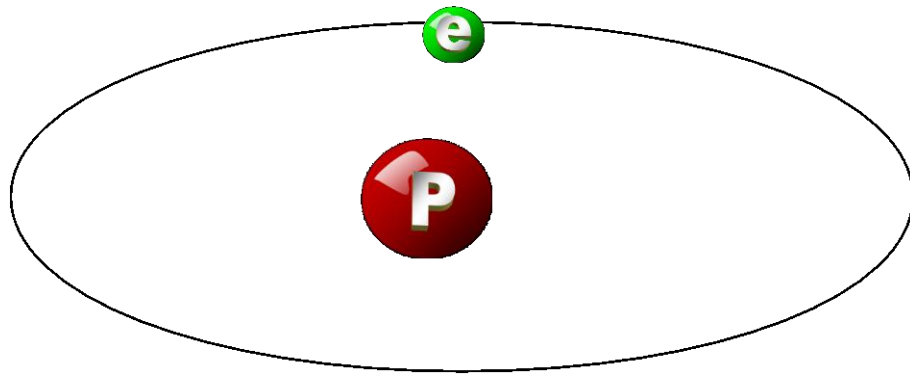
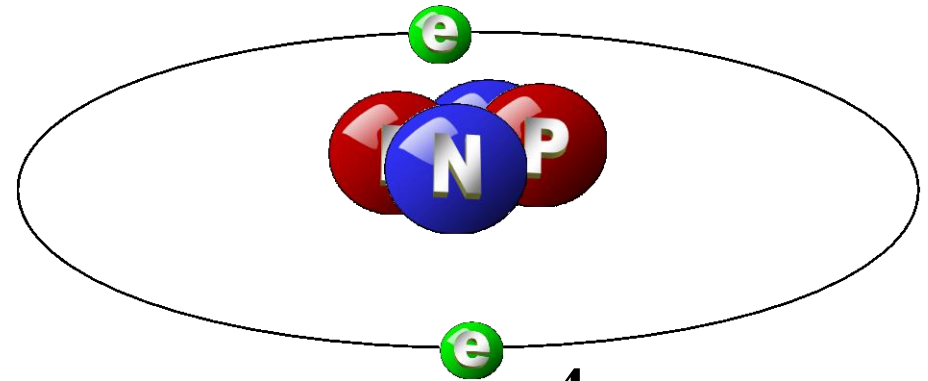


# STRUTTURA DELL'ATOMO



**IDROGENO**  $\begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \text{H}$



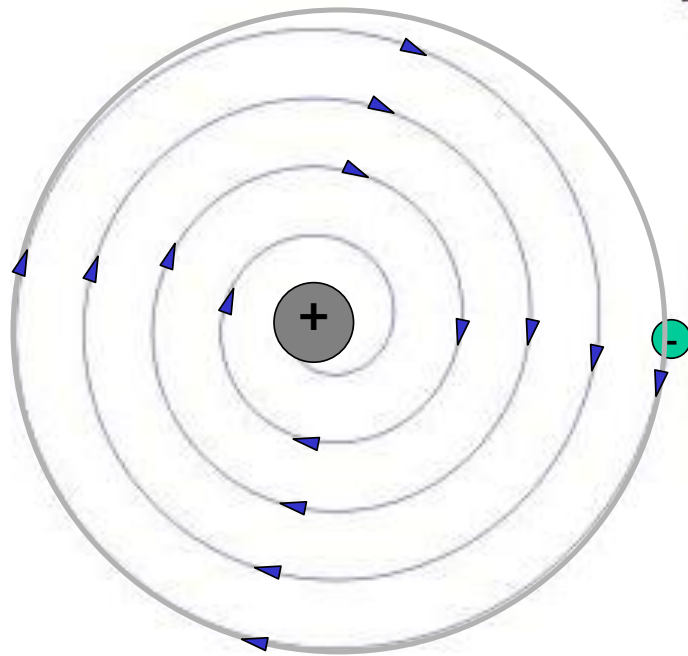
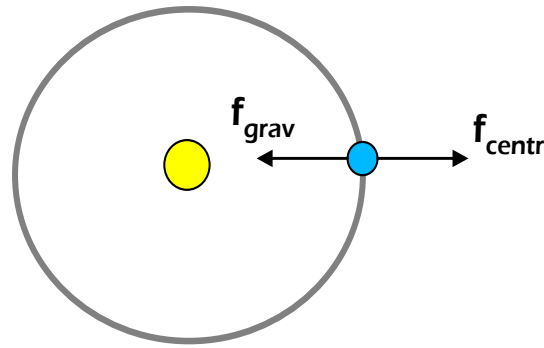
**ELIO**  $\begin{matrix} 4 \\ 2 \end{matrix} \text{He}$

## Modello planetario di Rutherford

- protoni e neutroni costituiscono il nucleo in cui è concentrata tutta la massa*
- gli elettroni ruotano attorno al nucleo*

# Modello planetario di Rutherford (1871-1937)

Il modello planetario si basa sull'equilibrio tra la forza di attrazione gravitazionale e la forza centrifuga.



Nel caso di particelle cariche bisogna considerare che una carica elettrica che subisce una accelerazione perde energia. Quindi l'elettrone muovendosi nell'orbita perderebbe energia cinetica andando a collassare nel nucleo seguendo un percorso a spirale.

**ATOMO INSTABILE!**

# **Modello di BOHR (1913)**

- **Spiega il singolare comportamento degli atomi quando acquistano e cedono energia**
- **Si basa sulla teorica quantistica della energia (Plank - 1900)**

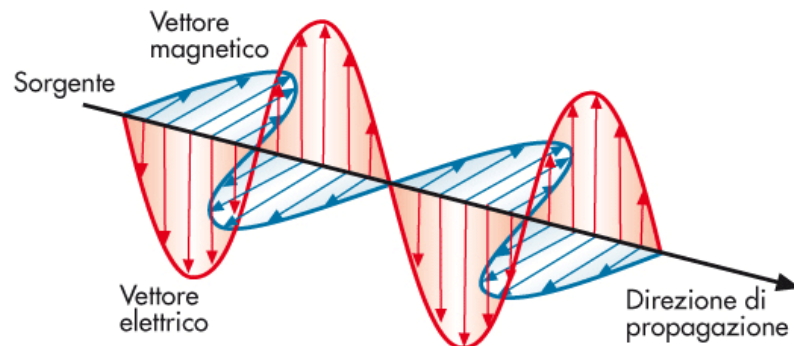
Il tutto parte dagli studi sull'interazione luce – materia ...

# Radiazioni elettromagnetiche

La maggior parte delle nostre conoscenze sulla struttura dell'atomo è dovuto a esperimenti di interazione tra luce e materia.

## Natura ondulatoria della luce

Una radiazione elettromagnetica, di cui la luce è un caso particolare, può essere considerata (Maxwell 1865) come un campo elettromagnetico oscillante che si propaga nello spazio



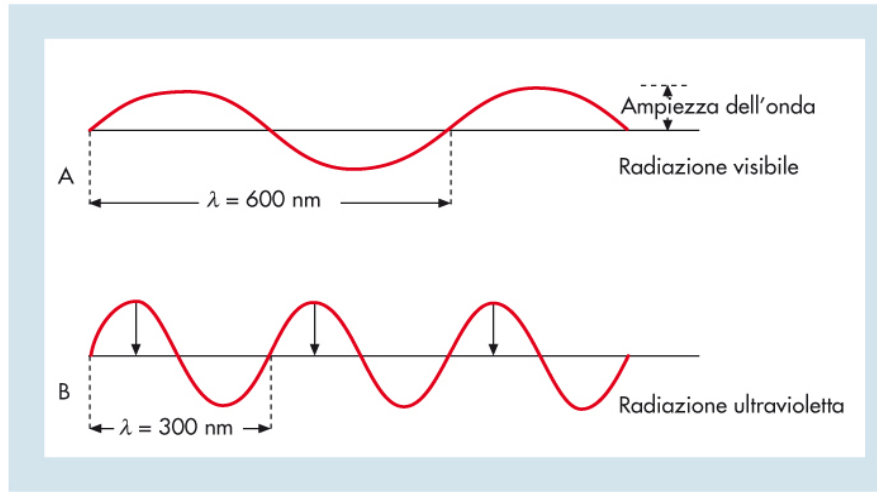
**Figura 2.7**

Rappresentazione di un'onda elettromagnetica. Il campo elettrico e il campo magnetico oscillano in piani perpendicolari.

# Onde elettromagnetiche

Un'onda è caratterizzata dalla lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) e dalla frequenza ( $\nu$ )

- $\lambda$  la distanza tra due massimi o due minimi successivi
- $\nu$  è il numero di lunghezze d'onda che passano per un punto fisso in un secondo.

