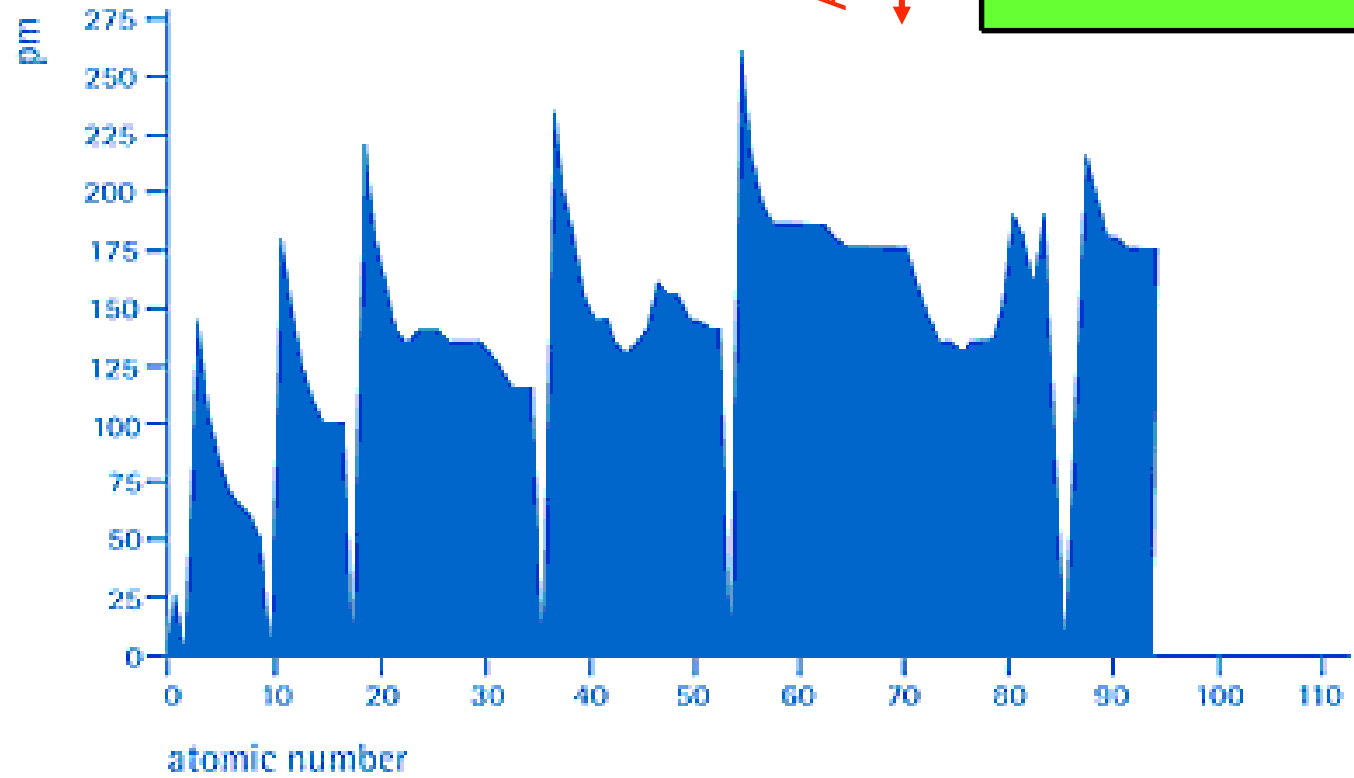


# Tavola periodica

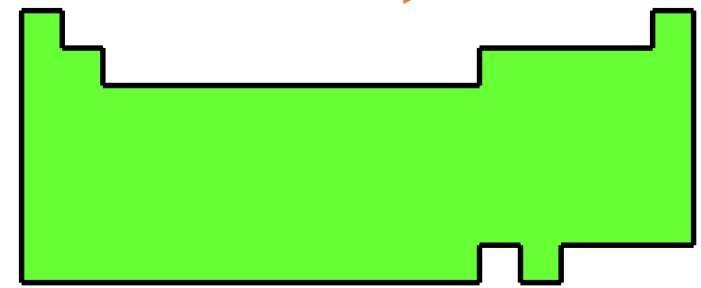
## Raggio atomico



Aumenta

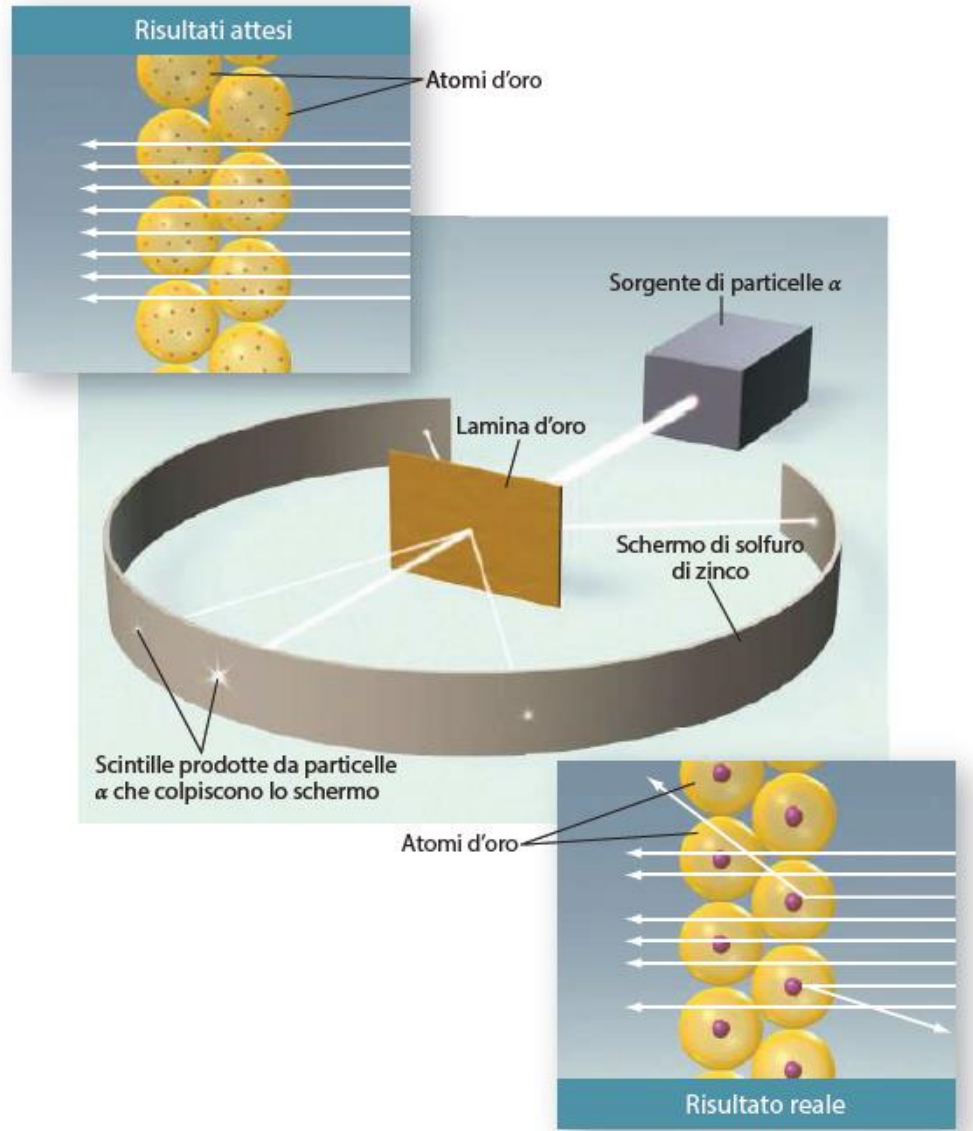
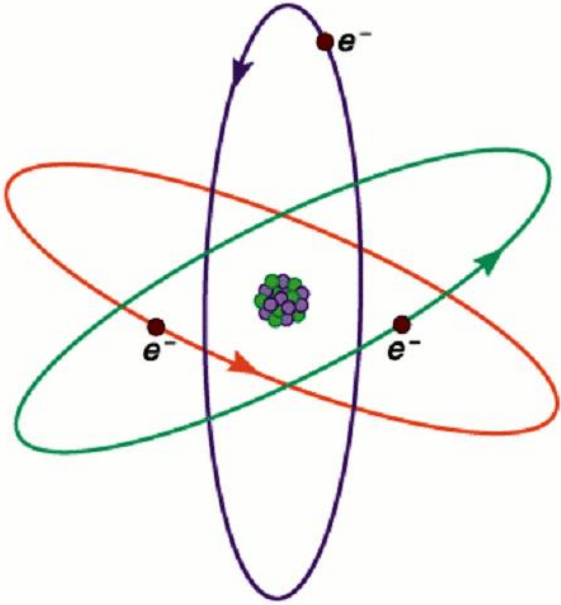
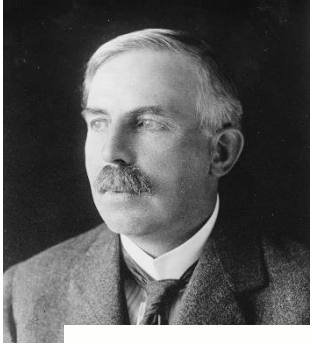


Diminuisce



**Qual è la proprietà fondamentale degli atomi responsabile per le variazioni periodiche?**

- Ernest Rutherford



Secondo la fisica classica, nel modello di Rutherford ciascun elettrone dovrebbe perdere energia (irradiando energia elettromagnetica) fino a precipitare sul nucleo

# La moderna teoria atomica

La descrizione dettagliata del sistema nucleo - elettroni non può essere effettuata con gli strumenti della fisica classica.

