço.

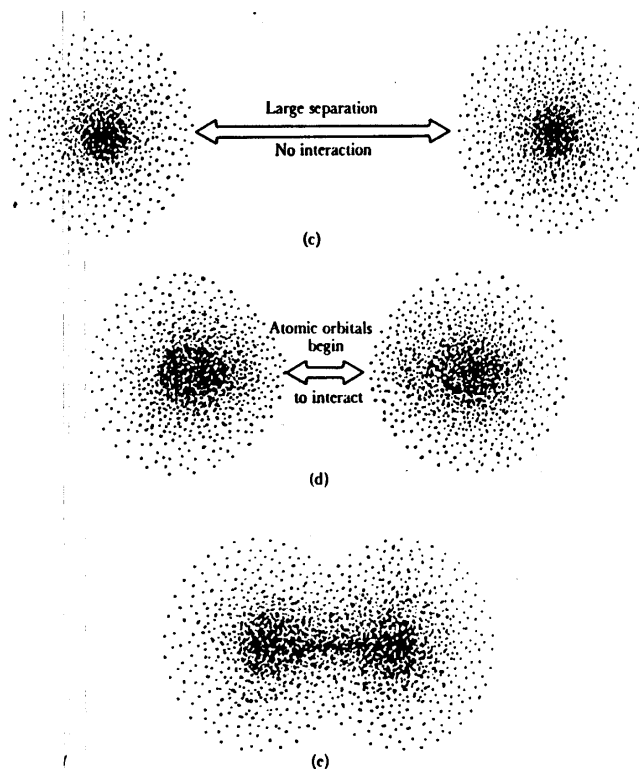


Fig. 1.2-6- Interação entre os orbitais de dois átomos de hidrogénio em função de distância

A molécula de hidrogénio constitui um exemplo típico de ligação covalente.

A figura 1.2-6 representa a interacção entre dois átomos de hidrogénio à medida que se vão aproximando. Desde que os spins dos electrões correspondentes sejam antiparalelos, há a tendência formar-se uma molécula com dois electrões a preencherem um orbital molecular de simetria de revolução (mas não esférica), representado na fig.1.2-7.

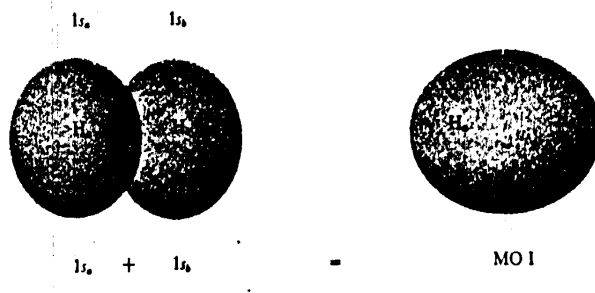


Fig. 1.2-7 – Esquema representando os dois orbitais esféricos 1s dos átomos de hidrogénio, e o orbital molecular resultante da sua mútua interacção.

A energia do conjunto dos dois átomos vai diminuindo à medida que a distância entre os seus núcleos diminui também, até ser de cerca de $0,74 \text{ \AA}$ – chamada comprimento da

ligação – para depois aumentar novamente, em consequência das forças repulsivas entre os dois núcleos de carga positiva (fig. 1. 2 - 8) (ver (1.22 p 243)

A diferença de energias entre a molécula e os dois átomos isolados, que é de 104,1 Kcal/mole ([1.3] p41), é a energia de ligação, neste caso.

Também pode acontecer que dois átomos de hidrogénio com electrões de spins paralelos se aproximem um do outro. Neste caso há uma interferência destrutiva das suas ondas, na região entre os protões, na qual tende a não haver quase carga eléctrica nenhuma, e, conseqüentemente, a repulsão electrostática entre os núcleos tende a afastá-los (ver [1.10] p526).

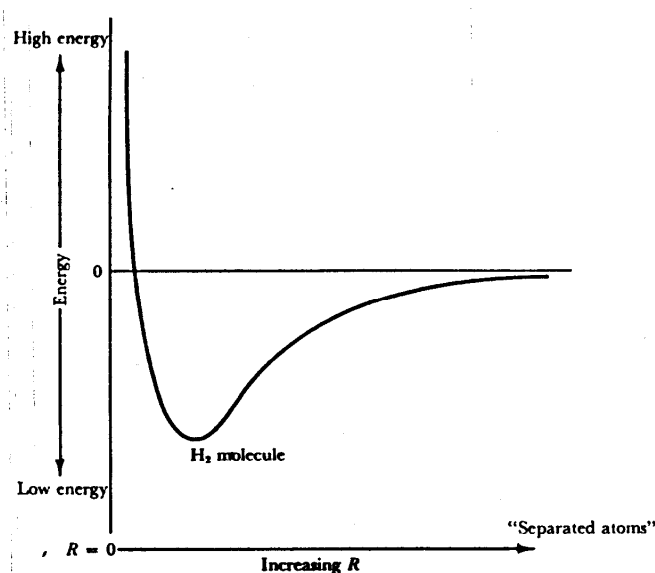


Fig. 1.2-8 – Energia e dois átomos de hidrogénio (com electrões de spins antiparalelos), em função da distância R dos seus núcleos

A energia do par vai aumentando, à medida que se aproximam.

O valor mínimo corresponde á distância infinita e, por isso, dois átomos de hidrogénio nestas condições não têm qualquer tendência a ligar-se, mas sim a separar-se. Neste caso fala-se de orbital molecular de anti-ligação e não de ligação. A uma distância igual ao comprimento da ligação a energia do par de átomos é superior à energia a uma distância infinita. Ao orbital de anti-ligação corresponde uma energia superior à dos orbitais isolados. E ao orbital de ligação corresponde uma energia inferior (1.2-9 e 1.2-10).

Não se deve concluir daqui que os orbitais de anti-ligação nunca se preencham, total ou parcialmente, numa molécula. Quando se estabelecem ligações, também se podem estabelecer anti-ligações, desde que o somatório geral das energias dumas e doutras tenha um saldo negativo, o que acontece, em relação á anti-ligação do tipo hidrogénio no caso do ião He_2^+ , por exemplo. O mesmo acontece também em muitos outros casos de ligações múltiplas (por mais do que um par de electrões).

A figura 1.2-9 representa o orbital molecular de anti-ligação do H_2 . Os electrões de spins paralelos tendem a afastar-se um do outro, havendo um plano nodal onde a probabilidade de encontrar qualquer dos electrões é nula.

A figura 1.2-10 (a) representa a variação da energia global de dois átomos de hidrogénio, em função da distância r dos seus núcleos, no caso dos spins serem paralelos (anti-ligação ou «*antibonding molecular orbital*») e a energia global no caso de se estabelecer uma ligação covalente por partilha dos dois electrões, de spins antiparalelos, pelos dois átomos («*bonding molecular orbital*»).

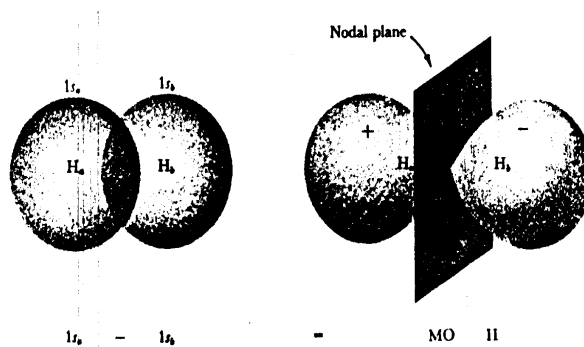


Fig. 1.2-9 – Esquema da formação do orbital molecular de anti-ligação de átomos de hidrogénio com electrões de spins paralelos ([1.22] pg 269)

Na fig. 1.2-10 (b) representa-se o valor desses níveis energéticos à distância

$$r = 0,74 \text{ \AA}$$

que é o comprimento da ligação normal da molécula H_2 . Cada bola nessa figura representa um orbital.

Quando se dá a ligação de dois átomos de H com electrões de spins antiparalelos, esses electrões preenchem completamente um orbital de ligação (molecular). As moléculas, constituídas por dois átomos, são neutras e, como a sua configuração electrónica (do orbital molecular) tem um único nível energético estável, que está preenchido completamente, com dois electrões, o seu comportamento (da molécula) assemelha-se, nalguns aspectos, ao dos gases raros. Se não houver choques com outros átomos ou moléculas ou outras partículas que destruam a ligação H-H, com a consequente formação de átomos isolados ou iões, as moléculas de H_2 quase não reagem, e as interações entre elas são muito fracas, quase nulas mesmo. Por isso o H_2 mantêm-se gasoso até temperaturas muito baixas.

Consideremos agora outros exemplos de ligações moleculares.