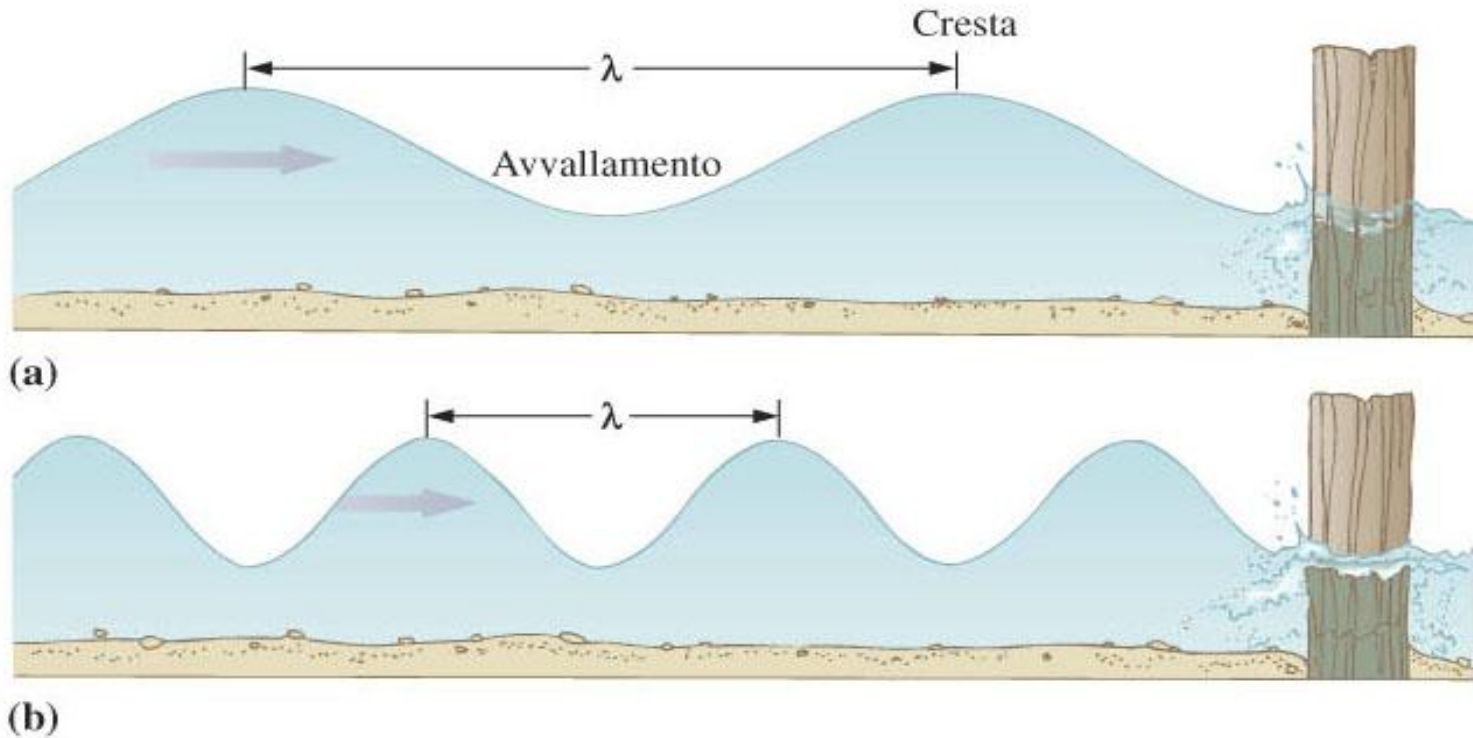


**Figura 2.8**

Esempi di onde elettromagnetiche. L'onda A ha lunghezza d'onda maggiore, mentre l'onda B ha frequenza più alta: le onde elettromagnetiche corte hanno frequenze più alte delle onde elettromagnetiche lunghe.

$$\nu = \frac{v \text{ (velocità di propagazione)}}{\lambda \text{ (lunghezza d'onda)}} = \frac{m/s}{m} = \frac{1}{s} = \text{Hz}$$

# ONDE: la frequenza è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda



Nel vuoto la radiazione elettromagnetica si propaga con la velocità della luce  $c$  ( $3,00 \times 10^8$  m/s) e vale la relazione:

$$c = \lambda \cdot \nu$$

## L'equazione di Plank.

Gli oggetti riscaldati emettono luce (radiazioni) la cui lunghezza d'onda dipende dalla temperatura

Plank (1900): l'energia esiste in piccoli pacchetti (**quanti**).