Infatti la fisica classica è in grado di descrivere la realtà solamente ad un livello approssimato. Tale approssimazione è impercettibile quando le dimensioni dei sistemi descritti sono “ordinarie”, ma diventa inaccettabile quando si cerca di descrivere sistemi aventi dimensioni atomiche o subatomiche.

Sistemi microscopici (atomi)



**meccanica quantistica**

# La moderna teoria atomica

La conoscenza della struttura elettronica di una sostanza consente di **comprendere e prevedere** il suo comportamento.

Infatti, quando gli atomi reagiscono, è la loro “**parte esterna**”, i loro elettroni, che interagisce.

**Numero di elettroni**

**“Localizzazione”**

**Energia**

Attenzione!: gli elettroni non si comportano come le cose che ci sono familiari nel nostro mondo macroscopico.

# Radiazione elettromagnetica

Lo studio della struttura atomica deve per forza cominciare dallo studio di quello che usiamo per studiare l'atomo, cioè la luce, la **radiazione elettromagnetica**.

James Clerk Maxwell (1831-1879):

La radiazione elettromagnetica è una coppia di campi elettrico e magnetico oscillanti che si propagano nello spazio.

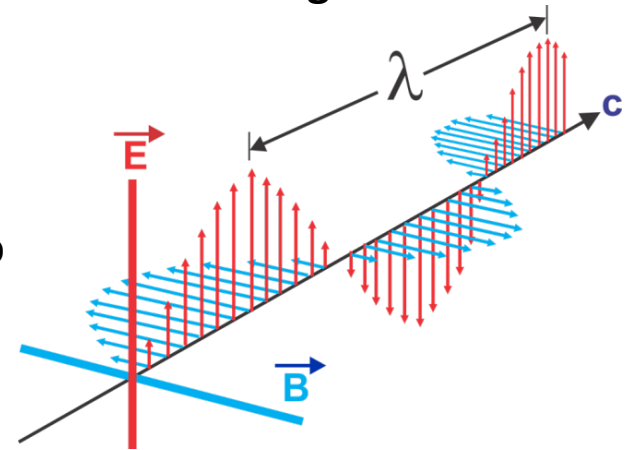
**Lunghezza d'onda** della radiazione,  $\lambda$ :

distanza tra il massimo dell'onda e il massimo successivo. Unità di misura della lunghezza (m, cm, nm, Å...).

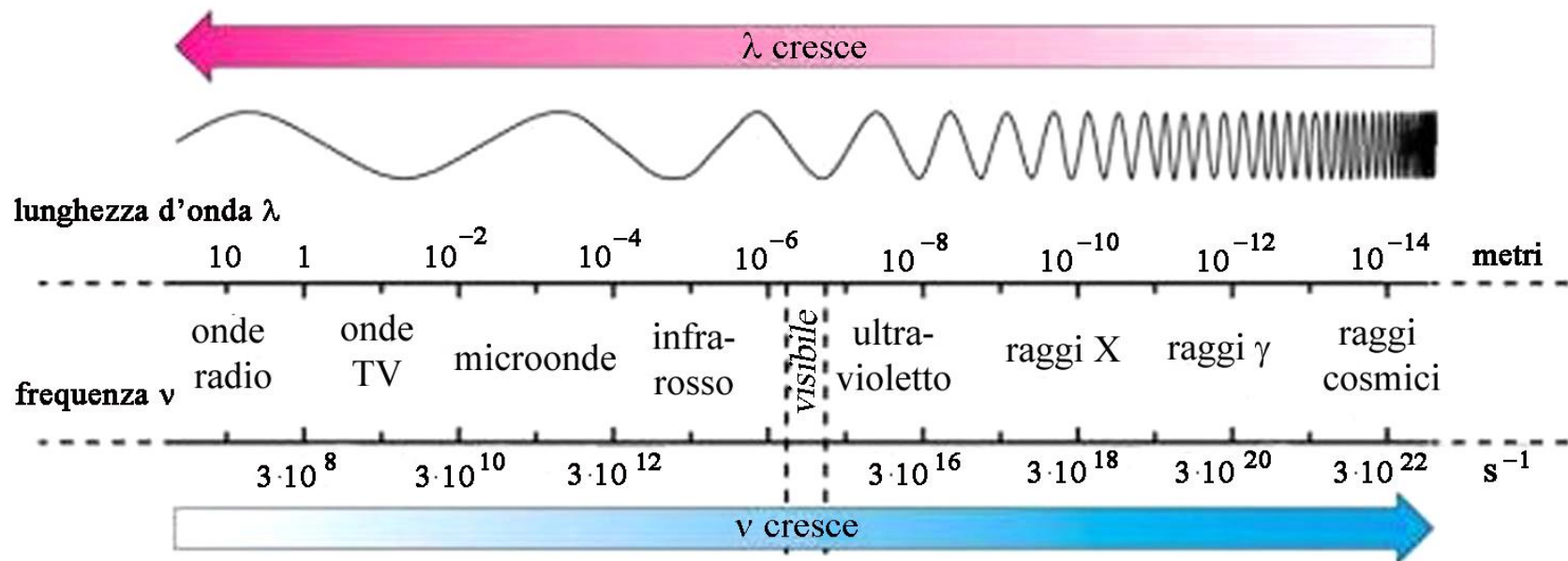
**Frequenza** della radiazione,  $\nu$ : il numero di massimi per unità di tempo. Unità di misura:  $s^{-1}$ , Hz.

**Intensità** della radiazione: proporzionale al quadrato dell'ampiezza.

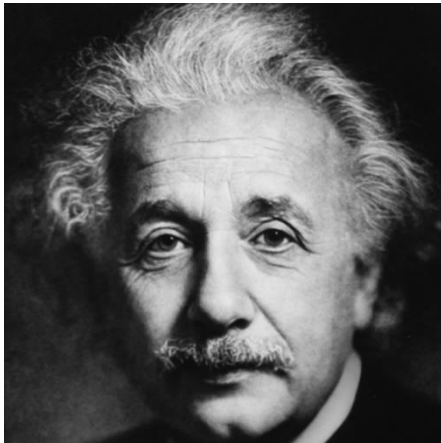
Lunghezza d'onda e frequenza sono legate alla **velocità** dell'onda,  $c$ . La radiazione elettromagnetica si propaga nel vuoto ad una velocità costante di circa  $c = 3 \cdot 10^8$  m/s.



A seconda della lunghezza d'onda, la radiazione elettromagnetica ha caratteristiche diverse: dalle onde radio, alle microonde, all'infrarosso, al visibile, all'ultravioletto, ai raggi X e oltre.

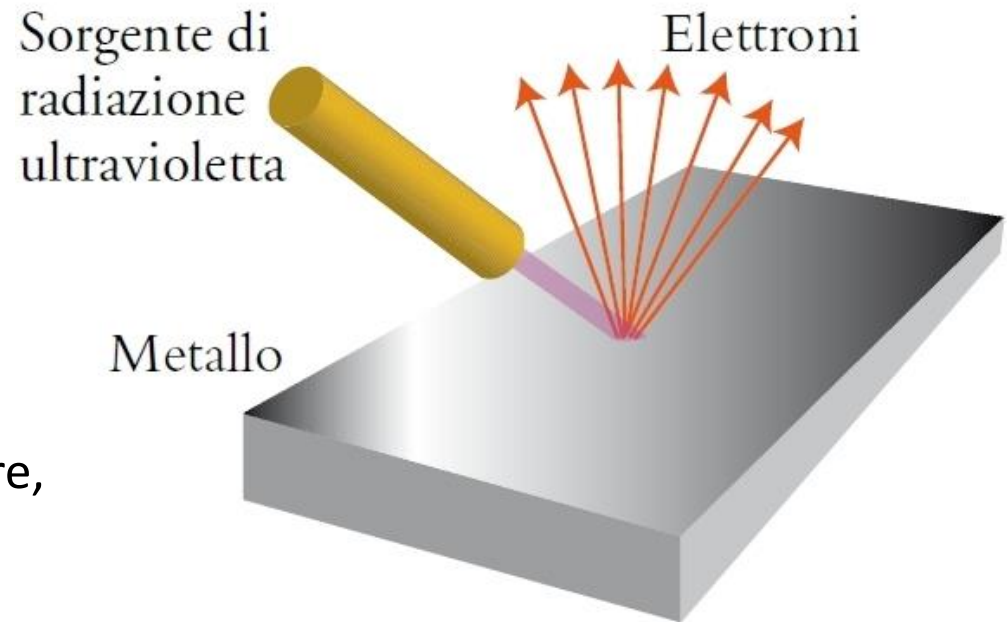


# Effetto fotoelettrico



Albert Einstein (1879-1955) studia un fenomeno chiave: **l'effetto fotoelettrico**, cioè l'emissione di elettroni da un metallo colpito da una radiazione elettromagnetica.