No caso do F_2 , por exemplo, a cada átomo de flúor falta um electrão 2p para ter uma configuração estável semelhante à do néon. Se se juntarem dois átomos de fluor e compartilharem um electrão 2p de cada átomo, podemos considerar que os orbitais "próprios" do átomo, mais o orbital molecular de dois electrões de spins antiparalelos, constituem, para

cada átomo, um conjunto de distribuição semelhante á néon, estável portanto. A energia global do par de átomo nestas condições é menor do que se estivessem isolados, pelo que a ligação, por partilha de um par de electrões, tende a estabelecer-se e a manter-se.

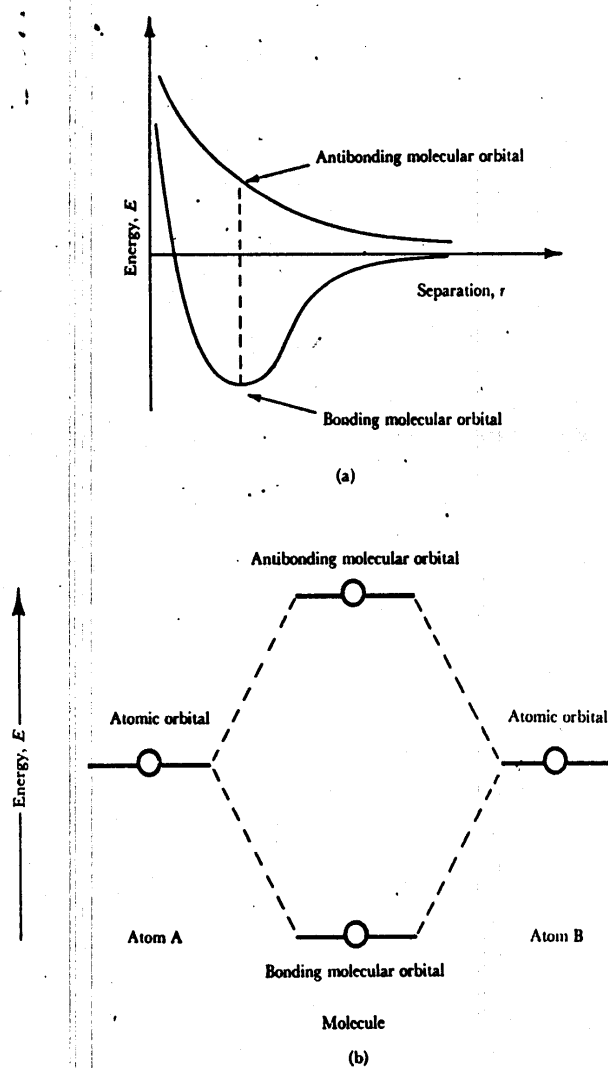


Fig. 1.2-10 - Orbitais de ligação e de anti-ligação do hidrogénio (H₂) e respectivos níveis energéticos. Estes orbitais moleculares resultam da combinação das funções de onda de orbitais atómicos 1s, para o)Caso de spins antiparalelos e paralelos, respectivamente) ([1.22] p 270)

As figuras seguintes representam várias moléculas covalentes.

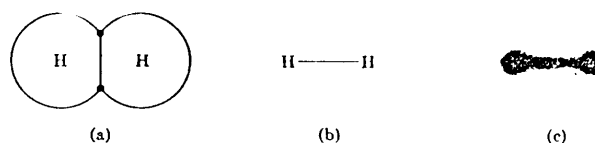


Fig. 1.2-11 - Três representações esquemáticas diferentes da molécula de H_2

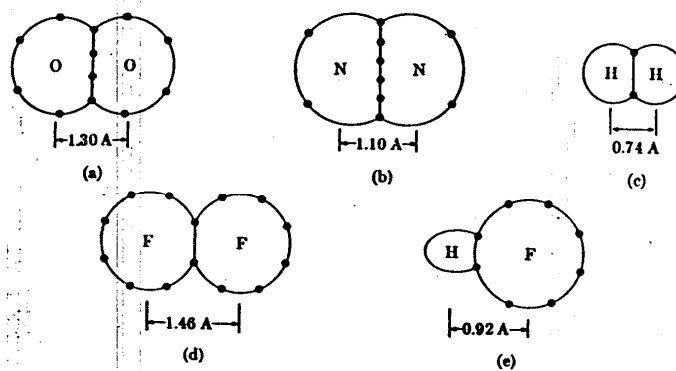


Fig. 1.2-12 - Exemplos de moléculas diatómicas formadas por ligações covalentes

Na figura representam-se, esquematicamente, as distribuições electrónicas da camada exterior.

A ligação dos dois átomos de azoto, por partilha de 6 electrões, é particularmente estável, o que explica a pouca reactividade do azoto molecular (N_2).

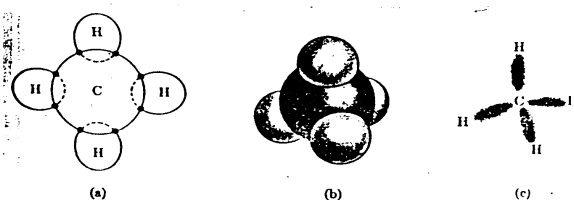


Fig. 1.2-13 - Diferentes representações esquemáticas da molécula do metano (CH_4).

Duma maneira geral a estabilidade das ligações covalentes é tanto maior quanto maior for o número de electrões partilhados pelos átomos constitutivos da molécula, como se pode ver no quadro 1.2-2. Essa energia depende também, e muito, dos orbitais de ligação. Já vimos, com efeito, que até orbitais moleculares de anti-ligação podiam intervir. Nestes casos a estabilidade e a coesão da ligação covalente, em vez de aumentar com o aumento do número de ligações, diminuirá.

Quadro 1.2-2 ([1.28]p 50)

Ligação	Comprimento da ligação ~ Å	Energia de ligação ~ Kcal/mole
C — C	1.5	83
C = C	1.3	146
C ≡ C	1.2	185
C — H	1.1	99
C — Cl	1.8	81
C — N	1.5	73
C — O	1.5	86
C = O	1.2	179
N — H	1.0	93
O — H	1.0	111
O — Si	1.8	90
Cl — Cl	2.0	58
H — H	0.74	100

São covalentes as ligações que se estabelecem entre os átomos de carbono, hidrogénio e outros, nos compostos orgânicos. As suas moléculas são, por vezes, constituídas por numerosíssimos átomos que formam cadeias gigantes, mas sem a simetria própria das redes cristalinas propriamente ditas.

No entanto, muitas outras moléculas covalentes são saturadas e não têm grande tendência a ligar-se entre si, a não ser que se trate de moléculas covalentes fortemente polares.

Este último caso verifica-se quando a carga nuclear e as dimensões dos dois ou mais átomos constitutivos da molécula são muito diferentes. É o que acontece, por exemplo, com a molécula ClH, em que a densidade de distribuição de carga eléctrica é nitidamente assimétrica em relação aos dois átomos participantes, como se representa na fig.1.2-14.

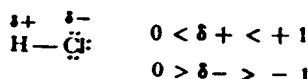
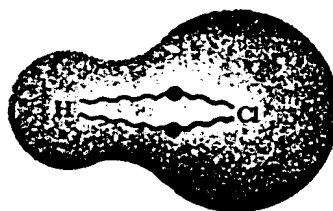


Fig. 1.2-14 - Distribuição assimétrica da carga eléctrica na molécula de Cl H. Neste caso a ligação tem um carácter híbrido, covalente-iónico. ([1.22] p 250)

Em tal caso pode considerar que a carga eléctrica média associada ao átomo de Cl é ligeiramente negativa, e a associada ao átomo H é positiva, sem no entanto se formarem dois íões propriamente ditos.

O dipolo eléctrico assim criado é tanto mais importante quanto maior for a diferença entre os dois (ou mais) átomos da molécula.

Esta deslocação da carga eléctrica negativa mais para um lado, e positiva mais para outro da molécula covalente, dá-lhe propriedades que se aproximam das das ligações iónicas, podendo considerar-se que se trata de ligações híbridas, com propriedades intermédias entre as das ligações covalentes e das iónicas. Diversos autores designam tais ligações pelo nome de ligações covalentes polares.

A fim de caracterizar numericamente o carácter mais ou menos iónicas das ligações intermédias, Millikan, primeiro, e Pauling, depois (1930), definiram valores de electro-negatividades característicos de cada elemento. O carácter iónico duma ligação será tanto maior quanto maior for a diferença de electro-negatividades dos elementos ligados. Quando a diferença de electro-negatividades é nula - o que acontece com átomos iguais (O₂, F₂, N₂, etc.) - se se estabelecerem ligações covalentes elas serão ligações covalentes a 100% (ver [1.22] p248 e 249).

Uma das características fundamentais das ligações covalentes é a de serem dirigidas.

Com efeito, se os orbitais atómicos estão direccionalmente quantificados (excepto os orbitais s, de simetria esférica), os orbitais moleculares, resultantes da combinação de orbitais atómicos, também são direccionalmente quantificados.

Por isso, no caso de cristais covalentes, o número de átomos mais próximos e a sua posição não depende já só do “diâmetro” dos mesmos, mas depende sobretudo da valência dos elementos em questão e das direcções dos orbitais moleculares (de ligação).

