

9. STRUTTURA DELL'ATOMO

9.1. Orbitali atomici

D. Occupiamoci ancora degli atomi parlando anzitutto del *principio di indeterminazione*, dovuto al fisico tedesco Werner Heisenberg (1901-1976), che viene enunciato in vari modi. Uno di questi è: «Il valore di una grandezza viene modificato nel momento stesso in cui si procede alla sua misurazione».

Esempi. a) Quando si misura la pressione dei pneumatici, applicando il manometro alla valvola esce un poco di aria: la pressione viene così leggerissimamente (direbbe il ragionier Fantozzi) modificata nel momento stesso in cui viene misurata.
b) Quando si misura la temperatura dell'acqua di una piscina, il termometro assorbe calore e modifica leggerissimamente la temperatura dell'acqua.
c) Quando si misura una corrente elettrica con un galvanometro, una piccolissima quantità di corrente viene consumata per muovere l'ago dello strumento.

Nel macrocosmo, l'alterazione prodotta su ciò che si sta misurando è tanto piccola da diventare trascurabile. Non lo è più nel campo delle particelle subatomiche. Per queste il principio di Heisenberg viene così enunciato: «Non è possibile determinare rigorosamente la *posizione* di una particella subatomica senza che resti una incertezza sul suo *moto*». Ovvero: «Non è possibile determinare con precisione il *moto* di una particella subatomica senza che resti una notevole incertezza sulla sua *posizione*»

Esempio. Ipotizziamo l'esistenza di un microscopio che ci permetta di vedere un elettrone e seguirne la traiettoria. Per far ciò l'elettrone deve essere illuminato ma, essendo tanto piccolo, nel momento in cui viene colpito da un fotone di luce, si sposterebbe. La posizione dell'elettrone cambia nel momento stesso in cui si cerca di determinarla.

Per il principio di indeterminazione è dunque impossibile determinare contemporaneamente la posizione e la velocità di un elettrone. E' però possibile valutare la *probabilità* di trovare un elettrone in un determinato punto dello spazio intorno al nucleo.

Un **orbitale atomico** è una regione dello spazio intorno al nucleo di un atomo in cui si ha la pratica certezza (probabilità > 90 %) di trovare un determinato elettrone. Intorno al nucleo atomico non sono più ipotizzati, come un tempo, elettroni rotanti su orbite più o meno complesse ma «nuvole elettroniche di probabilità», «sciame di elettroni», spazi tridimensionali dagli incerti confini in cui si muovono gli elettroni. Sono descritti dalle *equazioni di Schrödinger* (Erwin Schrödinger, fisico austriaco, 1887-1961) e i meno complessi si possono rappresentare con figure geometriche orientate nello spazio. Così ad esempio, la massima probabilità di trovare l'elettrone dell'atomo di idrogeno si ha alla distanza di 53 pm dal nucleo.

9.2. Numeri quantici

D. Un orbitale è definito da quattro numeri quantici: *numero quantico principale, numero quantico angolare, numero quantico magnetico e numero quantico di spin.*

Il fisico danese *Niels Bohr* (1885-1962) postulò che per gli atomi non valessero le leggi della meccanica classica, sostenendo che il momento angolare P di un elettrone può assumere soltanto valori discreti, *quantizzati*, multipli del rapporto $h/2\pi$

$$P = n \times h / 2 \pi$$

dove h è una costante universale, *la costante di Planck* ($h = 6,626\ 176 \cdot 10^{-34}$ J·s). (Max Karl Planck, fisico tedesco, 1858-1947).

R. Ha parlato di momento angolare; di che cosa si tratta?

D. Abbiamo incontrato il momento angolare di un oggetto parlando di grandezze fisiche. Per un oggetto molto piccolo in moto rotatorio, è il prodotto $P = m \times r \times v$, dove m è la massa dell'oggetto, r il raggio dell'orbita descritta e v la sua velocità periferica.

Nell'equazione di Bohr, n può assumere soltanto valori interi 1, 2, 3, 4... , si chiama *numero quantico principale* e determina il *livello*

energetico occupato dagli elettroni. Più alto è n , maggiore è la distanza tra l'elettrone e il nucleo.

R. Ritengo di avere capito che cosa è il momento angolare ma che significano i termini *quantico* e *livello energetico*?

D. Numerose esperienze eseguite da grandi scienziati hanno dimostrato che non è possibile considerare le particelle subatomiche e le onde elettromagnetiche come entità distinte e diverse. Alcune proprietà delle particelle subatomiche sono comprensibili soltanto considerandole come *onde di materia* e alcune proprietà delle onde elettromagnetiche sono state spiegate ipotizzando l'esistenza di particelle prive di massa che si muovono alla velocità della luce, i *quanti di energia* o *fotoni*.