L'emissione avviene *solo* se la radiazione ha una frequenza superiore ad un certo valore soglia. Se la frequenza è inferiore, non si ha alcun fenomeno.



Einstein prese spunto dagli studi di Max Planck e propose un modello in cui *la radiazione è vista come **particella*** di una certa energia, calcolata dalla formula di Planck. Chiamò queste particelle **fotoni**

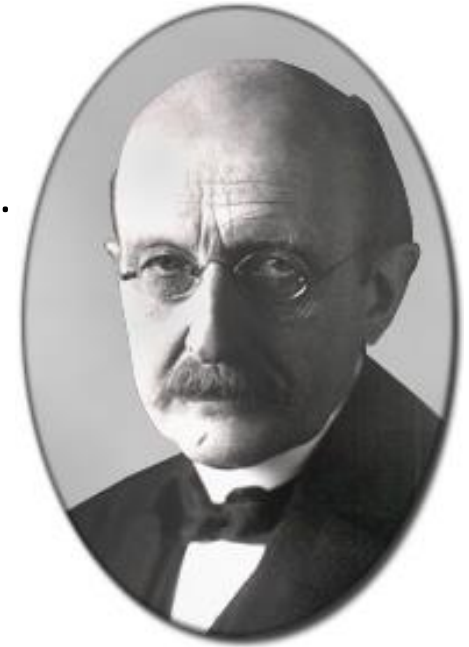
# Quantizzazione dell'energia

Max Planck (1858-1947): il corpo nero è costituito da atomi che si comportano come *oscillatori*, ovvero che oscillano ad una frequenza fissa ed emettono radiazione elettromagnetica.

## Postulato di Planck

$$E = h\nu$$

dove  $h = 6.626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$  è la costante di Plank.



## Attraverso la formula di Planck, l'energia è quantizzata

Così come gli atomi sono discreti, così lo sono anche i fotoni

L'energia di un fotone dipende dalla loro frequenza: il quanto di energia è la più piccola parte di energia che può avere un determinato fotone



# Spettroscopia

Studio dell'interazione tra radiazione elettromagnetica e materia

Es.

Risonanza magnetica nucleare (NMR)

Radiofrequenze

Diffrazione dei raggi X

Raggi X

Spettroscopia IR

Radiazione infrarossa

Spettroscopia di assorbimento UV-Vis

Spettro Visibile – ultravioletto

....

.....

# Luce "bianca "



**Distribuzione continua di lunghezze d'onda**



Luce bianca attraverso un prisma

# Spettri atomici

Esperimento: scarica elettrica in un tubo chiuso riempito con una piccola quantità di gas.

La radiazione prodotta dal gas non è continua, ma avviene solo a particolari lunghezze d'onda, che sono diverse per diversi gas.

Equazione proposte per predire la lunghezza d'onda delle righe:

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

(R = costante di Rydberg)

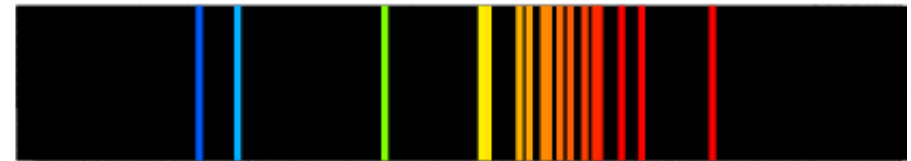
*idrogeno*



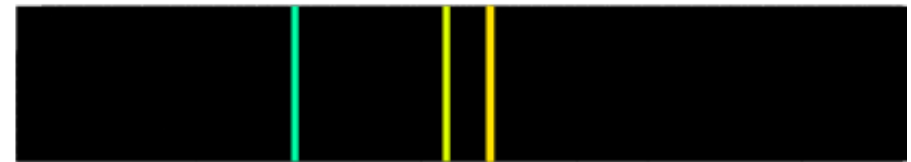
*elio*



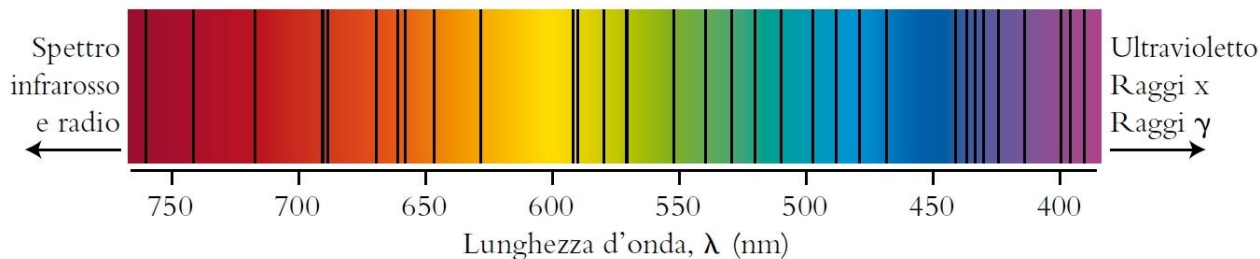
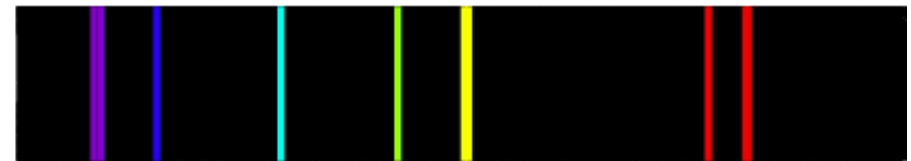
*neon*



*sodio*



*mercurio*



Spettro di assorbimento atomico

# Modello atomico di Bohr



Il modello atomico di Niels Bohr (1885-1962) spiegava la presenza di righe negli spettri:

Bohr ipotizzò che gli atomi del gas abbiano **livelli energetici quantizzati**. A partire dal modello atomico planetario (Rutherford), Bohr propose che solo alcune orbite siano possibili, mentre altre non sono permesse.

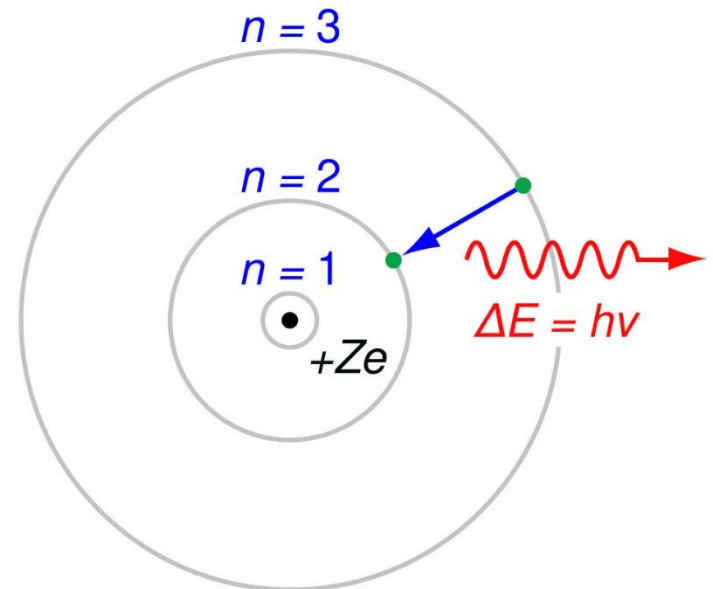
*Non si ha variazione di energia se l'elettrone si muove lungo la propria orbita*

L'energia di un certo livello di orbita può

essere calcolata come: 
$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}$$

L'emissione avviene quando un elettrone passa da un'orbita con  $n$  maggiore ad una con  $n$  minore. L'assorbimento avviene per il passaggio opposto.

Il valore  $n$  è il **numero quantico principale**.

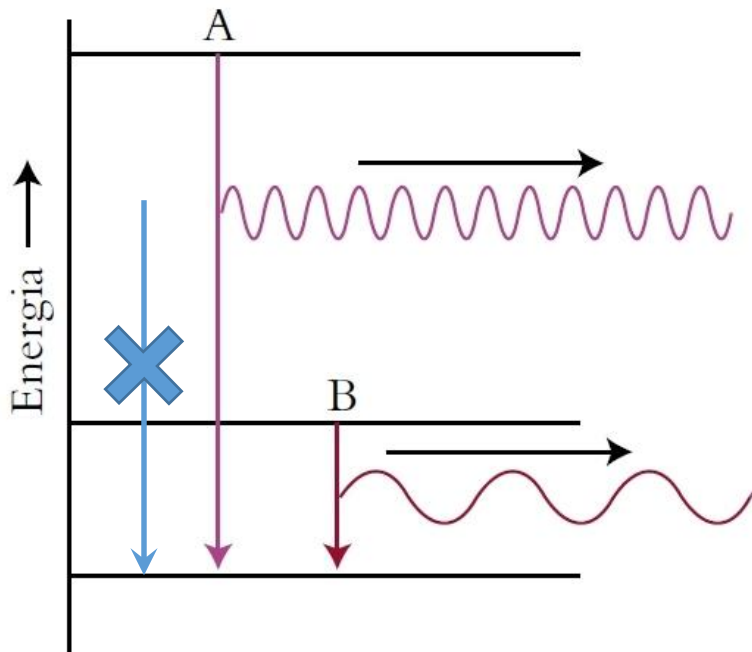


$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}$$

Il segno negativo dell'energia calcolata da Bohr indica che l'elettrone è più stabile quando è legato ad un nucleo per formare un atomo.