Os "sólidos" moleculares podem, por isso, ser pouco compactos, de estrutura aberta, ou formar cadeias, por vezes imensas, de átomos ligados uns aos outros segundo direcções quase exactamente bem definidas. Nalguns casos estas moléculas gigantes apresentam uma relativa ordem a média ou longa distância, que se aproxima da regularidade cristalina.

É o que se passa com certos plásticos.

Na maior parte dos casos, porem, os materiais plásticos, não apresentando a ordem (quase) perfeita, a longa distância (nas três direcções do espaço), típica dos cristais iónicos e metálicos, e doutros cristais covalentes ou de Van der Waals. Consideram-se, em metalurgia, como líquidos muito viscosos e não como sólidos propriamente ditos. Aqui a palavra sólido significa, portanto, cristalino.

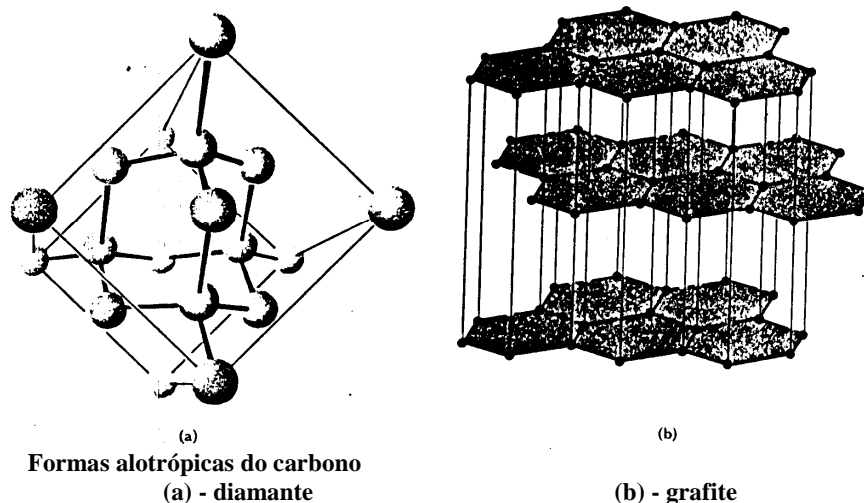


Fig. 1.2-15 - Formas alotrópicas do carbono
(a) - diamante

(b) - grafite

Um exemplo típico de ligação covalente sólida (cristalina) é a do diamante, em que cada átomo está ligado, por partilha de pares de electrões, a quatro átomos, de carbono também, dispostos segundo os vértices de um tetraedro (ver fig. 1.2-15 (a) e [1.22] p 330).

Todas estas ligações covalentes são muito fortes, o que faz com que o diamante forme moléculas gigantes perfeitamente ordenadas (cristais) extremamente duras.

O silício cristaliza sob forma semelhante, mas as ligações são menos fortes e a sua dureza é menor do que a do diamante.

No caso da grafite estabelecem-se ligações fortes, parcialmente covalentes, nos planos dos hexágonos, e ligações fracas, do tipo de van der Waals, entre esses planos.

De facto as ligações fortes não são covalentes puras, pois têm características

intermédias entre as covalentes e as metálicas, ao que correspondem características de semicondutor intrínseco para a grafite nos planos dos hexágonos ([1.33]p. 228; [1. 34]p 310).

As distâncias entre os núcleos atômicos num mesmo plano são de 1,42, Å e as distâncias entre os planos são de 3,40.Å.

As qualidades lubrificantes da grafite resultam da facilidade com que escorregam entre si os planos dos hexágonos sombreados na fig. 1.2-15 (b).

O carácter dirigido das ligações covalentes está bem patente, também, nas figuras 1.2-16 (a), (b) e (c).

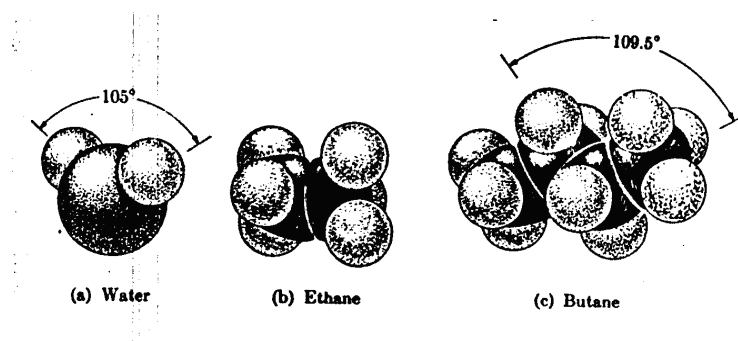


Figura 1.2-16 - Representação espacial que põe em evidência o carácter dirigido das ligações covalentes. Casos da água (a), do etano (b) e do butano (c).

No caso da água as direcções dos orbitais moleculares de ligações são determinadas pela orientação dos orbitais 2p do oxigénio.

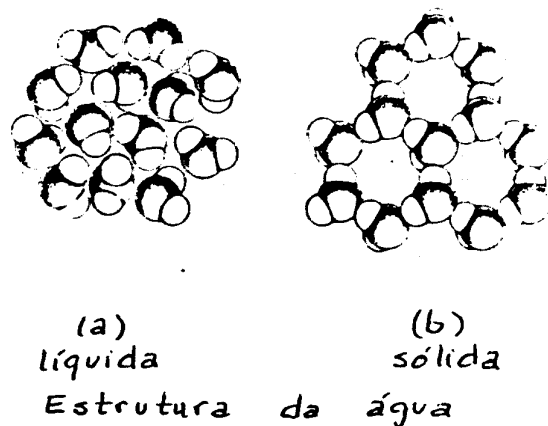


Figura 1.2-17 – O gelo tem uma estrutura muito aberta devido à ligação hidrogénio que se estabelece entre as moléculas de água

Como a molécula de água, além disso, é fortemente polar, aquando da solidificação

cada átomo $H^{+\delta}$ (com $0 < \delta < 1$) tende a ligar-se e a um átomo $O^{-2\delta}$, em consequência da assimetria da distribuição da carga eléctrica, semelhante à que se verificava no HCl (fig. 1.2-14).

A estrutura resultante é, por isso, mais aberta no estado sólido (fig. 1.2-17 (b)) do que era no estado líquido (fig. 1.2-17 (a)) em que o estado de ordem era muitíssimo menor. Por isso a água dilata ao solidificar, ao contrário do que acontece com a generalidade dos líquidos.

Chama-se "ligação hidrogénio" a esta ligação resultante da polaridade de certas moléculas covalentes (não confundir com a ligação covalente dos átomos de hidrogénio na molécula H_2). A intervenção do hidrogénio na maior parte destas ligações deve-se á pequenez do seu átomo e á anisotropia daí resultante para muitas ligações covalentes em que intervêm. Diga-se de passagem que é da polaridade da molécula de água que resultam as excelentes qualidades dissolventes deste líquido para os cristais iónicos e moléculas polares (e também a quase completa incapacidade para dissolver substâncias apolares).

Notemos também que, se não fosse quantificada a orientação dos orbitais electrónicos, não rebentariam os canos da água quando esta gela no seu interior...

1.2.3 - Ligação de van der Waals. Cristais moleculares.

As ligações por forças de Van Der Waals são as que se verificam, por exemplo, no caso dos gases raros, ou inertes.

Estes gases têm os seus níveis electrónicos completos e, por isso, estáveis. Não têm qualquer tendência a reagir, nem com outros átomos iguais nem com átomos de qualquer outro elemento. Só a muito custo se conseguiu obter, a partir de 1962, compostos de flúor com alguns gases raros ([1.2] p 118 e 119).

A muito baixas temperaturas os gases inertes, que são monoatómicos, condensam e até cristalizam, o que supõe que entre os seus átomos se estabelecem ligações, ainda que muito ténues. Isto deve-se ao facto de os centros de carga positiva e negativa de cada átomo não serem instantaneamente coincidentes. Originam-se assim dipolos eléctricos que interactuam e que modificam e distorcem a simetria esférica, ou quase esférica, dos orbitais destes átomos, que passam a atrair-se em consequência disso, como se vê na fig. 1.2-18 ([1.22] p333)

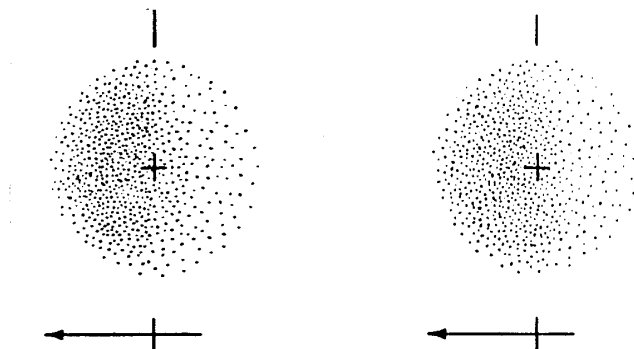


Fig. 1.2-18 - A distribuição assimétrica dos electrões num átomo transforma-o num dipolo eléctrico instantâneo que polariza outro átomo, cuja distribuição electrónica se torna assimétrica também. Pela criação deste dipolo induzido os dois átomos polarizados atraem-se debilmente.