L'energia della radiazione e' collegata alla frequenza

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

Costante di Plank  
 $6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

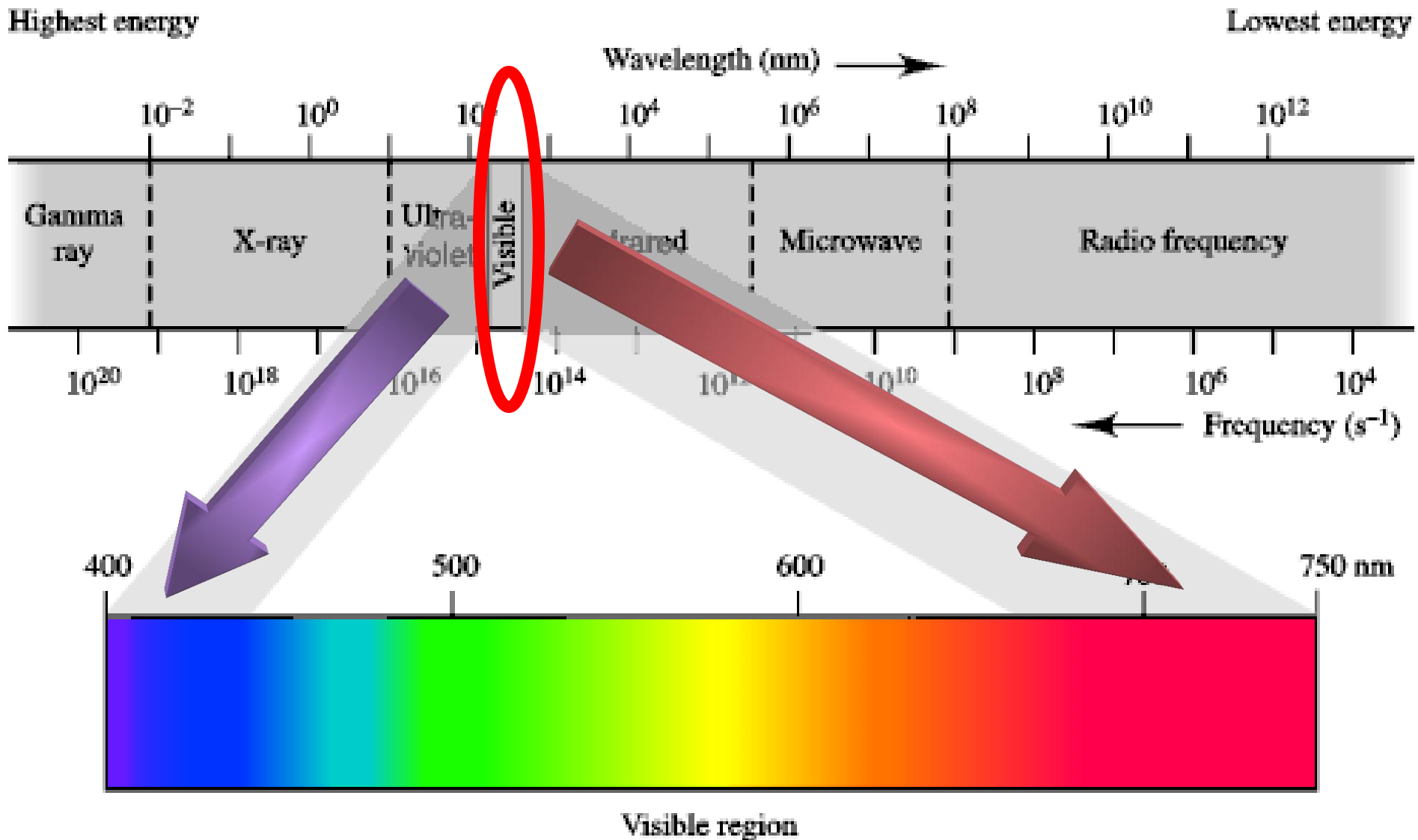
frequenza

Velocità della luce  
nel vuoto =  $3 \times 10^8 \text{ m/s}$

Lunghezza d'onda

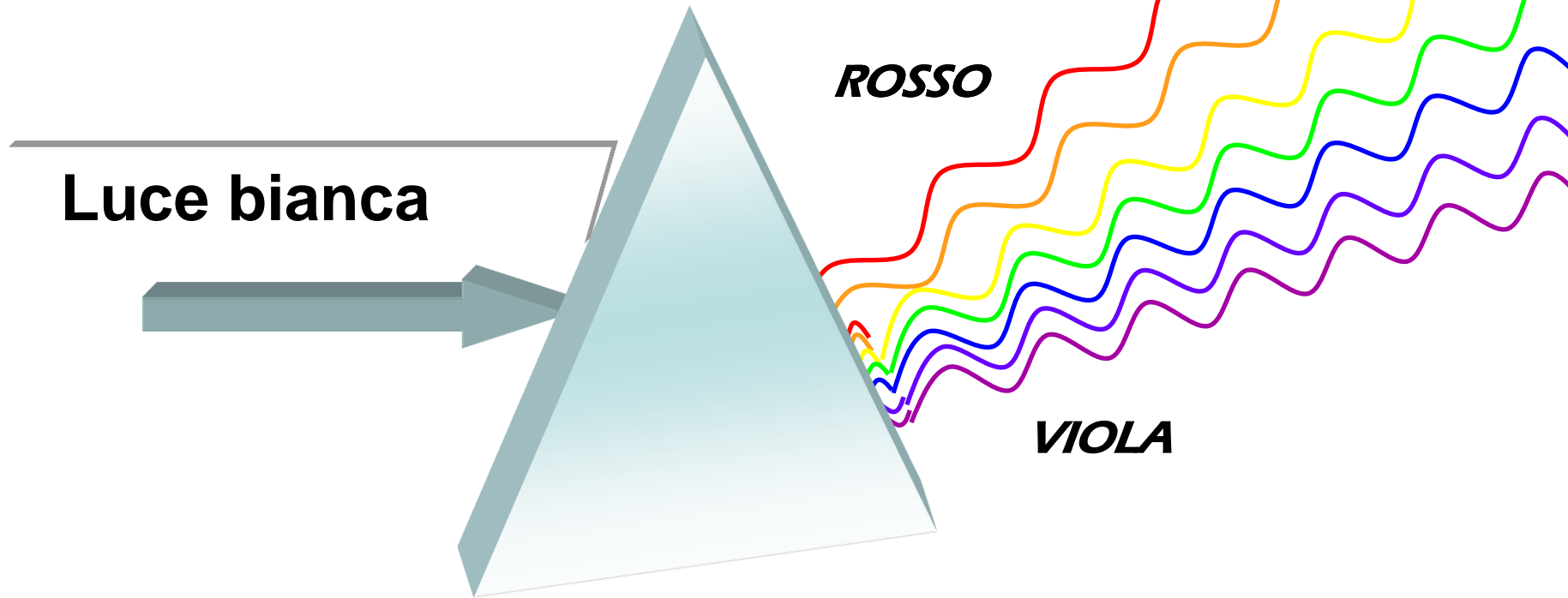
L'energia della radiazione aumenta con la frequenza ma diminuisce con la lunghezza d'onda

# Spettro delle radiazioni elettromagnetiche





# Mediante un prisma un fascio di luce solare viene scomposta nei colori del visibile

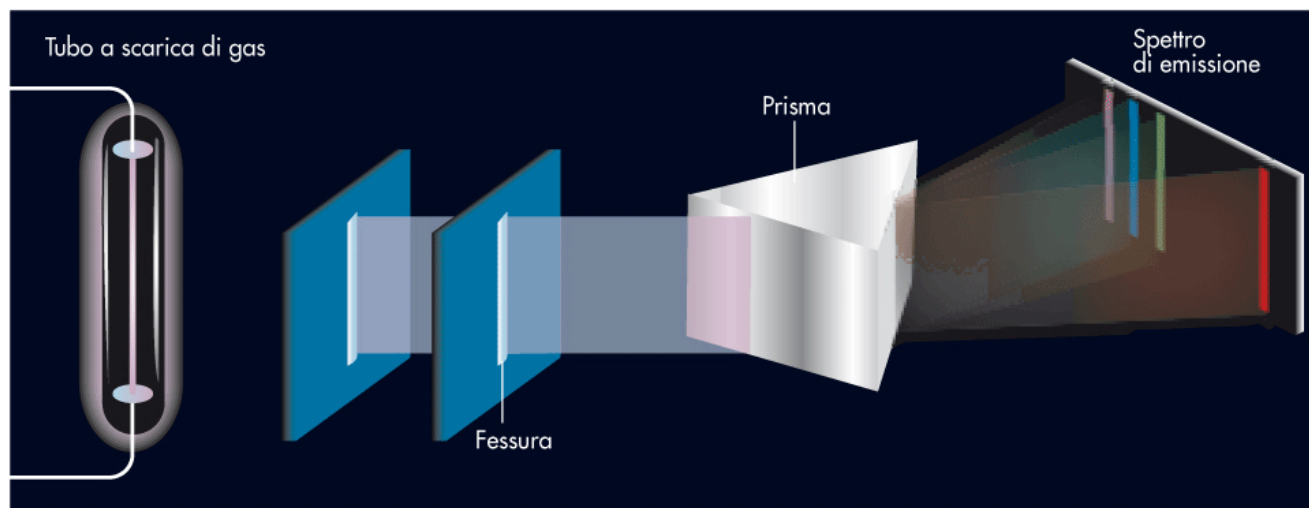


Se in modo analogo analizziamo la luce emessa da sostanze allo stato gassoso in particolari condizioni, otteniamo spettri caratterizzati da un insieme di righe, ciascuna corrispondente a una lunghezza d'onda.

**Gli spettri delle radiazioni emesse dagli elementi allo stato gassoso sono univoci, e quindi consentono l'individuazione di ogni elemento**

# Linee spettrali atomiche

Alla fine dell'800 si era osservato che la luce emessa da gas riscaldati ad alta temperatura o attraverso i quali era fatta passare una scarica elettrica dà origine ad uno spettro a righe in cui sono presenti solo certe specifiche lunghezze d'onda

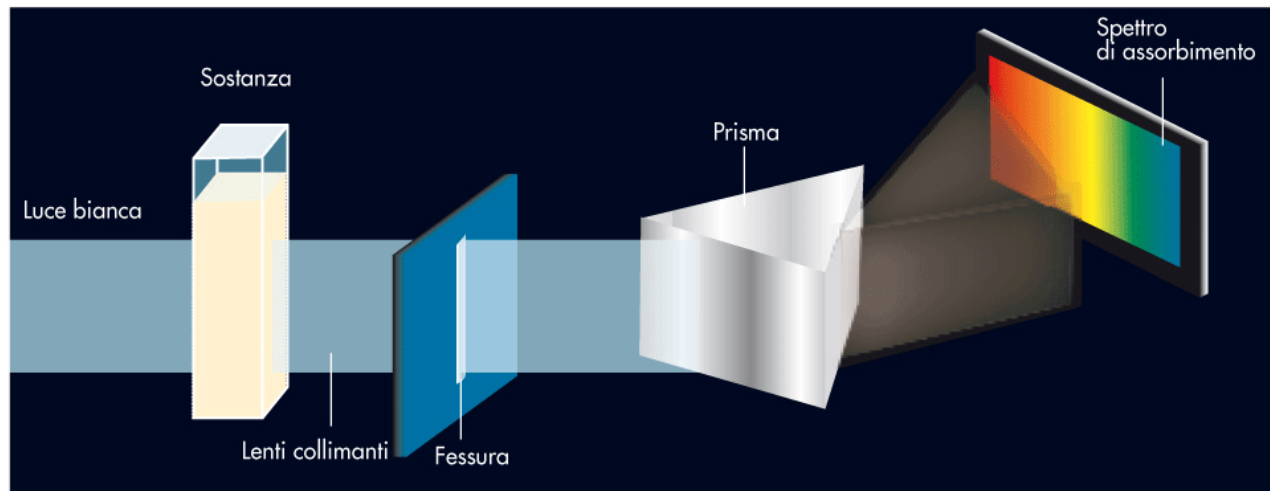


**Figura 2.11**

Spettro di emissione.

# Linee spettrali atomiche

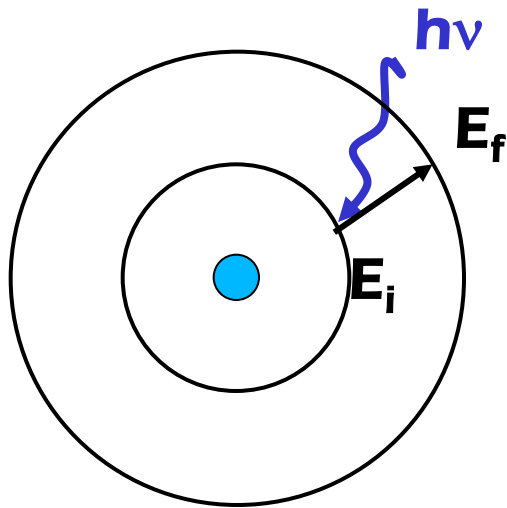
Esperimenti fatti analizzando un fascio di luce bianca dopo l'attraversamento di un campione mostravano che solo alcune specifiche lunghezze d'onda erano assorbite dal campione.



**Figura 2.12**

Spettro di assorbimento.

Con la teoria di Bohr è possibile definire anche l'assorbimento di luce. Questo fenomeno consiste nell'assorbimento di un fotone da parte di un elettrone in un livello energetico più basso e ne provoca la transizione ad un livello energetico più alto.



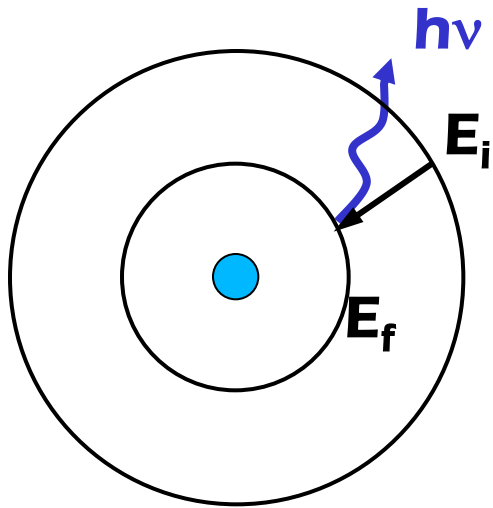
$$E_i + h\nu = E_f$$

$$h\nu = E_f - E_i$$

Normalmente l'elettrone di un atomo di idrogeno esiste nel livello più basso  $n=1$  detto anche livello o stato fondamentale. I livelli di energia superiore sono detti livelli eccitati.