All'aumentare di  $n$  aumenta la distanza dell'atomo dal nucleo e aumenta anche l'energia del livello.

L'energia di un fotone emesso è esattamente pari alla differenza tra i livelli energetici coinvolti nella transizione.



$$\Delta E = E_{finale} - E_{iniziale}$$

$$\Delta E = -Rhc \left( \frac{1}{n_{finale}^2} - \frac{1}{n_{iniziale}^2} \right)$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = -R \left( \frac{1}{n_{finale}^2} - \frac{1}{n_{iniziale}^2} \right)$$

(Simile alla forma empirica individuata da Rydberg)

Considerando i valori relativi alla differenza di energia, è possibile calcolare il valore della frequenza delle diverse righe dello spettro di emissione. Infatti, l'energia del fotone emesso deve essere pari alla differenza di energia tra i livelli energetici, da cui si ricava:

$$\nu = \frac{E_{iniziale} - E_{finale}}{h}$$

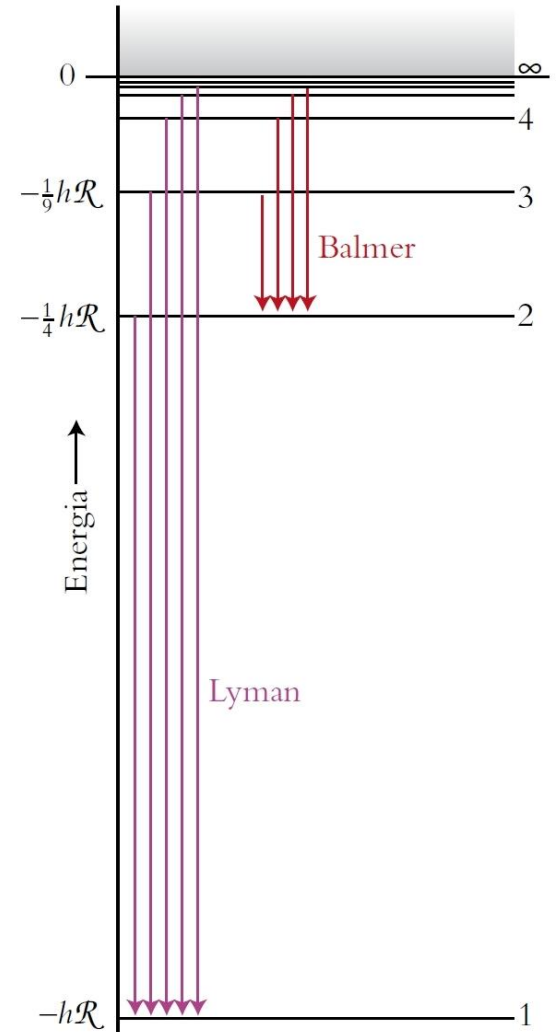


In base al valore dell'energia, Bohr fu in grado di calcolare anche il valore del raggio atomico dell'idrogeno.

### Limitazioni della teoria di Bohr

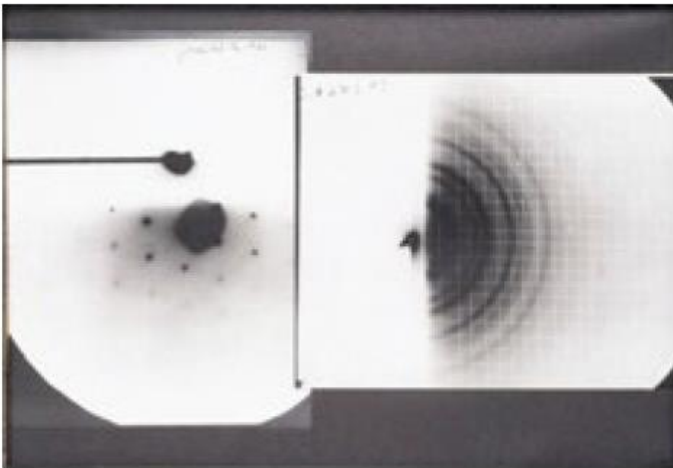
- vale solo per gli atomi idrogenoidi
- non fornisce una rappresentazione accurata della posizione dell'elettrone

**Le cose diventano più complicate in presenza di più elettroni, per gli effetti di repulsione tra gli elettroni...**



# Dualismo onda-particella

Parallelamente al dualismo proposto da Einstein per il fotone (onda e particella), anche l'elettrone venne descritto dal fisico Louis Victor de Broglie (1892-1987) come un'onda, mentre era stato descritto come particella fino a quel momento.



Gli esperimenti di diffrazione di elettroni da cristalli (Davisson e Germer) confermarono la predizione di De Broglie.

De Broglie calcolò la lunghezza d'onda di un elettrone di una certa energia:  $\lambda = \frac{h}{mv}$

Ma allora che cos'è esattamente un elettrone? L'elettrone è una cosa sola, non è onda o particella. Il problema è nostro: non siamo in grado di definire meglio la natura dell'elettrone (e del fotone) che con 2 modelli diversi. A seconda del tipo di fenomeno, dobbiamo utilizzare un modello diverso.

# Dualismo onda-particella

- In fisica classica esiste una netta separazione fra corpi materiali e onde: alcuni fenomeni, come **l'interferenza**, appartengono solo al mondo delle onde e non hanno nulla a che vedere con le particelle materiali; altri fenomeni, come gli **urti**, hanno senso solo per le particelle e non per le onde.
- Questa separazione cessa di esistere nella meccanica quantistica: una stessa entità fisica (ad esempio un elettrone) può essere descritta come particella o come onda, a seconda del tipo di esperimento in cui viene studiata. Questo dualismo può essere formalizzato dalla **relazione di De Broglie**, che associa ad una particella di massa **m** che si muove a velocità **v** un'onda avente lunghezza d'onda:

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



# Dualismo onda-particella

Dato il valore della costante di Plank, le onde associate a corpi di dimensioni ordinarie hanno una lunghezza d'onda talmente piccola da non poter essere misurata con alcuno strumento.

Ad esempio, la lunghezza d'onda di un corpo di massa 1 Kg che si muove alla velocità di 10 Km/h è pari a  $2.4 \cdot 10^{-32}$  m

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \qquad h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

# Principio di indeterminazione



A differenza di quanto succede per la fisica classica, in cui è possibile una descrizione completa del sistema, Heisenberg (1901-1976) e Bohr conclusero che per la fisica quantistica questo non è possibile: o conosciamo con esattezza la posizione della particella ( $x$ ), o conosciamo con precisione la sua quantità di moto ( $p$ ).

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

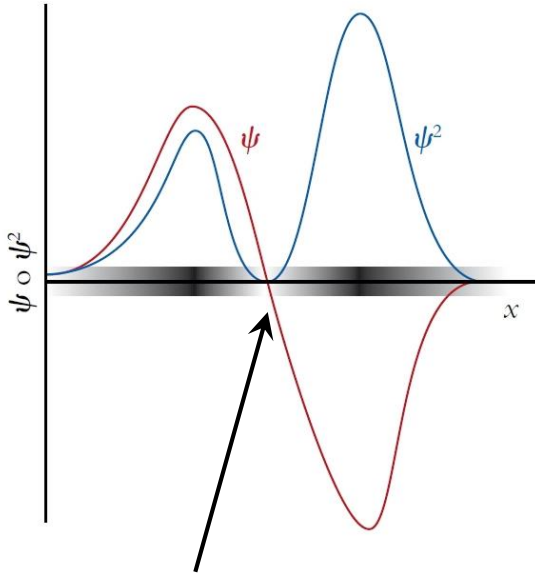
L'incertezza sulla posizione della particella e l'incertezza sulla sua quantità di moto sono (al meglio) inversamente proporzionali.

La quantità di moto è una grandezza legata alla descrizione ondulatoria dell'elettrone, essendo secondo la definizione di de Broglie:  $\lambda = \frac{h}{p}$

Il principio di indeterminazione mette in contrasto le due descrizioni di onda e particella e le rende alternative.

# Funzione d'onda: Il modello quanto-meccanico

Considerando la descrizione ondulatoria di de Broglie, Erwin Schrödinger (1887-1961) descrisse l'elettrone attraverso una funzione d'onda,  $\psi_n(x)$ , dove il valore  $n$  corrisponde al numero quantico principale.