São tão pequenas as forças e as energias de ligação nestes casos que basta uma pequena energia cinética (agitação térmica) para destruir o edifício cristalino e liquefazer os cristais ou para vaporizar os líquidos respectivos. As suas muito baixas temperaturas de fusão e de ebulição são disso uma indicação.

As energias de ligação neste caso são da ordem de grandeza de 0,5 a 1 Kcal/mole, e por vezes até menos (ver [1.24] p 265 e [1.22] p 243). No caso do hélio sólido é da ordem das 0,018 Kcal/mole, apenas ([1.22] p 333), o que resulta da simetria esférica do seu único orbital, completamente preenchido com dois electrões de spins antiparalelos (orbital $1s^2$). Por isso só se consegue ter hélio sólido a partir de temperaturas de $1,76^0\text{K}$ com pressões da ordem de 29,6 atm ([1.22]p 334).

No caso do argon, por exemplo, onde além de orbitais s também existem p (todos eles completamente preenchidos, obviamente) já a simetria global da distribuição electrónica se afasta mais da simetria esférica. A indução de dipolos é mais fácil e as forças de ligação de van der Waals são já bastante maiores, da ordem dos 0,25 Kcal/mole.

Do mesmo modo que nas ligações iónicas e covalentes, a força atractiva de van der Waals é contrariada, para muito pequenas distâncias, pela força repulsiva entre as camadas electrónicas, muito próximas, dos dois átomos. Por isso neste caso, como acontece em qualquer outro tipo de ligação, também há uma distância, típica de cada elemento, à qual se verifica o mínimo da energia. A posição desse mínimo determina o comprimento da ligação. Para valores inferiores dessa distância a energia do conjunto volta a aumentar, muito rapidamente aliás. A fig. 1.2-19 representa a curva de energia correspondente à ligação de van der Waals entre dois átomos de hélio e, a título de comparação, a correspondente à ligação covalente da molécula de H_2 ([1.22] p334). Para o mesmo orbital $1s$ nos dois casos temos comprimentos de ligação muito diferentes (0,74 Å no hidrogénio e 3 Å no hélio) e energias de ligação extremamente diferentes (103000 cal/mole e 18,2 cal/mole respectivamente).

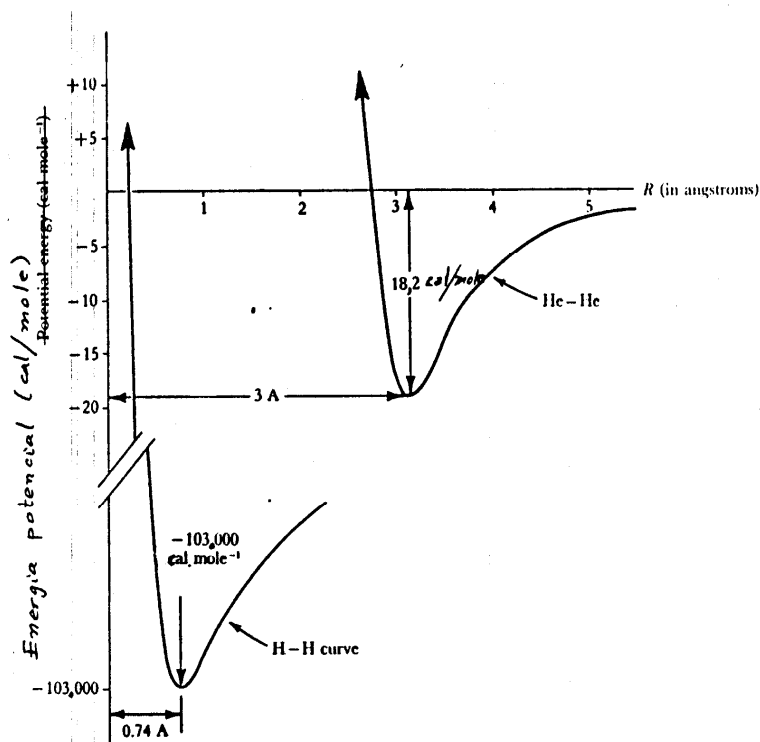


Fig.1.2-19 – Energias de interação entre átomos de hélio (ligação de van der Waals) e átomos de hidrogénio (ligação covalente). Notar a diferença de comprimentos de ligação e, sobretudo, de energias de ligação.

As forças de van der Waals também se manifestam entre moléculas doutros gases – gases moleculares, como por exemplo O_2 , N_2 , H_2 , F_2 etc. – quer quando eles se encontram no estado sólido ou líquido, quer mesmo quando estão no estado gasoso, conforme o previu van der Waals ao estudar os gases reais.

Já vimos que a grafite se pode considerar como sendo formada por moléculas covalentes gigantes, ligadas entre si por forças de van der Waals.

Duma maneira geral nos cristais formados por forças de van der Waals, as moléculas covalentes, caso existam, mantém a sua identidade. Assim, os cristais de hidrogénio sólido, de azoto sólido, ou de grafite, não podemos considerá-los constituídos por átomos independentes, mas sim por moléculas. As moléculas mantêm a sua identidade como tais, dado que as forças de ligação dos átomos numa mesma molécula, entre si, são muitíssimo maiores do que as forças de ligação das moléculas umas às outras. Os números de coordenação e os condicionalismos de ordem geométrica correspondentes, devem-se considerar em relação às moléculas, e não já em relação aos átomos. Daí o falar-se em cristais moleculares.

No caso dos gases raros, que são monoatômicos, não se formando moléculas propriamente ditas, e dada a simetria quase esférica dos seus orbitais e a neutralidade dos átomos, a sua agregação sob a forma cristalina faz-se como se se tratasse de empilhamentos

de esferas. Se não estiverem misturados gases raros diferentes, os átomos a empilhar são todos iguais. Os condicionalismos de natureza eléctrica e geométrica considerados a propósito dos cristais iónicos deixam de existir, e os empilhamentos atómicos podem ser o mais compactos possível. O número de coordenação correspondente será 12, como veremos ao falar dos cristais metálicos.

As forças de van der Waals também estão presentes noutros tipos de ligação. Nestes casos porem, pela sua pequenez, ou não são consideradas ou consideram-se como simples correcções aos valores determinados para as outras forças de ligação ([1.24] p 259).

1.2.4 - Ligação metálica – Teoria de Pauling

Cerca de 3/4 dos elementos conhecidos são metais. As suas principais características são:

- Elevada condutibilidade eléctrica, que diminui quando aumenta a temperatura;
- Grande condutibilidade calorífica;
- Opacidade e brilho metálico (de cor geralmente acinzentada típica);
- Emissão de electrões por efeito fotoeléctrico e termoeléctrico.

Alem destas características fundamentais, muitos metais podem sofrer deformações plásticas importantes, sem ruptura (ductilidade), absorvendo bastante energia, por deformação plástica antes da ruptura se dar. Dessa deformabilidade plástica resulta a possibilidade de fazer fios por estiramento e chapas por laminagem a quente ou a frio.

Os cristais metálicos são compactos, com números de coordenação 8 ou 12.

Muitos elementos metálicos, sobretudo os alcalinos e os alcalino-terrosos, formam óxidos básicos ou anfotéricos, ao contrário dos metalóides (não metais) cujos óxidos são ácidos. Entre os metais há, no entanto, excepções relativamente numerosas, a esta regra (Cr, Mn, Nb, Mo, Te, Ru, Sb, Bi, etc) pelo que esta propriedade não é típica dos metais.

A condutibilidade eléctrica e o seu aumento com a descida da temperatura, é uma das características fundamentais que distingue os metais dos não metais, e uma das características físicas que mais varia dum elemento a outro, dum substância, isoladora, para outra, condutora.

Com efeito, se compararmos a condutibilidade eléctrica do cobre ou da prata com a do diamante puro ou do enxofre, elas estão sensivelmente na relação de 10^{23} para 1. E se compararmos a condutibilidade do cobre com a do poliestireno, a relação é de 10^{28} para 1!!! ([1.23] p 184).

A ligação metálica, que se estabelece entre os átomos de um mesmo elemento

metálico, ou entre átomos de metais diferentes, tem que ser diferente dos três tipos até agora considerados, pois doutra maneira permaneceria sem explicação a abissal diferença de condutividades eléctricas que a experiência mostra existir.

Este tipo de ligação estabelece-se entre átomos idênticos (do mesmo elemento), ou parecidos, mas com relativamente poucos electrões nas camadas periféricas, ou seja, nos níveis energéticos mais elevados. Trata-se, pois, de ligação entre átomos de elementos do lado esquerdo e da região central da Tabela Periódica.

