

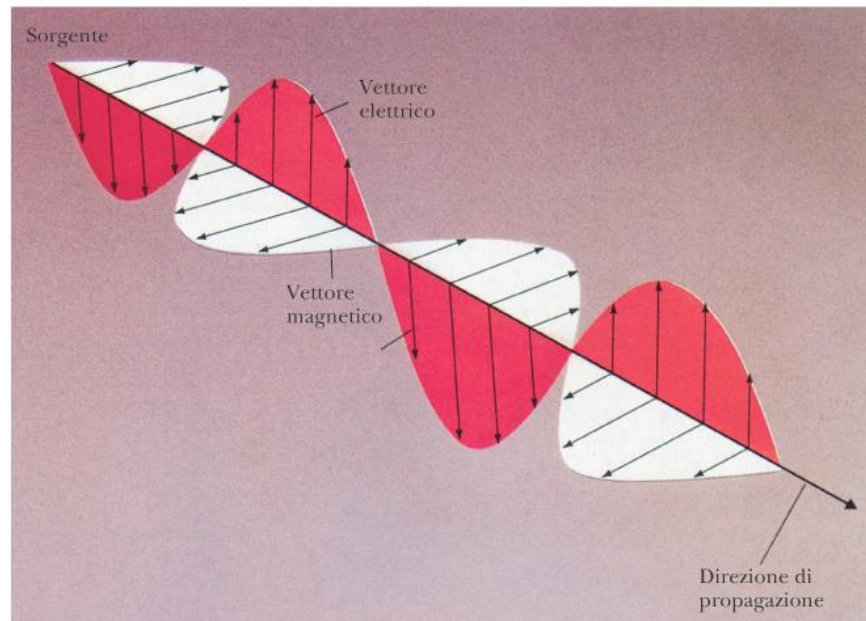
STRUTTURA DELL'ATOMO

Il modello che attualmente descrive l'energia e la disposizione degli elettroni all'interno degli atomi si basa sugli studi sperimentali dell'interazione della materia con le radiazioni elettromagnetiche.

Radiazioni elettromagnetiche

Una radiazione elettromagnetica è costituita dalla propagazione lungo una determinata direzione di un campo elettrico e di un campo magnetico, entrambi oscillanti, ortogonali tra di loro.

Figura 7.1 La radiazione elettromagnetica. Intorno al 1860 James Clerk Maxwell sviluppò la teoria, oggi da tutti accettata, che tutte le radiazioni si propagano attraverso lo spazio nella forma di campi elettrici e magnetici oscillanti; i due campi sono mutuamente perpendicolari. Ciascuno dei campi è descritto da un'onda sinusoidale, data la natura della funzione matematica che la rappresenta. Campi oscillanti di questo tipo sono emessi da cariche che vibrano in una sorgente, come accade nei bulbi delle lampade o in un'antenna radio.



Tutte le radiazioni elettromagnetiche possiedono proprietà ondulatorie e si muovono (nel vuoto) a 3.0×10^8 m/s (*velocità della luce*).

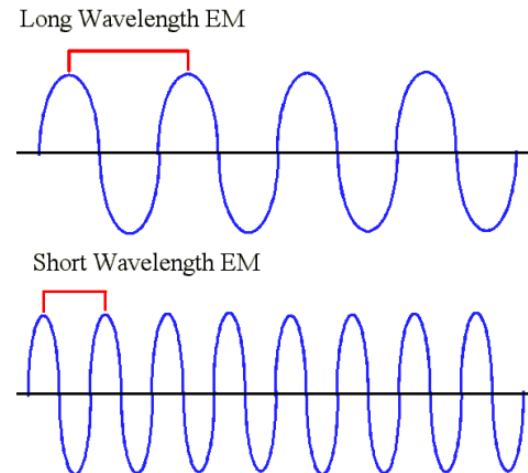
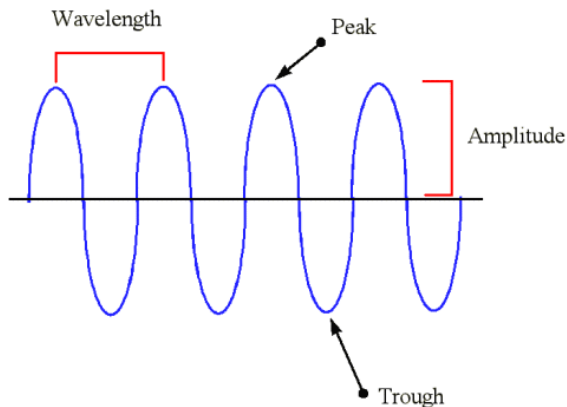
lunghezza d'onda (λ): la distanza tra punti identici di due onde contigue

frequenza (ν): il numero di volte per secondo che la radiazione compie un ciclo completo

$$c = \nu \lambda$$

Se λ è grande, saranno pochi i cicli per unità di tempo che la radiazione sarà in grado di fare, quindi la frequenza sarà bassa;

Se λ è piccola, saranno molti i cicli per unità di tempo che la radiazione sarà in grado di fare, quindi la frequenza sarà più elevata.



L'unità di misura che descrive la lunghezza d'onda di una radiazione elettromagnetica dipende dal suo valore.

Angstrom	Å	10^{-10}	raggi X
Nanometro	nm	10^{-9}	UV, visibile
Micrometro	µm	10^{-6}	Infrarosso
Millimetro	mm	10^{-3}	Infrarosso
Centimetro	cm	10^{-2}	Microne
Metro	m	1	TV, radio

La frequenza viene espressa in cicli per secondo, meglio conosciuti come **hertz** (Hz). L'espressione "cicli" normalmente si omette e le frequenze hanno la dimensione di s^{-1} .