Per riconciliare le due teorie, Max Born (1882-1970) propose che il quadrato della funzione d'onda potesse essere interpretato come la probabilità di individuare un elettrone nello spazio.

$$\psi_n^2(x)$$

Nodo = punto in cui il valore della funzione è 0

# L'equazione di Schrödinger

In meccanica quantistica, uno stato (stazionario) di un sistema è completamente descritto da una cosiddetta **funzione di stato** o **funzione d'onda**, dipendente dalle coordinate di tutte le particelle costituenti il sistema

In generale, per un sistema quantistico possono esserci **diversi stati accessibili**, ciascuno descritto da una appropriata funzione di stato. Tutte le possibili funzioni di stato di un sistema sono ricavate come soluzioni di un'equazione differenziale universalmente valida, detta **equazione d'onda** o **equazione di Schrödinger**. Questa equazione, oltre che dalle **coordinate spaziali** di tutte le particelle costituenti il sistema, dipende **dall'energia totale** del sistema stesso e dalle **interazioni reciproche** fra le particelle.

# L'equazione di Schrödinger

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

$\hat{H}$  è l'operatore Hamiltoniano ,  $E$  l'energia totale (cinetica e potenziale) dell'elettrone descritto dalla funzione d'onda  $\psi$

Per il caso piu' semplice di un sistema costituito da una sola particella di massa  $m$  in moto unidimensionale lungo  $x$ , l'equazione d'onda è:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

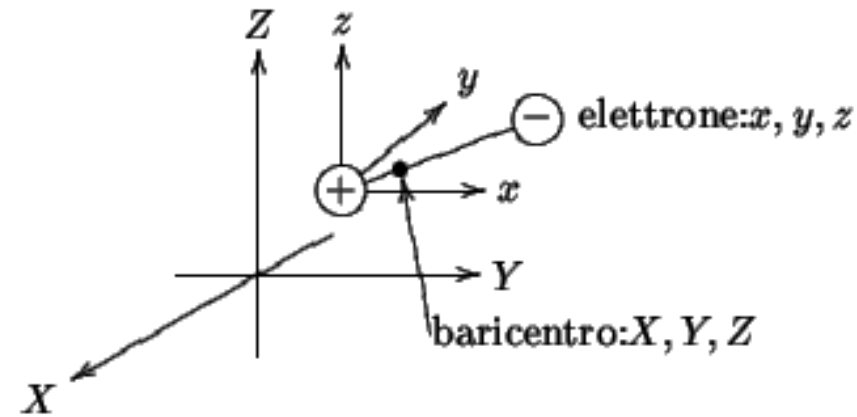
dove  $V(x)$  e' l'energia potenziale della particella ed  $E$  la sua energia totale. In questo caso semplice, le funzioni d'onda  $\psi$  che descrivono tutti gli stati accessibili al sistema dipendono da una sola variabile ( $x$ ).

# Significato della funzione d'onda

- L'equazione di Schrödinger ammette generalmente **infinite soluzioni** (funzioni di stato), ciascuna delle quali descrive uno **stato accessibile** al sistema. Ad ogni stato del sistema corrisponde una **determinata energia totale**. Può accadere che a diversi stati accessibili di un sistema corrisponda la stessa energia: si dice allora che questi stati sono **degeneri**.
- **Una funzione d'onda** contiene la **descrizione completa del sistema nello stato ad essa corrispondente**, nel senso che tutte le caratteristiche fisiche del sistema in quello stato sono da essa ricavabili mediante opportune manipolazioni matematiche.

# Le funzioni di stato dell'atomo di idrogeno

Le funzioni di stato soluzioni dell'equazione d'onda per un atomo idrogenoide sono funzioni di 6 variabili (3 coordinate per il nucleo e 3 coordinate per l'elettrone); tuttavia, è possibile scrivere ciascuna di esse come prodotto di due funzioni di 3 variabili, una dipendente dalle sole coordinate  $(X; Y; Z)$  del baricentro del sistema e una dipendente dalle sole coordinate  $(x, y, z)$  dell'elettrone **rispetto** al nucleo:



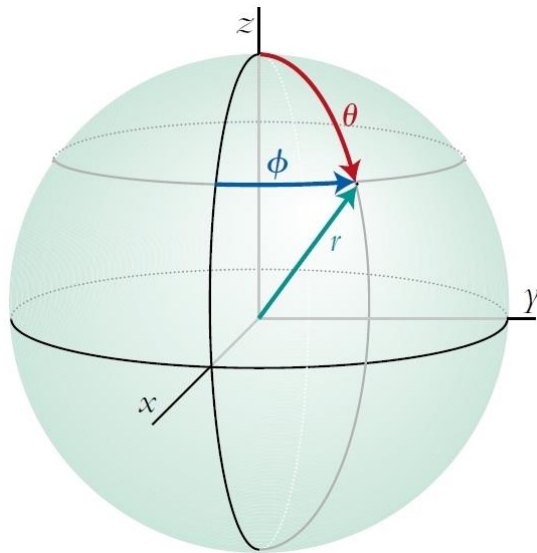
$$\Psi = \psi_B(X, Y, Z) \psi_e(x, y, z)$$

Le funzioni  $\psi_e(x, y, z)$  dipendenti dalle coordinate relative dell'elettrone rispetto al nucleo sono chiamate **orbitali** e costituiscono la parte più importante della funzione d'onda: esse descrivono gli stati accessibili all'elettrone di un atomo idrogenoide.

# Orbitali

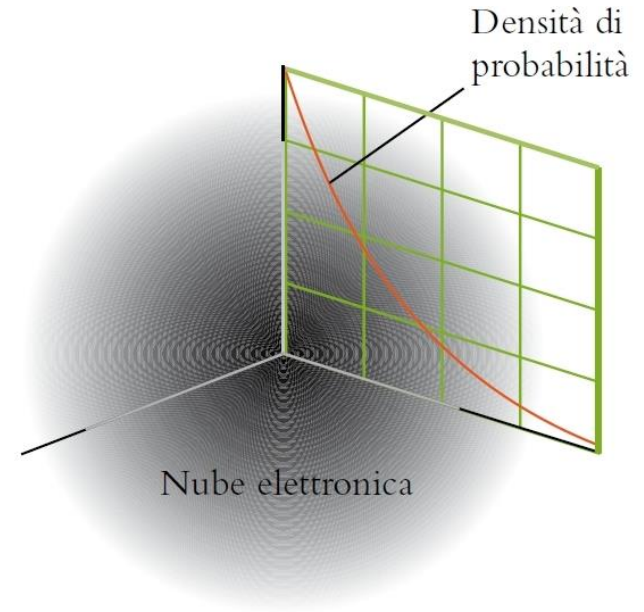
Considerando l'interpretazione probabilistica di Born, la descrizione quantistica dell'atomo non parla più di orbite come nella descrizione di Bohr, ma di orbitali.

Un **orbitale** è definito come una regione di spazio in cui c'è una determinata probabilità di individuare l'elettrone.



Dal punto di vista grafico, l'orbitale può essere descritto con una curva di livello (o anche «superfici di contorno») che descrive la regione di spazio in cui si concentra la probabilità maggiore di trovare l'elettrone.

Gli orbitali sono funzioni d'onda complesse, che dipendono sia dalla distanza dal nucleo (raggio) che da variabili angolari.





La soluzione dell'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno permette di ottenere l'espressione di diverse funzioni d'onda.

In ciascuna funzione d'onda compaiono perciò diversi **numeri quantici**:

- **Numero quantico principale,  $n$** : determina l'energia e il livello energetico (guscio) che l'elettrone occupa; determina il raggio dell'orbitale. Assume sempre valori interi, maggiori di 0.
- **Numero quantico secondario o angolare,  $l$** : determina il momento angolare della funzione d'onda e quindi la forma dell'orbitale. Per ciascun valore di  $l$  si ha un diverso sottolivello. Assume valori interi,  $0 \leq l \leq (n - 1)$ .
- **Numero quantico magnetico,  $m_l$** : determina l'orientazione dell'orbitale nello spazio. Assume valori interi  $-l \leq m_l \leq +l$  (incluso lo 0).

Gli orbitali che hanno la stessa energia si dicono **degeneri**. Per l'atomo di idrogeno, sono degeneri tutti gli orbitali con numero quantico principale uguale. Per atomi polielettronici, sono degeneri orbitali con numeri quantici principale e secondario uguali.

