

2bis. I modelli atomici

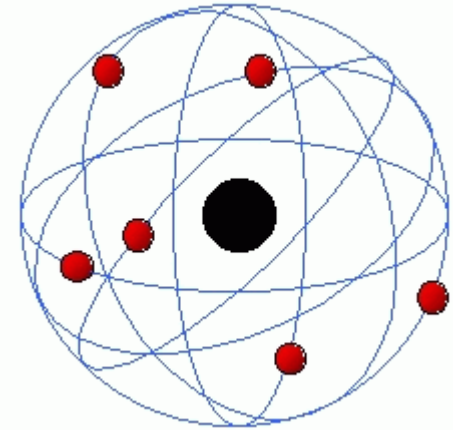
- 2.1 Il modello di Thomson
- 2.2 Il modello di Rutherford;
- 2.3 Il dualismo particella-onda;
- 2.4 Il modello di Bohr
- 2.5 Il modello a orbitali
- 2.6 Il riempimento degli orbitali e le strutture di Lewis.

2.1 Il modello atomico di Thomson

Nel 1902, Joseph John Thomson propose il primo modello fisico dell'atomo: aveva infatti provato un anno prima l'esistenza dell'elettrone. Egli immaginò che un atomo fosse costituito da una sfera fluida di materia caricata positivamente (protoni e neutroni non erano stati ancora scoperti) in cui gli elettroni (negativi) erano immersi (**modello a panettone**, in inglese *plum pudding model* o **modello ad atomo pieno**), rendendo neutro l'atomo nel suo complesso

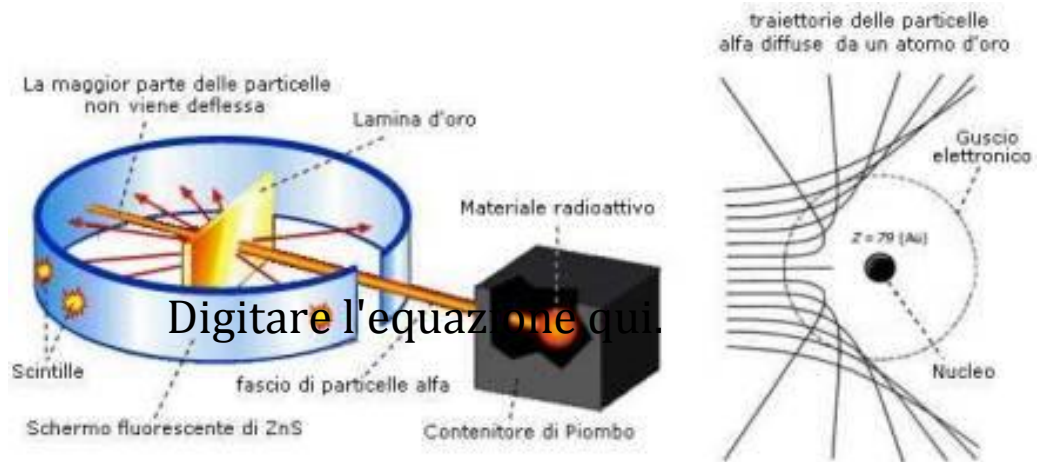


2.2 Il modello atomico di Rutherford



Il modello atomico di Thomson fu superato quando furono scoperte da Ernest Rutherford le particelle che formano il nucleo dell'atomo: i protoni. Nel 1911 Rutherford fece un esperimento cruciale, con lo scopo di convalidare il modello di Thomson. Egli bombardò un sottilissimo foglio di oro, posto fra una sorgente di particelle alfa e uno schermo. Le particelle, attraversando la lamina, lasciarono una traccia del loro passaggio sullo schermo. L'esperimento portò alla constatazione che i raggi alfa non venivano quasi mai deviati; solo l'1% dei raggi incidenti era deviato considerevolmente dal foglio di oro (alcuni venivano completamente respinti). Attraverso questo esperimento, Rutherford propose un modello di atomo in cui quasi tutta la massa dell'atomo fosse concentrata in una porzione molto piccola, il nucleo (caricato positivamente) e gli elettroni gli ruotassero attorno così come i pianeti ruotano attorno al Sole (**modello planetario**).

2.2 Il modello atomico di Rutherford



L'atomo era comunque largamente composto da spazio vuoto, e questo spiegava il perché del passaggio della maggior parte delle particelle alfa attraverso la lamina. Il nucleo è così concentrato che gli elettroni gli ruotano attorno a distanze relativamente enormi, aventi un diametro da 10.000 a 100.000 volte maggiore di quello del nucleo. Rutherford intuì che i protoni da soli non bastavano a giustificare tutta la massa del nucleo e formulò l'ipotesi dell'esistenza di altre particelle, che contribuissero a formare l'intera massa del nucleo. Nel modello atomico di Rutherford non compaiono i neutroni, perché queste particelle furono successivamente scoperte da Chadwick nel 1932.

2.3 Dualismo particella - onda

La maggior parte delle nostre conoscenze sulla struttura dell'atomo derivano dalla comprensione di come gli atomi interagiscono con la luce ed emettono luce se eccitati.

Nel 1864, James Clerk Maxwell sviluppò una elegante teoria matematica per descrivere qualsiasi tipo di radiazione in termini di campi elettrici e magnetici oscillanti nello spazio. Per queste radiazioni come la luce, le microonde, i segnali radio e televisivi, i raggi X sono indicate nel loro insieme col nome di **radiazione elettromagnetica**.