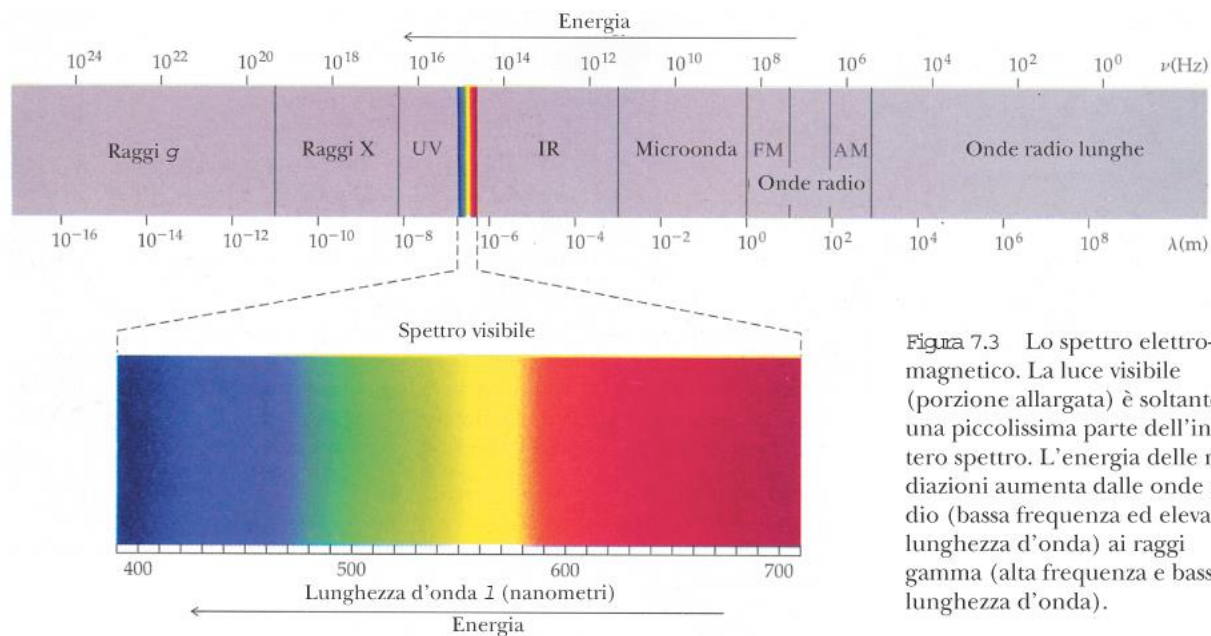
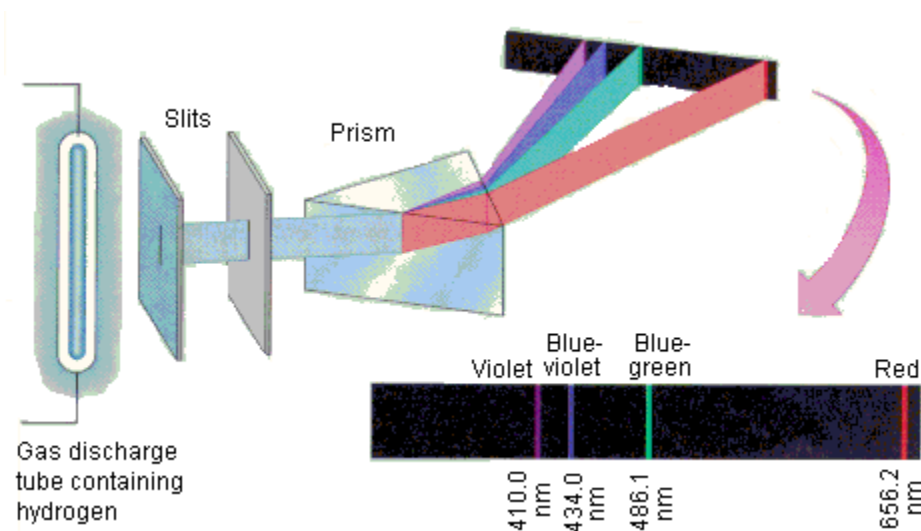


Figura 7.3 Lo spettro elettromagnetico. La luce visibile (porzione allargata) è soltanto una piccolissima parte dell'intero spettro. L'energia delle radiazioni aumenta dalle onde radio (bassa frequenza ed elevata lunghezza d'onda) ai raggi gamma (alta frequenza e bassa lunghezza d'onda).

Spettri a righe

Se ad un tubo che contiene idrogeno a bassa pressione viene applicata una tensione piuttosto elevata si produce una emissione di luce che può essere scomposta con un prisma nelle sue componenti spettrali. Nel caso dell'atomo di idrogeno:



Questo fenomeno suggeriva che gli elettroni non potevano possedere un qualunque valore di energia poiché in tal caso si sarebbe dovuto ottenere uno spettro continuo, cioè uno spettro caratterizzato dalla presenza di **TUTTE** le frequenze del visibile).

Equazione di Planck

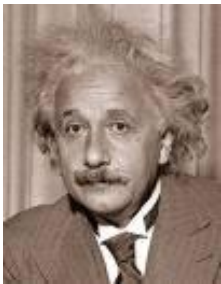


Max Planck (Premio Nobel per la Fisica 1918) propose che l'acquisto o la cessione di energia da parte di corpi di dimensione atomica o subatomica non seguissero le leggi che regolano lo stesso fenomeno tra corpi di dimensione ordinaria (1900).