Ao contrário do que acontecia nos elementos propensos a ligação covalente – elementos dos últimos grupos (da direita) do quadro periódico – em que as camadas periféricas estavam quase completas e bastava partilhar um número reduzido de electrões, entre dois átomos, para os completar, no caso dos metais temos normalmente poucos electrões nas camadas periféricas. Estas camadas ou não se chegam a preencher completamente por partilha de electrões entre dois ou mais átomos, ou então os níveis energéticos que os electrões periféricos podem ocupar são de energias próximas umas das outras. Neste caso, os electrões periféricos, que interactuam entre si e com isso decompõem os vários níveis de energia dos orbitais, originam bandas de energia parcialmente sobrepostas, como veremos em seguida.

Consequentemente, nos metais há sempre níveis energéticos desocupados, muito próximos doutros ocupados. Alguns electrões podem, pois, transitar entre esses orbitais, quase sem absorverem (ou emitirem) energia, isto é, quase livremente. Na presença dum pequeno campo eléctrico esses electrões, sempre em movimento, orientam os seus pequenos saltos (quase contínuos) na direcção do campo, originando uma corrente eléctrica.

Só considerando, como fizemos, a existência de electrões quase livres no seio dos metais, é que se consegue explicar a elevadíssima condutividade eléctrica dos metais, quando comparada à dos não metais.

Elaborar uma teoria coerente e completa da ligação metálica não é tarefa fácil. E se o problema da condução eléctrica nos metais pode já encontrar soluções mais ou menos satisfatórias, o problema da coesão é de mais difícil abordagem, sobretudo nos metais de transição (entre os quais se encontra o ferro) que são os que mais interessam ao engenheiro mecânico.

O problema resulta de que, ao contrário do que acontece nos outros tipos de ligação, em que podemos considerar um ou poucos electrões de valência ligados a um só átomo - cristais iónicos - ou partilhados por dois ou poucos mais átomos - moléculas covalentes, cristais de van der Waals e cristais covalentes -, no caso dos metais temos que considerar todos os electrões quase livres do metal no seu conjunto. Eles interactuam entre si e não se podem considerar isoladamente.

Ora acontece que, por um lado, é difícil conhecer exactamente as acções que exercem, entre si, os numerosíssimos electrões quase livres. Por outro lado, o tratamento matemático dos corpos com muitos electrões torna-se muito complexo, e só é possível fazê-lo recorrendo a simplificações e a aproximações várias, correspondentes a várias teorias possíveis.

Para a explicação da condução eléctrica nos metais a teoria das bandas de energia permite-nos dar uma justificação simples e rápida da diferença entre os metais e os não metais.

Na base está o seguinte facto: - quando dois ou mais átomos se aproximam, a partir de certas distâncias verifica-se uma interacção dos electrões dum e doutro átomo, a qual dá origem a uma decomposição dos níveis energéticos, em tantos subníveis quantos os átomos que interactuam.

Já vimos que, no caso do hidrogénio, ao aproximarem-se dois átomos, o nível $1s$ decompõe-se em 2, um correspondente a átomos de spins paralelos, que conduz a um orbital de anti-ligação, de muito elevado nível energético, e outro que ocorre quando os electrões dos dois átomos têm spins antiparalelos. Neste último caso (e só neste último caso) há tendência em estabelecer-se uma ligação covalente, em que a distância mais provável entre os núcleos atómicos é definida pelo mínimo da curva de energia potencial de interacção dos dois átomos. O orbital molecular correspondente é de baixo nível energético.

A diferença de energias dos níveis de ligação e de anti-ligação, a uma distância igual ao comprimento da ligação ($0,74 \text{ \AA}$), é enorme.

No caso dos spins serem paralelos (anti-ligação) o mínimo de energia do par de átomos ocorre para uma distância infinita, como já vimos atrás, ao falarmos da ligação covalente, e por isso os átomos nessas condições não têm qualquer tendência a ligar-se entre si, conforme já dissemos também ([1.24] p 187).

Na prática a decomposição do orbital $1s$ do átomo de hidrogénio em dois orbitais não aumenta o número de níveis energéticos disponíveis para os dois electrões, pois que o orbital molecular de anti-ligação é de energia demasiado elevada e não tem qualquer tendência a ser preenchido.

Pode-se portanto dizer que os dois electrões dos dois átomos do H_2 preenchem completamente o único orbital molecular efectivamente disponível e estável, que fica assim saturado.

Qualquer salto de um electrão fora desse orbital é extremamente difícil, pois exige uma energia muito elevada. Por isso o hidrogénio é um isolador. Só campos eléctricos muitíssimo elevados conseguem vencer a barreira de potencial necessária para a libertação de um ou dois electrões da sua molécula. Nestas circunstâncias, estes não são, de modo algum, electrões livres.

No caso da molécula covalente de hidrogénio temos, portanto, dois electrões fortemente amarrados à molécula, ocupando um orbital molecular completamente saturado, e sem possibilidade de saírem dessa molécula, a não ser vencendo uma muito grande barreira, dando um salto de muito elevada energia, para atingirem o nível energético seguinte, de um orbital desocupado. Como o orbital molecular seguinte (que é o orbital de anti-ligação, não há outro de nível mais próximo!) tem um nível de energia superior ao dos próprios orbitais atómicos $1s$, tal salto implica, necessariamente, a ruptura da ligação covalente, e, portanto a destruição da molécula. A condução, para ter lugar, exige, assim, a destruição da molécula de

H₂ e até a ionização dos seus átomos (como resulta evidente).

O caso da ligação covalente do hidrogénio é um exemplo típico do que acontece, em geral, com as moléculas covalentes. São moléculas com electrões de valência presos a orbitais moleculares saturados, que só conseguiriam libertar-se saltando um elevado desnível energético até ao orbital disponível seguinte, que se encontra muito acima do seu poço energético.

Nos cristais iónicos os electrões de valência estão presos aos aniões, ocupando orbitais atómicos completamente preenchidos, em geral.

Neste caso não há orbitais moleculares propriamente ditos.

A mobilidade dos electrões, fora: do ião respectivo, é praticamente nula, pois os desníveis energéticos a vencer, para atingir o nível doutro orbital electrónico disponível, vazio, são elevados também. Não há electrões livres, e por isso os cristais iónicos são isoladores.

No estado líquido, quer em fusão (ver [1.6] p. 271) quer em solução (solução iónica) ([1.6] p.268) verifica-se a condução, mesmo sob a acção de campos eléctricos baixos. Mas essa corrente não se dá por circulação dos electrões, mas sim por movimentação dos próprios iões positivos, no sentido da corrente, e dos negativos em sentido oposto. Esta condução iónica acarreta consigo a decomposição do sal, com a deposição dos catiões (metálicos) no cátodo, e a deposição ou libertação dos aniões junto do ânodo. Aliás ao atingirem o cátodo ou o ânodo os iões adquirem, ou perdem, respectivamente, os electrões necessários para recuperar a neutralidade eléctrica, e transformam-se em átomos ou moléculas (electrólise), que em seguida poderão, eventualmente, dar origem a novos compostos.

Nos cristais iónicos a condução poder-se-ia verificar por difusão dos iões, a qual, no entanto, é muito difícil, não só pelas distorções e consequentes tensões locais da rede cristalina que essa difusão implicaria, mas também pela quebra de neutralidade eléctrica local que a movimentação de iões acarretaria. Se se verificasse a condução iónica nos cristais, verificar-se-ia, como no estado líquido, a decomposição do sal nos seus elementos, a destruição das ligações e a ruína do edifício cristalino. Um cristal iónico puro não é, portanto, condutor. Nem por corrente de electrões, nem por corrente de iões.

Nos metais o que se passa é muito diferente.

Havendo níveis energéticos muito próximos, tais como os níveis 4s, 3d e 4p no 4º período (1º período longo da tabela periódica), uns ocupados total ou parcialmente pelos electrões de valência, e outros total ou parcialmente livres, da interacção dos orbitais electrónicos dos átomos entre si, resulta a decomposição desses níveis em vários subníveis correspondentes a múltiplos orbitais moleculares de energias próximas.

Como os electrões (de valência) disponíveis para preencher esses subníveis são menos numerosos do que os subníveis disponíveis, eles têm várias possibilidades de escolha e podem passar, à vontade, de um nível para vários outros disponíveis, sem grande dispêndio de energia.

O reduzido número de electrões de valência dos elementos do lado esquerdo da tabela periódica, implica que não se atinja a saturação dos orbitais moleculares, ao contrário do que acontecia nas ligações covalentes, entre elementos do lado direito do quadro, com muitos electrões de valência e poucos níveis energéticos por preencher, ou como acontecia também no caso particular da molécula covalente do hidrogénio (em que 2 electrões são já suficientes para preencher o único orbital molecular de ligação disponível).

Pelo facto de poderem circular em múltiplos orbitais à escolha, os electrões não confinam os seus movimentos a um único ião, a um átomo ou a um conjunto reduzido de átomos, ao contrário do que acontecia nos cristais iónicos ou nas moléculas covalentes.