L'energia E di un fotone associato ad un'onda elettromagnetica è direttamente proporzionale alla frequenza

$$E = h f \quad \text{ovvero} \quad E = h c / \lambda$$

dove c è la velocità della luce ($3 \cdot 10^8$ m/s), λ la lunghezza d'onda e h una costante universale, la *costante di Planck* ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s). Come si vede, tanto più alta è la frequenza, tanto maggiore è l'energia trasportata da un'onda elettromagnetica.

Questa forma di energia, l'*energia radiante*, si propaga anche nel vuoto.

Una unità di misura non SI dell'energia radiante è l'*elettronvolt* (eV), energia acquistata da un elettrone quando si sposta in un campo elettrico uniforme sotto la differenza di potenziale di 1 V; $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ J.

Calcoli l'energia, in joule e in elettronvolt, di un fotone di luce arancione avente lunghezza d'onda di 600 nm.

$$\begin{aligned} \mathbf{R.} \quad E &= 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \times 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} / 600 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 3,3 \cdot 10^{-19} \text{ J} \\ &3,3 \cdot 10^{-19} \text{ J} / 1,6 \cdot 10^{-19} = 2,1 \text{ eV} \end{aligned}$$

D. Possiamo tornare al nostro atomo ed ai suoi numeri quantici. Gli elettroni, in un atomo, sono disposti secondo un ordine preciso, in una serie

di *livelli energetici* (nuvole elettroniche molto lontane dal nucleo) e tendono ad occupare quelli più vicini al nucleo stesso; quando un livello è occupato, gli elettroni non sistemati devono trovare posto in livelli successivi.

L'energia dei vari livelli (o meglio l'energia degli elettroni occupanti quei livelli) aumenta con l'aumentare della distanza dal nucleo.

I livelli energetici di un atomo sono stati paragonati, non mi ricordo da chi, ai ripiani di una libreria: i libri possono trovare posto soltanto sui ripiani e non tra un ripiano e l'altro. L'energia minima necessaria per trasportare un oggetto da un ripiano ad uno più alto è legata alla distanza tra i due; volendo «spendere» energie inferiori l'operazione diventa impossibile.

Un sistema è tanto più stabile quanto più bassa è la sua energia. Un atomo può assorbire o cedere energia non in quantità qualunque ma soltanto se la differenza di energia ΔE è quella esistente tra due livelli energetici. Quando ad un atomo viene fornita energia sotto varie forme (calore, radiazioni elettromagnetiche) alcuni elettroni passano da un livello *fondamentale* di energia a livelli energetici superiori E_2, E_3, \dots . L'atomo così *eccitato* è instabile e l'elettrone tende (in un tempo brevissimo, dell'ordine di 10^{-8} s) a ritornare nello stato fondamentale emettendo un *fotone*: $\Delta E = hf$, dove h è la costante di Planck e f è la frequenza della radiazione emessa, che dipende dal salto energetico ed è tanto più alta quanto è maggiore la differenza di energia tra i due livelli E_m e E_n tra cui avviene la transizione elettronica.

Esempio. Quando l'elettrone dell'atomo di idrogeno «sale» dal livello $n = 1$ al livello $n = 2$ assorbe 10,2 eV. E' possibile calcolare la frequenza della radiazione emessa dall'atomo di idrogeno quando il suo elettrone «ridiscende» dal livello $n = 2$ al livello $n = 1$ applicando l'equazione $E = hf$. Ne deriva che $f = E/h$ quindi $f = 10,2 \text{ eV} \times 1,5 \cdot 10^{-19} \text{ J} / 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J/s} = 2,47 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$. Come si vede, si tratta di una radiazione UV.

La frequenza emessa per una generica transizione elettronica tra due livelli energetici a e b , quando $a > b$ si ricava dalla relazione

$$f = c R (1/b^2 - 1/a^2)$$

dove c è la velocità della luce e R una costante universale, la *costante di Rydberg* (Johannes Rydberg, fisico svedese, 1854-1919). $R = 1,097\ 373\ 177 \cdot 10^7\ \text{m}^{-1}$.

Esempio. Per la transizione dell'elettrone dai livelli $n = 2, 3, 4, 5, \dots$ al livello $n = 1$, l'atomo di idrogeno emette radiazioni UV (*serie di Lyman*). Per la transizione dai livelli $n = 3, 4, 5, \dots$ al livello $n = 2$, in cui le differenze di energia sono minori, l'idrogeno emette radiazioni visibili, aventi frequenza più bassa di quella delle radiazioni UV (*serie di Balmer*). Per la transizione da $n = 4, 5, 6, \dots$ al livello $n = 3$, le differenze di energia sono ancora minori e l'idrogeno emette radiazioni infrarosse, aventi frequenza più bassa delle radiazioni VIS (*serie di Paschen*).