In particolare ipotizzò che l'energia fosse **quantizzata** cioè circoscritta a valori discreti (quanti). L'energia può quindi essere emessa (o assorbita) dagli atomi solo in "pacchetti" e non in maniera continua \Rightarrow equazione di Planck definisce l'energia posseduta dal singolo "pacchetto" (quanto): $E = h \nu$ dove h = costante di Planck (6.63×10^{-34} Joule s)

Effetto fotoelettrico

Quando la luce colpisce una superficie metallica si può indurre l'emissione di elettroni. Per ogni metallo c'è una *frequenza minima per la luce al di sotto della quale non si osserva il fenomeno, qualunque sia l'intensità della luce.*



Albert Einstein (Premio Nobel per la Fisica 1921) ipotizzò che un raggio di luce è un fascio di energia formato da particelle prive di massa dette “fotoni” di energia

$$E = h \nu \quad (\text{dualismo onda-particella}).$$

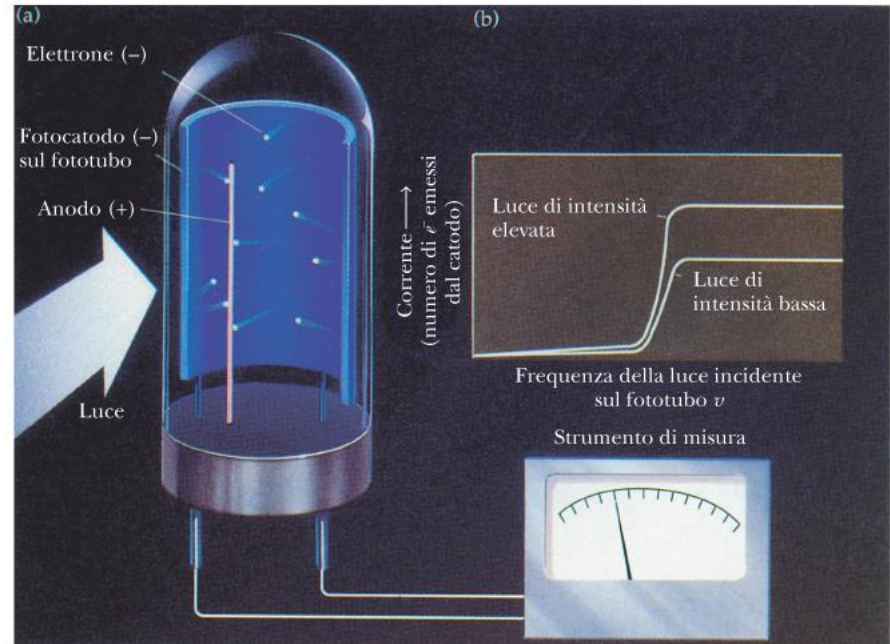


Figura 7.6 L'effetto fotoelettrico. (a) Una fotocella funzionante sulla base dell'effetto fotoelettrico. La parte fondamentale della cella è il catodo fotosensibile che è costituito da un materiale, di solito un metallo, che emette elettroni se colpito da una luce dotata di energia sufficiente. Gli elettroni emessi si muovono verso l'anodo, per cui una corrente elettrica fluisce attraverso la cella. Un dispositivo di questo genere può essere usato come interruttore in un circuito elettrico. (b) Quando la frequenza della luce incidente aumenta, nessun effetto viene registrato fino a che non si è raggiunta una certa frequenza critica. Luce che abbia questa o più elevata frequenza possiede energia sufficiente per allontanare un elettrone dalla superficie del fotocatodo. Se viene usata una luce di intensità più elevata, cioè una luce con una più grande densità di fotoni, il solo effetto che si ottiene è il rilascio di un più elevato numero di elettroni: l'inizio del passaggio di corrente si ottiene ancora alla frequenza alla quale si verificava con la luce di intensità minore. Quando si usa una luce di frequenza più elevata del minimo, l'eccesso di energia dei fotoni fa soltanto sì che gli elettroni fuoriescano dal metallo con velocità più elevata.

Quando un fotone colpisce il metallo, la sua E è trasferita ad un elettrone.

Una certa quantità di E è necessaria per vincere la forza di attrazione del nucleo e se il quanto di luce eccede tale energia, l'eccesso viene trasformato in energia cinetica dell'elettrone rimosso. ulteriore conferma del fatto che....

L'energia radiante emessa o assorbita da una particella atomica è sempre un multiplo intero di $h\nu$, dove $h\nu$ è un quanto di energia.

La struttura atomica secondo Bohr



Niels Bohr (Premio Nobel per la Fisica 1922):

utilizzando le idee di Planck, Einstein e Rutherford affermò che l'elettrone si muove intorno ai protoni centrali in orbite circolari trattenuto vicino al nucleo dall'interazione coulombiana

Problema:

Secondo l'elettrodinamica classica, quando una carica elettrica in movimento subisce dei cambiamenti di direzione o velocità (cosa che succede all'elettrone in un'orbita circolare) deve continuamente perdere energia attraverso l'emissione di radiazioni elettromagnetiche \Rightarrow l'elettrone dovrebbe collassare sul nucleo !