Em consequência disso a interacção electrónica estende-se a toda a peça metálica. Por isso a decomposição dos níveis energéticos em subníveis, não origina um número de subníveis igual ao número de coordenação do cristal metálico, mas sim tantos subníveis quantos os átomos de toda a peça metálica, em número elevadíssimo portanto (da ordem dos 10^{23} em poucos gramas). Assim, a subdivisão dos níveis energéticos é de tal modo fina, que se pode considerar que se criam bandas energéticas contínuas, como se representa nas figuras 1.2-20 e 1.2-21 ([1.25] p67 e 68).

Estas figuras, cuja origem explicámos, são as que se obtêm, na prática, do estudo dos espectros de emissão de raios X brandos dos metais. Se se vaporizar um metal (o Na, por ex^o) e se se aproximarem progressivamente os seus átomos por compressão, verifica-se a decomposição do espectro, inicialmente de riscas, da forma indicada. Como se mostra na figura, as riscas correspondentes a raios X mais duros (orbitais interiores), não são afectadas pela aproximação dos átomos, o que permite utilizá-las na análise química elementar (com resultados independentes das ligações que os átomos possam ter estabelecido, e dos compostos que possam ter formado). (ver [1.33] p88 e seg.).

Os saltos energéticos tornam-se desprezáveis, no interior de cada banda. E se os níveis energéticos de duas ou mais bandas se sobrepõem parcialmente - como geralmente acontece, - os saltos energéticos continuam a ser extremamente pequenos entre os subníveis sobrepostos, ou quase sobrepostos, de bandas consecutivas, que, no seu conjunto, passam a formar uma grande "banda de condução".

Os electrões que a todo o tempo circulam nestas bandas, saltando de orbital a orbital, chamam-se electrões de condução, e são, na maior parte dos casos, electrões de orbitais periféricos, de simetria esférica, dos átomos metálicos.

Estes constituem, no seu conjunto, um "gás" ou "nuvens" de grande mobilidade, que circula entre os iões metálicos, conforme se representa na fig. 1.2-22 ([1.22] p 336)

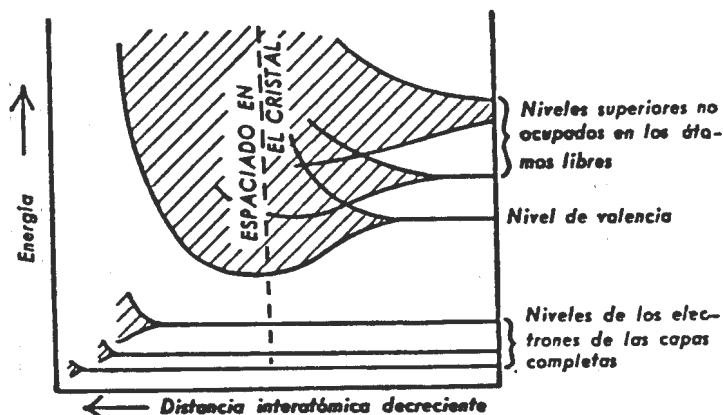
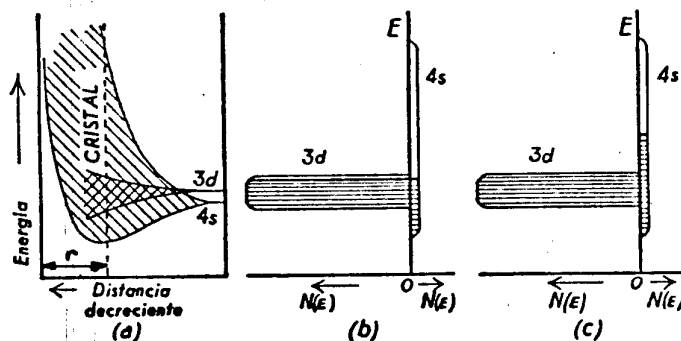


Fig. 1.2-20 - Subdivisão dos níveis energéticos dos orbitais atômicos em múltiplos sub níveis de orbitais moleculares, à medida que a distância dos átomos diminui. Nos metais, estes sub níveis interpenetram-se criando bandas contínuas de subníveis energéticos só parcialmente preenchidos pelos elétrons de valência (que são em pequeno nº nestes elementos).



- Fig. 1.2-21 - (a) - Subdivisão e sobreposição dos subníveis energéticos correspondentes a orbitais 3d e 4s, nos metais de transição do 3º período r = distância entre os núcleos atômicos no cristal.
- (b) - Densidade de estados, $N(E)$ (= nº de subníveis possíveis com energia E) correspondentes a orbitais 3d e 4s, no caso de um metal de transição como o ferro. Os estados (subníveis) ocupados estão tracejados; os disponíveis, em branco.
- (c) - Densidade de estados, e seu preenchimento, no cobre (à distância interatômica R)

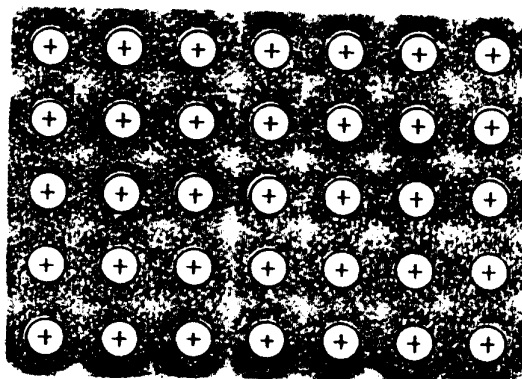


Fig. 1.2-22 - Seção transversal de um cristal metálico, em que se vêem os íons metálicos mergulhados na nuvem de elétrons. A densidade eletrônica da nuvem é variável de ponto para ponto, conforme representado pelo tom mais ou menos escuro na figura (densidade eletrônica = densidade de probabilidade).

No caso dos não metais, como já vimos, os diferentes níveis energéticos dos orbitais de interação não se sobrepõem, e encontram-se completamente saturados de elétrons ou completamente vazios. Não havendo orbitais moleculares desocupados, com níveis energéticos próximos dos ocupados, não é possível a condução. Por efeito de impurezas ou de imperfeições da rede cristalina, podemos ter, em certos casos, uma condutibilidade reduzida, típica dos semicondutores.

Uma vez que a condução elétrica não é a propriedade que mais nos interessa, não estudaremos com mais detalhe este problema, passando a considerar a coesão mecânica dos metais.

Em relação à coesão, consideraremos dois casos: o dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, e o dos metais, por vezes chamados de transição, dos grupos centrais dos períodos largos.

Nos metais alcalinos ou alcalino-terrosos, são os seus elétrons de orbitais *s*, exteriores, os responsáveis quer pela condução, quer pela coesão. A coesão resulta, pelo menos em parte, da interação entre os íons positivos e os elétrons de condução. Não se trata duma ligação do mesmo tipo que nos cristais iônicos porque os elétrons, quase livres, não só não ocupam posições fixas na malha, como, além disso, a quantificação do seu movimento e o seu carácter ondulatório é muito mais importante do que o dos aniões dos cristais iônicos, dada a grande mobilidade e a pequena massa dos elétrons. Só um tratamento quântico pela mecânica ondulatória permite determinar as forças de coesão estabelecidas pela "nuvem" de elétrons, na sua interação com os cátions metálicos.

As energias de coesão são, geralmente, um pouco inferiores às das ligações covalentes para iguais valências, mas são muitíssimo superiores às de van der Waals (da ordem de 1 eV/átomo nos metais alcalinos [\(ver \[1.23\] p 63\)](#)).

Estes metais são, por isso, sólidos à temperatura ambiente, e as suas temperaturas de fusão e ebulição são relativamente baixas, nos metais alcalinos, e médias nos alcalino-terrosos. A sua dureza é geralmente fraca, devido ao baixo grau de coesão atingido, por um

lado, e à mobilidade dos electrões (e, conseqüentemente, também dos átomos, já que a neutralidade eléctrica que poderia ser alterada localmente pelo movimento dos iões metálicos está sempre assegurada pela nuvem electrónica).

Nos metais de transição juntam-se a estas ligações tipicamente metálicas, pela nuvem de electrões de condução, ligações semelhantes às ligações covalentes, estabelecidas entre os electrões d ou p, e que reforçam substancialmente a coesão.

Fugindo à extrema complexidade do tratamento matemático do problema, Pauling desenvolveu uma teoria simples e intuitiva, embora insuficiente para cálculos matemáticos rigorosos, que aplicou não só aos metais de transição, mas a todos os metais, alcalinos inclusivé (ver [1.6] p 478 e segs. 1.25 p 85 e segs. e, para comparação, ([1.24] p 246, [1..26] p 89 e 90,[1.27] p 340 e segs. e([1.33]p 162 a 165 e p 360 a 366).

Para expor a teoria de Pauling consideremos o que se passa com os metais do 4º período da tabela periódica (1º período longo).

