

Chimica Nino

V. Favitta & S. Arena

16 luglio 2022

Indice

1	Teoria atomica	3
1.1	Lo scopriremo vivendo	3
1.1.1	Dubbi esistenziali	3
1.1.2	Onde elettromagnetiche	3
1.1.3	La luce: onda o corpuscolo?	3
1.1.4	Fenomeni che supportano la natura ondulatoria della luce (e della materia)	4
1.1.5	Esperimento di Young (1801)	4
1.1.6	Conseguenze della luce come onda	4
1.1.7	Quantizzazione dell'energia	5
1.1.8	Effetto fotoelettrico	5
1.1.9	Spettro di emissione	6
1.1.10	Esperimento di Rutherford	6
1.1.11	L'atomo di Bohr (modello ragionevole)	7
1.1.12	Problemi insiti nel modello atomico di Bohr	8
1.2	8

Capitolo 1

Teoria atomica

1.1 Lo scopriremo vivendo

1.1.1 Dubbi esistenziali

Su scala macroscopica la materia è continua, ma per spiegare alcune proprietà dobbiamo assumere sia discontinua, costituita da atomi, i quali possono avere carica e quindi esistono gli ioni. Inoltre esistono le molecole.

Cerchiamo ora di spiegare:

1. Come sono fatti gli atomi;
2. Perché e come si legano insieme producendo molecole;
3. Perché abbiamo atomi che portano cariche se fondamentalmente dovrebbero essere neutri;
4. Se quando formiamo molecole, esse abbiano o meno relazioni con gli atomi costituenti (cioè se hanno proprietà che dipendono da essi).

1.1.2 Onde elettromagnetiche

Le onde elettromagnetiche sono costituite da due vettori: campo elettrico \vec{E} e campo magnetico \vec{H} , perpendicolari l'un l'altro che oscillano nel tempo. La velocità dell'onda è la velocità della luce c .

DEF Ampiezza: altezza massima di un'onda rispetto alla direzione di propagazione.

DEF Frequenza (ν): numero di oscillazioni per unità di tempo. È inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda (λ): $\lambda\nu = c$, cioè $\lambda\nu = c/\nu$

1.1.3 La luce: onda o corpuscolo?

Nella fisica classica (?) moto ondulatorio e moto dei corpi sono due teorie a sè stanti, ognuna con le proprie leggi. In particolare per i fenomeni ondulatori esiste il fenomeno dell'interferenza, che consiste nella sovrapposizione di due onde. Per la luce ci sono due ipotesi:

- La teoria di Newton: la luce ha natura corpuscolare, cioè è formata da fotoni;

- La teoria di Huygens: la luce è un fenomeno ondulatorio, priva di massa e dotata solo di energia.

1.1.4 Fenomeni che supportano la natura ondulatoria della luce (e della materia)

- Diffrazione: è un fenomeno associato alla deviazione della traiettoria di propagazione delle onde quando queste incontrano un ostacolo sul loro cammino.
- Interferenza: due o più onde elettromagnetiche si sovrappongono in un punto dello spazio in modo costruttivo (si intensificano) o distruttivo (si indeboliscono fin quando si annullano a vicenda).
- Riflessione: un'onda che si propaga lungo l'interfaccia tra differenti mezzi, cambia direzione a causa di un impatto con un materiale riflettente.
- Rifrazione: deviazione subita da un'onda che ha luogo quando questa passa da un mezzo ad un altro otticamente differenti nel quale la sua velocità di propagazione cambia.

1.1.5 Esperimento di Young (1801)

Rafforza la teoria di Huygens. Si pone una sorgente luminosa dietro una superficie con una fenditura. La fenditura diventa a sua volta sorgente di fronti d'onda sferici (diffrazione). Oltre questa superficie ce n'è un'altra con 2 fenditure che a loro volta diventano sorgenti di fronti d'onda sferici. Proiettando il risultato su uno schermo si ottengono zone luminose e zone buie alternate. Se la luce da origine alla diffrazione, allora deve avere natura ondulatoria e non corpuscolare.