2 • I MODELLI ATOMICI

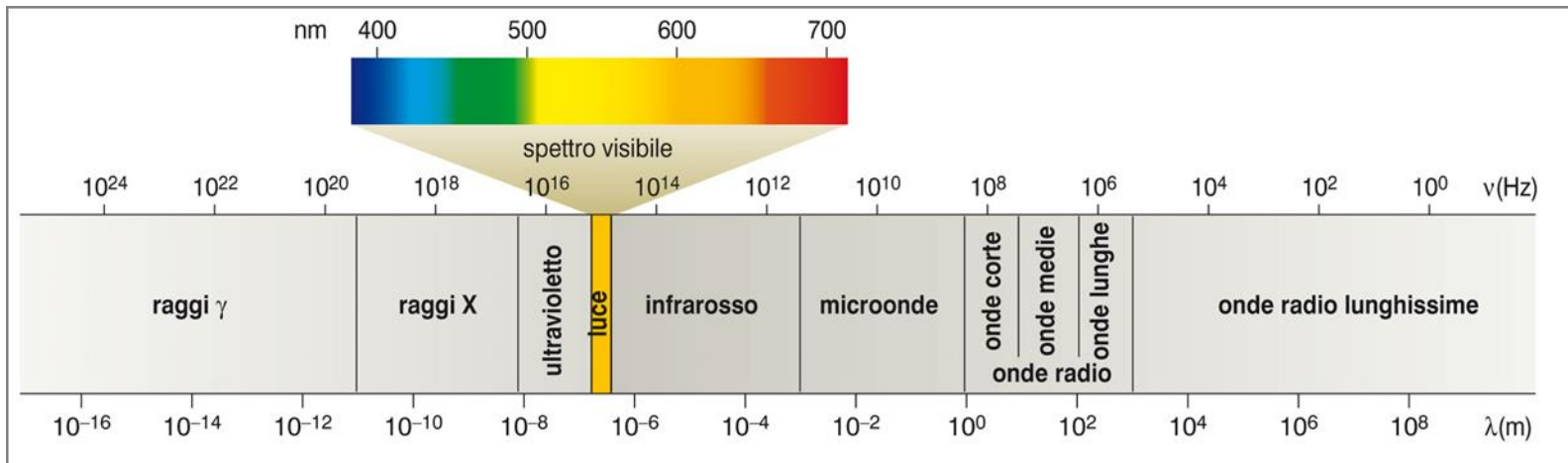
Ogni radiazione elettromagnetica è caratterizzata dalla sua lunghezza d'onda e dalla sua frequenza:

La **lunghezza d'onda** è definita come la distanza fra due successive creste (o anche tra due successive valli)

La **frequenza** corrisponde al numero di onde complete che passano in un dato punto in un certo intervallo di tempo.

La lunghezza d'onda e la frequenza sono correlate con la velocità c della luce secondo l'equazione

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



2 • I MODELLI ATOMICI

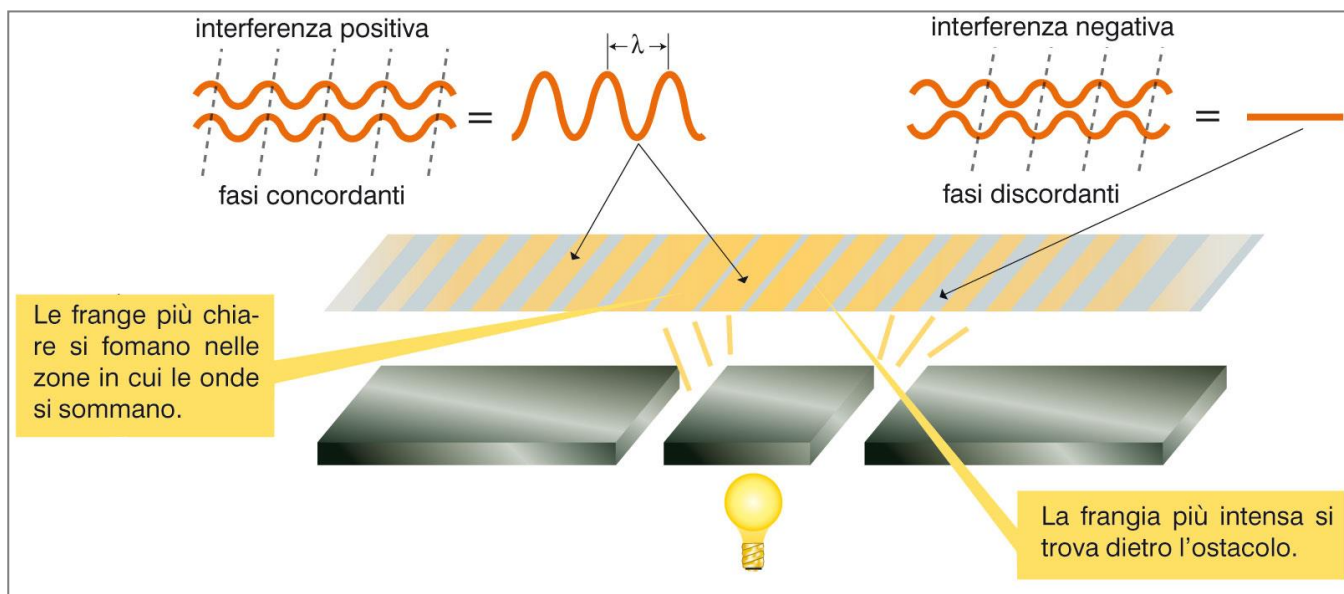
La prova più evidente della natura ondulatoria della luce è legata al fenomeno della **diffrazione**.