Per superare queste difficoltà Bohr presentò un modello atomico basato sui seguenti postulati:

- 1) **primo postulato di Bohr**: l'elettrone si muove secondo orbite che possiedono valori discreti e quantizzati per la velocità e l'energia. non tutte le orbite sono quindi possibili, ma solo alcune specifiche a determinati valori di distanza dal nucleo atomico
- 2) **secondo postulato di Bohr**: gli elettroni non perdono energia durante il loro moto lungo l'orbita. l'atomo irraggia solo quando, per un qualche motivo, l'elettrone effettua una transizione da uno stato stazionario ad un altro. La frequenza della radiazione è legata alle energie dei livelli di partenza e di arrivo dalla relazione:

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$

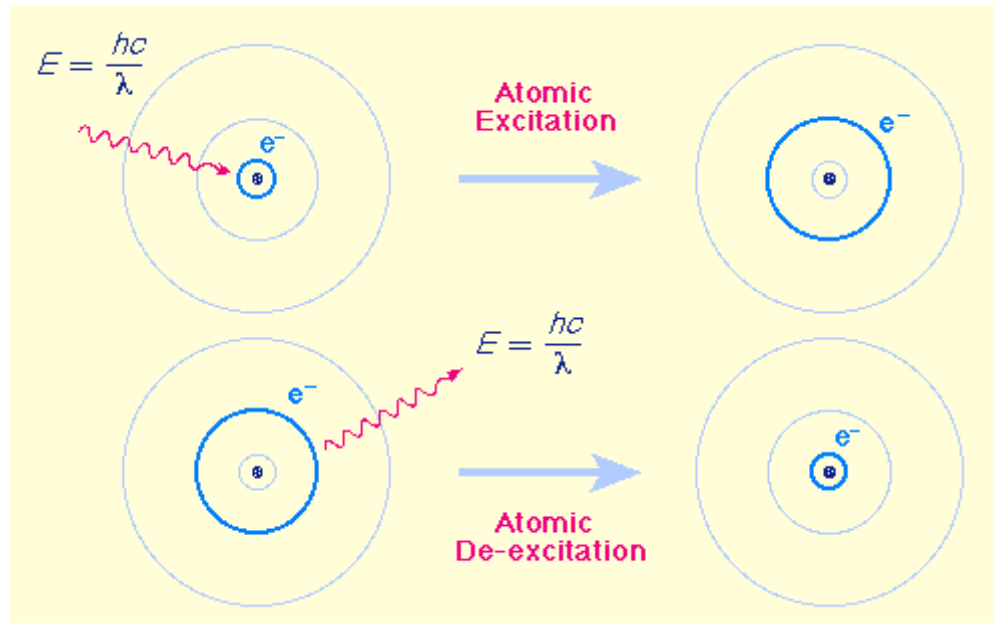
dove h è la costante di Planck, mentre E_i ed E_f sono le energie dell'orbita iniziale e finale.

lo stato di energia minore è detto **stato fondamentale**, gli stati ad energia superiore sono detti **stati eccitati**.

L'assorbimento o emissione osservabili negli spettri a righe corrisponde ad altrettante *transizioni degli elettroni da un'orbita ad un'altra*. La permanenza dell'elettrone in uno stato elettronicamente eccitato è estremamente breve, dopo di che l'elettrone passa ad uno stato permesso di energia inferiore *emettendo la relativa differenza di energia sotto forma di radiazione elettromagnetica*:

$$\Delta E = E_i - E_f = h\nu$$

Il fatto che lo spettro di emissione di un atomo presenti solamente determinate frequenze confermava che **l'elettrone non può assumere qualsiasi energia, ma solo valori discreti**