Ao longo desse período verifica-se um aumento da temperatura de fusão e da densidade, primeiro; depois, a sua quase estabilização; e por fim uma baixa, sobretudo da temperatura de fusão, a partir do cobre, inclusive, para a direita. Os calores latentes de fusão e de vaporização sofrem uma evolução parecida, ao longo deste período.

Pauling calculou o inverso do volume do átomo grama a partir dos diâmetros atômicos, no caso de se formarem cristais de máxima compactidade (nº de coordenação 12). Ao produto por 50 do inverso do volume do átomo grama assim calculado, chamou Pauling a "densidade ideal" do elemento (que é a densidade que teria se o seu nº de massa fosse 50, o nº de coordenação 12, e o "diâmetro do átomo" aquele que tem efectivamente).

Representando a "densidade ideal" em função do número atômico do elemento, ou melhor, em função do número de electrões exteriores (para além dos orbitais do árgon) obteve uma linha quebrada com três segmentos (ver fig. 1.2-23):

- um segmento fortemente ascendente, do potássio ao crómio; quase horizontal, do crómio ao níquel, passando pelo ferro e pelo cobalto; e outro fortemente decrescente, do níquel ao germânio.

(Notar que esta linha representa a relação entre o inverso do volume atômico, para coordenação 12:12, e o número de electrões exteriores - electrões de valência).

Segundo Pauling a explicação desta linha quebrada é a seguinte:

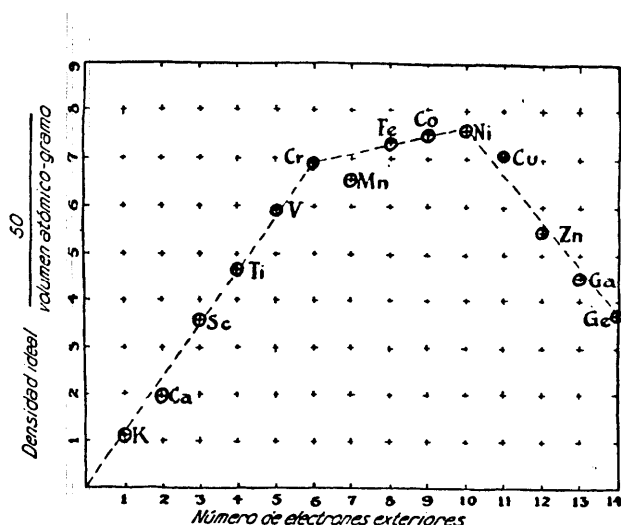


Fig. 1.2-23 - Representação gráfica da "densidade ideal" em função do nº de electrões periféricos dos metais do 1º período longo (1.6]p482)

Em qualquer dos elementos do 4º período existem, ao todo, 9 orbitais disponíveis, com níveis energéticos muito próximos: - 5 orbitais 3d, um orbital 4s e 3 orbitais 4p.

No caso do potássio, embora no estado de vapor possamos ter átomos isolados de K ou moléculas covalentes de K_2 , no estado cristalinos (metálico) cada átomo tem 8 vizinhos mais próximos, aos quais se une por uma ligação de certo modo semelhante à covalente. Mas – e isso é importantíssimo – sem o carácter de saturação desta última. Dada a existência de 9 orbitais de níveis energéticos muito próximos, disponíveis para um único par de electrões de valência por cada par de átomos, as ligações ressoam entre os vários átomos vizinhos, e independentemente umas das outras.

Deste modo as ligações estabelecidas entre quatro átomos, por exemplo, com partilha de um par de electrões por cada par de átomos, podem ter qualquer das configurações a seguir representadas:

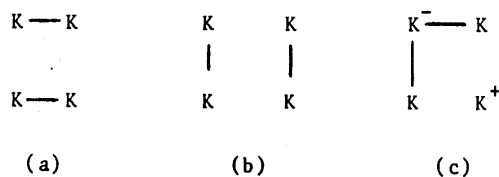


Fig. 1.2-24 - Ressonância independente das ligações entre átomos de potássio.

Notar que a hipótese (c) só é possível por existir um numero de orbitais disponíveis (de níveis energéticos próximos) superior ao numero de ligações estabelecidas. É desse facto também que resulta a independência da ressonância, neste caso.

No caso duma ligação covalente, sendo pequeno o número de orbitais disponíveis, uma hipótese semelhante seria impossível, pois verifica-se a saturação dos orbitais disponíveis. Quando há ressonância em ligações covalentes, essa ressonância tem que ser sincronizada, e não independente, de ligação para ligação. É esta diferença que explica a condução eléctrica, dos metais e a não condução dos isoladores, como já sabemos.

Vemos assim explicada, por um lado, a condução nos metais e, por outro, a coesão do sódio metálico, estabelecida por meio do seu único electrão s , cuja ligação aos restantes átomos ressoa conforme se descreveu.

No caso do cálcio continuamos a ter 9 orbitais disponíveis e dois electrões s a estabelecer ligações que são, neste caso, de intensidade sensivelmente dupla das do potássio, o que explica a diminuição correspondente da distância interatómica, e o aumento da densidade, da dureza, do módulo de elasticidade e do ponto de fusão.

E assim sucessivamente até ao crómio. A valência destes elementos sobe assim de 1 até 6, do potássio até ao crómio ([1. 6] p 485).

A partir do crómio dá-se uma relativa estabilização das características dependentes da coesão.

Segundo Pauling a valência não aumenta acima de 6.

Os restantes electrões, que podiam ser electrões de valência, não estabelecem novas ligações mas, em contrapartida, passam a alinhar os seus spins paralelamente, quando sujeitos a um campo magnético, dando origem ao ferromagnetismo, que atinge o seu máximo no ferro, decrescendo a partir daí ([1.25]p 86).

Chegando ao elemento de nº atómico 29, o cobre, verifica-se de novo uma diminuição da valência para 5.

A explicação de Pauling é a seguinte:

Para ser possível a ressonância independente das várias ligações, tem que haver sempre um orbital disponível, pelo menos. Dos nove atrás considerados (3d, 4s e 4p), deixando um livre para a ressonância independente (“orbital metálico”) ficam oito disponíveis. Esses 8 orbitais são ocupados pelos 11 electrões exteriores do cobre, que saturam 3 e deixam 5 incompletos. Daí a valência do cobre ser 5 e a sua coesão ser já um pouco inferior à do níquel.

O número de ligações, e portanto a coesão e as características associadas, vão diminuindo daí em diante, por preenchimento progressivo dos 8 orbitais (9-1) considerados.

Resumindo, a valência – e a correspondente coesão – dos metais do 4º período varia da seguinte forma:

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	5	4	3	2

A seguir ao germânio, do arsénio (inclusive) para a direita, formam-se ligações covalentes propriamente ditas, saturadas, que não permitem a condução.

A teoria de Pauling é uma teoria simplista, e por isso atacável (ver [1.26] p 89).

Ela guarda porém o valor, não só de ser simples, mas sobretudo o de explicar e relacionar fenómenos tão diversos como a coesão, o ferromagnetismo, as distâncias interatómicas e a valência química dos metais, além da própria condutividade eléctrica. Neste aspecto supera as teorias entretanto desenvolvidas, mais especializadas e parcelares. Por isso, enquanto não se progredir na teoria ondulatória da coesão dos metais e enquanto não for possível apresentar uma teoria simples que explique simultaneamente as características eléctricas, mecânicas, magnéticas e térmicas dos metais, a teoria de Pauling, apesar de incompleta e imperfeita, continua a ser um instrumento de trabalho muito útil.

Na ligação metálica a existência duma "nuvem" electrónica com enorme mobilidade, faz com que a neutralidade eléctrica local esteja sempre garantida.

Esse facto, aliado à ausência de ligações covalentes dirigidas fixas, rígidas, características da ligação covalente propriamente dita, permite, por um lado, que os cristais metálicos tenham números de coordenação elevados e, por outro lado, facilita muito os fenómenos de transporte, quer de corrente eléctrica, quer de calor, quer de defeitos, quer dos próprios átomos, favorecendo a difusão e a plasticidade. Os cristais metálicos são, de facto, os únicos que apresentam plasticidade, por vezes mesmo muito elevada, conforme veremos mais adiante.

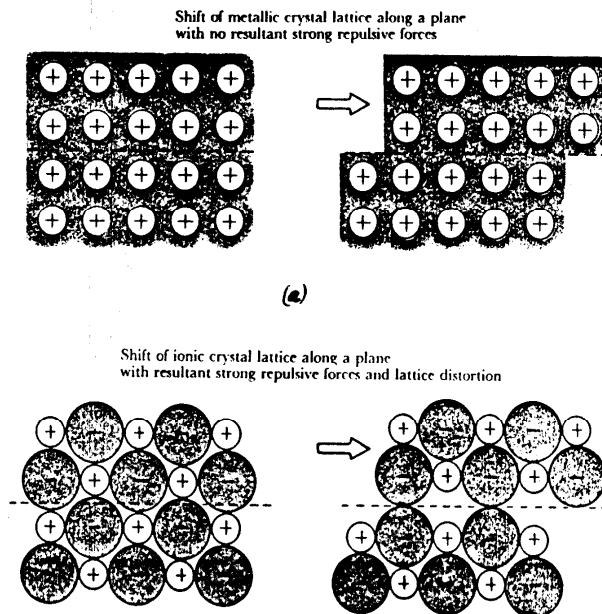


Fig. 1.2-25 - Representação esquemática do que aconteceria se duas partes de um cristal metálico (a) ou iônico (b) deslizessem uma sobre a outra segundo um plano cristalográfico.