Esso si verifica per esempio quando un fascio di luce giunge su una fenditura, un foro o un ostacolo molto piccoli, aventi dimensioni confrontabili con la lunghezza d'onda luminosa.

Il fascio non si propaga più in linea retta ma dopo l'ostacolo o la fenditura si allarga formando zone chiare e scure alternate chiamate **frange d'interferenza**.

La luce è un particolare tipo di onda elettromagnetica che si crea per rapidissima oscillazione di cariche elettriche.

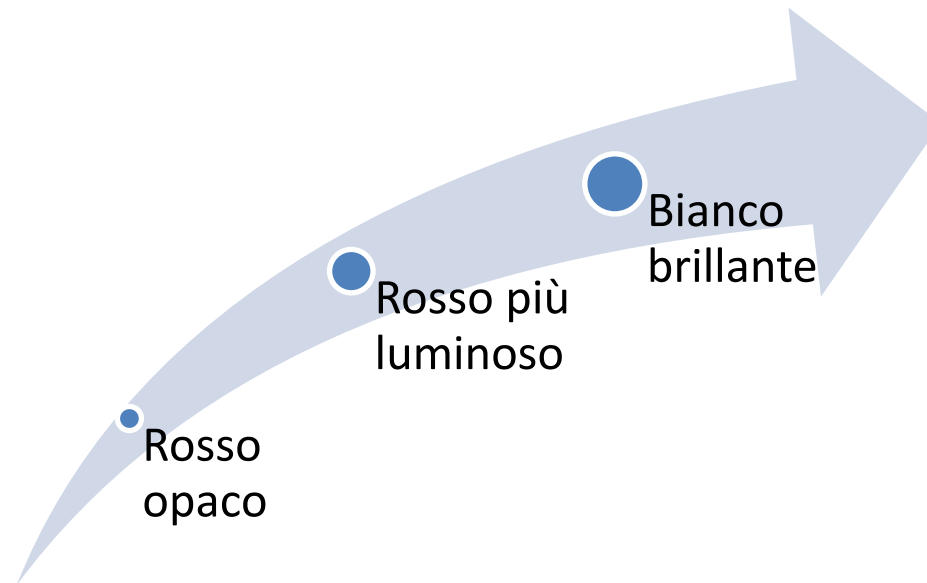
L'insieme delle onde elettromagnetiche costituisce lo **spettro elettromagnetico**.



2 • I MODELLI ATOMICI

La seconda natura della luce, quella corpuscolare si può evidenziare invece non appena essa interagisce con la materia.

Un pezzo di metallo, quando viene scaldato, emette radiazione elettromagnetica, con lunghezze d'onda che dipendono dalla temperatura. Il colore del metallo subisce una modifica:



2 • I MODELLI ATOMICI

Alla fine del XIX secolo, gli scienziati cercarono di spiegare la relazione tra l'intensità e la lunghezza d'onda della radiazione emessa da un corpo incandescente. Nel 1900, il fisico **Max Planck** propose una spiegazione:

Seguendo la fisica classica, ipotizzò che fossero gli atomi (detti oscillatori) dell'oggetto incandescente a originare, vibrando, la radiazione elettromagnetica emessa.

Tale radiazione poteva avere solo valori discreti di energia in accordo con la seguente equazione

$$E = n \cdot h \cdot \nu$$

dove n è un intero positivo.

Planck propose che l'energia è **quantizzata**

Quantizzazione significa che sono permesse solo certe vibrazioni, con specifiche frequenze.

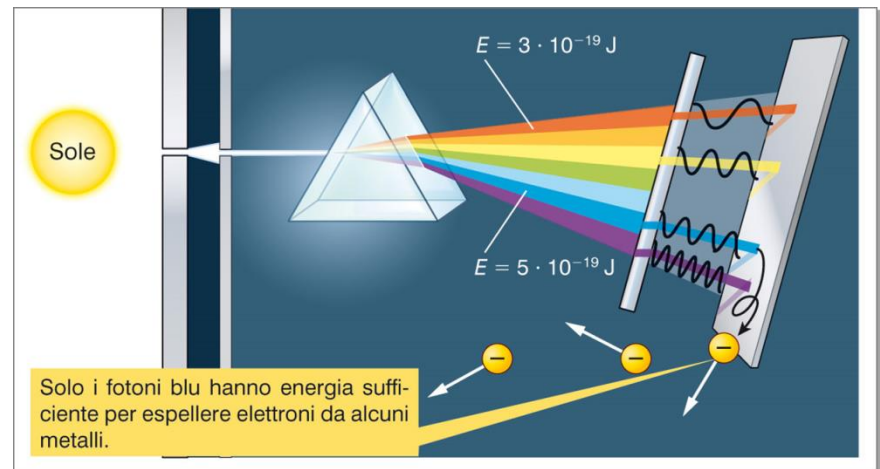
La costante di proporzionalità h è detta costante di Planck, il suo valore è $6,6260693 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

2 • I MODELLI ATOMICI

La spiegazione del fenomeno dello spettro della luce emessa da un corpo incandescente portò alla scoperta da parte di **Albert Einstein** dell'**effetto fotoelettrico**.

