

CAPITOLO 7 - LA STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI

Le proprietà degli atomi e delle molecole non sono governate dalle stesse leggi che valgono per il mondo macroscopico.

Planck scoprì che atomi e molecole emettono energia solo sotto forma di quantità discrete che chiamò **quanti**.

Un'onda può essere definita come un disturbo vibrazionale, una perturbazione dello spazio, attraverso la quale si trasmette energia. La **velocità** di propagazione dell'onda dipende dal suo tipo e dalla natura del mezzo attraverso il quale essa viaggia. La **lunghezza d'onda** λ è la distanza tra due punti uguali su onde successive mentre la **frequenza** ν indica il numero di onde che passano per un determinato punto in un secondo. L'**ampiezza** è la distanza verticale tra la linea mediana di un'onda e un suo picco o una sua valle. La velocità (u) di un'onda è data dall'equazione:

$$u = \lambda \nu$$

In accordo con la teoria di Maxwell un'onda **elettromagnetica** è costituita da una componente di campo elettrico e da una componente di campo magnetico le quali hanno la stessa lunghezza d'onda e la stessa frequenza quindi la stessa velocità, ma viaggiano su piani mutualmente perpendicolari. Il modello di Maxwell descrive come l'energia possa propagare attraverso lo spazio sotto forma di campi magnetici e campi elettrici oscillanti. La **radiazione elettromagnetica** è quindi la radiazione prodotta dall'emissione e dalla trasmissione di energia sotto forma di onde elettromagnetiche.

Le onde elettromagnetiche viaggiano nel vuoto ad una velocità approssimativa di **3.00 x 10⁸ metri al secondo** (c , velocità della luce). La loro lunghezza d'onda è generalmente riportata in nanometri, nm.

La teoria dei quanti di Planck

Quando vengono riscaldati i solidi emettono radiazioni elettromagnetiche su un largo spettro di lunghezze d'onda. La quantità di energia radiante emessa da un corpo a una data temperatura è strettamente correlata alla lunghezza d'onda della radiazione emessa. I tentativi di spiegare questo comportamento utilizzando le leggi della termodinamica e la teoria delle onde riuscirono a spiegare solo parzialmente questo comportamento. I maggiori "misteri" riguardanti questo fatto sono il problema del corpo nero e l'effetto fotoelettrico.

Corpo Nero: un corpo nero è un oggetto teorico che assorbe il 100% della radiazione che incide su di esso perciò non riflette alcuna radiazione e appare perfettamente nero. Un corpo nero riscaldato ad una temperatura sufficientemente elevata emette radiazioni. L'energia emessa è totalmente isotropa e dipende solo dalla temperatura del corpo e non dalla sua forma o dal materiale di cui esso è costituito.

L'energia emessa da un corpo nero riscaldato ad una certa temperatura T viene chiamata **radiazione di corpo nero**. La radiazione di corpo nero non poteva essere spiegata con la teoria delle onde e con le leggi della termodinamica in quanto si ricadeva in una "**catastrofe ultravioletta**". La soluzione di questo problema fu trovata da Planck, il quale propose una radiazione di corpo nero diversa da quella data dalla fisica classica con la quale divideva solamente il limite per le lunghezze d'onda (per λ piccoli la potenza emessa tendeva ad annullarsi). L'ipotesi di Planck era che all'interno di un corpo nero la radiazione elettromagnetica poteva essere emessa ed assorbita solamente in quantità discrete, dette quanti. Un quanto consiste della quantità di energia $E = h\nu$ dove h è la costante di Planck $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$. Secondo la teoria dei quanti quindi l'energia è sempre emessa sotto forma di multipli interi di una quantità di base pari a $h\nu$. Grazie alla quantizzazione dell'energia si riuscì a trovare un accordo tra i risultati sperimentali della radiazione di corpo nero e i risultati teorici.

Effetto fotoelettrico: il fisico tedesco Albert Einstein utilizzò la teoria dei quanti di Planck per spiegare l'effetto fotoelettrico ovvero quel fenomeno che si verifica quando determinati metalli vengono esposti ad una luce di frequenza maggiore o uguale ad un valore minimo chiamato frequenza di soglia; tale esposizione comporta l'emissione di elettroni dalla superficie del metallo. Il numero di elettroni emessi è proporzionale all'intensità della radiazione mentre la loro energia non lo è. Al di sotto della frequenza di soglia questo effetto non si manifesta indipendentemente dall'intensità della radiazione. L'effetto fotoelettrico non può essere spiegato attraverso la teoria ondulatoria quindi Einstein suggerì che il fascio di luce potesse essere inteso anche come un fascio

