

Modello quantomeccanico

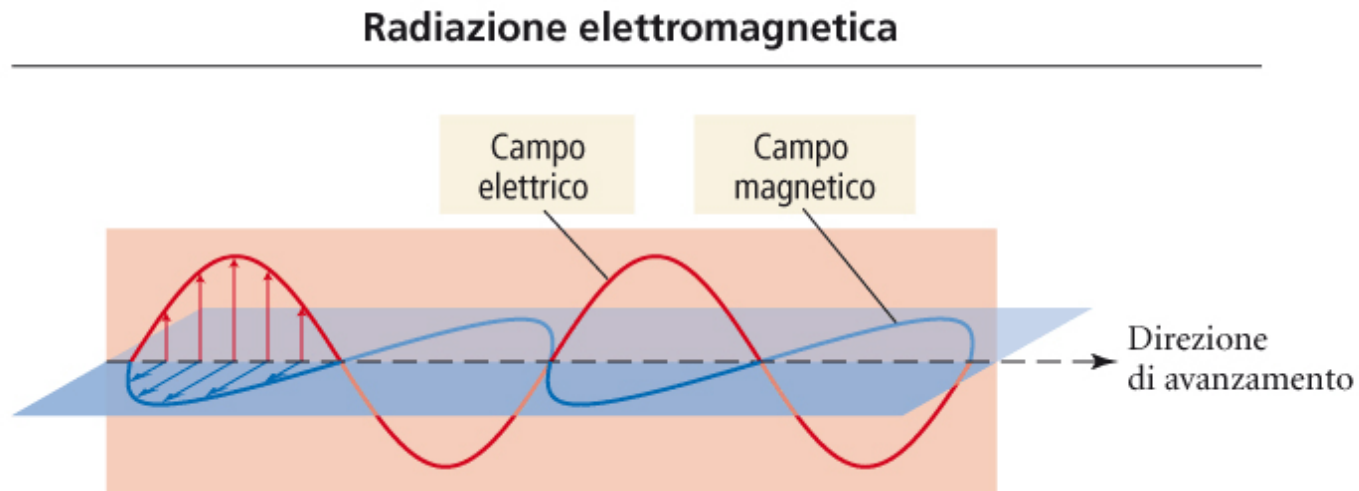
Cap. 7, Tro, EdiSES

LA STRUTTURA DEGLI ATOMI

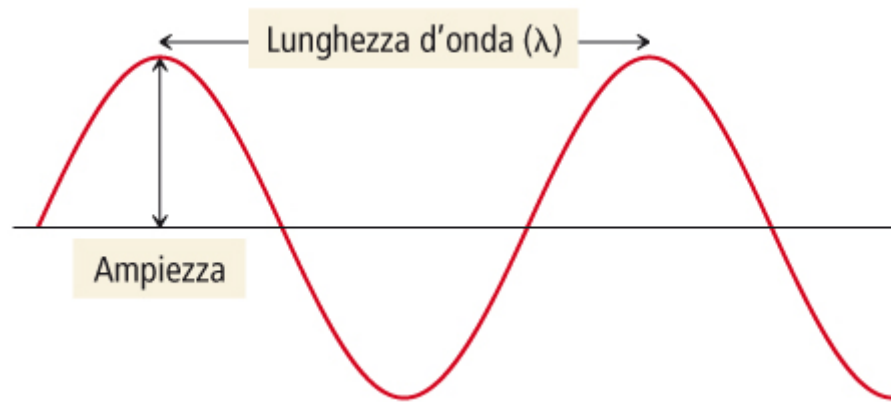
La luce ha molte caratteristiche in comune con gli elettroni.
La luce è una radiazione elettromagnetica

Cos'è la radiazione elettromagnetica?

E' un'**onda** composta da un campo elettrico e un campo magnetico che oscillano in piani perpendicolari tra loro. E' un tipo di energia.
Questi campi possono interagire con particelle cariche come gli elettroni.



Un'onda si descrive definendone **AMPIEZZA** e **LUNGHEZZA D'ONDA**.

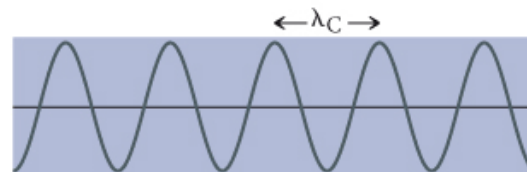
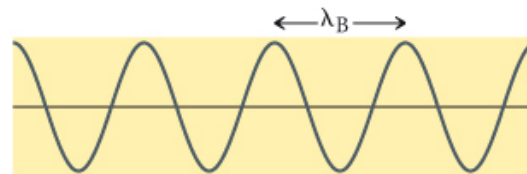
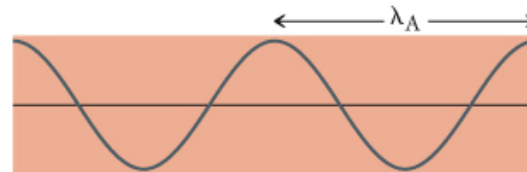


► **FIGURA 7.2** Lunghezza d'onda e ampiezza Lunghezza d'onda e ampiezza sono proprietà indipendenti. La lunghezza d'onda della luce determina il suo colore; l'ampiezza, o intensità, determina la sua luminosità.

A lunghezze d'onda diverse corrispondono colori diversi.

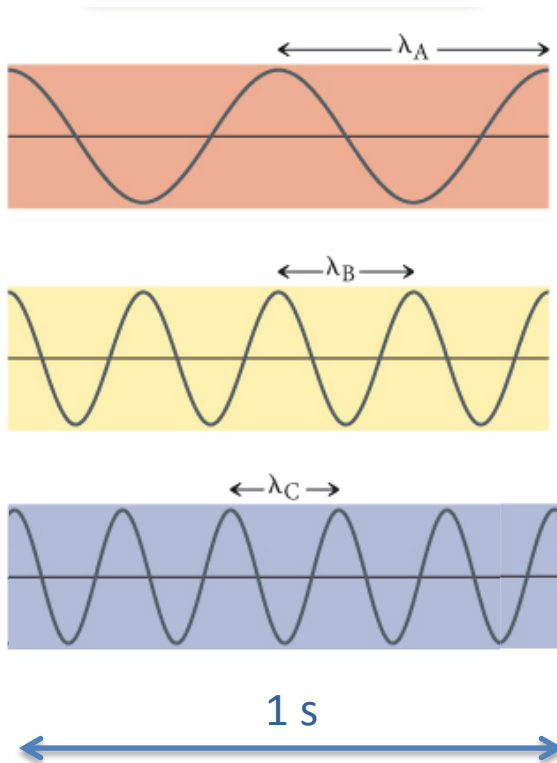
Ad ampiezze diverse corrispondono luminosità diverse.