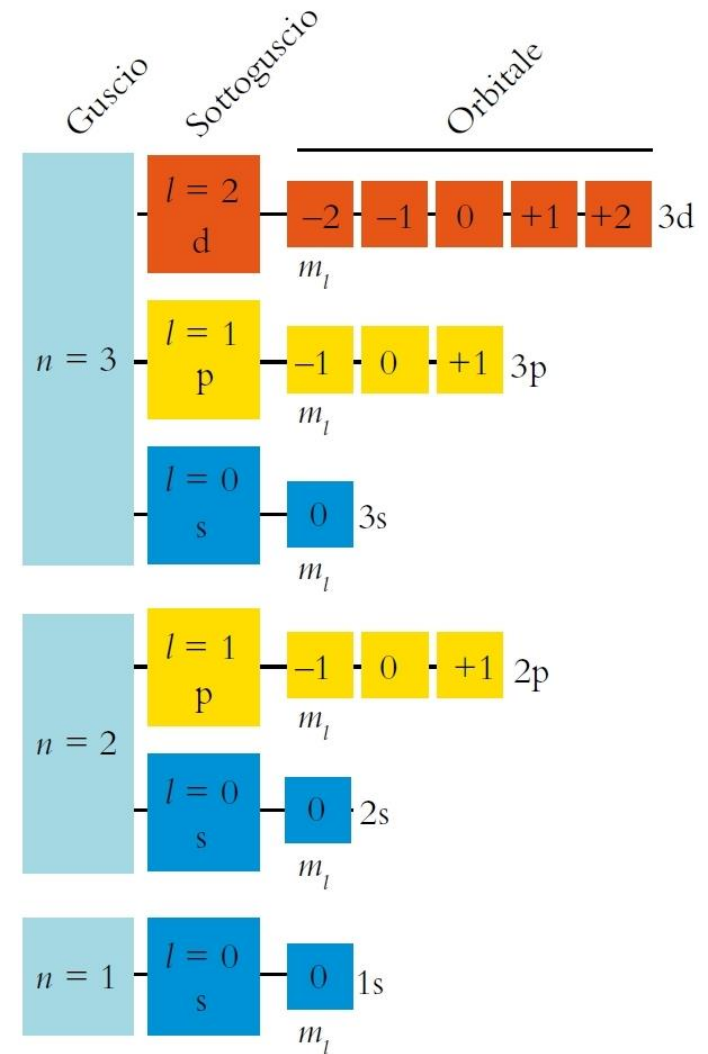
**Ciascuna tripletta di numeri quantici  $(n, l, m_l)$  identifica un singolo orbitale.**

Per il primo livello energetico ( $n = 1$ ) è possibile un solo valore di  $l$ , 0. Di conseguenza è possibile un solo valore di  $m_l$ . L'unica tripletta di numeri quantici che possiamo scrivere è:  $(n = 1, l = 0, m_l = 0)$ . Il primo livello energetico contiene un solo orbitale.

Per il secondo livello energetico ( $n = 2$ ) sono possibili due valori di  $l$ , 0 e 1.

- Per il sottolivello con  $l = 0$ , è possibile una sola orientazione dell'orbitale:  $m_l = 0$ .
- Per il sottolivello con  $l = 1$ , sono possibili tre diverse orientazioni dell'orbitale, con  $m_l = -1$ ,  $m_l = 0$  e  $m_l = +1$ , rispettivamente.

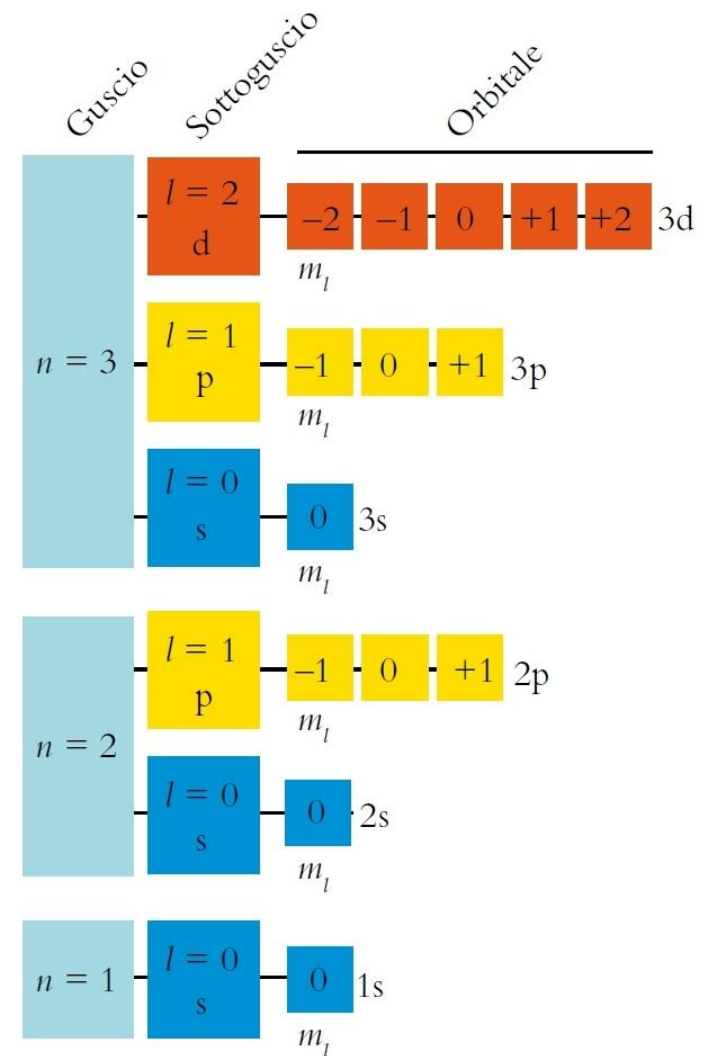
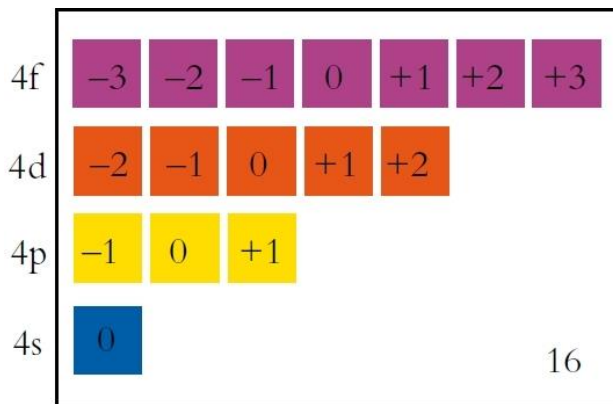
In totale, nel secondo livello energetico sono presenti 4 orbitali.



Per il terzo livello energetico ( $n = 3$ ) sono possibili tre valori di  $l$ : 0, 1 e 2.

- Per il sottolivello con  $l = 0$ , è possibile una sola orientazione dell'orbitale:  $m_l = 0$ .
- Per il sottolivello con  $l = 1$ , sono possibili tre diverse orientazioni dell'orbitale, con  $m_l = -1$ ,  $m_l = 0$  e  $m_l = +1$ , rispettivamente.
- Per il sottolivello con  $l = 2$ , sono possibili cinque diverse orientazioni dell'orbitale, con  $m_l = -2, -1, 0, +1$  e  $+2$ .

In totale, nel terzo livello energetico sono presenti 9 orbitali.

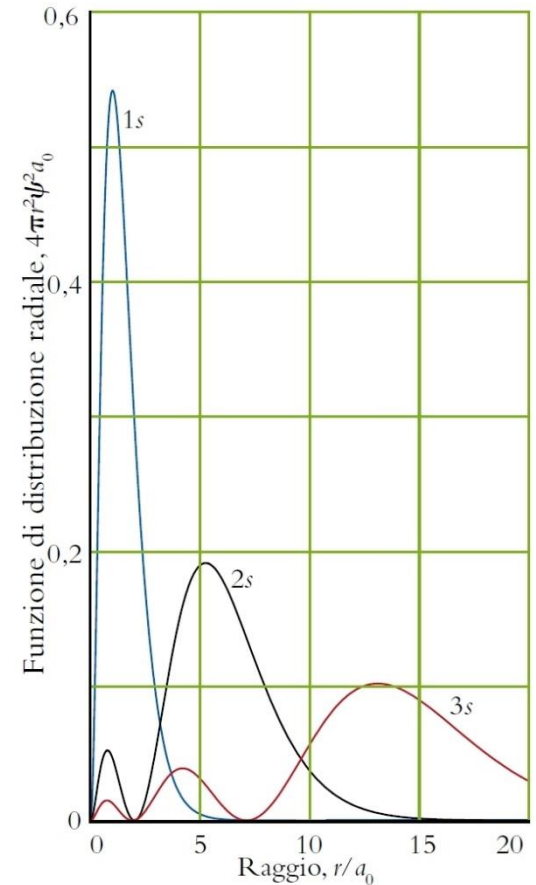
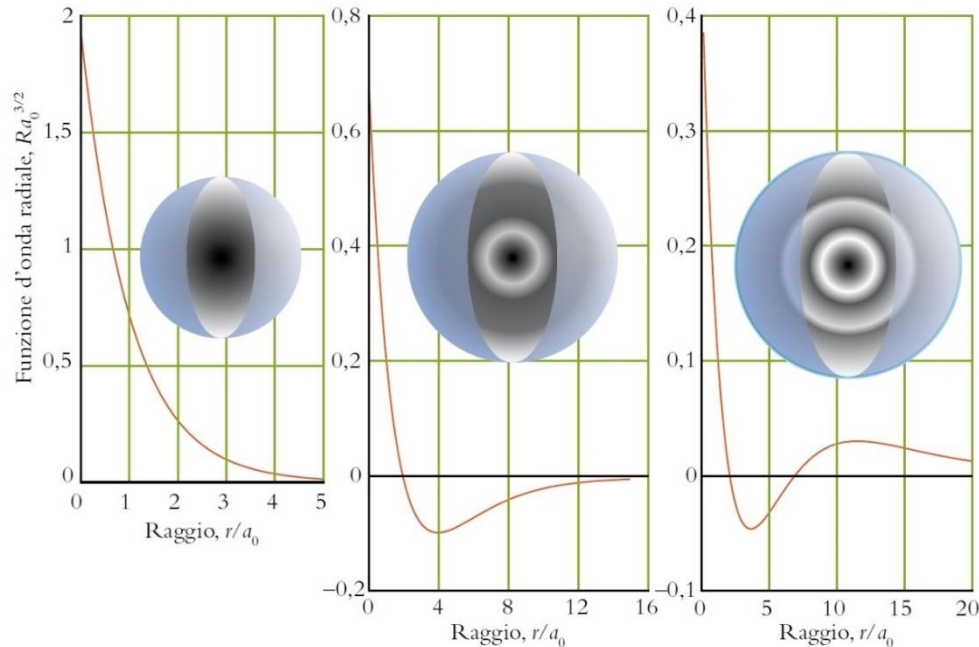