Gli elettroni sono emessi quando la luce colpisce la superficie di un metallo ma solo se la frequenza della luce è sufficientemente elevata.

Einstein dimostrò che tutte queste osservazioni sperimentali potevano essere spiegate combinando l'equazione di Planck con una nuova idea: la luce ha proprietà corpuscolari. Questi corpuscoli, privi di massa, che oggi vengono chiamati **fotoni** sono pacchetti di energia. L'energia di ogni fotone è proporzionale alla frequenza della radiazione come indicato dalla legge di Planck



2.4 Il modello di Bohr

Bohr propose una struttura di tipo «planetaria» per l'atomo di idrogeno nella quale l'elettrone si muove in un'orbita circolare attorno al nucleo, proprio come i pianeti girano intorno al sole proprio come aveva fatto Rutherford.

Secondo le teorie del tempo, un elettrone carico negativamente in movimento nel campo elettrico generato dal nucleo avrebbe dovuto perdere energia. Alla fine, l'elettrone sarebbe precipitato sul nucleo.

Per risolvere tale contraddizione, Bohr ipotizzò che un elettrone può percorrere solo certe orbite, o livelli energetici, in cui è stabile.

In altre parole, l'energia dell'elettrone nell'atomo è quantizzata.

Bohr ricavò un'equazione in grado di valutare l'energia posseduta da un singolo elettrone che si trova nella n-esima orbita dell'atomo di H

$$\text{Energia potenziale dell'elettrone nell}'n\text{ -esimo livello} = E_n = -\frac{Rhc}{n^2}$$

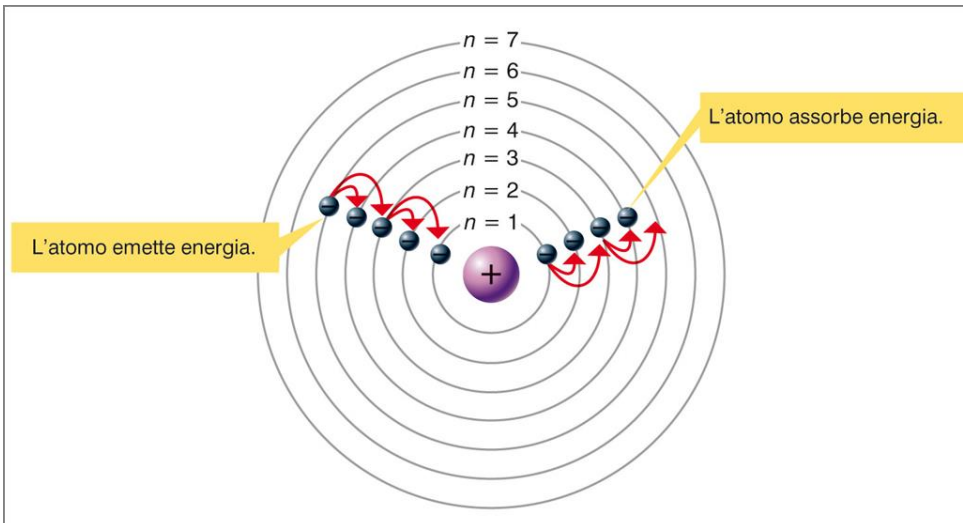
dove R è una costante detta costante di Rydberg

h è la costante di Planck

c è la velocità della luce

n è detto numero quantico principale (esso può assumere valori interi 1,2,3, ecc.)

L'equazione ha diverse caratteristiche importanti:



Il numero quantico n definisce l'energia degli orbitali permessi nell'atomo di idrogeno

Le orbite degli elettroni in un atomo sono **quantizzate**

L'energia dell'elettrone ha un valore negativo

Un atomo che ha i suoi elettroni nei livelli energetici più bassi si trova nello stato fondamentale

Il nuovo modello dell'atomo di idrogeno di Bohr si basa sui seguenti assunti:

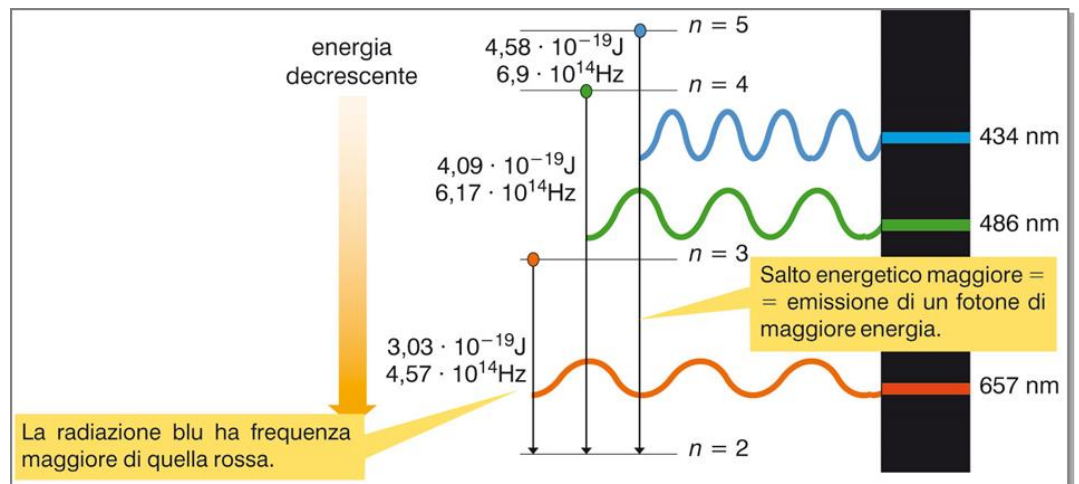
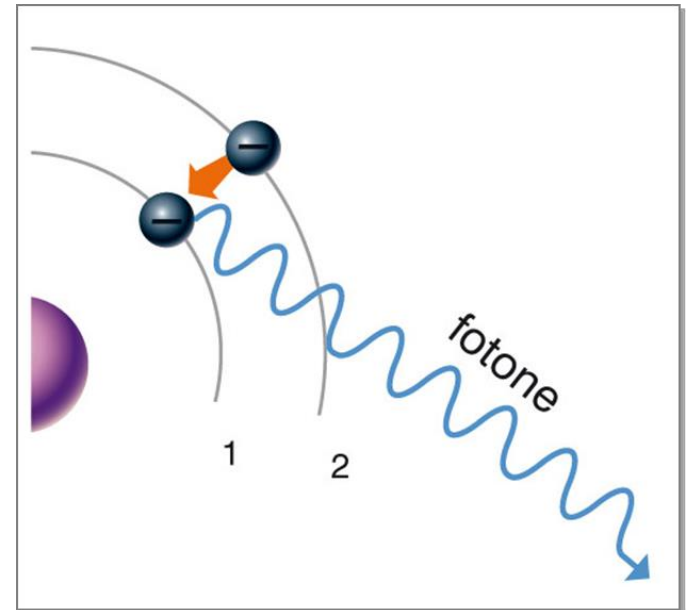
- l'elettrone percorre solo determinate orbite circolari dette orbite stazionarie;
- all'elettrone sono permesse solo certe orbite, a cui corrispondono determinati valori di energia (quantizzata);
- per passare da un'orbita a un'altra a livello energetico più elevato, l'elettrone assorbe energia;
- per passare da un'orbita a un'altra a contenuto energetico minore, l'elettrone emette un fotone di appropriata frequenza;
- l'energia del fotone emesso o assorbito corrisponde alla differenza di energia delle due orbite

2 • I MODELLI ATOMICI

I livelli a energia superiore dello stato fondamentale si chiamano **stati eccitati** e l'elettrone li può raggiungere solo se riceve una sufficiente energia

Se un elettrone si allontana dalla propria orbita si ha una **transizione energetica**, ovvero emissione di energia sotto forma di fotone.

Ogni transizione dell'elettrone da uno stato eccitato a un livello energetico inferiore è caratterizzata da una riga nello spettro di emissione.



2 • I MODELLI ATOMICI

Il modello atomico di Bohr presentò presto tutti i suoi limiti: non era applicabile ad atomi con molti elettroni e non spiegava gli spettri atomici in presenza di un campo magnetico.

L'effetto fotoelettrico permise di dimostrare che la luce, che è di solito considerata un'onda, può avere anche proprietà di particelle, anche se prive di massa.

Questo fatto fu analizzato da De Broglie.

Se la luce ha una duplice natura, la stessa cosa può valere per la materia?

E' possibile che un elettrone, considerato come una particella, possa mostrare in alcune circostanze proprietà ondulatorie?

Nel 1925, De Broglie propose che a un elettrone di massa m , che si muove a velocità v , fosse associata un'onda di lunghezza d'onda data dall'equazione

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

Come il dualismo particella-onda influenza il modello atomico e la collocazione degli elettroni nell'atomo?

Schrodinger

- Sviluppò un modello atomico che fu chiamato come quanto-meccanica. Si basava sull'uso di equazioni matematiche in grado di descrivere il movimento delle onde (funzioni d'onda)

Born

- E' possibile calcolare solo la probabilità di trovare un elettrone con una certa energia in una certa regione di spazio

Heisenberg

- Per un oggetto estremamente piccolo come l'elettrone è impossibile determinare con accuratezza allo stesso tempo sia l'energia che la posizione

2 • I MODELLI ATOMICI

Gli elettroni sono legati al nucleo dall'attrazione elettrostatica che si instaura tra le cariche positive e negative.

Gli elettroni sono sistemati in livelli di energia crescenti, denominati **strati** o **gusci elettronici**.

I livelli sono $n=1, n=2, n=3, n=4, n=5, n=6, n=7$.

Questi sette livelli di energia sono in grado di descrivere la struttura elettronica di tutti gli elementi della tavola periodica.

Ciascun livello di energia è suddiviso in uno o più sottolivelli, designati con le lettere s, p, d, f .