di particelle chiamate **fotoni**, ad ognuno dei quali era associata un'energia pari a $E = h\nu$. Gli elettroni sono trattenuti nel metallo da forze attrattive per cui la loro rimozione richiede una radiazione con un valore di frequenza (e dunque di energia) sufficientemente alto da liberarli. Se si utilizzano fotoni con una frequenza maggiore rispetto alla frequenza di soglia, allora verrà trasferita all'elettrone anche una certa energia cinetica ($h\nu = E_c + W$, dove E_c è la quantità di energia cinetica trasmessa all'elettrone e W , chiamata **funzione lavoro**, è una misura di quanto intensamente sono legati gli elettroni al metallo). Se un fascio di luce è più intenso contiene un maggior numero di fotoni ed è dunque in grado di "strappare" un maggior numero di elettroni dal metallo.

Alla luce di questi esperimenti si scoprì che la luce ha una doppia natura, corpuscolare ed ondulatoria.

Teoria di Bohr dell'atomo di idrogeno

Gli **spettri di emissione** sono spettri di radiazione **continui** o **a righe** emessi dalle sostanze. Lo spettro di emissione si ottiene a seguito dell'eccitazione di un campione di materia con energia termica o con altre fonti di energia.

Una caratteristica comune a tutti gli spettri di emissione dei solidi riscaldati è quella di essere continui cioè tutte le lunghezze d'onda della luce visibile sono rappresentate nello spettro.

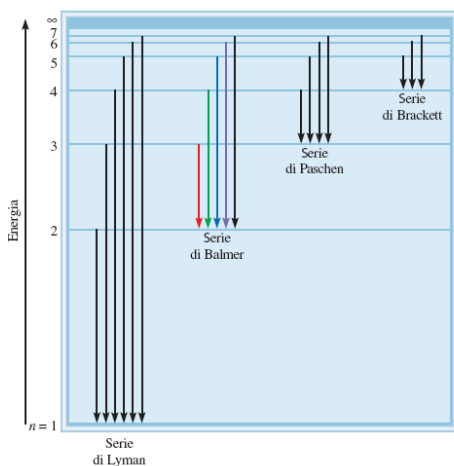
Gli spettri di emissione degli atomi in fase gassosa, invece, non mostrano un'estensione continua di lunghezze d'onda, bensì producono linee luminose in diverse zone dello spettro visibile. Questi **spettri a righe** non sono altro che emissione di luce a specifiche lunghezze d'onda.

Lo spettro di emissione di ogni elemento è una sua **caratteristica peculiare**, due elementi diversi non avranno mai lo stesso spettro di emissione.

Secondo le leggi della fisica classica, un elettrone che si muove sull'orbita di un atomo di idrogeno dovrebbe essere sottoposto ad un'accelerazione centripeta diretta verso il nucleo e avrebbe emettere energia sotto forma di radiazione elettromagnetica. Come risultato l'elettrone dovrebbe cadere sul nucleo fino ad annichilirsi con il protone. Per spiegare il motivo per cui questo non accade nella realtà, Bohr postulò che all'elettrone fosse consentito **occupare solo certe orbite di specifica energia**. Egli attribuì dunque l'emissione di radiazione da parte dell'atomo di idrogeno eccitato al passaggio di un elettrone da un'orbita ad alta energia a una di energia minore. Durante questo passaggio l'elettrone **libera un quanto di energia** (un fotone) sotto forma di luce. Bohr dimostrò che i valori di energia che può possedere un elettrone in un atomo di idrogeno sono dati da:

$$E_n = -R_H \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

dove R_H è la costante di Rydberg e vale $2.18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ e n è il numero quantico principale. Il segno negativo dell'equazione deriva da una convenzione arbitraria e significa che l'energia di un elettrone in un atomo è più bassa dell'energia di un elettrone libero, cioè posto a distanza infinita dal nucleo. Matematicamente questo corrisponde a $n \rightarrow \infty$ e dunque a $E_\infty = 0$. Man mano che ci si avvicina al nucleo E_n aumenta in valore assoluto ma diventa anche sempre più negativo. Il valore più negativo sarà raggiunto quando $n=1$ che corrisponde allo stato di energia più stabile. Questo stato viene chiamato **stato fondamentale**. La stabilità dell'elettrone diminuisce all'aumentare di n , e ognuno di questi livelli costituisce uno **stato eccitato** di energia più alta rispetto allo stato fondamentale. Il raggio di orbita nel modello di Bohr è legato a n^2 .