Quiz:

- è possibile un orbitale con numeri quantici (2, 2, 1)? E uno con numeri quantici (3, 1, 2)?
- Quanti orbitali ci sono nel quarto livello?

## Orbitali con $l = 0$ : orbitali s

All'aumentare del numero quantico principale, la funzione d'onda ha valori massimi ad una distanza maggiore dal nucleo (funzione radiale).



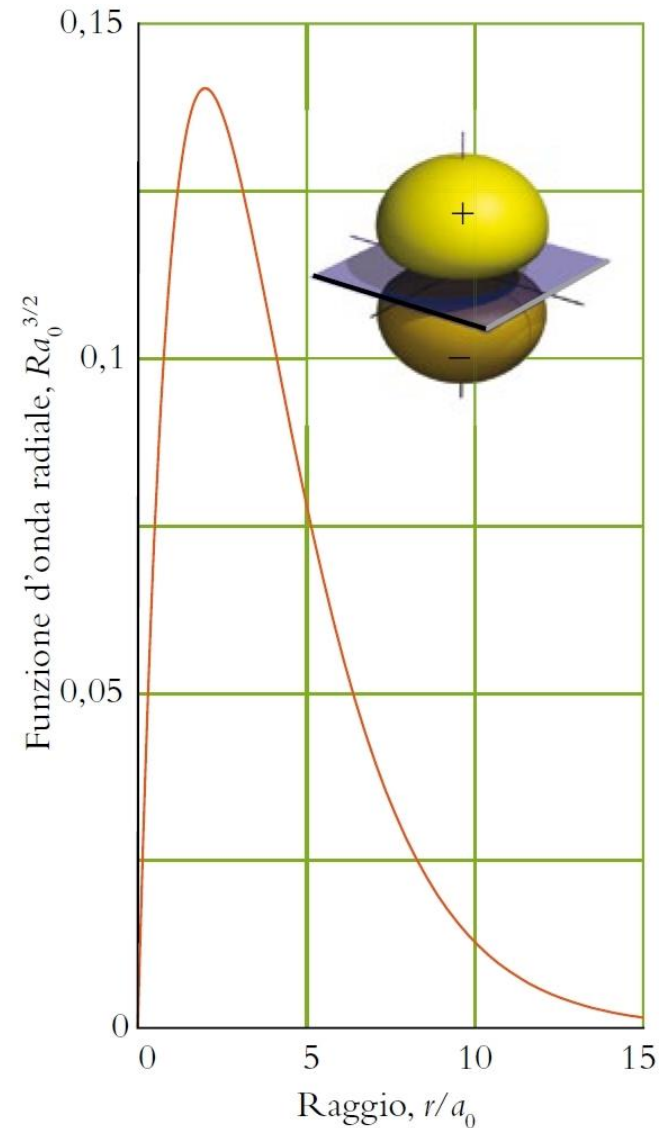
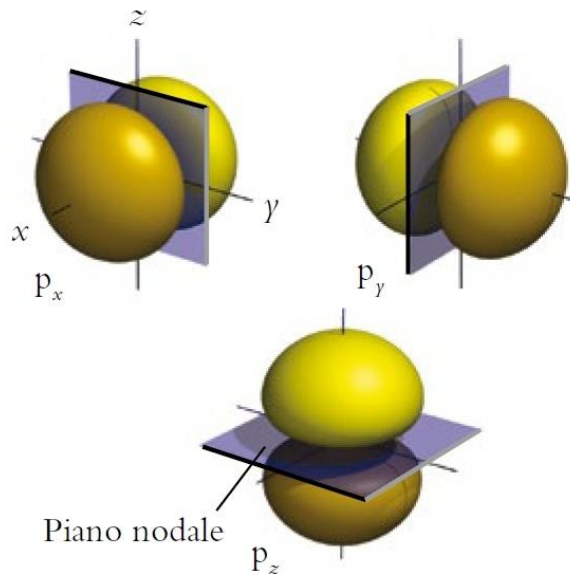
Allo stesso modo, la probabilità di Born ha valori maggiori ad una maggiore distanza dal nucleo, ovvero la dimensione degli orbitali atomici aumenta all'aumentare di  $n$ .

Aumenta anche il numero di nodi radiali della funzione, cioè di punti in cui la funzione assume valore zero.

## Orbitali con $l = 1$ : orbitali p

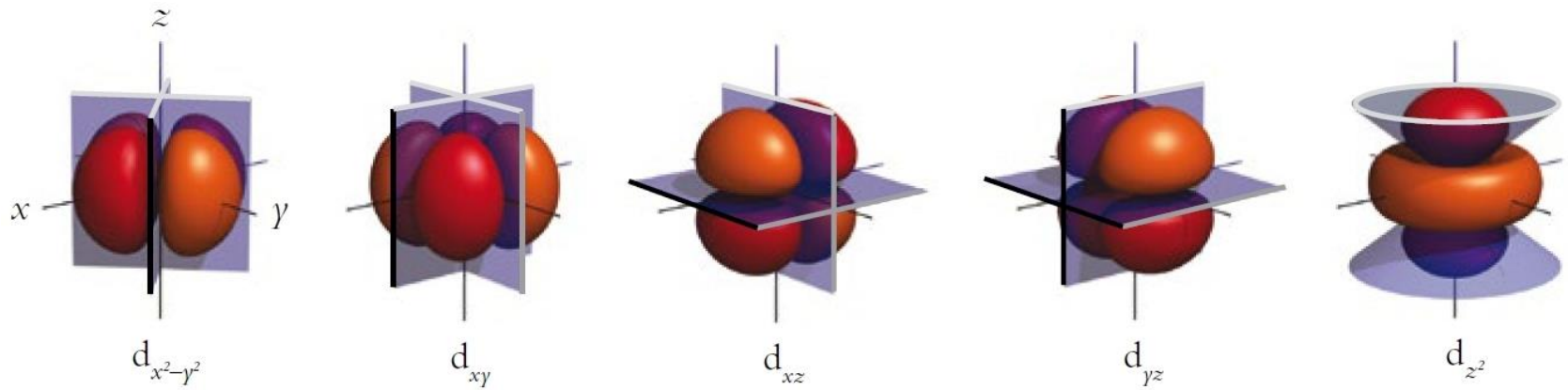
Gli orbitali di tipo p hanno una forma bilobata con un piano nodale che divide i due lobi (nodo angolare).

Gli orbitali p possono assumere 3 diverse orientazioni nello spazio.