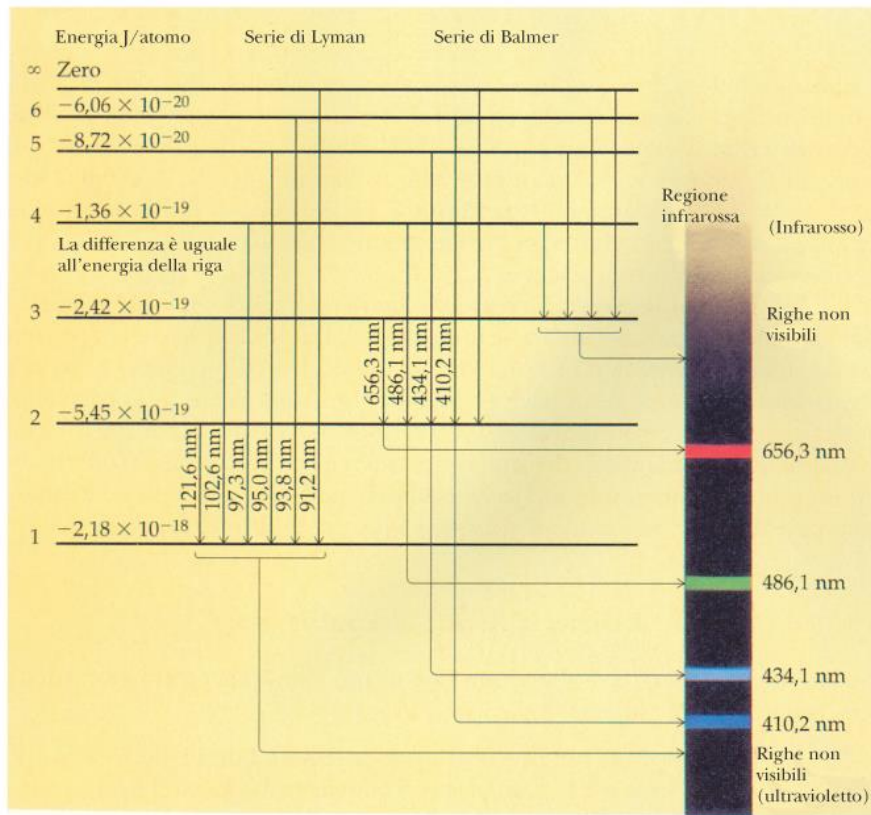


Figura 7.13 Alcune delle transizioni elettroniche che possono verificarsi nell'atomo H eccitato. Le righe nella regione dell'ultravioletto derivano dalle transizioni al livello con $n = 1$ (questa serie è nota come serie di Lyman). Le transizioni da livelli con n maggiore di 2 a $n = 2$ si manifestano nella regione del visibile (serie di Balmer; vedere anche la Figura 7.9). Le righe nella regione infrarossa derivano dalle transizioni dai livelli con n maggiore di 3 o 4 al livello con $n = 3$ o 4. (È illustrata solamente la serie che termina al livello con $n = 3$).

Il modello di Bohr si dimostrò inadeguato per interpretare :

- gli spettri di emissione di atomi e ioni multielettronici.
- le intensità relative delle righe spettrali.
- l'esistenza della struttura fine ed iperfine delle righe spettrali.
- l'effetto Zeeman.

Alcune modifiche vennero apportate con il modello di **Bohr-Sommerfeld** dove le orbite venivano considerate ellittiche anziché circolari, ma la complessità del trattamento matematico fece sì che il modello venne abbandonato definitivamente.

Principio di indeterminazione di Heisenberg



Werner Heisenberg (Premio Nobel per la Fisica 1932)

E' impossibile conoscere contemporaneamente la posizione (x) e la quantità di moto (p) delle particelle atomiche e subatomiche:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Non è quindi realistico immaginare gli elettroni ruotanti intorno al nucleo in orbite circolari o ellittiche ben definite.

Perché gli elettroni non cadono sul nucleo? Posizionare un elettrone sul nucleo equivale a conoscerne esattamente la posizione e quindi l'incertezza sulla sua energia cinetica aumenta così tanto che l'elettrone può possederne così tanta da essere capace di fuggire dai confini imposti (*effetto tunnel*).

Perché gli elettroni non emettono energia radiante durante la rivoluzione intorno al nucleo? Il principio di indeterminazione fa sì che sia completamente abbandonato qualsiasi concetto di cammino o traiettoria e quindi all'idea di "orbita" va sostituita quella di "**orbitale**" come **spazio in cui esiste una ben definita probabilità di trovarvi l'elettrone**. Perdono quindi significato i concetti richiesti dall'elettrodinamica classica per la perdita continua di energia durante il moto elettronico.

Il principio di Heisenberg può essere applicato anche al mondo macroscopico:

Se la posizione di una palla da tennis (10 g) in volo è determinata con una precisione inferiore a 1 mm, qual è l'indeterminazione sulla sua velocità?

$$\Delta p \cong \frac{h}{\Delta x} \Rightarrow \Delta v \cong \frac{h}{m\Delta x} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}}{0.01 \text{ kg} \times 10^{-3} \text{ m}} = 6.6 \times 10^{-29} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Dopo 10 s la palla potrebbe quindi trovarsi in qualsiasi posizione entro una distanza di $\approx 7 \times 10^{-28} \text{ m}$! Irrilevante

Ripetiamo il tutto per un elettrone ($9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$) di cui supponiamo di conoscere la posizione con una indeterminazione $< 10^{-6} \text{ m}$.

$$\Delta v \cong \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}}{9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^{-6} \text{ m}} \cong 700 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Dopo 10 s l'elettrone potrebbe quindi trovarsi a una distanza di $\approx 7 \text{ km}$.

La descrizione quanto-meccanica dell'atomo



Erwin Schrödinger (Premio Nobel per la Fisica 1933):

sviluppò l'idea dell'elettrone come particella che si comporta come un'onda concependo una equazione, chiamata equazione d'onda, le cui soluzioni sono una serie di funzioni matematiche ognuna delle quali descrive uno stato di energia permesso per gli elettroni \Rightarrow funzioni d'onda (Ψ).

Il quadrato della funzione d'onda esprime la *probabilità di trovare l'elettrone in una certa regione dello spazio*. Regioni in cui è alta la probabilità di trovare un elettrone si dicono ad *alta densità elettronica*.

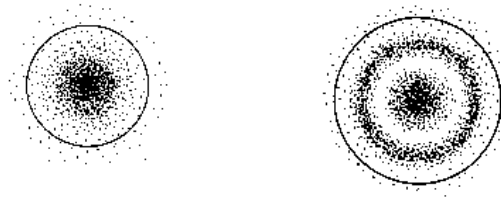
Siccome nello spazio tridimensionale la posizione di un oggetto è descritta da tre variabili (es. coordinate xyz), per descrivere le funzioni d'onda sono necessari tre numeri, chiamati numeri quantici:

numero quantico principale	n
numero quantico angolare	l
numero quantico magnetico	m