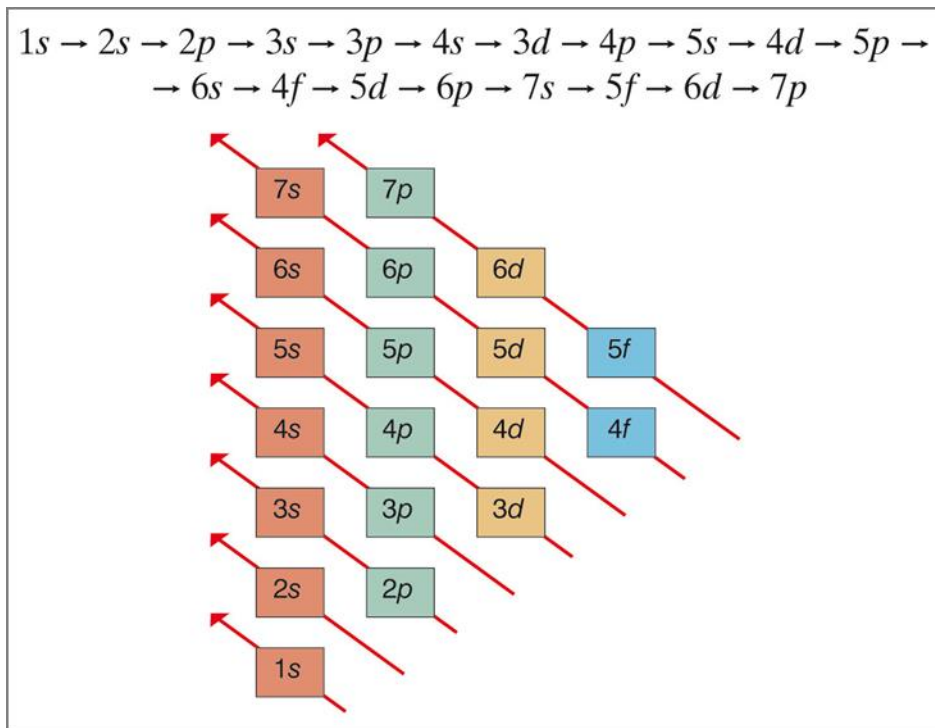
Il numero massimo di elettroni che il livelli di energia possono contenere si ricava dalla relazione

$$\text{numero massimo di elettroni} = 2 \cdot n^2$$

2 • I MODELLI ATOMICI

La rappresentazione completa dei sottolivelli occupati da tutti gli elettroni, in un atomo oppure in uno ione, è chiamata **configurazione elettronica**.

La successione degli orbitali in cui sistemare gli elettroni in ordine di energia crescente è:



2.5 Il modello a orbitali

Poiché le informazioni sul moto dell'elettrone possono essere solo di tipo probabilistico, con la meccanica quantistica il concetto di orbita di un elettrone è superato e inadeguato.

Le onde che si propagano con l'elettrone in moto nell'atomo possono essere descritte da una funzione matematica proposta da Schrödinger nel 1926: è **l'equazione d'onda di Schrödinger**.

L'equazione d'onda di Schrödinger fornisce informazioni sulla probabilità di trovare l'elettrone in un punto particolare dello spazio intorno al nucleo.

La funzione d'onda contiene tre numeri interi, detti **numeri quantici** (n , l e m) che definiscono lo stato quantico dell'elettrone e ne specificano il valore di una proprietà.

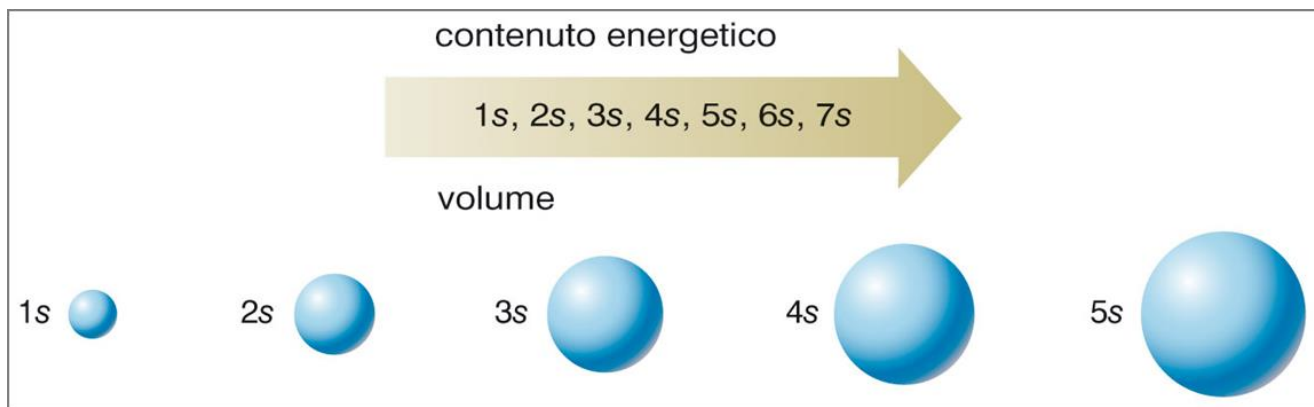
L'**orbitale** è una funzione d'onda elettronica caratterizzata da una particolare terna di valori di n , l e m .

2 • I MODELLI ATOMICI

- Il **numero quantico principale n** ($n = 1, 2, 3, \dots, 7$) definisce il livello energetico dell'elettrone che è proporzionale alla distanza dal nucleo.
- Il **numero quantico secondario l** ($l = 0, 1, \dots, n-1$) determina le caratteristiche geometriche dell'orbitale (sottolivello energetico).