$$\lambda_A > \lambda_B > \lambda_C$$



Correlata alla lunghezza d'onda vi è la frequenza

Frequenza (ν): il numero di creste dell'onda che passano attraverso un punto stazionario in un unità di tempo. E' misurata in Hertz (**Hz**) o s^{-1}



C'è proporzionalità inversa tra lunghezza d'onda e frequenza

$$\nu = c/\lambda$$

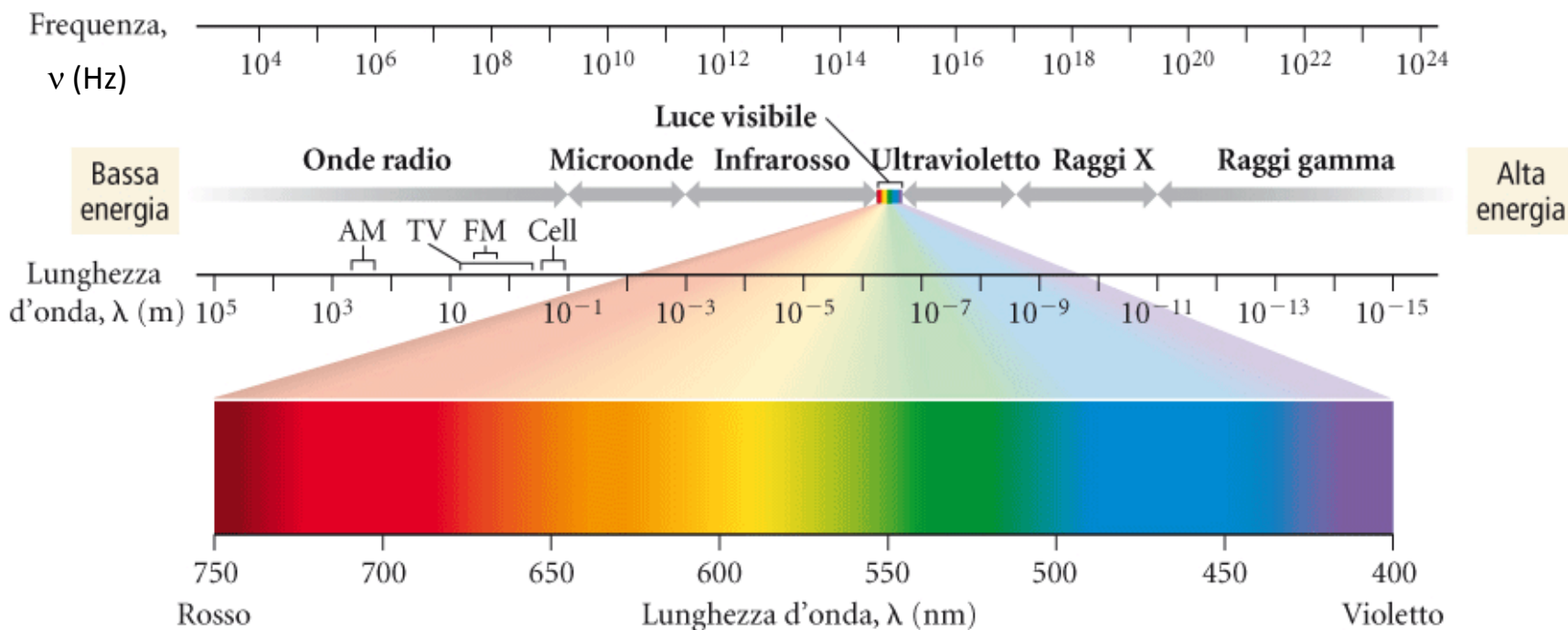
$$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m/s}$$

Velocità della luce nel vuoto

$$\nu_A < \nu_B < \nu_C$$

Le onde elettromagnetiche interagiscono per **interferenza**, costruttiva o distruttiva a seconda di come sono allineate (fasate); possono inoltre dar luogo a fenomeni di **diffrazione**

Lo spettro elettromagnetico



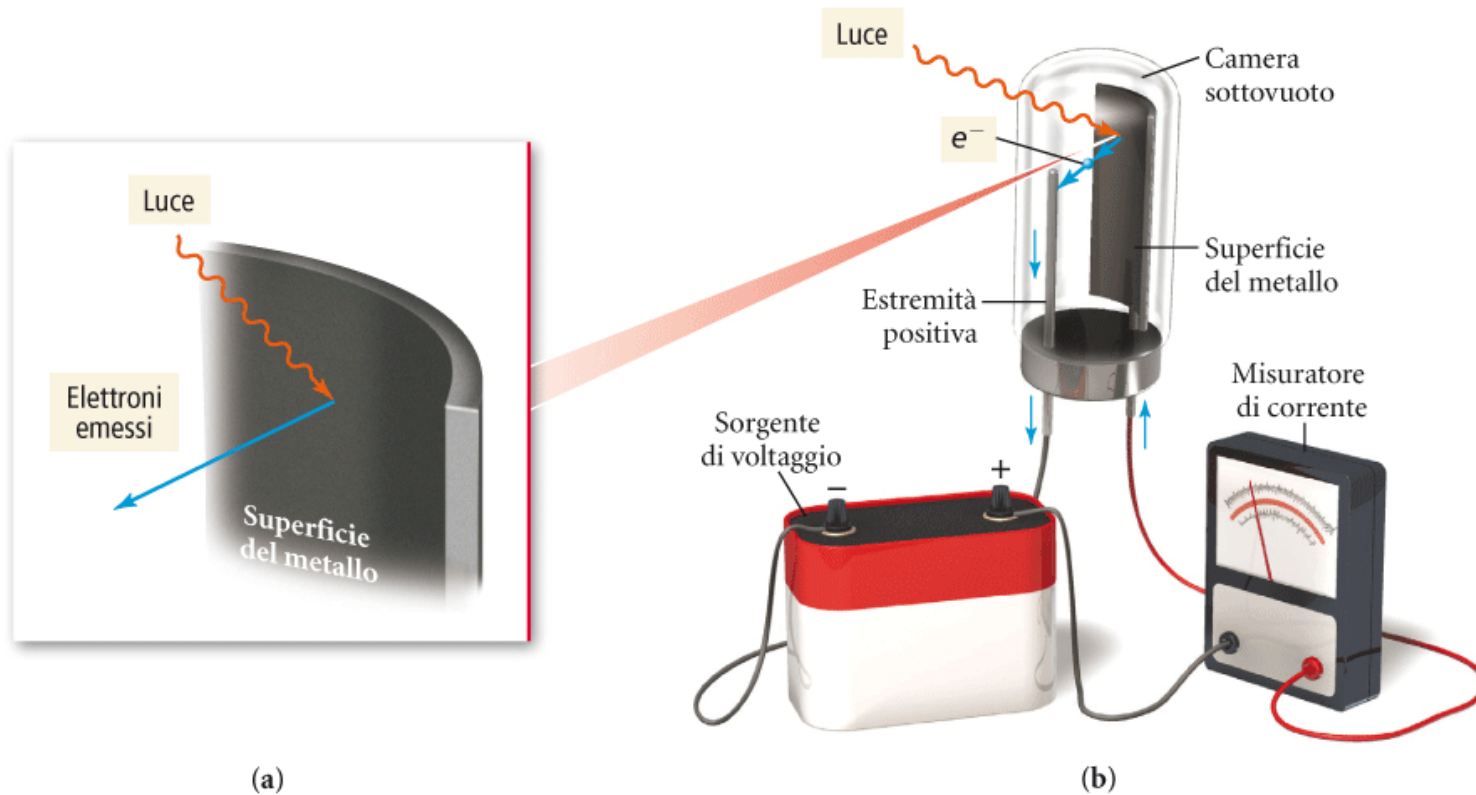
▲ **FIGURA 7.5** Lo spettro elettromagnetico La parte destra dello spettro riporta le radiazioni ad alta energia, alta frequenza e breve lunghezza d'onda. La parte sinistra riporta le radiazioni a bassa energia, bassa frequenza ed ampia lunghezza d'onda. La luce visibile costituisce un piccolo segmento nella parte centrale dello spettro.