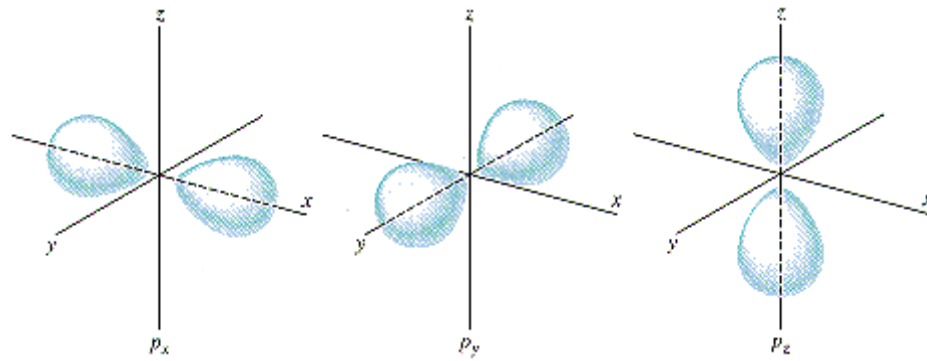
- **numero quantico principale n** : determina la *distanza media dal nucleo* di un elettrone e la sua energia totale. $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$.
- **numero quantico secondario, angolare o azimutale l** : determina la *forma dell'orbitale* e determina quanti nodi, cioè quante regioni a probabilità zero si incontrano a 360° attorno al centro. $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$.
- **numero quantico magnetico m** : descrive *l'orientazione dell'orbitale nello spazio* ed il *numero di orbitali degeneri*. $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$.
 Per un orbitale s ($l = 0$) m può assumere solo valore 0; per un orbitale p ($l = 1$) m può valere -1, 0, +1 (cioè 3 orbitali degeneri); per un orbitale d ($l = 2$) m può valere -2, -1, 0, +1, +2 (cioè 5 orbitali degeneri) e così via.

	L = 0		L = 1			L = 2			
	M = 0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2
N = 3	---	---	---	---	---	---	---	---	---
N = 2	---	---	---	---					
N = 1	---								

orbitali s



orbitali p



orbitali d

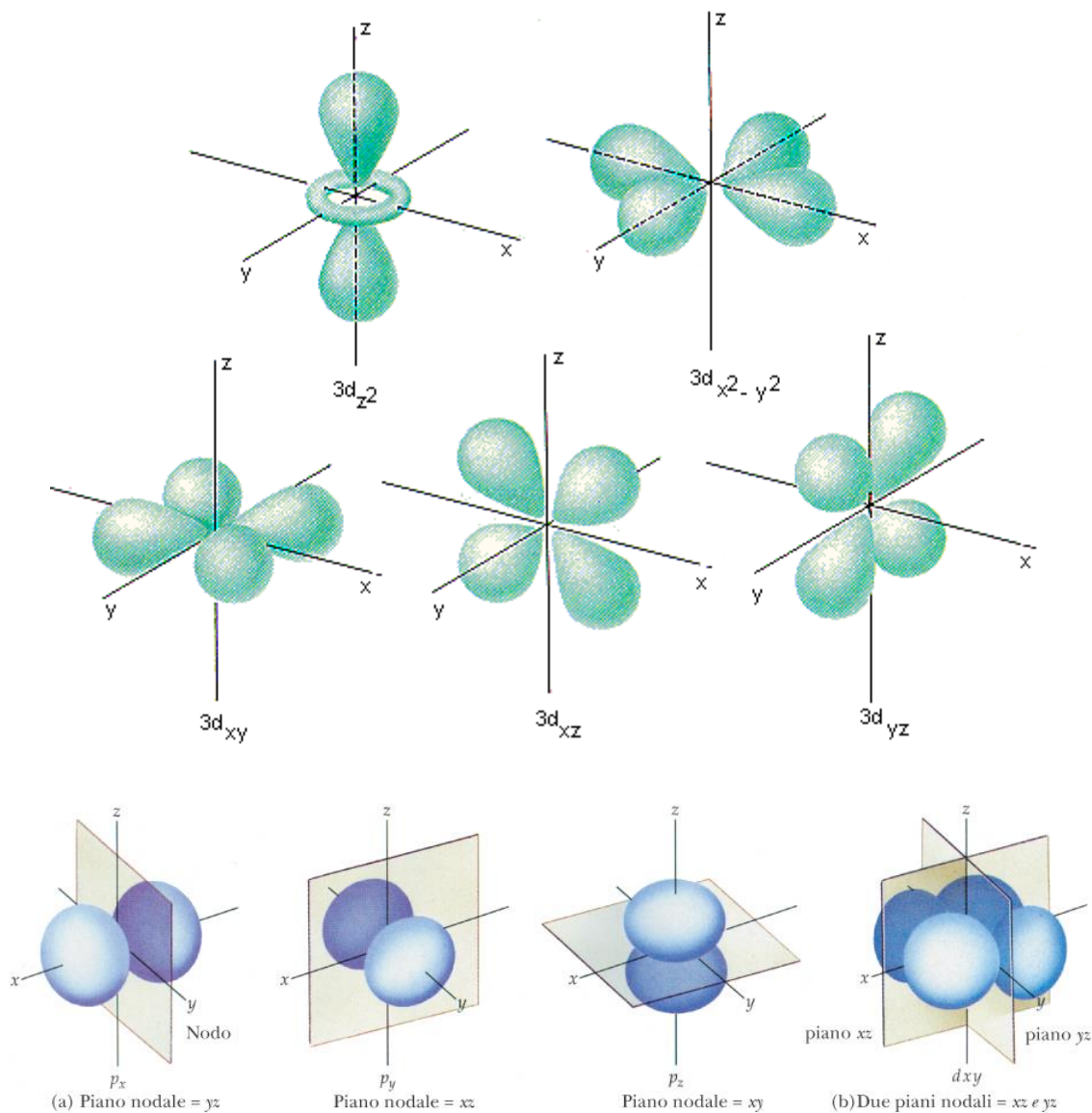
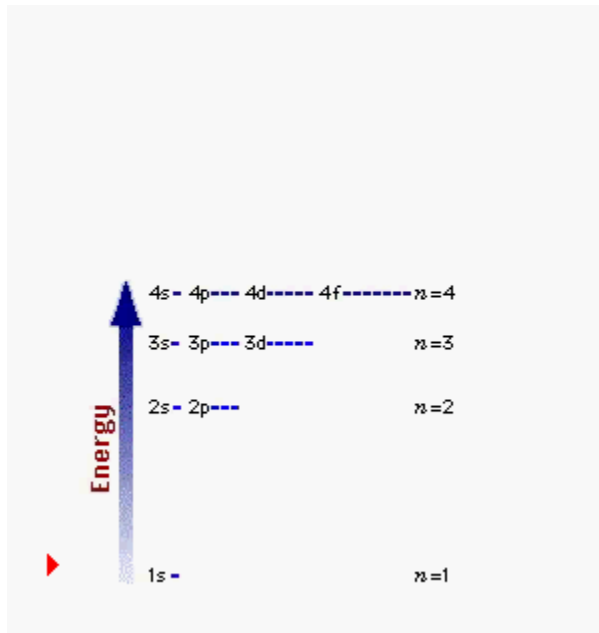