Em (a) pode-se dar o deslizamento sem ruptura do cristal porque a nuvem de electrões garante a neutralidade eléctrica local, evitando a repulsão entre iões. Por isso os metais são plásticos.

Em (b) as forças repulsivas entre iões sobrepostos com carga de igual sinal, 2 a 2, destruiriam a coesão do cristal, que partiria em dois pelo plano de deslizamento (os cristais iónicos (perfeitos) são frágeis, não são plásticos).

Para já as figuras 1.2-25 (a) e (b) permitem compreender que o deslizamento de planos cristalográficos num metal origina forças repulsivas muito menores do que no caso de cristais iónicos, devido à nuvem de electrões dos primeiros. Assim se compreende, em primeira aproximação, que os metais possam ser plásticos e os cristais iónicos não. Estes últimos sofrem a ruptura sem prévia deformação plástica. São frágeis, portanto.

Da Metalurgia Física e Mecânica sabe-se que a deformação plástica dos cristais metálicos envolve também outros aspectos, nomeadamente a existência de defeitos lineares, que facilitam o escorregamento de uns planos atómicos em relação aos outros, que o esquema da figura 1.2-25 não contempla. A ideia nela expressa dever-se-á considerar incompleta e provisória.

BIBLIOGRAFIA DO 1º CAPÍTULO

* - Obra cuja consulta recomendamos;

** - Obra cuja consulta recomendamos fortemente.

- (1.1) * - Maria Helena Côncio da Fonseca de Silva SOUSA
- Química (curso complementar dos liceus)
- Vol. 1 (1º ano) ~ Da teoria atômica de Dalton à classificação periódica de Mendeleev.
- Livraria Almedina Editora, Coimbra 1975
- (1.2) * - Idem
- Vol. 2 (1º ano) - Estrutura atômica e tabela periódica.
- (1.3) * - Idem
- Vol. 3 (1º ano) - Ligação química. Estrutura e propriedades.
- (1.4) * - Idem
- Vol. 4 (1º ano) - Radioactividade. Elementos radioactivos.
- (1.5) * - Idem
- Vol. 5 (2º ano) - Reacções químicas.
- (1.6) * - Linus PAULING (California Institute of Technology)
- Química General (6ª edición)
- Aguilar, Madrid, 1961
- (1.7) - Max BORN (U. Edimburg, G.B.) - Física atômica
- Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1965
- (1.8) - Jean ROSSEL (U. NeuchateI)
- Physique generale
- Dunod, Paris, 1970
- (1.9) - Larkin KERWIN
- Introduction á la physique atomique
- Les presses de l'Université Laval-Québec
- Gauthier Villars- Paris 1964
- (1.10)* - Walter J. MOORE (Indiana University, USA)
- Physical Chemistry (4th Edition.)
- Longmans Green and Co Ltd, London, 1964

- (1.11) - Henry SEMAT
- Física atômica y nuclear (3ª edición)
- Aguilar, Madrid, 1962
- (1.12) - W. T. SEDGWICK, H. W. TYLER, R. P. BIGELOW
- História da ciência, desde a remota antiguidade até ao
alvorecer do século XX. (2ª edição)
- Editora Globo, Rio de Janeiro, 1952
- (1.13) - Albert EINSTEIN, Leopold INFELD
- A evolução da Física, de Newton até a teoria dos quanta.
- Livros do Brasil, Lisboa, 1950 (?)
- (1.14) - H. Amorim FERREIRA
- Teoria da radiação térmica e dos calores específicos
- Livraria sã da Costa, Lisboa, 1939
- (1.15) - Werner HEISENBERG
- A imagem da natureza na física moderna
- Livros do Brasil, Lisboa.
- (1.16) - A. Dias GOMES
- A teoria da relatividade de Albert Einstein
- Coleção Análise, Lisboa
- (1.17) - Lidia SALGUEIRO, J. Gomes FERREIRA
- Introdução à física atômica e nuclear (vol.2)
- Lisboa, 1970
- (1.18)* -B. CAGNAC, J-C. PEBAY-PEYROULA
- Physique - maîtrise de physique -C3-tome 1 (de 2 vols) -
Dunod, Paris 1971
- (1.19) - Idem, vol. 11
- (1.20) - Harry B. GRAY
- Electrons and chemical bonding
- (1.21) - A. BARBEDO
- Reflexão em torno de algumas questões de
termodinâmica.1966
- (1.22) - Harry B. GRAY, Gilbert P. HAIGHT, Jr - Basic
principles of chemistry
- W. A. Benjamin, Inc, New York, Amsterdam 1967
- (1.23) - João António de Bessa Meneses e SOUSA (F. Ciências,
U. Porto)

- Introdução á física do estado sólido
- Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1974

- (1. 24) - Albert HAUG
-Theoretical solid state. Physics (vol. 1)
- (1.25)**- A. H. COTRELL (U. Cambridge, GB)
- Metalurgia física
- Editorial Reverte, S~A. Barcelona 1962
- (1.26) - Bruce CHALMERS, editor (N.F. Mott et al) - Progress
in Metal Physics -3
- Pergamon press, Ltd, London 1952
- (1.27) - Edward M. PURCELL
- Electricidade e magnetismo. Curso de física de Berkeley,
vol. 2
- Editora Edgard Blucher, Ltd, são Paulo, 1970
- (1.28)* - Van VLACK (Lawrence H.) (U. Michigan, USA)
- Elements of materials science (2^d edition) (10TH printing)
- Addison - Wesley Publishing Company, Inc, London 1973
- Nota** - Existe tradução brasileira: -"Princípios da ciência dos
materiais" - Ed. Edgard Blucher- S. Paulo 1970
- (1.29) - A.G. GUY (U. Florida, USA)
-Introduction to materials science
- McGraw-Hill Book Company, London 1971
- (1.30)* - Van VLACK (Lawrence H.) (U. Michigan, USA)
- Materials science for engineers
- Addison-Wesley Publishing Company. Inc, London 1970
- (1.31)** - R.E. SMALLMAN (U. Birmingham)
- Butterworths, London 1970
- (1.32)* - Albert De SY, Julien VIDTS (U. Gand, Belgica)
- Traite de métallurgie structurale théorique et appliquée
- Dunod, Paris, 1968
- (1.33)**- W. HUME. - ROTHERY", B.R. COLES (2) (U. Oxford (1);
Imperial College(2))
- Atomic theory for students of metallurgy (5th revised
reprint)
- Institute of Metals (Monograph 3), 17 Belgrave Square,
London SW1
- 1969

- (1.34) - C.A. COULSON
- Valence (2^d edition)
- Oxford University Press, 1961
- (1.35) - A. HOCQUENGHEM & P. JAFFARD
- Mathématiques - Tome 1
- Masson et Cie, Paris 1964
- (1.36)* - W. HUME-ROTHERY (U. Oxford)
- Electrons. Atomes, Mitaux et Alliages
- Dunod, Paris 1959
- (1.37) - MILTON K. SNYDER (Colorado College) - Chemistry -
Structure and Reactions
- Holt, Rinehart and Winston, Inc; New York, 1966
- (1.38) - ADEL S. SAADA
- Elasticity, Theory and Applications
- Pergamom Press Inc; New York, 1974
- (1.39) - CHARLES A. WERT, ROBB M. THOMSON (U. Illinois)
- Physics of solids
- McGraw-Hill Book Company, Inc, New York, 1964
- (1.40) - A.J. DEKKER
- Solid state physics
- Mac Millan 1970
- (1.41) - PETER WILKES (U. Manchester)
- Solid state theory. In metallurgy
- University Press; Cambridge; 1973
- (1.42)* - CHARLES KITTEL (U. Californie, Berkeley)
- introduction à la physique de l'état solide (2^e éd.)
- Dunod; Paris; 1970
- (1.43) - H. S. LIPSON (U. Manchester)
- Crystals and X-rays
- Wykeham Publications, Ltd; London; 1970
- (1.44)- B. D. CULLITY (U. Notre Dame, Indiana, USA)
- Elements of X-Ray Diffraction
- Addison-Wesley Publishing Company, Inc; London; 1967

- (1.45)* - Alan H. COTTRELL (Jesus College, Cambridge, 9B)
- Introdução à Metalurgia
- Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1977
- (1.46) - R.W. CAHN (Editor) et al - (U. Sussex, G.B.)
- Physical Metallurgy revised edition, 2nd reprint, 1974)
- North-Holland, Amsterdam, London/American Elsevier, New
York