Passiamo ora al *numero quantico secondario*, o *angolare* (l) il quale rappresenta l'intensità del momento angolare dell'orbitale; semplificando al massimo, si può affermare che l definisce la *forma* dell'orbitale, dipende dal numero quantico principale e può assumere i valori $0, 1, 2, 4, \dots$ ma sempre uguali o inferiori a n , cioè compresi tra 0 e $n - 1$.

Secondo il valore di l gli orbitali si indicano con nomi e simboli usati in spettroscopia. Per ciascun valore di n , quando

* $l = 0$, vi è *un solo* orbitale s (da *sharp*, nitido), di forma sferica.

* $l = 1$, vi sono *tre* orbitali p (da *principal*), di forma lobata, aventi la stessa energia ma orientati nello spazio perpendicolarmente tra loro. Si indicano con p_x, p_y, p_z .

* $l = 2$, vi sono *cinque* orbitali d (da *diffuse*) aventi la stessa energia e di forma complessa.

* $l = 3$, vi sono *sette* orbitali f (da *fundamental*) aventi la stessa energia, non rappresentabili con figure geometriche.

Il *numero quantico magnetico* (m) rappresenta l'orientamento dell'orbitale nello spazio, determinato dal campo magnetico generato dal movimento degli elettroni intorno al nucleo. Dipende dal numero quantico secondario e può assumere valori compresi tra $-l$ e $+l$, zero compreso.

Il *numero quantico di spin*, o semplicemente *spin* (m_s) è una proprietà caratteristica dell'elettrone, come la massa e la carica elettrica. Vi sono due tipi di elettroni, rotanti sul loro asse alla stessa velocità ma l'uno

in senso orario e l'altro antiorario. Il numero quantico di spin può assumere soltanto due valori, $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.

Tab. 9/1. Numeri quantici.

<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m</i>						<i>tipo</i>
1	0	0						<i>s</i>
2	0	0						<i>s</i>
	1	-1	0	+1				<i>p</i>
3	0	0						<i>s</i>
	1	-1	0	+1				<i>p</i>
	2	-2	-1	0	+1	+2		<i>d</i>
4	0	0						<i>s</i>
	1	-1	0	+1				<i>p</i>
	2	-2	-1	0	+1	+2		<i>d</i>
	3	-3	-2	-1	0	+1	+2 +3	<i>f</i>

La presenza di elettroni in un orbitale è governata dal **principio di esclusione**, dovuto al fisico austriaco *Wolfgang Pauli* (1900-1958): «Un orbitale può contenere al massimo due elettroni. Quando sono due, hanno spin opposto».

Un orbitale può essere quindi essere *vuoto*, *semivuoto* (occupato da un solo elettrone, rappresentato con una freccia) o *completo* (occupato da due elettroni). In quest'ultimo caso i due elettroni hanno spin opposto e si rappresentano con due frecce di senso opposto.

Un orbitale *s* si rappresenta con un quadratino; i tre orbitali *p* con una serie di *tre* quadratini, i cinque orbitali *d* con una serie di *cinque* quadratini e i sette orbitali *f* con una serie di *sette* quadratini

[] orbitale vuoto [↑] orbitale semivuoto [↑↓] orbitale completo

Risponda alla domanda: quando gli orbitali *s*, *p*, *d* e *f* sono completi?

R. Per il principio di esclusione, quando contengono in totale, rispettivamente, 2; $3 \times 2 = 6$; $5 \times 2 = 10$; $7 \times 2 = 14$ elettroni.

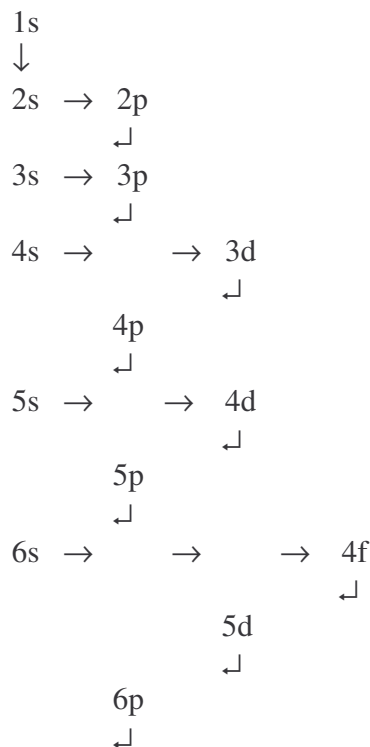
D. Un orbitale si rappresenta anche scrivendo il numero quantico principale (1, 2, 3, ...) seguito dal tipo di orbitale (*s*, *p*, *d*, *f*) avente come esponente il numero di elettroni presenti.