1.1.6 Conseguenze della luce come onda

Se la luce è un'onda, allora la sua energia è proporzionale a E^2 ed H^2 , cioè dipende dalla ampiezza e non dalla sua frequenza.

Ciò fu messo in crisi dalle evidenze sperimentali sulla radiazione emessa da un corpo caldo: quando si riscalda un corpo, esso riemetterà tale energia sotto forma di radiazione con frequenza che **dipende** dalla sua temperatura e dalla sua composizione chimica. Ma ciò non dovrebbe accadere se l'energia non dipende dalla frequenza! Dunque la temperatura del corpo (e quindi la sua energia) è legata alla frequenza della radiazione che emette.

Un corpo nero è un oggetto ideale capace di assorbire radiazione incidente di qualunque frequenza¹. La migliore approssimazione reale di corpo nero è una sfera di nerofumo con un piccolo foro in cui inviamo radiazione. Essa verrà riflessa varie volte all'interno riscaldando la sfera. Aumentando la temperatura, gli atomi si eccitano ed emettono radiazione diseccitandosi. Classicamente avremmo dovuto osservare uno spettro di emissione su tutte le frequenze fino all'UV, invece ci sono delle frequenze in cui l'intensità è maggiore: maggiore è la temperatura, più il picco di emissione si sposta a frequenze maggiori.

¹Per conservazione dell'energia emette anche radiazione a tutte le frequenze.

Il massimo dello spettro è legato alla temperatura dalla legge di Wien

$$T \cdot \lambda_{max} = \text{cost} = 2.8977 \cdot 10^{-3} \text{ m K}$$

1.1.7 Quantizzazione dell'energia

Max Planck fu il primo a parlare di energie "discrete": per un corpo non sono permesse tutte le energie, ma solo alcune (quindi non si può osservare una emissione in tutto il visibile). L'intuizione di Planck fu che gli atomi che compongono un corpo possono mostrare energie che soddisfano l'equazione

$$E = nh\nu \quad n \in \mathbb{N}, n \neq 0$$

In essa ν è la frequenza della radiazione e h la costante di Planck.

Per la prima volta si parla di quantizzazione: etichettato $h\nu$ un pacchetto di energia, l'energia varrà 1, 2, ..., n volte questa quantità con n numero intero. Si dice quindi che n quantizza la quantità di energia. Dunque mentre prima tutte le energie erano permesse, ora si parla di energie permesse: un atomo o i suoi elettroni non possono possedere qualunque valore di energia, ma solo alcuni. L'energia quindi non è più continua ma quantizzata.

Quando osservo un oggetto di un certo colore, ciò che succede nei suoi atomi è che i loro elettroni si erano eccitati passando ad un valore più alto di energia e, diseccitandosi, emettono proprio la differenza di energia tra quel livello e lo stato fondamentale, a cui dall'eq. di Planck corrisponde una certa frequenza e quindi un certo colore. In altre parole, i livelli energetici degli atomi sono quantizzati, per cui i loro elettroni non possono avere qualsiasi valore energetico ma solo alcuni detti "stati permessi".

In questo modo Planck spiega la radiazione del corpo nero.

Le energie delle radiazioni elettromagnetiche si distribuiscono secondo la legge di distribuzione di Boltzmann:

$$P = e^{-\frac{nh\nu}{kT}}$$

1.1.8 Effetto fotoelettrico

Altro fenomeno che non si riusciva a spiegare con la teoria classica.

Esso consiste nell'emissione di elettroni da parte di una superficie metallica quando questa viene colpita da una radiazione elettromagnetica avente opportuna energia. Gli elettroni emessi si chiamano fotoelettroni. Se la radiazione ha bassa energia non osserviamo fotoemissione, ma facendo crescere l'energia ci accorgiamo che a un certo punto tale fenomeno inizia a verificarsi. Da ciò si deduce che c'è una soglia minima da superare affinché si emettano elettroni. Inoltre se aumenta l'intensità della radiazione incidente l'energia degli elettroni emessi non cambia, aumenta solo il loro numero. Se invece aumenta la frequenza della radiazione l'energia cinetica dei fotoelettroni emessi aumenta.