La teoria di Bohr permette di spiegare le righe dello spettro dell'atomo di idrogeno: l'energia radiante assorbita da un atomo farà muovere l'elettrone da uno stato a più bassa energia ad uno a energia maggiore; al contrario l'energia radiante sotto forma di fotone verrà emessa quando l'elettrone passa da uno stato ad alta energia ad uno a bassa energia. La quantità di energia in gioco dipende dalla differenza di energia tra il livello iniziale e quello finale.

Possiamo scrivere una serie di uguaglianze:

$$E_{\text{fotone}} = \Delta E = E_f - E_i \quad \Delta E = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

che sottolinea come ΔE è positiva quando l'energia

viene assorbita, mentre è negativa quando viene emesso un fotone.

In uno spettro di emissione la luminosità di una riga dello spettro dipende da quanti fotoni della stessa lunghezza d'onda sono stati emessi.

La natura dualistica dell'elettrone

De Broglie ipotizzò che siccome le onde possono comportarsi come fasci di particelle, allora anche le **particelle** possono possedere **proprietà ondulatorie**. Secondo il fisico, infatti, un elettrone legato a un nucleo si comporta come un'onda **stazionaria**, la cui lunghezza d'onda deve essere tale da coprire in modo esatto la circonferenza dell'orbita.

La relazione tra la circonferenza di un'orbita permessa e la lunghezza d'onda dell'elettrone è data da $2\pi r = n\lambda$. Poiché n è un numero intero, r può assumere solamente determinati valori all'aumentare di n .

Il ragionamento di De Broglie portò alla conclusione che le onde possono comportarsi come particelle e le particelle possono presentare proprietà ondulatorie e che le proprietà di particella o di onda sono legate dalla relazione:

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

dove λ , m e u sono rispettivamente lunghezza d'onda, la massa e la velocità associate ad una particella in movimento.

L'equazione può essere applicata anche a **particelle prive di massa** come i fotoni per i quali quindi la quantità di moto mu può essere genericamente definita come h/λ .

Le proprietà ondulatorie possono essere osservate solamente per oggetti submicroscopici a causa del valore estremamente piccolo della costante h che compare al numeratore nell'equazione.

La meccanica quantistica

Per risolvere il problema della localizzazione di una particella subatomica che si comporta come un'onda venne sviluppato il **principio di indeterminazione di Heisenberg** che sostiene che è impossibile conoscere simultaneamente e con esattezza il momento ($m \cdot v$) e la posizione di una particella.

Nel 1926 Schrödinger scrisse un'equazione che descriveva sia la natura corpuscolare che quella ondulatoria dell'elettrone. La funzione d'onda ψ in sé non ha alcun significato fisico immediato, tuttavia la probabilità di trovare l'elettrone in una certa regione dello spazio è proporzionale al quadrato della funzione d'onda ψ^2 : il posto più probabile dove trovare l'elettrone è dove il valore di ψ^2 è più grande.

L'equazione di Schrödinger può essere risolta esattamente solo per l'idrogeno, per i sistemi multielettronici si hanno soltanto soluzioni approssimate.

Il concetto di **densità elettronica** definisce la probabilità di trovare un elettrone in una particolare regione di un atomo.

Un **orbitale atomico** può essere pensato come la funzione d'onda di un elettrone in un atomo. Quando si afferma che un elettrone si trova in un determinato orbitale si intende che la distribuzione della densità elettronica è descritta dal quadrato della funzione d'onda associata a quell'orbitale.

I numeri quantici

La meccanica quantistica richiede tre numeri quantici per descrivere la distribuzione degli elettroni nell'idrogeno e negli altri atomi. Tali numeri derivano dalla risoluzione matematica dell'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno.

1. **Numero quantico principale (n)**: può assumere valori interi 1, 2, 3 e così via e definisce la distanza media dal nucleo di un determinato orbitale. Più grande sarà n , più grande sarà l'orbitale
2. **Numero quantico secondario o angolare (l)**: definisce la "forma" degli orbitali e il suo valore dipende dal valore del numero quantico principale. Esso può infatti assumere i valori interi compresi tra 0 e $(n-1)$. Il valore di l è generalmente indicato dalle lettere s, p, d, f, g, h, ...
3. **Numero quantico magnetico (m_l)**: descrive l'orientamento dell'orbitale nello spazio dipende dal valore del numero quantico angolare. Per un dato valore di l ci saranno $(2l+1)$ valori interi di m come riportato di seguito: $-l, (-l+1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$.
4. **Numero quantico magnetico di spin (m_s)**: gli elettroni si comportano come dei piccolissimi magneti e possono avere due differenti versi di rotazione, in senso orario o in senso antiorario. Per questo motivo m_s può assumere i valori $-1/2$ o $+1/2$.