Figura 7.19 I piani nodali negli orbitali p e d . (a) I tre orbitali p , ciascuno dotato di un piano nodale (infatti, $\ell = 1$). (b) L'orbitale d_{xy} . Come tutti e cinque gli orbitali d ha due piani nodali, dato che $\ell = 2$. In questo caso i piani nodali sono i piani xz e yz : la regione di densità elettronica giace nel piano xy fra gli assi x e y .

Bohr ipotizzò che all'interno di ogni valore di n i vari orbitali fossero **degeneri**. Questa trattazione è però valida solo per i cosiddetti atomi idrogenoidi cioè quelli che possiedono un solo elettrone (H , He^+ e Li^{2+}).



Infatti per $Z > 1$ l'energia dipende anche dal valore di l .

Gli elettroni più prossimi al nucleo causano una diminuzione della carica positiva che agisce su ciascuno degli elettroni più esterni (**effetto schermo**). La carica effettiva Z_{eff} del nucleo sarà pertanto più bassa di quella teorica man mano che ci allontaniamo dal nucleo.

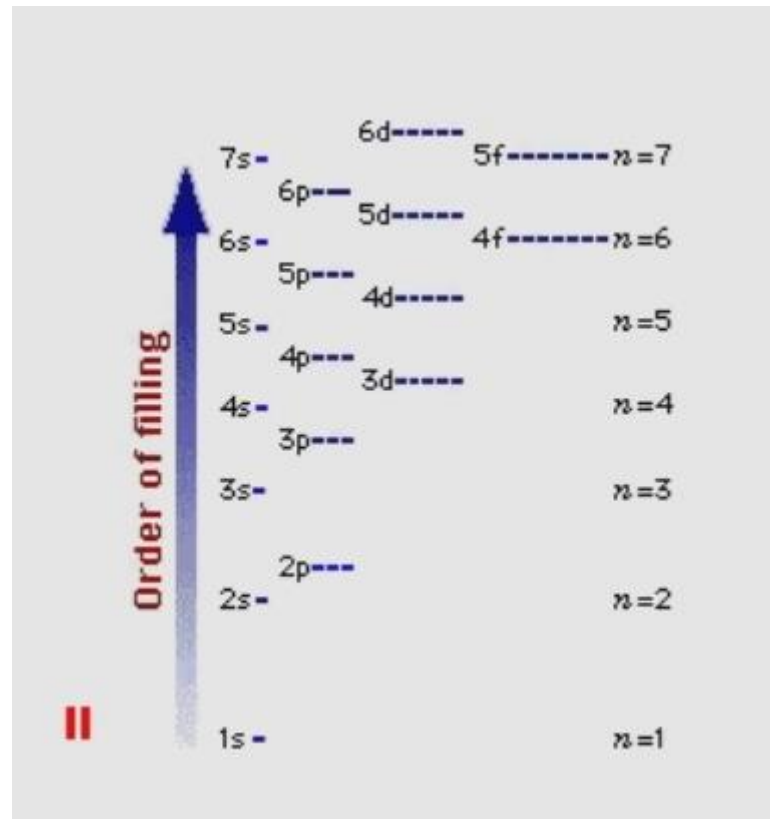
Data la forma degli orbitali, gli elettroni s si avvicinano al nucleo più di quanto facciano gli elettroni p e quelli d.

Z_{eff} sugli elettroni s è maggiore di Z_{eff} sugli elettroni p e d, all'interno del medesimo strato (**effetto di penetrazione**).

Negli atomi multielettronici l'ordine di energia degli elettroni del medesimo strato (n uguale) è:

$$s < p < d < f.$$

Inoltre, mano a mano che n aumenta l'E degli orbitali con l più piccolo (p. es. s e p) può essere inferiore rispetto a quella degli orbitali d ed f del guscio inferiore.



Lo spin elettronico ed il Principio di esclusione di Pauli

L'elettrone ha associato un momento magnetico che lo fa allineare in due direzioni quando è immerso in un campo magnetico (spin).