Einstein ebbe l'intuizione di usare l'espressione di Planck e di applicare il principio di conservazione dell'energia: se invio una certa quantità di energia al materiale, affinché avvenga fotoemissione essa deve essere almeno uguale alla quantità necessaria per vincere la forza di attrazione elettrone-nucleo (energia di legame), che costituisce la soglia

di emissione. Dopodiché, usando l'espressione di Planck fu chiaro che, essendo l'energia funzione della frequenza, se cambia la frequenza della radiazione incidente cambia anche l'energia. Usata una parte dell'energia per vincere l'energia di legame, il resto si trasforma in energia cinetica del fotoelettrone emesso. Pertanto all'aumentare della frequenza aumenta l'energia cinetica dell'elettrone.

In generale quindi il pacchetto di energia dovrà essere uguale a un valore costante Φ detto **potenziale di estrazione** e l'eventuale eccesso di energia del pacchetto si trasformerà in energia cinetica del fotoelettrone emesso.

$$h\nu = \Phi + \frac{1}{2}mv^2$$

A questo punto Einstein affermò che la radiazione che arriva su una superficie deve essere composta da particelle, le quali arrivano sulla superficie e ad essa trasferiscono energia: ecco l'idea dei fotoni.

Si torna quindi all'ipotesi di Newton.

L'energia è allora portata dal fotone, che la trasferisce alla superficie nella quale l'elettrone usa parte di questa per sfuggire all'attrazione del nucleo e conserva il resto come energia cinetica:

$$E_k = h\nu - h\nu_0$$

ν_0 è detta frequenza di soglia.

Ma se la luce è fatta di particelle, come mai osservo fenomeni ondulatori?

1.1.9 Spettro di emissione

Supponiamo di eccitare singoli atomi, inviando varie energie. Questi ne assorbiranno alcune soltanto, e nella fase di diseccitazione le riemetteranno. Si osserva che emettono righe ben precise, a lunghezze d'onda ben precise. L'insieme di queste righe costituisce lo spettro di emissione di un atomo.

Il fatto che ci siano più righe implica che ci siano più stati permessi per l'elettrone.

1.1.10 Esperimento di Rutherford

Che tipo di modello atomico (struttura atomica) dobbiamo allora considerare per razionalizzare le emissioni?

Inizialmente si pensava al modello a panettone di Thomson, poi si passò a quello di Rutherford.

Rutherford bombardò una lamina d'oro dallo spessore di un migliaio di atomi con raggi α (ioni He^{2+}). Egli osservò che la maggior parte di queste particelle attraversava indisturbata la lamina, come se non avessero incontrato ostacoli. Qualche particella invece subiva deviazioni molto grandi, e in qualche caso tornava persino indietro. Allora suppose che la maggior parte della materia fosse costituita da spazio vuoto e che la maggior parte della massa fosse concentrata in una piccolissima porzione dello spazio, quindi nella maggior parte dei casi le particelle passano indisturbate, ma nel caso in cui colpiscono la materia subiscono grandi deviazioni. Ecco l'idea della materia come spazio vuoto.

Rutherford propose per primo che l'atomo fosse costituito da un nucleo localizzato al centro, dove era concentrata tutta la massa, mentre gli elettroni dovevano essere a grande distanza dal nucleo stesso.

1.1.11 L'atomo di Bohr (modello ragionevole)

Bohr fece una prima ipotesi, con cui riuscì a spiegare lo spettro di emissione dell'atomo di idrogeno.

Egli pensò che l'atomo avesse una struttura simile a quella del sistema planetario, con un nucleo centrale dove c'è la massa e gli elettroni che ruotano a grande distanza dal nucleo.