N. J. Tro
Chimica - II Ed.
2005

La natura particellare della luce: effetto fotoelettrico

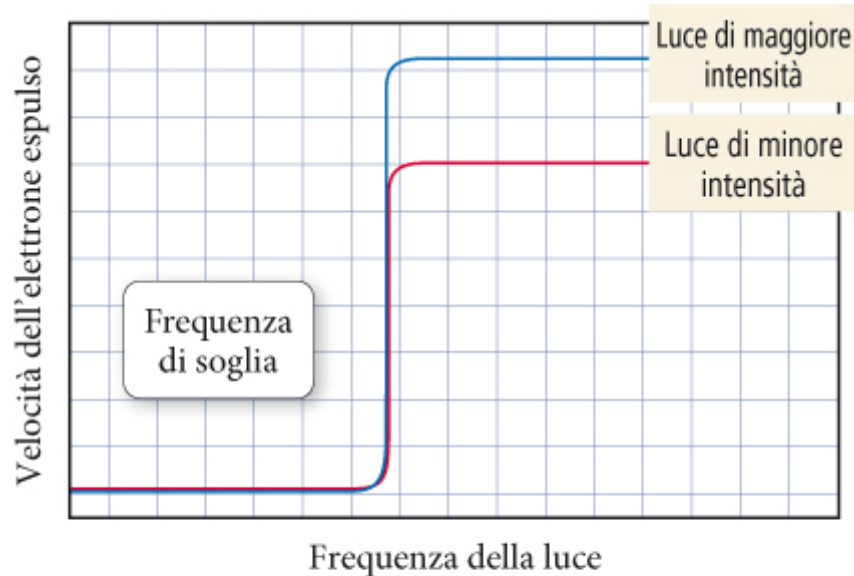
Effetto fotoelettrico



▲ **FIGURA 7.8 Effetto fotoelettrico** (a) Quando un metallo è colpito da una luce di energia sufficiente, la sua superficie emette elettroni. (b) Gli elettroni emessi possono essere misurati come una corrente elettrica.

Si ha emissione di elettroni dalla lamina metallica se e solo se:

$\nu \geq \nu_0$, dove ν_0 è una frequenza soglia, il cui valore è caratteristico del metallo



Energia luminosa è distribuita in pacchetti (detti anche fotoni o quanti)

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Un raggio di luce è un treno di **fotoni, particelle con energia E**

▲ FIGURA 7.9 Effetto fotoelettrico Il grafico riporta la velocità dell'elettrone espulso dal metallo in funzione della frequenza della luce incidente.

- Frequenza della luce (ν), inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda (λ)
- c = velocità della luce = 3×10^8 m/s
- h = costante di Planck = 6.626×10^{-34} J s

Condizione per la fotoemissione

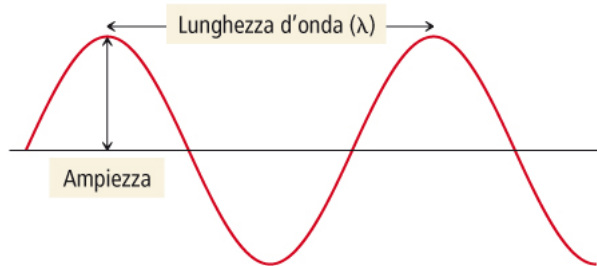
$$h\nu = \phi$$

Energia del fotone Energia di legame dell'elettrone emesso

All'aumentare di ν rispetto a ν_0 , l'energia in eccesso è trasferita all'elettrone sotto forma di energia cinetica.

Riassumendo la lezione finora:

DUALISMO ONDA-PARTICELLA DELLA LUCE!



La luce come onda



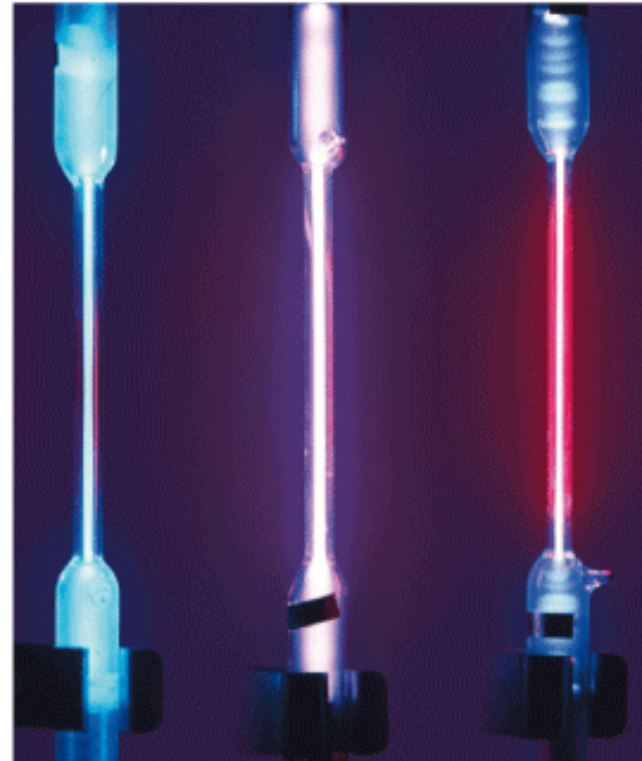
La luce come flusso di fotoni

SPETTROSCOPIA ATOMICA E MODELLO DI BOHR

Quando un atomo assorbe energia (ad es. energia elettrica) spesso la riemette sotto forma di luce.