Secondo il modello proposto da Bohr l'emissione di specifiche lunghezze d'onda può essere spiegato considerando che un elettrone in un atomo può cambiare energia solo saltando da un livello energetico ad un altro.

Quando esso passa da un livello di energia dell'atomo più alto ( $E_i$  iniziale) ad uno più basso ( $E_f$  finale) si ha emissione di luce con una frequenza tale che il fotone emesso ha energia pari alla differenza fra i due livelli energetici.



Per la conservazione dell'energia si ha:

$$h\nu = E_i - E_f$$

# Effetto fotoelettrico

Quando la superficie di un metallo è esposta ad una radiazione elettromagnetica si ha espulsione di un elettrone. Gli elettroni sono espulsi solo se la luce ha una frequenza maggiore di un certo valore di soglia ( $\nu_0$ ) caratteristico del particolare metallo.

$$E = h(\nu - \nu_0)$$

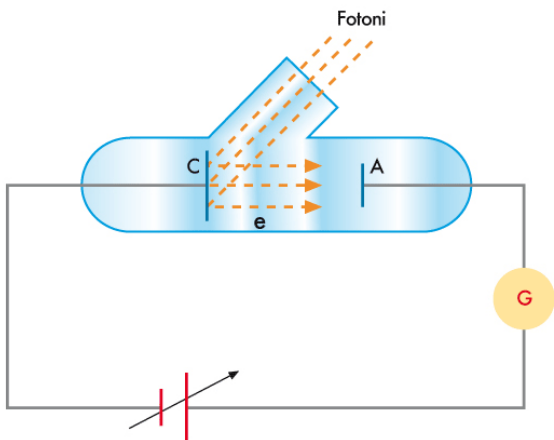
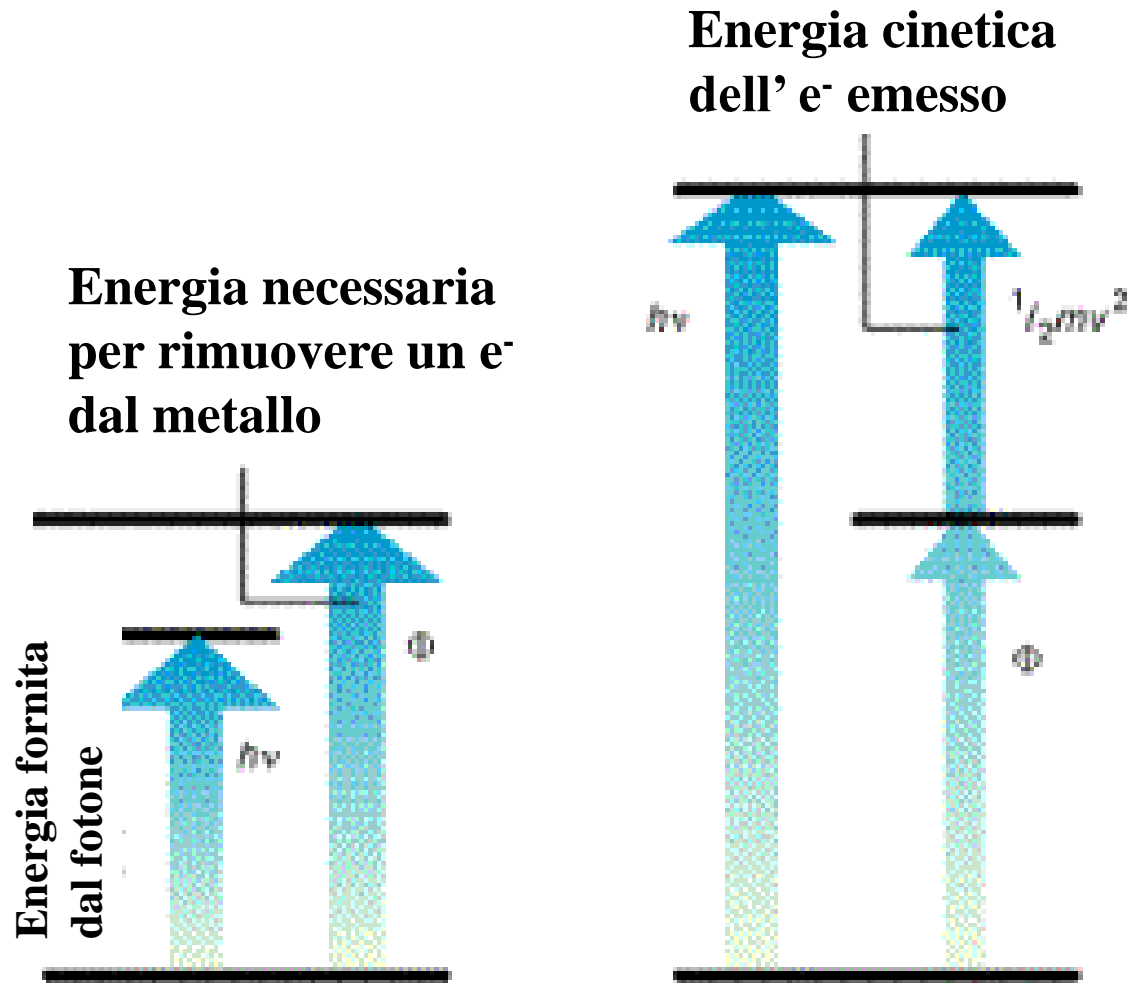


Figura 2.16  
Schema di una cella fotoelettrica.

Einstein introdusse il concetto di fotone  
La luce è composta da particelle  
(FOTONI) ognuno dei quali con una  
propria energia **(QUANTO DI ENERGIA)**

↓  
 **$h\nu$**



**Energia necessaria  
per rimuovere un e<sup>-</sup>  
dal metallo**

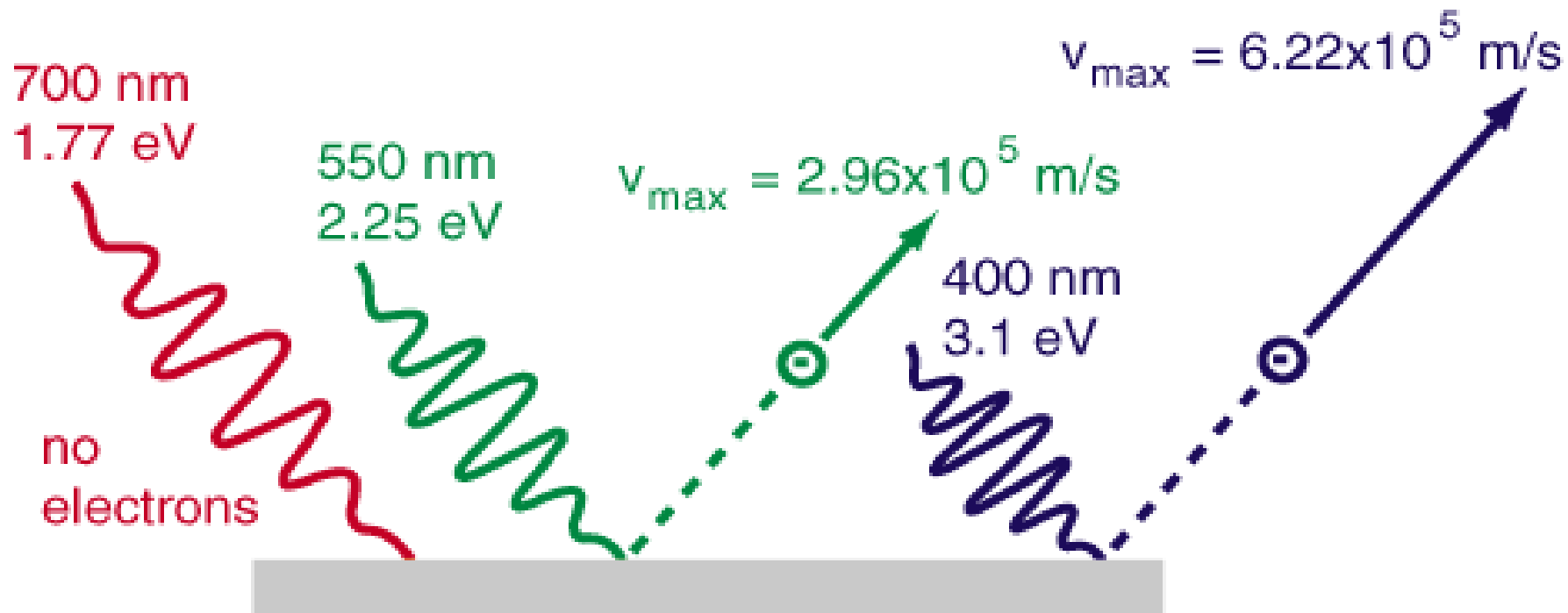
**Energia fornita  
dal fotone**

**Energia del fotone  
insufficiente**

**Energia cinetica  
dell' e<sup>-</sup> emesso**

**Energia del fotone sufficiente  
Eccesso di energia = E cinetica  
del fotoelettrone**

$$E_{\text{fotone}} = h\nu$$



**Potassio - 2 eV necessari per far emettere un elettrone**



# TEORIA QUANTISTICA DELLA ENERGIA

Questi esperimenti fatti con la luce portarono a capire che, come la massa, anche la energia non è divisibile in quantità piccole a piacere:  
**essa viene emessa ed assorbita secondo quantità indivisibili e finite dette QUANTI**