Il nucleo è fatto da protoni (le cariche positive) e un certo numero di neutroni che schermano i protoni fra di loro (se questi non ci fossero i protoni sarebbero instabili perché hanno la stessa carica e si respingerebbero). Gli elettroni infine rendono neutro l'atomo.

Tuttavia, se l'elettrone ruota attorno al nucleo secondo la fisica classica deve compiere un moto a spirale fino a cadere sul nucleo perdendo energia, ovvero secondo il modello classico il modello degli elettroni che ruotano attorno al nucleo non era stabile.

Bohr allora ipotizzò una condizione di equilibrio: un elettrone che ruota a una certa distanza dal nucleo subisce una forza centrifuga che tende ad allontanarlo dal nucleo, ma siccome sull'elettrone agisce anche la forza di attrazione nucleo-elettrone affinché il sistema sia stabile queste due quantità devono essere uguali.

$$F_c = \frac{m_e v^2}{r} \quad (\text{Forza centrifuga}) \quad F_e l = -\frac{e^2}{r^2} \quad (\text{Forza elettrica})$$

$$\text{Condizione di equilibrio} \quad F_c = -F_e l \implies \frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$

In queste condizioni l'elettrone è in uno stato stazionario.

Condizioni di Bohr:

1. L'elettrone in un atomo deve occupare stati stazionari: non può avere qualunque energia, ma solo quella permessa da tali stati. Quando l'elettrone si trova in uno di questi, né emette né assorbe energia. Se invio una radiazione posso far sì che l'elettrone assorba esattamente la differenza di energia tra questi due stati, ma deve essere proprio quella: se ne invio meno non basta, se ne invio di più non serve. Facendo così l'elettrone transirà da uno stato ad uno a più alta energia.
2. In questi stati l'elettrone si muove in orbite circolari attorno al nucleo.
Ci sono due errori in questa frase:
 - Il termine "orbite": l'elettrone non si muove in un'orbita. Se così fosse, potrei conoscere con esattezza posizione e velocità in qualunque istante. Si parla infatti di orbitale.
 - Il termine "circolare": se ci fosse una traiettoria, sarebbe ellittica.
3. Gli stati permessi sono quelli in cui il momento angolare dell'elettrone è un multiplo intero di $\hbar = h/2\pi$. In altre parole si quantizza il momento angolare dell'elettrone.

Matematicamente, la quantizzazione del momento angolare si esprime come

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \xrightarrow{\text{elevo al quadrato}} m_e^2 v^2 r^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2}$$

Ricavo il raggio

$$r^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m_e^2 v^2}$$

Sostituisco nella condizione di equilibrio e ricavo il raggio:

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2 4\pi^2 m_e^2 v^2}{m^2 h^2} \rightarrow r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e^2 m_e}$$

Esso è detto "raggio delle orbite di Bohr". Tale relazione ci dice che i raggi delle orbite sono quantizzati da n, ossia il modello di Bohr ci dice che oltre al momento angolare dell'elettrone, anche il raggio dell'orbita che esso segue è quantizzato. Si deduce quindi che l'elettrone non può stare a qualunque distanza dal nucleo, ma solo a distanze ben precise che dipendono da n.

Ragioniamo ora sull'energia.

L'energia totale di un sistema è dato dalla somma di energia cinetica e potenziale², che in atomo legato all'atomo si esprime come

$$E = E_{cin} + E_{pot} = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{r}$$

$$m_e v^2 = \frac{e^2}{r} \implies E = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}$$

Sostituendo il valore di r si ha

$$E = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2}$$

Cioè anche l'energia è quantizzata e dipende da n.

Per esattezza si ha

$$E = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{n^2} J$$

1.1.12 Problemi insiti nel modello atomico di Bohr

-
-
-
-

1.2

²Essa è negativa, perché siamo in uno stato legato, cioè l'elettrone è legato all'atomo.