Lo spettro di emissione comprende le molteplici lunghezze d'onda emesse dall'elemento

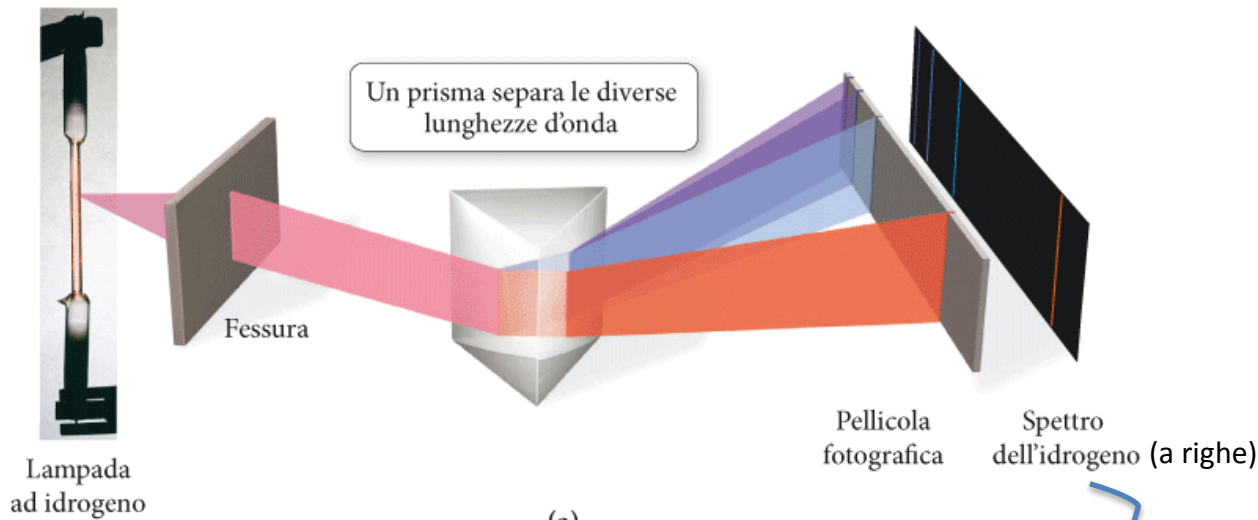
Un dato elemento mostra sempre lo stesso spettro di emissione, che pertanto è usato per identificare l'elemento



▲ **FIGURA 7.10** Mercurio, elio e idrogeno Ciascun elemento emette luce di un colore caratteristico.

Ogni spettro di emissione non è continuo, ma consiste di specifiche lunghezze d'onda che possono essere separate

Spettri di emissione



(a)



Spettro dell'elio (a righe)



Spettro del bario (a righe)



Spettro della luce bianca (continuo)

← Regione del visibile →



Tra una riga di emissione e la successiva o la precedente vi sono zone di oscurità totale. Questa evidenza da cosa dipende?

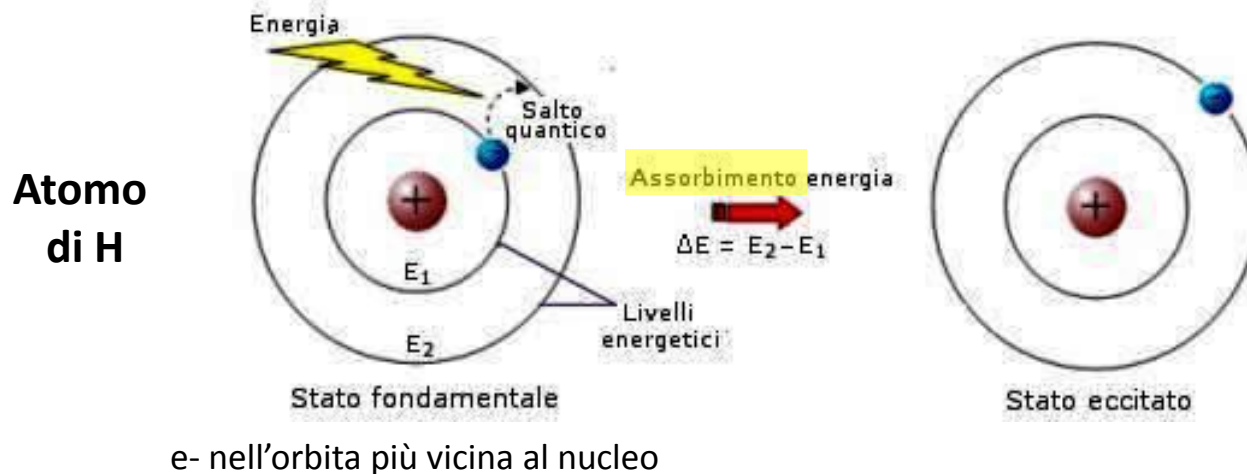
MODELLO DELL'ATOMO DI BOHR

Gli elettroni si muovono attorno al nucleo seguendo **orbite circolari**, la cui **energia è fissa, cioè quantizzata**.

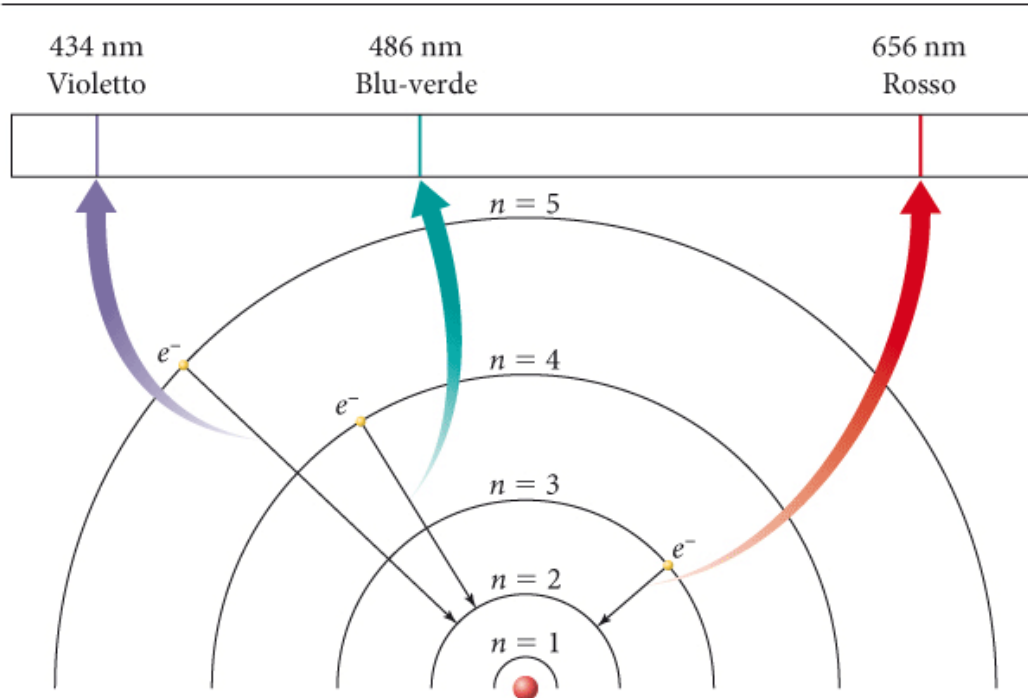
Queste orbite sono chiamate STATI STAZIONARI.