A seconda di dove immagazzina a livello microscopico la propria energia, ogni sostanza riesce a scambiare energia secondo QUANTI differenti

## ...Tornando al Modello di BOHR

**Gli elettroni:**

- **Non si muovono casualmente attorno al nucleo**
- **Si distribuiscono su un numero limitato e preciso di orbite**
- **Assumono – *in accordo alla teoria di Plank* – soltanto alcuni valori di energia**

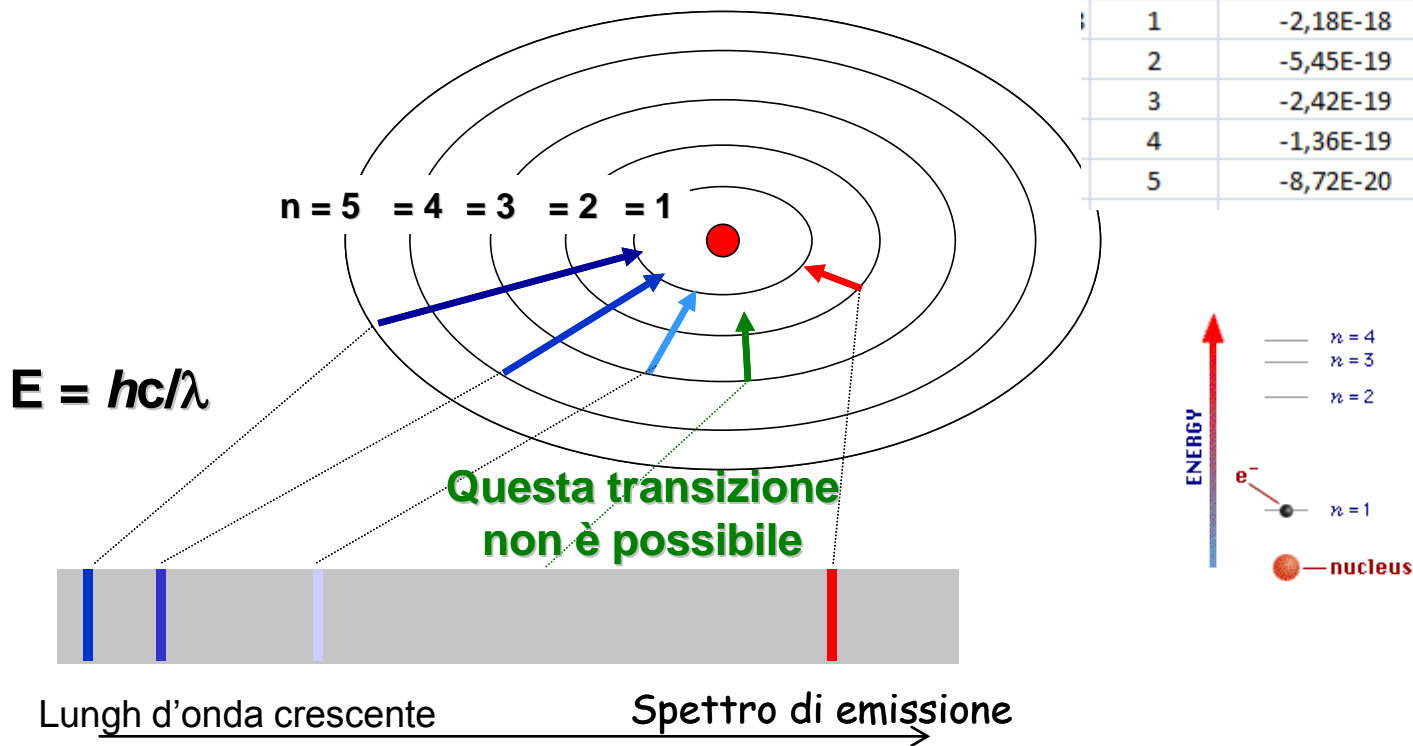
# Modello atomico di Bohr

Gli elementi eccitati emettono pacchetti specifici di energia (luce) quindi gli elettroni possono occupare solo orbite specifiche intorno al nucleo, ed ogni orbita ha energia quantizzata.

$$E = -\frac{R_H}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

in cui  $R_H = 2,18 \times 10^{-18} \text{ J}$  è la costante di Rydberg e  $n$  è il numero quantico principale

n	E (J)	$\Delta E$ (J)
1	-2,18E-18	0,00E+00
2	-5,45E-19	1,64E-18
3	-2,42E-19	1,94E-18
4	-1,36E-19	2,04E-18
5	-8,72E-20	2,09E-18



# Modello atomico di Bohr-Sommerfeld

Un tentativo di adattamento del modello di Bohr fu fatto nel **1915** dal tedesco **Sommerfeld**

## 3) NUMERI QUANTICI

*principale*

$n$

$(1, 2, 3, \dots)$

Individua il livello energetico

*angolare*

$l$

$(0, 1, \dots, n-1)$

Individua la forma dell'orbita

(Sommerfeld)

*magnetico*

$m$

$(-l \leq m \leq +l)$

Tiene conto della orientazione del piano dell'orbita rispetto alla direzione del campo magnetico

(Zeeman)

*magnetico di spin*

$m_s$

$(+1/2, -1/2)$

Rotazione oraria o antioraria

Goudsmit & Uhlenbeck

*Ogni set di numeri quantici  $n, l, m, m_s$  definisce un'orbita per l'elettrone. Nello stato non eccitato (fondamentale) l'elettrone percorre l'orbita a minore energia, la più vicina al nucleo.*

## **Il modello di Bohr**

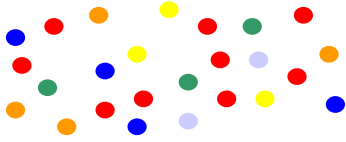
- 1) *Massa dell'atomo concentrata nel nucleo (protoni e neutroni)***
- 2) *Elettroni che ruotano attorno al nucleo con orbite di energia e dimensione quantizzata***

### **Limitazioni del modello di Bohr:**

**il modello fornisce una spiegazione delle proprietà spettroscopiche dell'atomo di idrogeno ma non è sufficientemente "robusto" per interpretare gli spettri energetici degli **altri elementi poli-elettronici**.**

**Lo spettro dell'elio, per esempio, non si accorda con le previsioni del modello di Bohr in quanto presenta delle righe non previste.**

# Ipotesi della dualità onda-corpuscolo di de Broglie (1924)



La luce ha un duplice comportamento

Onda elettromagnetica

Fascio di particelle (fotoni)

Relazione di Planck

$$E = h\nu$$

Relazione di Einstein

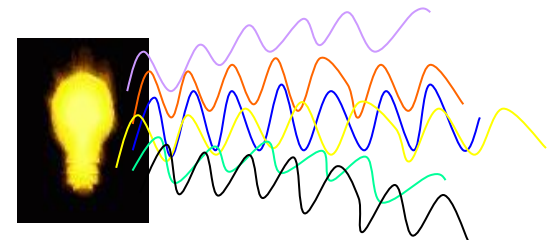
$$E = mc^2$$

Per un fotone

$$mc^2 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \longrightarrow \lambda = \frac{h}{mc}$$

Per una particella di massa  $m$  e velocità  $v$

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



# Ipotesi della dualità onda-corpuscolo

## De Broglie (1924)

- a tutti gli oggetti in movimento è possibile associare una lunghezza d'onda
- quanto più piccolo è l'oggetto tanto maggiore è la lunghezza d'onda associata (e quindi il suo comportamento ondulatorio sarà più evidente)
- per una particella macroscopica la lunghezza d'onda associata ha un valore così piccolo da non permettere di osservare alcuna proprietà ondulatoria

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

Per esempio una palla da tennis che ha massa pari a 0.145 kg che si muove alla velocità di 30 m/s ha una lunghezza d'onda:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{0.145 \text{ kg} \cdot 30 \text{ m/s}} = 1.5 \cdot 10^{-34} \text{ m}$$

Un elettrone che ha una massa di  $9.11 \cdot 10^{-31}$  kg che si muove alla velocità di  $10^6$  m/s ha una lunghezza d'onda:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 10^6 \text{ m/s}} = 7.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

# Principio di indeterminazione di Heisenberg

Come conseguenza della natura ondulatoria delle particelle microscopiche esiste una limitazione sulla determinazione simultanea della posizione e della velocità di tali particelle.