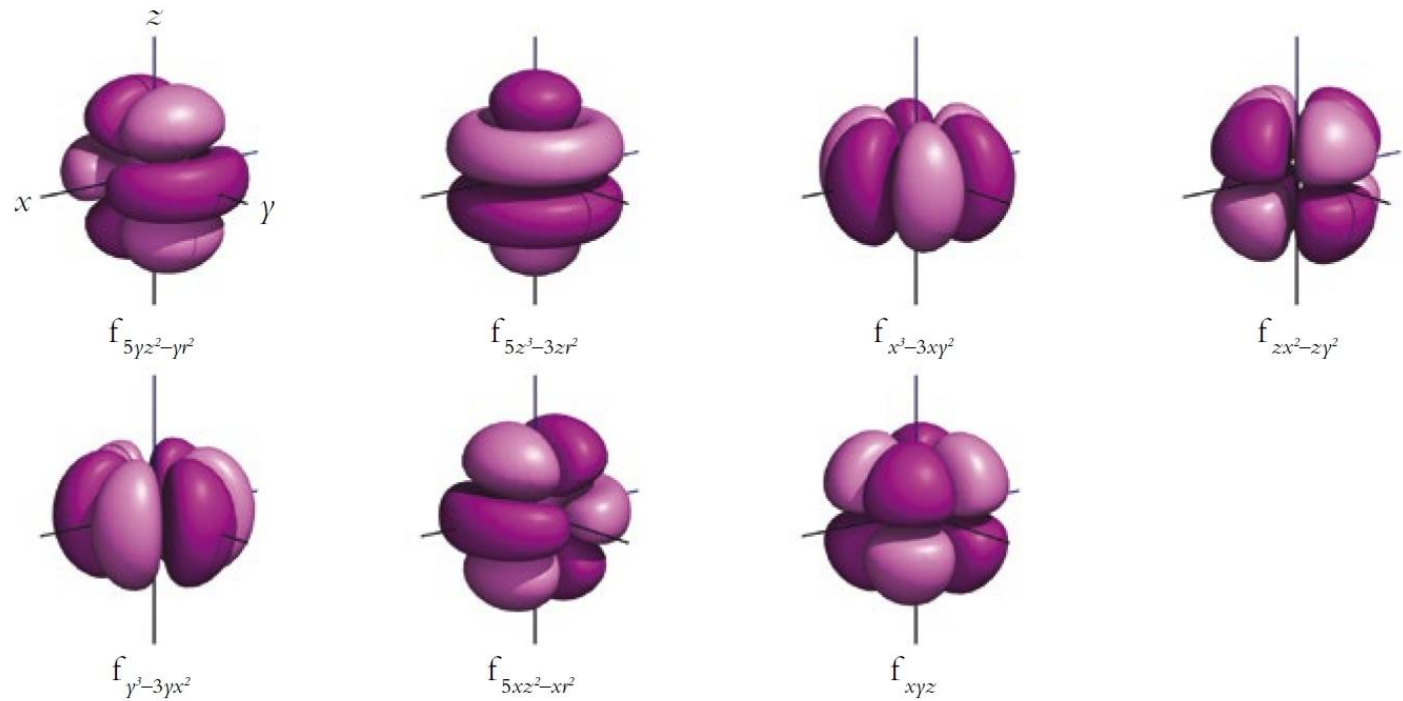


Il numero dei nodi, radiali e angolari, di un orbitale è pari a  $(n-1)$ .

## Orbitali con $l = 2$ : orbitali d



## Orbitali con $l = 3$ : orbitali f

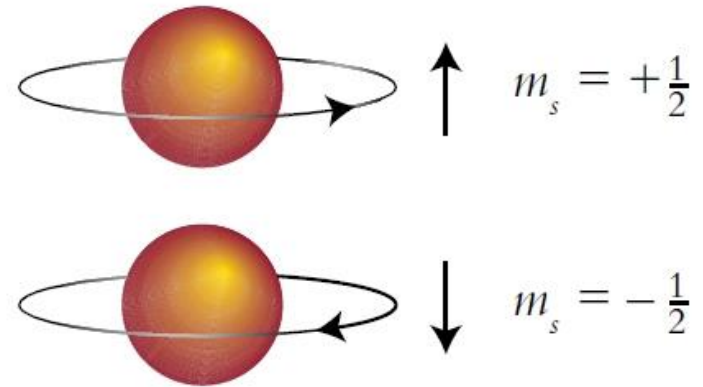


# Numero quantico di spin

Per definire la funzione d'onda di ciascun elettrone, è necessario un ulteriore numero quantico, il **numero quantico magnetico di spin  $m_s$** .

Questo numero quantico è stato introdotto quando i fisici Otto Stern e Walther Gerlach si sono accorti che alcuni atomi venivano deviati in direzioni diverse da un campo magnetico non uniforme.

Per spiegare questo comportamento hanno introdotto una nuova proprietà dell'atomo, chiamata **spin**, che può essere rappresentata come la rotazione della particella su se stessa, creando un campo magnetico, che interferisce con i campi magnetici esterni.



**Un elettrone può avere un valore di  $m_s$  pari a  $+1/2$  o pari a  $-1/2$ .**

Se un atomo possiede un numero dispari di elettroni, lo spin complessivo non sarà nullo e l'elemento reagirà alla presenza di un campo magnetico. Elementi di questo tipo vengono detti paramagnetici.

# Quantizzazione dell'energia

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2} \quad \longrightarrow \quad E = -\frac{C}{n^2}$$

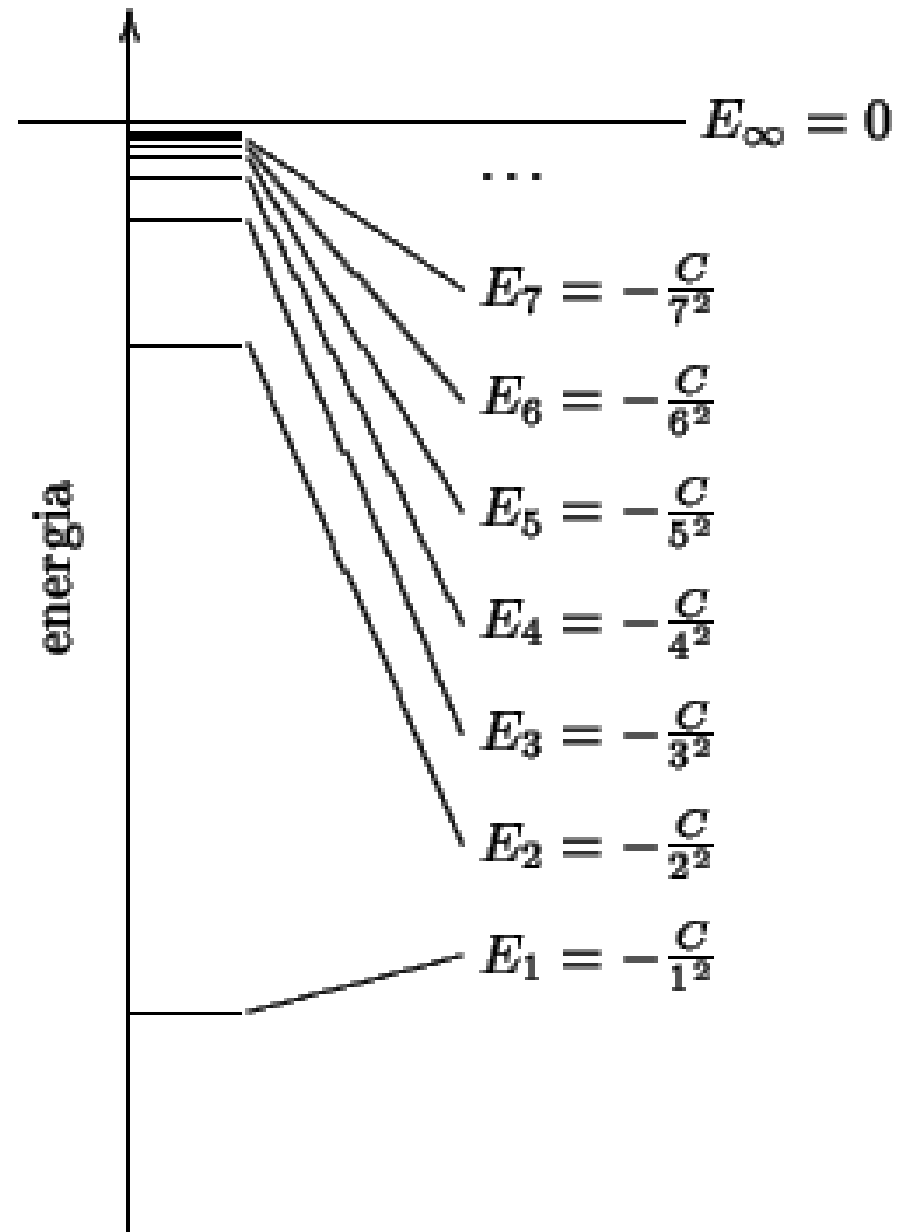
l'energia di un sistema monoelettronico è **quantizzata**: ciò è una conseguenza del fatto che il numero quantico principale può assumere solo valori interi.

Tutti i possibili valori di **energia** del sistema monoelettronico sono **negativi** e tendono a zero quando  $n$  tende ad infinito. Lo stato di minima energia, cioè lo **stato fondamentale**, si ottiene per  $n = 1$  ; se l'atomo idrogenoide acquista energia, può passare ad un cosiddetto **stato eccitato**, caratterizzato da  **$n > 1$**



# Livelli energetici permessi

E' importante realizzare che ad un certo istante di tempo un atomo di idrogeno si trova in uno solo degli stati permessi, descritto da una corrispondente funzione di stato e avente energia corrispondente ad un certo valore di  $n$ : se il sistema perde o acquista energia, può compiere una **transizione** ad un diverso stato, descritto da una diversa funzione di stato e avente energia diversa (ma sempre limitata ad uno dei possibili valori discreti dati dall'espressione vista prima).



# Atomi multielettronici

Mentre per atomi (o ioni) monoelettronici gli orbitali dello stesso guscio sono degeneri, per atomi multielettronici, l'energia degli orbitali dipende sia da  $n$  che da  $l$ .

All'interno dello stesso livello energetico, gli orbitali con  $l$  maggiore hanno energia maggiore.

A partire dal terzo livello energetico, sottolivelli appartenenti a livelli diversi cominciano a intersecarsi...