Solo quando l'elettrone passa da uno stato all'altro (**transizione**) si ha **assorbimento o emissione di luce**.

L'energia assorbita da un atomo per interazione con una radiazione elettromagnetica è usata per allontanare gli elettroni dal nucleo portandoli ad una situazione a più alta energia (stato eccitato).



Il modello di Bohr e gli spettri di emissione



Le lunghezze d'onda assorbite o emesse dipendono dalla **differenza di energia tra i livelli coinvolti nella transizione**

Grandi differenze di energia, generano radiazioni con λ piccola

Piccole differenze di energia, generano radiazioni con λ grande

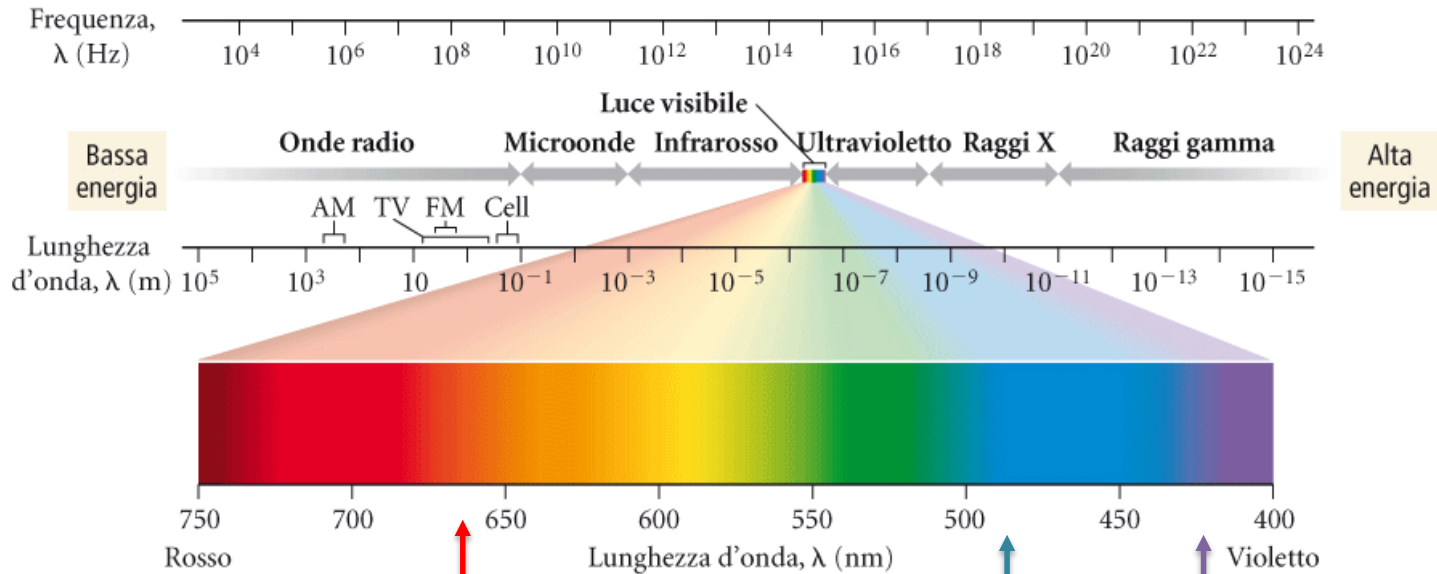
▲ FIGURA 7.12 Il modello di Bohr e gli spettri di emissione Secondo il modello di Bohr, ciascuna linea dello spettro è prodotta quando un elettrone decade da un'orbita stabile, o stato stazionario, a un'altra di energia più bassa.

Atomo di H



N. J. Tro
Chimica - II Ed.
Edises

Lo spettro elettromagnetico



▲ **FIGURA 7.5** Lo spettro elettromagnetico La parte destra dello spettro riporta le radiazioni ad alta energia, alta frequenza e breve lunghezza d'onda. La parte sinistra riporta le radiazioni a bassa energia, bassa frequenza ed ampia lunghezza d'onda. La luce visibile costituisce un piccolo segmento nella parte centrale dello spettro.



N. J. Tro
Chimica - II Ed.
2005

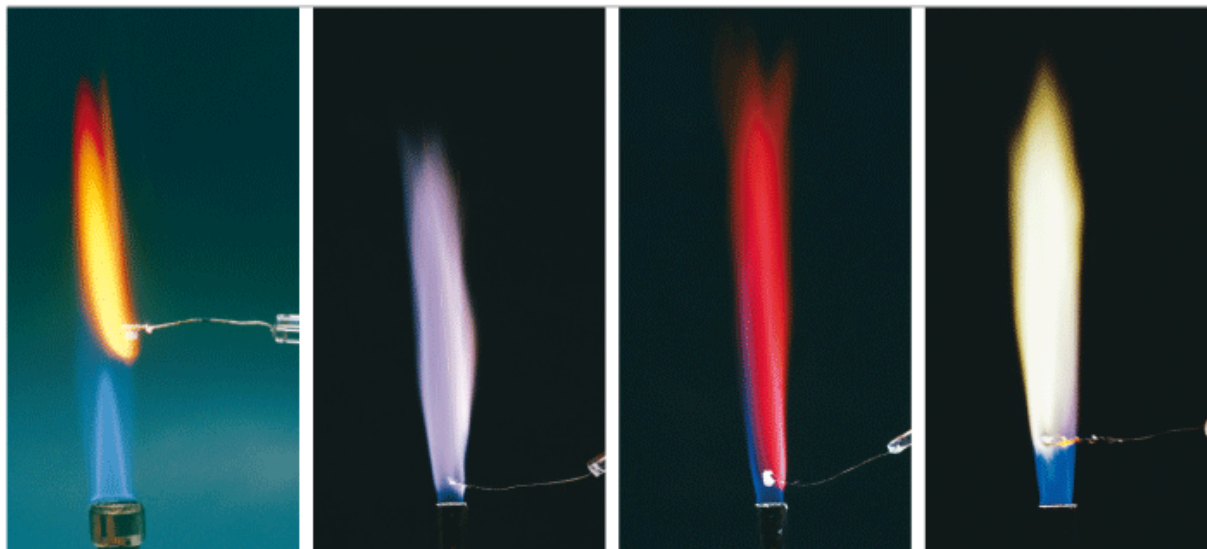
656 nm

486 nm

434 nm

SAGGIO ALLA FIAMMA

Test semplice per identificare gli elementi in un composto ionico



◀ **FIGURA 7.14** Saggio alla fiamma per sodio, potassio, litio e bario È possibile identificare gli elementi dal colore caratteristico della luce che producono quando sono riscaldati in una fiamma. I colori derivano dalle linee particolarmente brillanti dei loro spettri di emissione.