**Non è quindi possibile conoscere con esattezza la traiettoria della particella.**

Non è possibile descrivere il comportamento dell'elettrone attorno al nucleo secondo un modello classico.

**il prodotto dell'incertezza sulla posizione e di quella sulla quantità di moto (massa x velocità) di una particella sono legati dalla seguente relazione:**

$$\Delta x \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi}$$

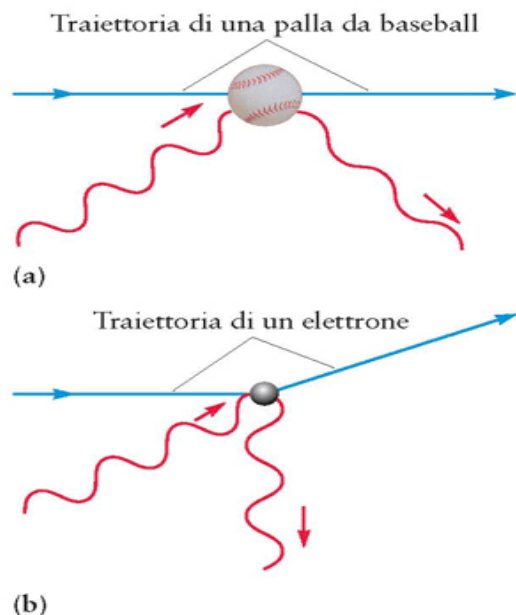
Per  $\Delta$  si intende la  
variazione di errore nella  
determinazione

$mv$  è la quantità di moto

**Tanto maggiore è la precisione con cui determino la posizione dell'elettrone,**

**tanto minore sarà la precisione con cui posso determinare la sua velocità**

# Principio di indeterminazione di Heisenberg



**FIGURA 4.23** Un fotone, che ha un'influenza trascurabile sulla traiettoria di una palla da baseball (a), perturba in modo consistente la traiettoria di una particella molto leggera come l'elettrone (b).

**Fenomeni macroscopici:**

**Per una particella macroscopica ( $m$  grande) le incertezze sono trascurabili.**

**Nessuna conseguenza pratica**

**Dimensioni atomiche:**

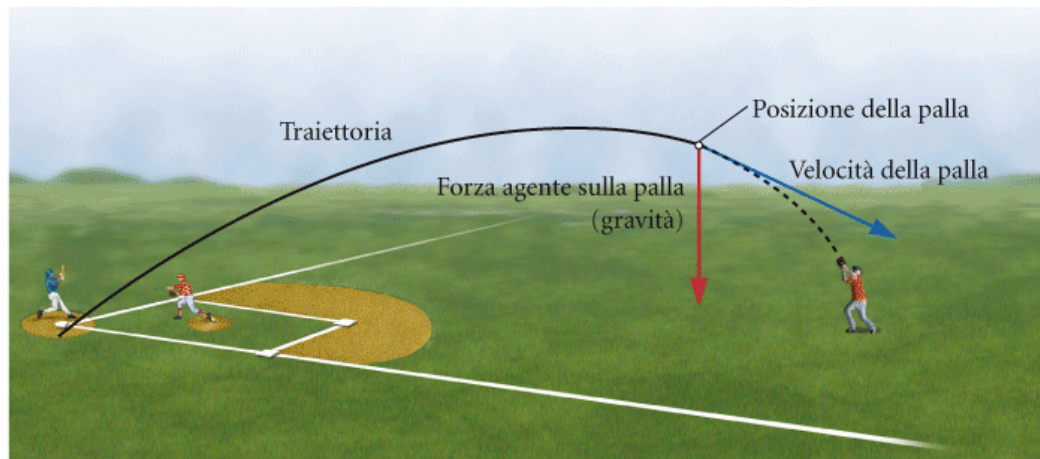
**Per una particella microscopica ( $m$  piccola) le incertezze diventano significative.**

**L'incertezza sulla posizione dell'elettrone è confrontabile con le dimensioni dell'atomo. Non è possibile definire la traiettoria di un elettrone intorno al nucleo.**

**Si può parlare della posizione dell'elettrone solo in termini probabilistici: si troverà in una regione dello spazio con una certa probabilità.**



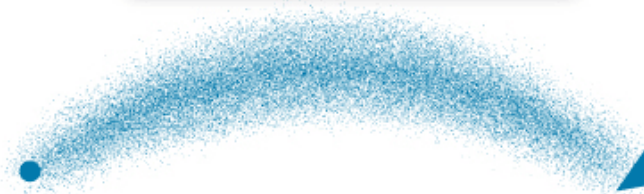
## Il concetto classico di traiettoria



◀ **FIGURA 7.16 Il concetto di traiettoria** Nella meccanica classica la posizione e la velocità di una particella determinano la sua futura traiettoria, o cammino. Così, nel baseball un difensore esterno riesce a prendere la palla osservando la sua posizione e velocità, tenendo conto delle forze che agiscono su di essa, come la gravità, e prevedendo la sua traiettoria. Per semplicità non sono mostrate la resistenza dell'aria e il vento.

Traiettoria classica

Mappa di distribuzione della probabilità in quanto-meccanica

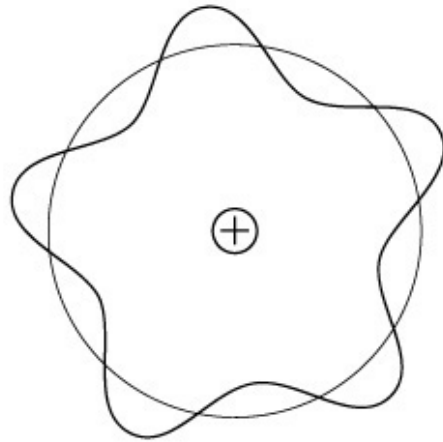


▲ **FIGURA 7.17 Traiettoria e probabilità** Nella meccanica quantistica, non è possibile calcolare in modo certo le traiettorie, ma è necessario pensare in termini di mappa di probabilità, immagini statistiche che indicano dove una particella quanto-meccanica, come un elettrone, ha maggiore probabilità di trovarsi. In questa mappa ipotetica, l'ombreggiatura più intensa indica la probabilità più alta.

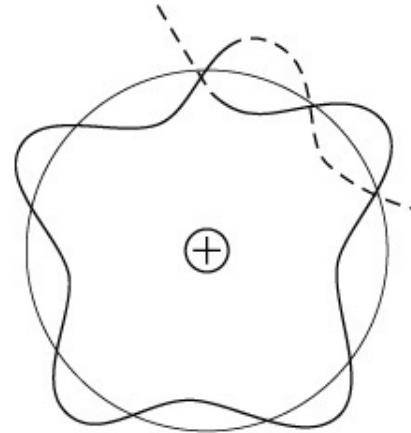
# Equazione di Schrödinger

**Meccanica quantistica o meccanica ondulatoria: permette di descrivere matematicamente le proprietà ondulatorie delle particelle microscopiche (elettrone).**

**Invece di una traiettoria, Schrödinger associò all'elettrone un'onda stazionaria detta funzione d'onda  $\Psi(x,y,z)$  tale che il suo quadrato  $|\Psi(x,y,z)|^2$  dà la probabilità di trovare la particella nel punto dello spazio di coordinate  $(x,y,z)$ .**



**onda stazionaria**



**onda non stazionaria**

# Orbitali atomici e numeri quantici

## The Schrödinger Equation

$$\nabla^2 \Psi(x, y, z) + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} \{E - U(x, y, z)\} \Psi(x, y, z) = 0$$

Where:  $\nabla$ , is a triple derivative in  $x$ ,  $y$ , and  $z$ ;  $\Psi$ , is the wave equation;  $h$  is Planck's constant;  $E$  is the energy of the system and  $U$  is the potential energy (often the Coulombic field of the nucleus).

**In accordo con la meccanica quantistica ogni elettrone in un atomo è descritto da una funzione d'onda  $\Psi(x,y,z)$  che dà la probabilità di trovare l'elettrone nei vari punti nello spazio.**

## **Orbitali atomici e numeri quantici**

**Tra le infinite funzioni d'onda che sono soluzioni dell'equazione di Schrödinger solo alcune hanno significato fisico.**

**Le soluzioni accettabili derivano dalla combinazione di tre costanti dette NUMERI QUANTICI.**

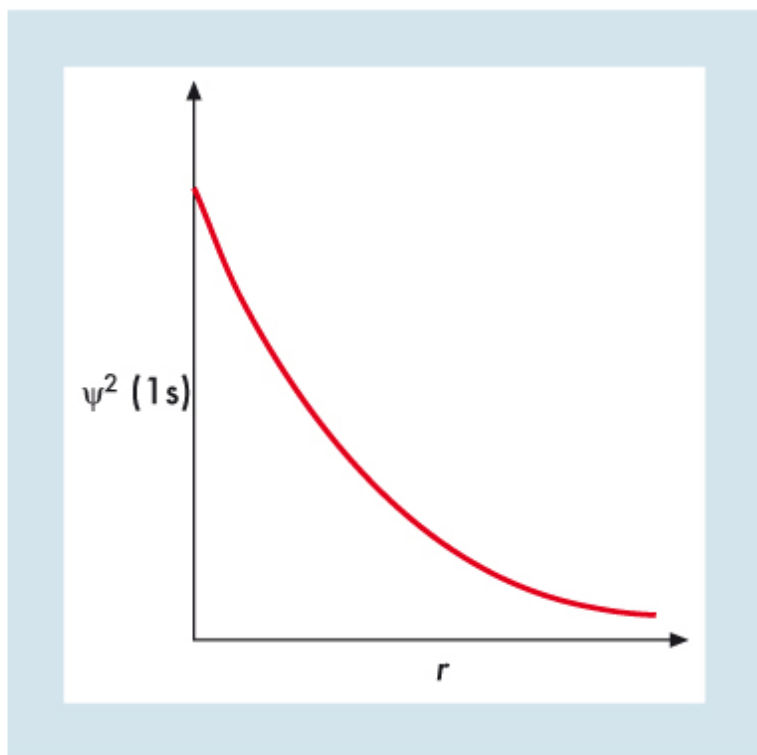
**Queste funzioni d'onda di un elettrone sono chiamate ORBITALI ATOMICI.**

**L'orbitale atomico può essere descritto qualitativamente come la regione dello spazio attorno al nucleo dove è maggiore la probabilità di trovare l'elettrone.**

## Orbitale atomico $\Psi$

$\Psi$  Descrive l'onda stazionaria corrispondente all'elettrone.