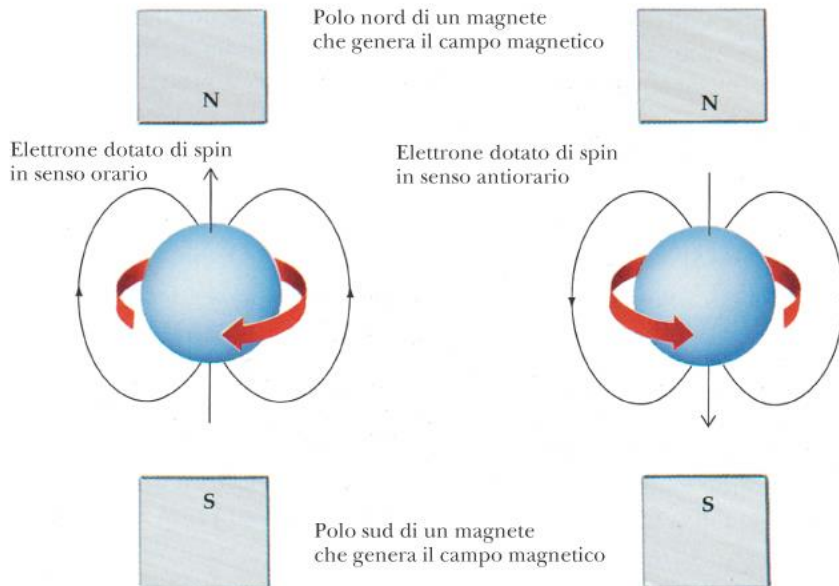


Figura 8.4 Quantizzazione dello spin elettronico. L'elettrone si comporta come un "micromagnete" nei confronti di un campo magnetico, ma solo due spin sono permessi: ogni altra posizione è proibita. Pertanto, è necessario affermare che lo spin di un elettrone è quantizzato.

Si definisce un quarto numero quantico (**numero quantico magnetico di spin, m_s**) che può assumere solo valori $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, corrispondenti alle due orientazioni del vettore momento magnetico rispetto ad un campo magnetico. Gli elettroni vengono rappresentati con una freccia orientata verso l'alto verso il basso a rappresentare le due possibili orientazioni dello spin (\uparrow oppure \downarrow)

Due elettroni con lo stesso spin
 \Rightarrow **spin parallelo** ($\uparrow\uparrow$)

Due elettroni con spin diverso
 \Rightarrow **spin antiparallelo** ($\uparrow\downarrow$)



Principio di Pauli

Wolfgang Pauli (Premio Nobel per la Fisica 1945): in un atomo non possono esistere due elettroni con tutti gli stessi numeri quantici.

In altre parole ogni orbitale può essere occupato da non più di due elettroni che dovranno avere spin antiparallelo.

Principio dell' "aufbau"

E' il semplice metodo per costruire le configurazioni elettroniche dei vari elementi:

- *gli elettroni occupano gli orbitali ad energia più bassa disponibili*
- *al massimo due elettroni possono occupare un orbitale (principio di esclusione di Pauli)*
- *in caso di orbitali degeneri gli elettroni preferiscono occupare orbitali vuoti mantenendo lo stesso spin, cominceranno ad appaiare gli spin solo quando gli orbitali sono semi-pieni (principio di massima molteplicità di Hund, minimizza la repulsione elettrostatica tra gli elettroni).*

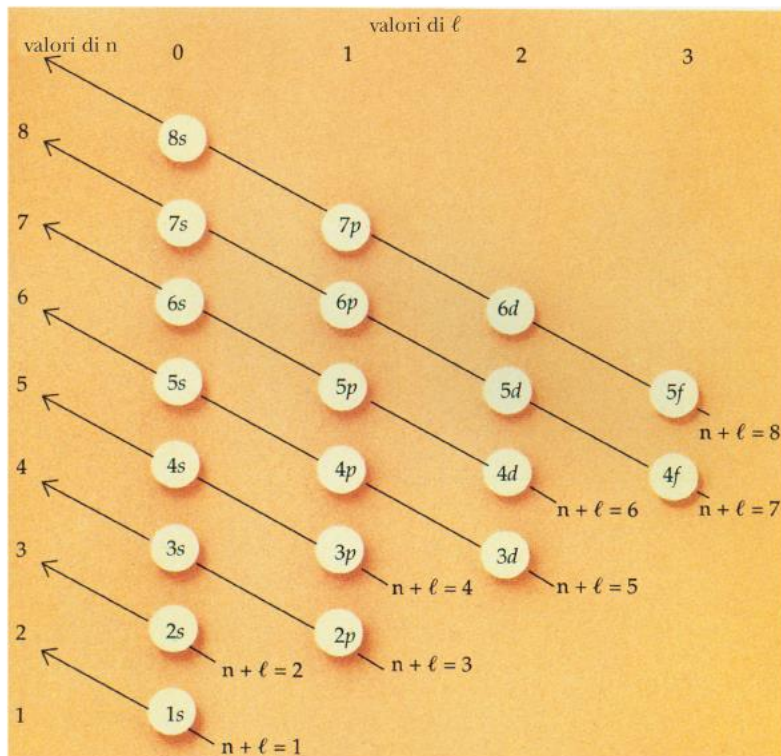


Figura 8.7 I sottostrati degli atomi vengono riempiti in ordine crescente del valore di $n + l$. Quando sottostrati diversi presentano lo stesso valore di $n + l$, i sottostrati stessi vengono riempiti in ordine crescente di n . Per usare il diagramma, si cominci da $1s$ e si seguano le frecce che indicano l'incremento di $n + l$. L'ordine di riempimento, pertanto, risulta: $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d$, e così via.

In questo modo è possibile rappresentare la **configurazione elettronica** di tutti gli elementi

... e così via.