N. J. Tro
Chimica - II Ed.
EdiSES

Emissioni simili sono alla base dei colori dei fuochi d'artificio

La radiazione elettromagnetica ha proprietà corpuscolari.

Il contrario è vero?

Una particella (come l'elettrone) ha proprietà ondulatorie?

De Broglie postula che ad un elettrone di massa m , che si muove alla velocità v , sia associata un'onda di lunghezza d'onda λ

$$\lambda = h / mv$$

Questa relazione collega le proprietà corpuscolari dell'elettrone (m e v) con quelle ondulatorie (λ)

Natura ondulatoria e particellare sono **PROPRIETA' COMPLEMENTARI**

I termini **particella** e **onda** descrivono in modo accurato fenomeni su **scala macroscopica**.

Sono termini che vengono utilizzati per descrivere l'elettrone e la radiazione elettromagnetica

TUTTAVIA

Non si può dimostrare **simultaneamente** il comportamento di particella e onda per la radiazione elettromagnetica o per l'elettrone.

PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE di HEISENBERG

POSIZIONE E VELOCITA' (quest'ultima legata all'**ENERGIA**)

DI UN ELETTRONE SONO PROPRIETA' COMPLEMENTARI:

più conosco una, meno conosco l'altra

(in quantomeccanica l'osservazione di un evento ne influenza il risultato)

- MOLTE PROPRIETA' DI UN ELEMENTO DIPENDONO DALL'**ENERGIA** DEI SUOI ELETTRONI (es. tendenza a formare ioni).

PERTANTO E' IMPORTANTE CONOSCERE L'ENERGIA DI UN ELETTRONE.

DI CONSEGUENZA SULLA **POSIZIONE** CI SARA' INCERTEZZA.

Nella **meccanica classica**, posizione e velocità di un oggetto in moto determinano la sua futura traiettoria in modo certo (le leggi della dinamica di Newton sono **deterministiche**)

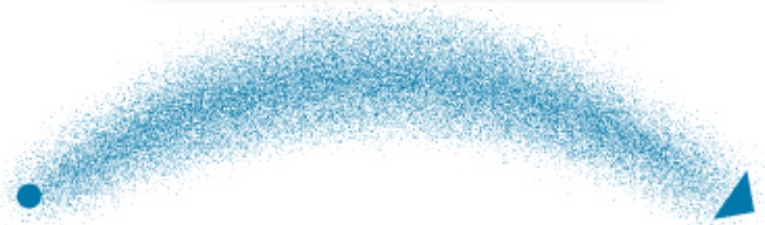
Traiettoria classica



Nella **meccanica quantistica**, non è possibile conoscere in modo certo e simultaneo posizione e velocità di una particella (**principio di indeterminazione**).

Si ragiona in termini statistici (**distribuzione della probabilità**)

Mappa di distribuzione della probabilità in quantomeccanica



▲ **FIGURA 7.18 Traiettoria e probabilità** Nella meccanica quantistica, non è possibile calcolare in modo certo le traiettorie, ma è necessario pensare in termini di mappe di probabilità, rappresentazioni di tipo statistico che mostrano dove una particella quantomeccanica, come un elettrone, ha maggiore probabilità di trovarsi. Nella mappa (ipotetica) della figura, l'ombreggiatura più forte indica la probabilità più alta.

Modello quantomeccanico di Schrödinger

Per ciascuno stato stazionario è nota l'energia dell'elettrone,
ma c'è incertezza sulla sua posizione esatta



L'**ORBITALE** E' UNA MAPPA DI DISTRIBUZIONE DI PROBABILITA'
CHE MOSTRA DOVE E' PROBABILE CHE L'ELETTRONE SI TROVI.

POICHE' UN LEGAME CHIMICO RICHIEDE LA CONDIVISIONE DI
ELETTRONI PER FARE DEI LEGAMI COVALENTI, CONOSCERE LA
DISTRIBUZIONE SPAZIALE DEGLI ELETTRONI E' IMPORTANTE

Energie e **Orbitali** relativi agli elettroni negli atomi si ottengono
risolvendo l'equazione di Schrödinger

Modello quantomeccanico di Schrödinger

- Risolvendo l'equazione di Schrödinger, si ottiene una funzione matematica che descrive la natura ondulatoria dell'elettrone, detta **funzione d'onda** (ψ)
- ***Sono possibili solo certe funzioni d'onda e ad ognuna corrisponde un valore di energia. Le energie degli orbitali sono calcolabili e quantizzate.***
- ψ^2 è una probabilità di trovare l'elettrone in una regione di spazio o orbitale.

Ogni soluzione ψ (quindi ogni orbitale ad esse corrispondente) è INDIVIDUATA da 3 numeri quantici in relazione tra loro:

- **n = numero quantico principale**, $n = 1, 2, 3, \dots$
(determina la dimensione e l'energia complessiva dell'orbitale)
- **l = numero quantico del momento angolare**, $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
(determina la forma dell'orbitale)
- **m_l = numero quantico magnetico**, $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$
(specifica l'orientamento dell'orbitale)

Esiste un quarto numero quantico,
detto **numero quantico di spin, m_s** ,
che specifica il verso della rotazione (spin) dell'elettrone

- Lo spin è una proprietà fondamentale dell'elettrone (come la sua carica negativa)
- Lo spin è **quantizzato** e può assumere i valori di **$+1/2$** ("spin verso l'alto") e **$-1/2$** ("spin verso il basso")

n determina dimensioni ed energia dell'orbitale

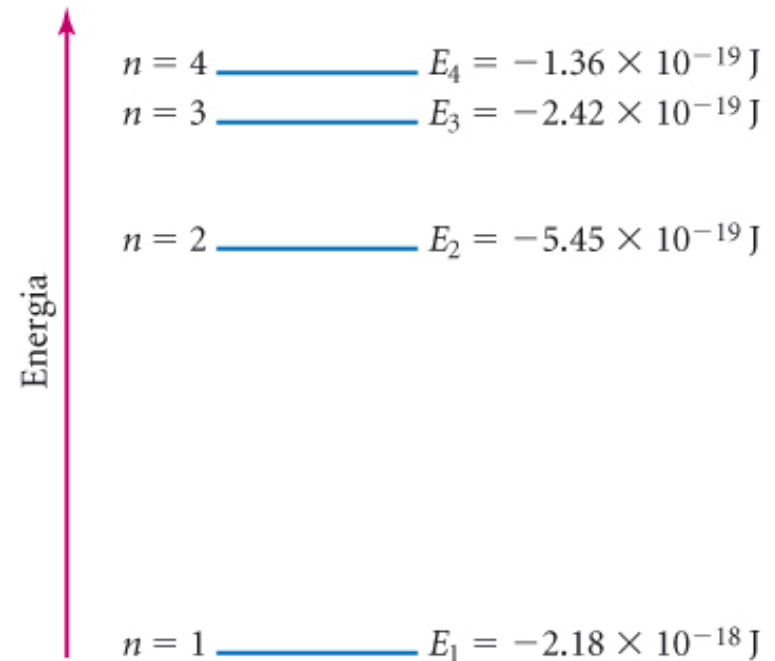
Per l'atomo di idrogeno, l'energia di un elettrone in un orbitale di numero quantico n è:

$$E_n = \frac{-2.18 \times 10^{-18} \text{ (J)}}{n^2}$$

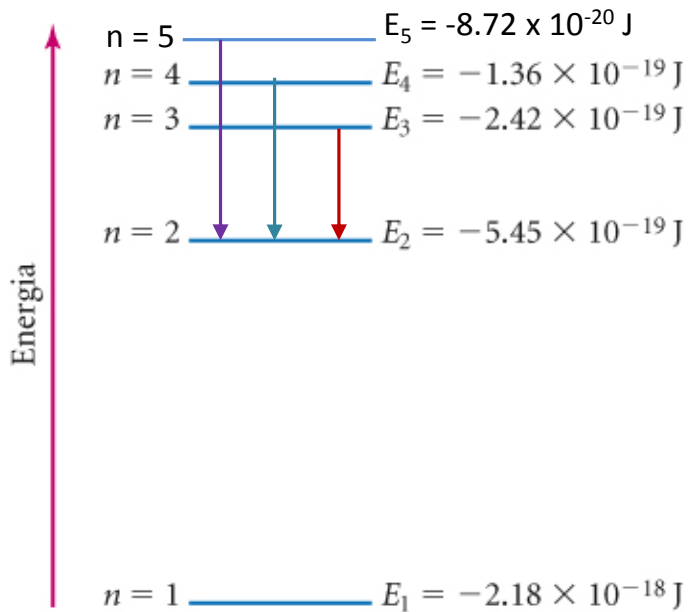
dove n = 1, 2, 3....

costante di Rydberg per l'atomo di H

- **L'energia è quantizzata** (ristretta a specifici valori)
- L'energia dell'elettrone è negativa perché risulta abbassata dalla sua interazione col nucleo
- La distanza tra gli orbitali diminuisce all'aumentare di n
- Orbitali con n maggiore, hanno energia maggiore (meno negativa)



$$E_n = \frac{-2.18 \times 10^{-18} \text{ (J)}}{n^2}$$



$$\Delta E_{5 \rightarrow 2} = E_2 - E_5 =$$

$$-5.45 \times 10^{-19} + 8.72 \times 10^{-20} = -4.58 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Delta E_{5 \rightarrow 2} = -E_{\text{fotone}} = -hc / \lambda \Rightarrow \lambda = -hc / \Delta E_{5 \rightarrow 2}$$

$$\lambda = \frac{-6.626 \times 10^{-34} \text{ (J s)} \times 3 \times 10^8 \text{ (m/s)}}{-4.58 \times 10^{-19} \text{ J}} =$$

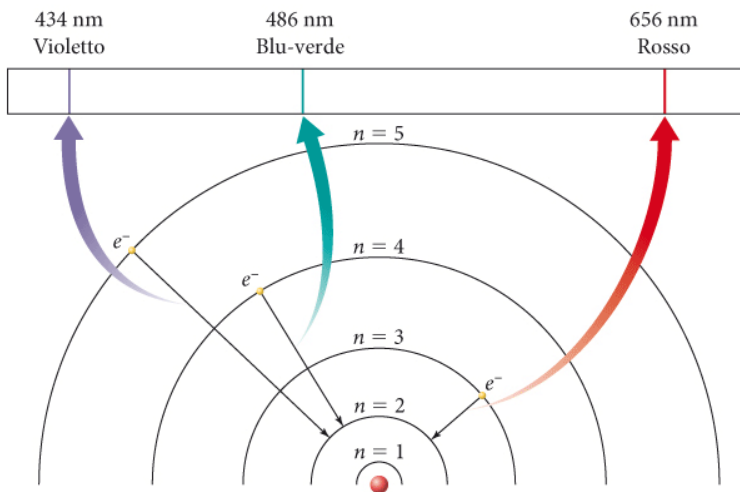
$$= 4.34 \times 10^{-7} \text{ m} = 434 \text{ nm}$$

Analogamente:

$$\Delta E_{4 \rightarrow 2} \Rightarrow \lambda = 486 \text{ nm}$$

$$\Delta E_{3 \rightarrow 2} \Rightarrow \lambda = 656 \text{ nm}$$

... e per $\Delta E_{2 \rightarrow 1}$, $\Delta E_{3 \rightarrow 1}$, etc ?



l, numero quantico del momento angolare

Determina la forma dell'orbitale;

Per evitare confusione tra n e l , i valori di l sono solitamente indicati come lettere, come riportato in tabella:

Valore di l	Designazione in lettere
$l = 0$	<i>s</i>
$l = 1$	<i>p</i>
$l = 2$	<i>d</i>
$l = 3$	<i>f</i>

Ciascuna specifica combinazione dei primi 3 numeri quantici individua un orbitale atomico

Es. L'orbitale atomico con $n = 1$, $l = 0$ e $m_l = 0$ è unico e si chiama **1s**

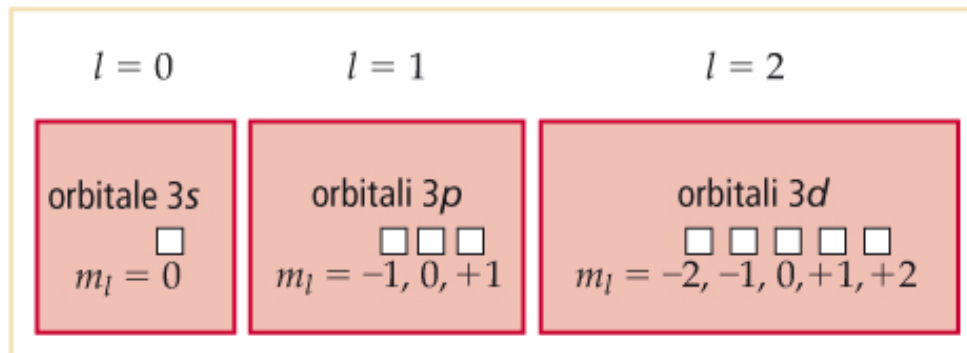
L'orbitale atomico con $n = 2$, $l = 0$ e $m_l = 0$ è unico e si chiama **2s**