$\Psi^2$  E' correlabile alla probabilita' di trovare l'elettrone in qualche punto dello spazio



**Figura 2.24**

Distribuzione di probabilità per l'orbitale 1s.

# Orbitale atomico $\Psi$

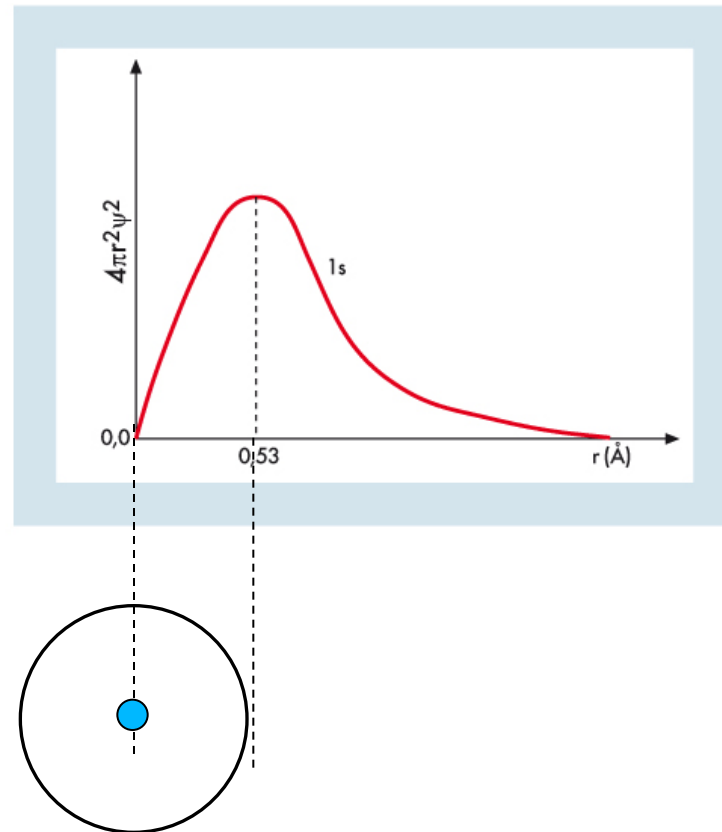
La probabilità di trovare un elettrone entro una certa area,  $dV$ , è data dal valore di  $\Psi^2 dV$ .

Al crescere della distanza dal nucleo, cresce  $dV$  ma diminuisce  $\Psi^2$ .

Avrò quindi un massimo del prodotto  $\Psi^2 dV$ .

**Figura 2.25**

Distribuzione di probabilità radiale per l'orbitale 1s.



# Numeri quantici

## Numero quantico principale $n$ :

determina l'energia dell'elettrone e può assumere qualsiasi valore intero positivo.

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

## Numero quantico del momento angolare $\ell$ :

Determina la forma di orbitali con lo stesso  $n$ .

Per ogni dato  $n$ ,  $\ell$  può assumere tutti i valori interi compresi tra 0 e  $n-1$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

## Numero quantico magnetico $m$

Determina l'orientamento spaziale di orbitali con  $n$  e  $\ell$  definiti.

Per ogni dato  $\ell$   $m_\ell$  può assumere tutti i valori interi compresi tra  $-\ell$  e  $+\ell$ , cioè

$$m = -\ell, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, +\ell$$

L'elettrone è poi caratterizzato da un quarto numero quantico  **$m_s$  legato al moto di spin** dell'elettrone (rotazione attorno all'asse) e può assumere i valori  **$m_s = +1/2$  e  $m_s = -1/2$**

L'elettrone appartenente ad un atomo è caratterizzato da **quattro numeri quantici**: tre identificano l'orbitale ( $n, l, m_l$ ) e uno la sua rotazione ( $m_s$ )

orbitale  $\rightarrow$   $(n / m_l) m_s$   $\leftarrow$  momento di spin

$m_s$  numero quantico intrinseco può assumere solo due valori  $m_s = +\frac{1}{2}$  oppure  $-\frac{1}{2}$

**Principio di esclusione di Pauli**: due  $e^-$  **non** possono essere caratterizzati dagli **stessi** 4 numeri quantici

sullo stesso orbitale possono stare al massimo 2  $e^-$ , e devono avere spin opposto (antiparallelo)

Sullo strato  $n$  esistono  $n^2$  orbitali (sottostrati)

Lo strato  $n$  può essere occupato al massimo da  $2n^2$  elettroni

**Hund**: Nello stato fondamentale l'atomo adotta la configurazione con il massimo numero di  $e^-$  spaiati e con spin parallelo.



# Orbitali

Gli orbitali vengono indicati scrivendo prima il numero principale  $n$  (1,2,3,....)  
Ai diversi valori di  $l$  si associa per convenzione una lettera (s, p, d, f, ....).

Per esempio:

Per $n=1$ si può avere	$l=0$	cioè l'orbitale 1s
Per $n=2$ si può avere	$l=0$	cioè l'orbitale 2s
	$l=1$	cioè l'orbitale 2p
Per $n=3$ si può avere	$l=0$	cioè l'orbitale 3s
	$l=1$	cioè l'orbitale 3p
	$l=2$	cioè l'orbitale 3d
Per $n=4$ si può avere	$l=0$	cioè l'orbitale 4s
	$l=1$	cioè l'orbitale 4p
	$l=2$	cioè l'orbitale 4d
	$l=3$	cioè l'orbitale 4f

# Orbitali

Per ogni valore di  $l$ , il numero quantico  $m$  può assumere tutti i valori interi compresi tra  $-l$  e  $+l$ .

Quindi:

$l=0$	<b>s</b>	$m_l=0$	<b>1 orbitale s</b>
$l=1$	<b>p</b>	$m_l=-1, 0, +1$	<b>3 orbitali p</b>
$l=2$	<b>d</b>	$m_l=-2, -1, 0, +1, +2$	<b>5 orbitali d</b>
$l=3$	<b>f</b>	$m_l=-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	<b>7 orbitali f</b>

# La gerarchia dei numeri quantici per gli orbitali atomici

Nome, simbolo (proprietà)	Valori permessi	Numeri quantici		
numero quantico principale, $n$ (dimensione, energia)	numeri interi positivi (1, 2, 3, ...)	1	2	3
numero quantico del momento angolare, $l$ (forma)	da 0 a $n - 1$	0	0, 1	0, 1, 2
numero quantico magnetico, $m_l$ (orientamento)	$-l, \dots, 0, \dots, +l$	0	0, -1, 0, +1	0, -1, 0, +1, -2, -1, 0, +1, +2

## FORMA DELL'ORBITALE

$l = 0 \rightarrow$  s sferica

$l = 1 \rightarrow$  p 2 lobi (manubrio)

$l = 2 \rightarrow$  d 4 lobi (quadrifoglio)

$l = 3 \rightarrow$  f (multilobata)

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

## Forme degli orbitali

$$n = 1, \quad l = 0, \quad m = 0$$

1s

Orbitale sferico



$$n = 2 \left\{ \begin{array}{l} l = 0 \quad m = 0 \\ l = 1 \left\{ \begin{array}{l} m = 1 \\ m = 0 \\ m = -1 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

2s

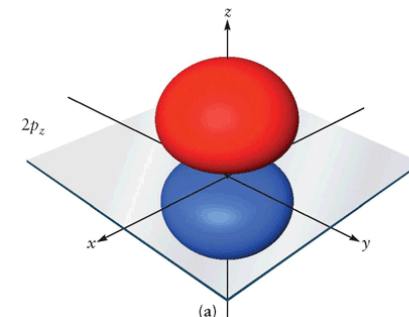


2p<sub>x</sub>

2p<sub>y</sub>

2p<sub>z</sub>

FIGURA 5.8 Forma dei tre orbitali 2p con indicate le fasi e i piani nodali. Le isosuperfici in (a), (b) e (c) identificano i punti in cui l'ampiezza di ogni funzione d'onda è  $\pm 0,2$  del massimo. (a) Orbitale 2p<sub>z</sub>, (b) orbitale 2p<sub>x</sub>, (c) orbitale 2p<sub>y</sub>.