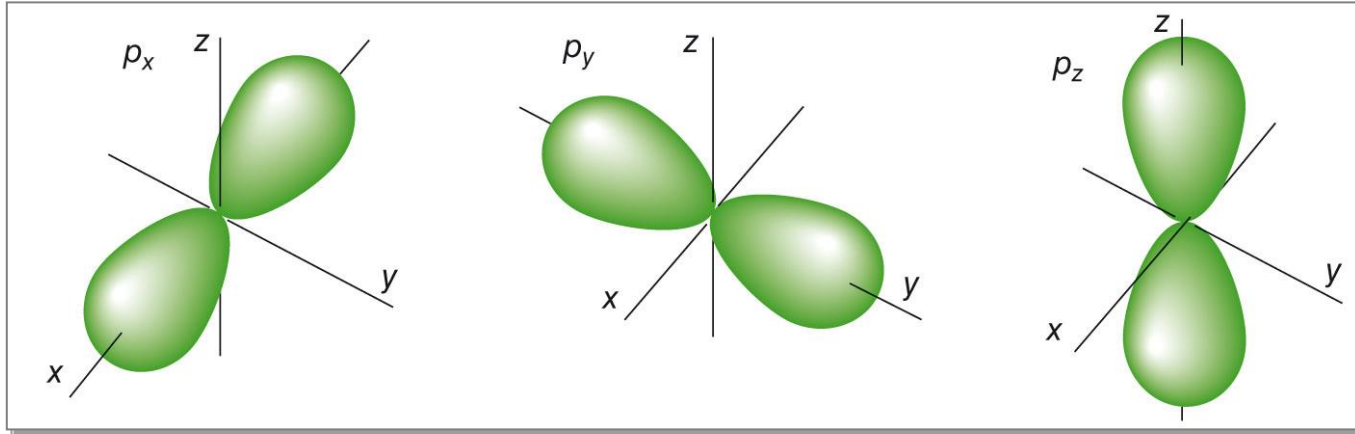
valori di l	0	1	2	3
orbitale:	s	p	d	f

La superficie di contorno degli orbitali s è una sfera il cui volume aumenta all'aumentare del numero quantico principale n .

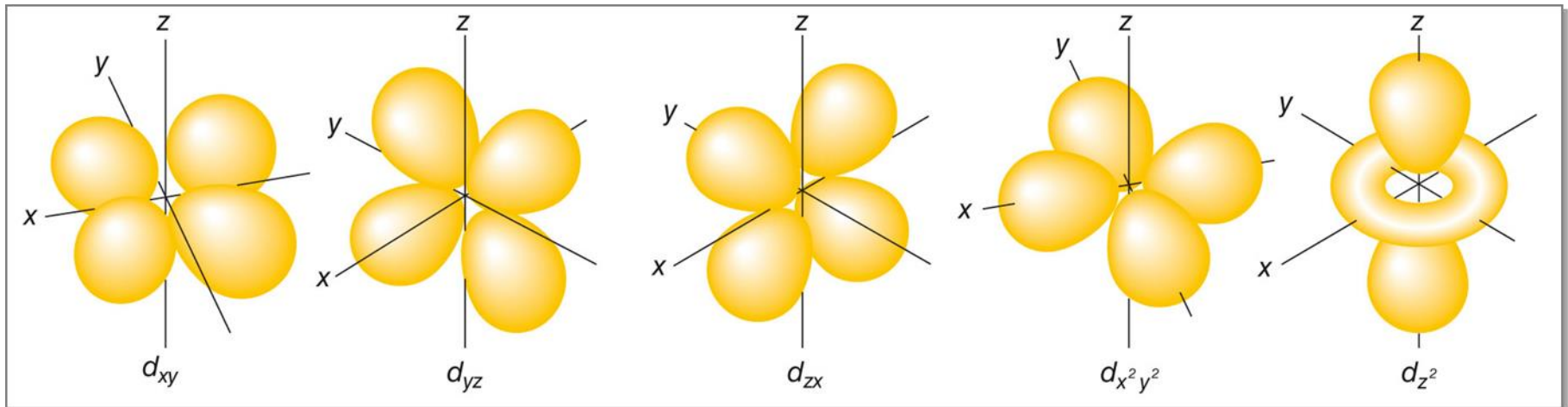


2 • I MODELLI ATOMICI

La superficie di contorno degli orbitali p è un doppio lobo che si espande lungo gli assi x , y e z .



La superficie di contorno degli orbitali d è a quattro lobi



2 • I MODELLI ATOMICI

Il **numero quantico magnetico** m ($m = -l, 0, +l$) definisce quanti orbitali della stessa forma, ma con orientazione diversa, possono coesistere in un sottolivello

Il numero quantico di spin è il quarto numero quantico. Esso possiede soltanto due valori $-1/2$ e $1/2$.

Ciascun valore corrisponde a una rotazione in senso orario o antiorario dell'elettrone; esso infatti si comporta come se fosse una piccola trottola con proprietà magnetiche.

La scoperta del quarto numero quantico, portò **Pauli** a enunciare il **principio di esclusione**, secondo il quale in un orbitale possono essere presenti al massimo due elettroni con spin opposto o antiparallelo.

$$\uparrow +1/2 \quad \downarrow -1/2$$

2 • ATOMI ED ELEMENTI: LE UNITÀ COSTITUTIVE DELLA CHIMICA

n	Numeri quantici		Tipo di orbitali	Numero massimo di elettroni per tipo di orbitale
	l da 0 a $(n-1)$	m $(-l, 0, +l)$		
4	3	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	4f	14
	2	-2 -1 0 +1 +2	4d	10
	1	-1 0 +1	4p	6
	0	0	4s	2
3	2	-2 -1 0 +1 +2	3d	10
	1	-1 0 +1	3p	6
	0	0	3s	2
2	1	-1 0 +1	2p	6
	0	0	2s	2
1	0	0	1s	2