Ogni combinazione di numeri quantici (n, l, m) individua un orbitale atomico:

1. **Orbitali s:** in un orbitale di questo tipo la densità elettronica diminuisce rapidamente all'aumentare della distanza dal nucleo e, in linea generale, esiste circa il 90% di probabilità di trovare l'elettrone all'interno di una **sfera** di raggio 100 pm. È dunque possibile rappresentare l'orbitale 1s disegnando un **diagramma della superficie limite** che racchiude circa il 90% della densità totale di un orbitale (è semplicemente una sfera). Tutti gli orbitali di tipo s hanno dunque una forma approssimabile ad una sfera ma differiscono nelle dimensioni.
2. **Orbitali p:** gli orbitali di tipo p si hanno a partire dal numero quantico principale $n=2$, con il quale si hanno tre orbitali 2p: p_x, p_y, p_z . I pedici rappresentano i diversi orientamenti che questi orbitali possono assumere. Ogni orbitale p può essere pensato come costituito da due lobi su parti opposte rispetto al nucleo.
3. **Orbitali d ed altri orbitali ad alta energia:** in un atomo tutti gli orbitali 3d hanno la stessa energia. Gli orbitali a energia più alta degli orbitali d sono chiamati f, g, Gli orbitali di tipo f sono importanti per descrivere gli atomi con numero atomico maggiore di 57 ma le loro forme sono difficili da rappresentare.

La configurazione elettronica

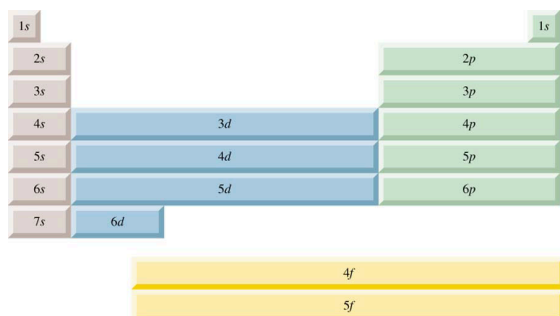
I quattro numeri quantici permettono di **identificare univocamente** un elettrone all'interno di un atomo. Il valore di m_s non ha alcun effetto su energia, dimensioni, forma o orientamento degli orbitali ma determina il modo in cui gli elettroni sono disposti in esso.

Per gli atomi polielettronici è necessario conoscere la **configurazione elettronica** ovvero il modo in cui gli elettroni sono distribuiti tra i vari orbitali atomici, così da capirne il comportamento elettronico.

Per determinare la configurazione elettronica degli atomi polielettronici si usa il **principio di esclusione di Pauli** che afferma che in un atomo non possono esistere due elettroni che abbiano gli stessi quattro numeri quantici. In altre parole solo due elettroni possono occupare lo stesso orbitale atomico e questi elettroni devono avere spin opposto.

La **regola di Hund** afferma che la disposizione più stabile degli elettroni in un sottolivello è quella con il maggior numero di spin paralleli (vi è una minore repulsione tra elettroni presenti su orbitali separati).

Il **principio di Aufbau** afferma che come i protoni si aggiungono uno a uno nella costruzione degli elementi, così gli elettroni si aggiungono agli orbitali atomici. Le configurazioni elettroniche di tutti gli elementi sono rappresentate da un core di gas nobile che riposta tra parentesi il gas nobile immediatamente precedente all'elemento che stiamo considerando, seguito dal simbolo dei sottolivelli più alti riempiti nei livelli più esterni. Gli elettroni riempiono prima gli orbitali ad energia più bassa seguendo lo schema a lato che evidenzia, per esempio, che l'orbitale 4s ha un'energia minore rispetto all'orbitale 3d e verrà dunque riempito prima di quest'ultimo.



I **metalli di transizione** hanno il sottolivello d parzialmente riempito oppure danno luogo facilmente a cationi che hanno sottolivelli d parzialmente riempiti.

I **lantanidi**, o **serie delle terre rare**, sono quelli che hanno il sottolivello 4f parzialmente riempito o che sono in grado di dare luogo a cationi che hanno il sottolivello 4f parzialmente riempito.

La **serie degli attinidi** non si trova in natura ma è stata sintetizzata in laboratorio.

Le sostanze paramagnetiche sono quelle che contengono spin non appaiati e sono attratte da un magnete (i campi magnetici degli elettroni si rinforzano l'un l'altro) mentre le sostanze diamagnetiche sono quelle che non contengono elettroni spaiati e sono leggermente respinte da un magnete.