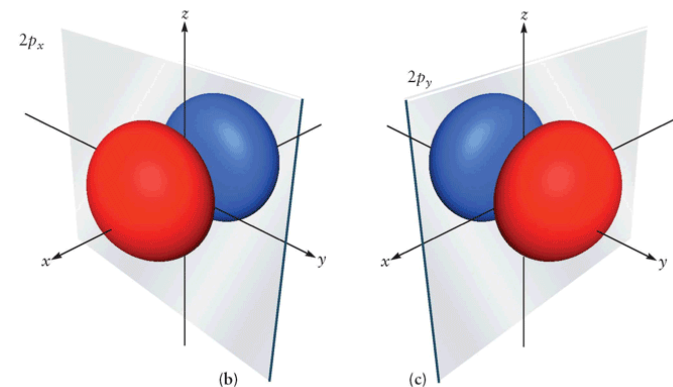
### FORMA DELL'ORBITALE

$l = 0 \rightarrow$  s sferica

$l = 1 \rightarrow$  p 2 lobi (manubrio)

$l = 2 \rightarrow$  d 4 lobi (quadrifoglio)

$l = 3 \rightarrow$  f (multilobata)



# Forme degli orbitali

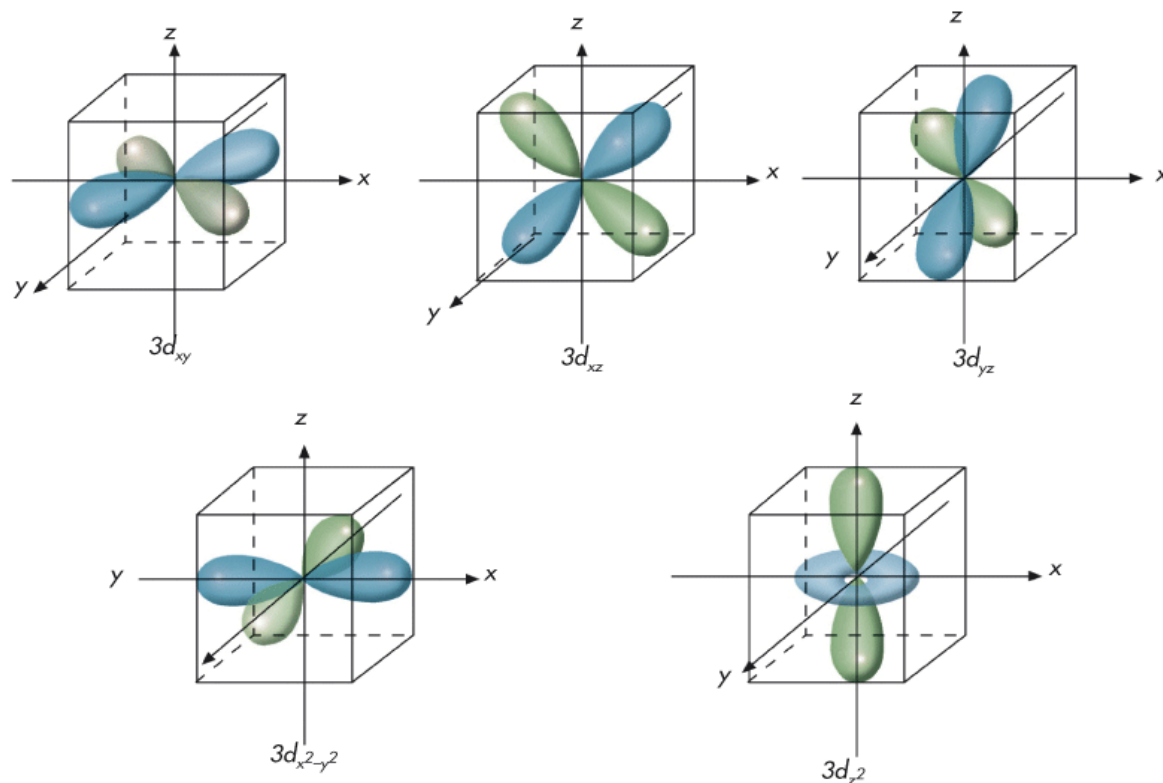
$$m = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, +l$$

$n = 3$

$l = 2$

$m = -2, -1, 0, +1, +2$

## Orbitali d



**Figura 2.31**

Rappresentazione dei 5 orbitali 3d secondo le loro superfici limite.

## FORMA DELL'ORBITALE

$l = 0 \rightarrow$  s sferica

$l = 1 \rightarrow$  p 2 lobi (manubrio)

$l = 2 \rightarrow$  d 4 lobi (quadrifoglio)

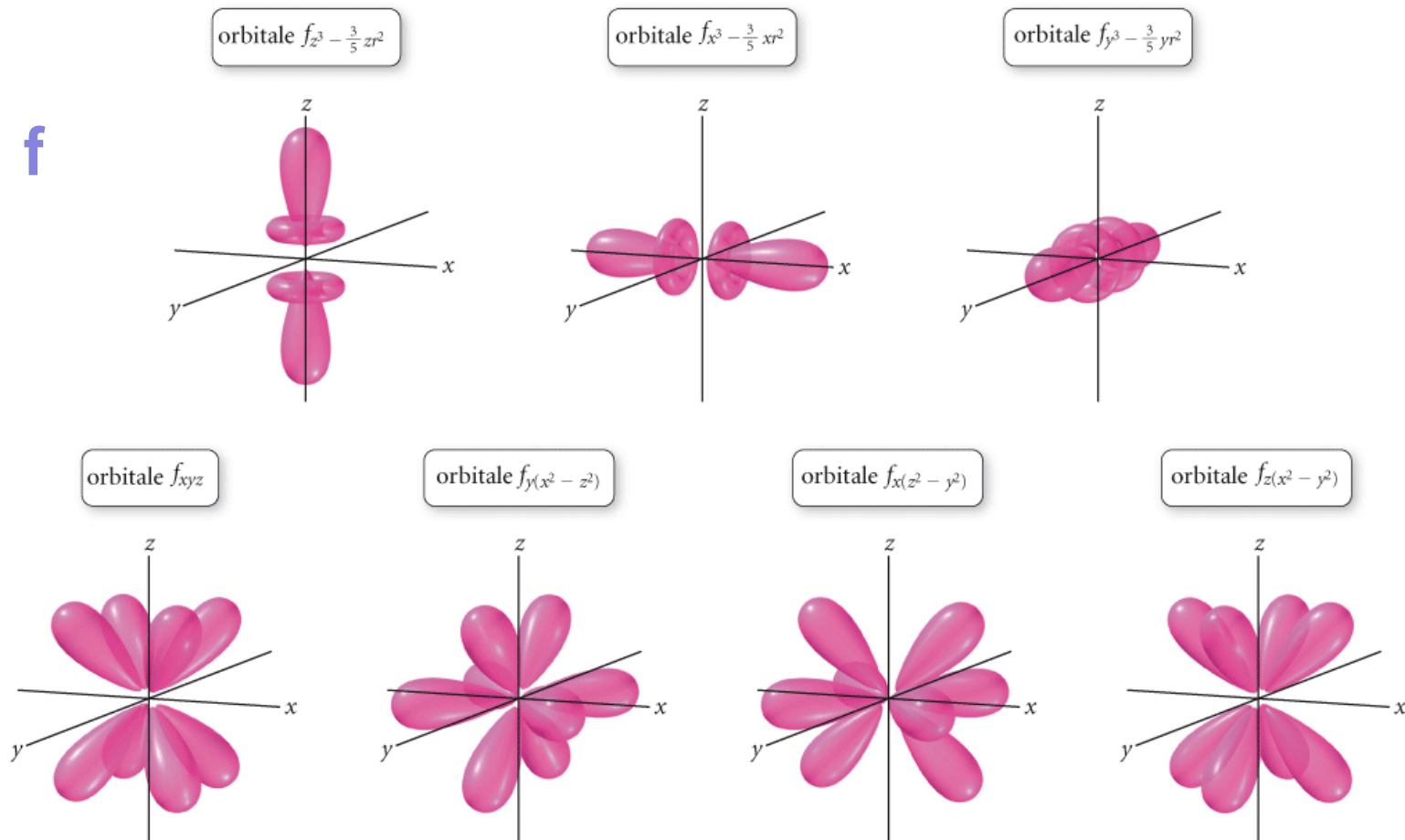
$l = 3 \rightarrow$  f (multilobata)

**n = 4**

**l = 3**

**m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3**

# Orbitali f



▲ FIGURA 7.28 Gli orbitali 4f

## FORMA DELL'ORBITALE

$l = 0 \rightarrow$  s sferica

$l = 1 \rightarrow$  p 2 lobi (manubrio)

$l = 2 \rightarrow$  d 4 lobi (quadrifoglio)

$l = 3 \rightarrow$  f (multilobata)