2.6 Il riempimento degli orbitali

Gli elettroni si dispongono intorno al nucleo rispettando tre regole:

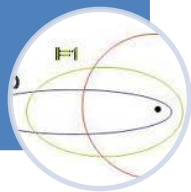
1. Il principio dell'aufbau, secondo il quale gli elettroni si configurano dapprima in orbitali con minore energia a cominciare dalla posizione più vicina al nucleo
2. Il principio di esclusione di Pauli, secondo cui due elettroni che occupano lo stesso orbitale hanno spin opposto
3. La regola della massima molteplicità o regola di Hund secondo cui se ci sono più orbitali della stessa energia, prima si colloca un elettrone su ciascun orbitale vuoto e poi si completano gli orbitali semipieni

2 • ATOMI ED ELEMENTI: LE UNITÀ COSTITUTIVE DELLA CHIMICA

Le configurazioni elettroniche degli elementi si possono rappresentare in tre modi diversi:

- N (Z=7)
 $1s^2 2s^2 2p^3$
- O (Z=8)
 $1s^2 2s^2 2p^4$

1. Notazione
spettroscopica:



- elettroni rappresentati da frecce e gli orbitali da Quadrati

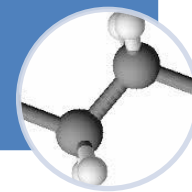


2. Diagramma a
caselle:



- Si circonda il simbolo dell'elemento con tanti pallini quanti sono gli elettroni dello strato esterno. Al massimo si possono mettere quattro coppie di elettroni (doppietti).

3. Notazione di
Lewis:



ATOMO	Z	CONFIGURAZIONE DELLO STATO FONDAMENTALE
H	1	$1s^1$
He	2	$1s^2$
Li	3	$1s^2 2s^1$
Be	4	$1s^2 2s^2$
B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

2 • ATOMI ED ELEMENTI: LE UNITÀ COSTITUTIVE DELLA CHIMICA

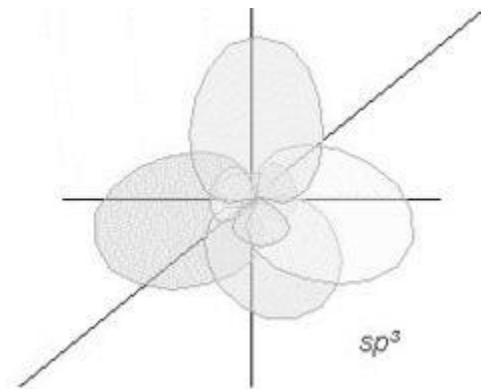
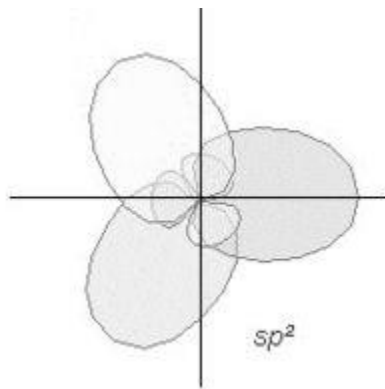
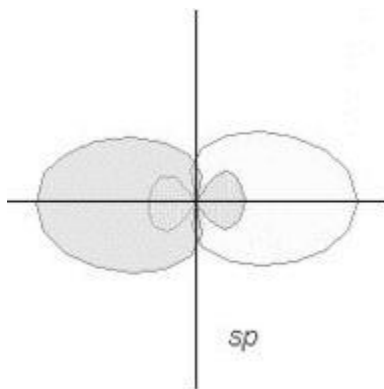
Gli orbitali atomici convenzionali vengono ottenuti risolvendo l'equazione di Schrödinger per sistemi idrogenoidi (ovvero un nucleo carico positivamente attorno al quale orbita un unico elettrone). Questi formano una base completa per descrivere tutti gli stati del sistema. Tuttavia, quando ci sono due o più elettroni che interagiscono fra di loro, questi orbitali non sono più autostati del sistema. Invece che definire un nuovo insieme di orbitali, per ogni possibile numero di elettroni attorno al nucleo, si preferisce, solitamente, descrivere tutti i sistemi come combinazione lineare degli orbitali, ottenuti per atomi idrogenoidi.

In chimica queste combinazioni vengono solitamente chiamate **orbitali ibridi** e si hanno i seguenti casi:

$s + p \rightarrow$ due orbitali ibridi sp allineati lungo l'asse dell'orbitale p originario che puntano in direzioni opposte, quindi con un angolo di 180° fra loro;

$s + 2 p \rightarrow$ tre orbitali ibridi sp^2 che giacciono sul piano formato dai due orbitali p di partenza e puntano ai tre vertici di un triangolo equilatero, quindi con un angolo di 120° fra loro;

$s + 3 p \rightarrow$ quattro orbitali ibridi sp^3 che puntano ai quattro vertici di un tetraedro, quindi con un angolo di $109,47^\circ$ fra loro (il valore esatto è $2 \arccos 3^{-1/2}$)



L'ibridazione porta ad avere un gruppo di orbitali *degeneri* in cui gli elettroni andranno a distribuirsi occupandone il più possibile; prendiamo l'esempio del carbonio, la cui configurazione elettronica stabile è

$1s^2 2s^2 2p^2$