Quando $n = 2$ e $l = 1$, abbiamo 3 orbitali (uno per ogni valore possibile di m_l , ossia $m_l = -1, 0, +1$) chiamati complessivamente **2p**

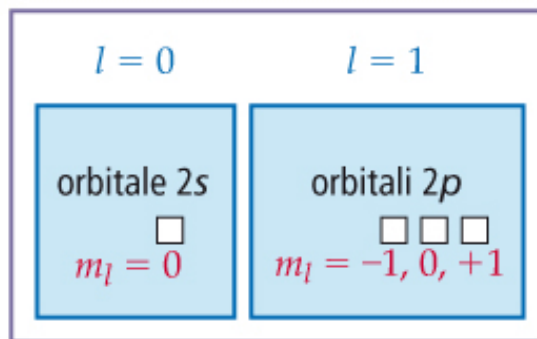
Livello principale
(specificato da n)

Sottolivello
(specificato da l)

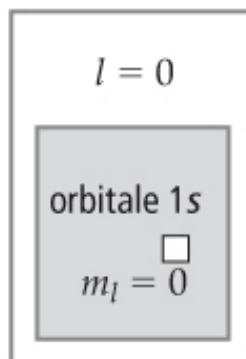
$n = 3$



$n = 2$



$n = 1$



Ogni quadratino
rappresenta
un orbitale

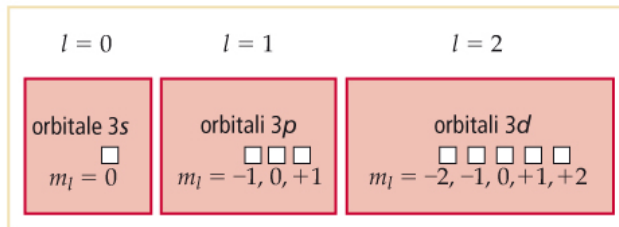
$l = 0, \dots, n-1$

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

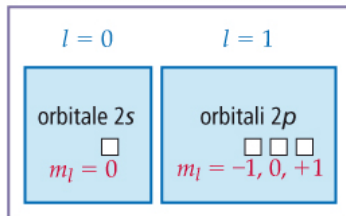
Livello principale
(specificato da n)

Sottolivello
(specificato da l)

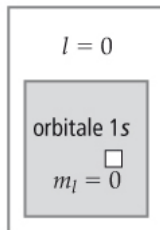
$n = 3$



$n = 2$



$n = 1$



- In ciascun livello, ho un numero di sottolivelli uguale a n .

Es. Il livello $n = 1$ ha un sottolivello; Il livello $n = 2$ ha 2 sottolivelli, uno con $l = 0$ e uno con $l = 1$

- In ciascun sottolivello, ho un numero di orbitali uguale a $2l + 1$.

Es. Il sottolivello s ($l = 0$) ha un solo orbitale; Il sottolivello d ($l = 2$) ha 5 orbitali

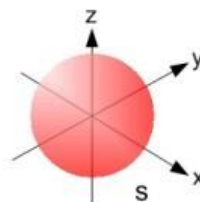
- In livello, il numero totale di orbitali è uguale a n^2 .

Es. Il livello $n = 1$ ha un solo orbitale; Il livello $n = 2$ ha 9 orbitali in totale

L'energia degli orbitali dipende da n (al crescere di n , aumenta l'energia dell'orbitale)

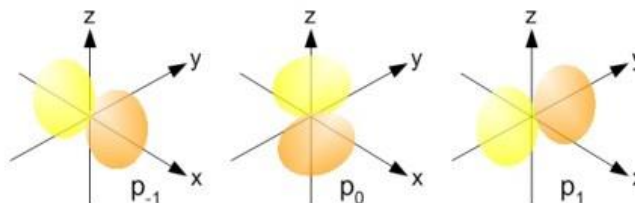
Orbitali con stesso n hanno la stessa energia, cioè sono degeneri.
Questo vale solo per l'atomo di idrogeno che ha un solo elettrone.

Gli orbitali s sono sferici



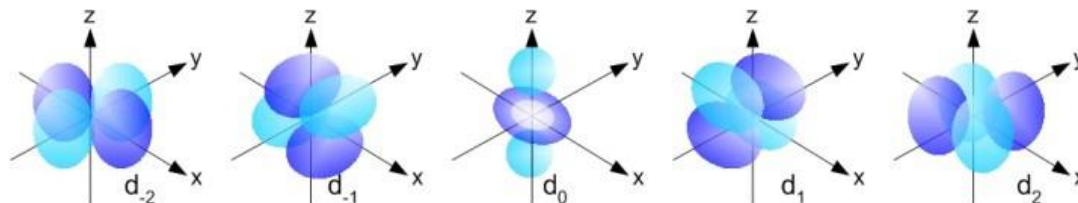
$l = 0$

Gli orbitali p hanno due lobi



$l = 1$

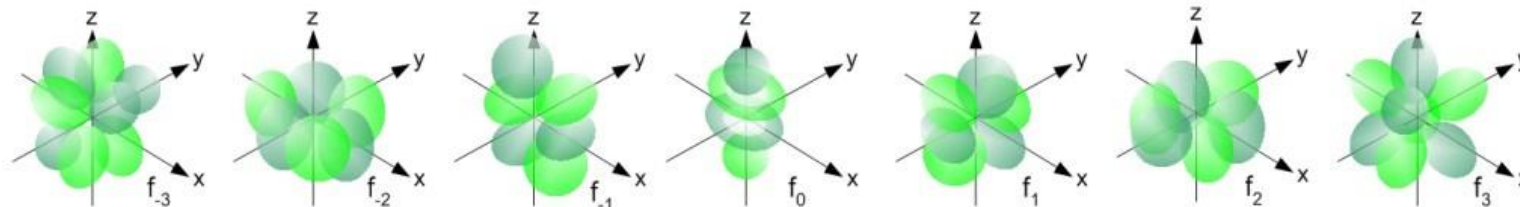
Gli orbitali d
hanno 4 lobi



$l = 2$

orbitali f

$l = 3$



Nodi: punti in cui ψ (e quindi anche ψ^2) vale zero

- La forma degli orbitali atomici è importante perchè, come vedremo, i legami chimici covalenti dipendono dalla condivisione di elettroni che occupano tali orbitali
- Per formare un legame covalente, gli orbitali atomici devono, infatti, sovrapporsi opportunamente e la loro forma determinerà la forma della molecola risultante

- Schrödinger sviluppò la sua equazione d'onda per l'atomo di idrogeno, che contiene un solo elettrone
- Nel caso di atomi multielettronici, bisogna considerare le repulsioni interelettroniche.
- Dato che le posizioni degli elettroni non sono note in modo esatto, tali repulsioni possono solo essere stimate => anche le soluzioni dell'equazione d'onda saranno solo approssimate