Esempi. a) $1s^0$, $1s^1$ e $1s^2$ rappresentano orbitali del tipo s , aventi $n = 1$, rispettivamente vuoto, semivuoto e completo.
 b) $5p^4$ e $5p^6$ rappresentano orbitali del tipo p , aventi $n = 5$, il primo ancora incompleto e il secondo completo.

L'energia di un orbitale (cioè l'energia degli elettroni che occupano quell'orbitale) dipende dal numero quantico principale n ma anche dal numero quantico secondario l e quindi dalla forma dell'orbitale. Ne deriva che l'energia degli orbitali non aumenta regolarmente con l'aumentare di n poichè, per esempio, gli orbitali $4s$ hanno energia inferiore a quella degli orbitali $3d$ e gli orbitali $7s$ hanno energia inferiore a quella degli orbitali $5f$, pur essendo n superiore in entrambi i casi. Ecco gli orbitali in ordine di energia crescente:

$1s$ ($2s$ $2p$) ($3s$ $3p$) ($4s$ $3d$ $4p$) ($5s$ $4d$ $5p$) ($6s$ $4f$ $5d$ $6p$) ($7s$ $5f$ $6d$)

La successione degli orbitali (detta *aufbau*, dal tedesco «costruzione») può essere anche rappresentata con la sequenza:



possibilità di ottenere composti dei gas nobili, operazione creduta impossibile fino al 1962.

Tab. 9/2. Energie di prima ionizzazione di alcuni elementi (eV)

H																		He
13,6																		24,6
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
5,4	9,3											8,3	11,3	14,5	13,6	17,4		21,6
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
5,1	7,6											6,0	8,1	10,5	10,4	13,0		15,8
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
4,3	6,1	6,5	6,8	6,7	6,8	7,4	7,9	7,9	7,6	7,7	9,4	6,0	7,9	9,8	9,7	11,8		14,0
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
4,2	5,7	6,4	6,8	6,9	7,1	7,3	7,4	7,4	8,3	7,6	9,0	5,8	7,3	8,6	9,0	10,4		12,1
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
3,9	5,2	5,6	7,0	7,9	8,0	7,9	8,7	9,1	9,0	9,2	10,4	6,1	7,4	7,3	8,4			10,7
Fr	Ra	Ac																
	5,3	6,9																

L'energia necessaria per «strappare» due, tre, ... elettroni aumenta progressivamente perchè risulta sempre più difficile staccare elettroni da un atomo che diventa uno ione via via sempre più positivo.

Concludo accennando agli *spettri di emissione* e di *assorbimento* degli elementi.

Lo **spettro di emissione** è l'insieme delle frequenze emesse da un atomo eccitato. Abbiamo visto che un atomo si trova nel suo *stato fondamentale* quando i suoi elettroni sono disposti negli orbitali aventi energia minore. Quando ad un elemento viene fornita energia sotto varie forme (termica, elettrica, radiante) alcuni elettroni dei suoi atomi passano su orbitali vuoti aventi maggiore energia (*stato eccitato*); dopo brevissimo tempo ritornano nello stato fondamentale emettendo radiazioni la cui frequenza, come abbiamo già visto, dipende dalla differenza di energia tra i due livelli in cui avviene la transizione elettronica.

Esempio. Gli atomi di alcuni elementi aventi bassa energia di ionizzazione (metalli alcalini e alcalino-terrosi) vengono facilmente eccitati dall'energia di una fiamma, ritornando allo stato fondamentale emettendo radiazioni visibili di vario colore (es. sodio, gialla; potassio: violetta). E' quindi possibile individuare (analisi *qualitativa*) la presenza di questi elementi semplicemente riscaldando nella fiamma bunsen una piccolissima quantità di campione posto su un filo di platino.

«Un sistema, in un certo stato, assorbe le stesse radiazioni che emetterebbe quando, trovandosi in quello stato, venisse eccitato». E' questo il *principio di Kirchhoff* (Gustav Robert Kirchhoff, fisico tedesco, 1824-21887). In altre parole, gli atomi nello stato fondamentale *assorbono* le radiazioni aventi la stessa frequenza di quelle che *emettono* quando, dallo stato eccitato, ritornano nello stato fondamentale.

Esempio. Negli *spettrofotometri di assorbimento atomico* il campione, portato ad alta temperatura, è attraversato da una radiazione avente la stessa frequenza che emetterebbe un determinato elemento: è così possibile individuare quell' elemento (analisi qualitativa) in presenza di altri e stabilire la sua concentrazione in una miscela (analisi quantitativa).