

# Crisi della fisica classica

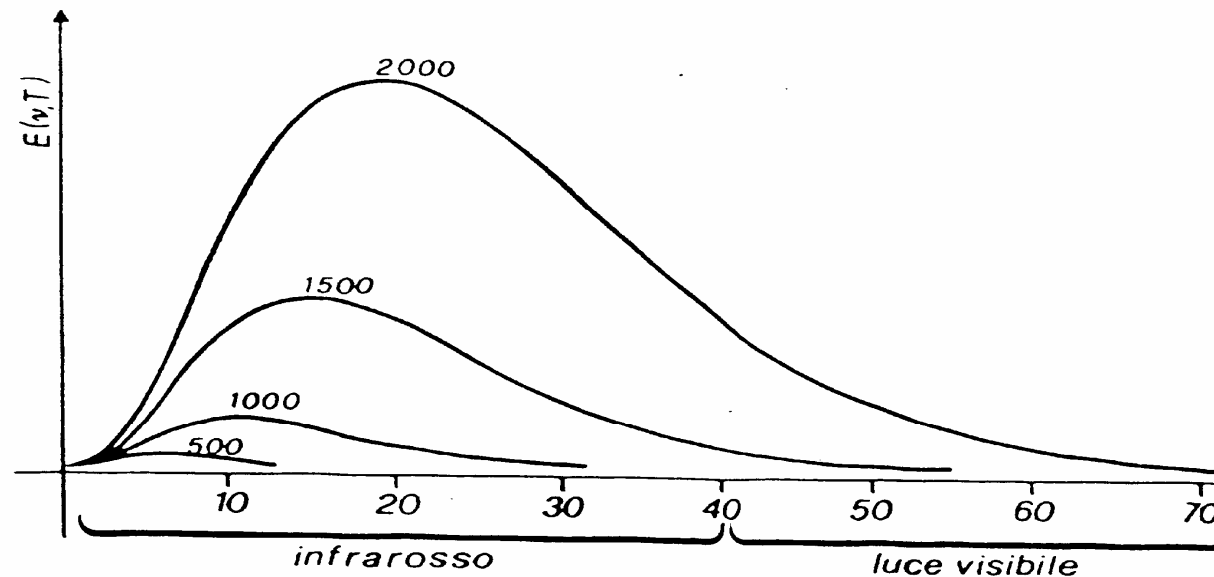
- Alla fine del secolo scorso, la teoria fisica predominante ammetteva come unici costituenti dell'Universo fisico la *materia* e la *radiazione*.
- La ***materia*** è costituita da particelle perfettamente localizzabili, soggette alla legge di Newton della meccanica classica, secondo cui lo stato di una particella è perfettamente definito dalla sua posizione e velocità.
- La ***radiazione*** presenta un comportamento ondulatorio ed obbedisce alle leggi della elettrodinamica di Maxwell; le sue variabili dinamiche sono le componenti del campo elettrico e del campo magnetico in ogni punto dello spazio.
- Applicazione di tale teoria ai moti molecolari aveva portato risultati utili alla teoria cinetica dei gas.

# Crisi della fisica classica

- Nel 1897 (esperimento di Thomson sui raggi catodici) veniva scoperto l'**elettrone** di cui parve evidente la natura corpuscolare potendone studiare la traiettoria in campi elettrici e magnetici.
- Parallelamente tramite gli **esperimenti di diffrazione** di Young e la scoperta di Maxwell sulla connessione tra fenomeni ottici e sonori veniva affermata la **natura ondulatoria della luce**.
- Storicamente i problemi che misero in luce i limiti di validità delle leggi classiche furono la **modalità di emissione e di assorbimento di radiazione da parte della materia** (**problema del corpo nero**) e lo sviluppo di un **modello atomico** soddisfacente.

# ***Problema del corpo nero***

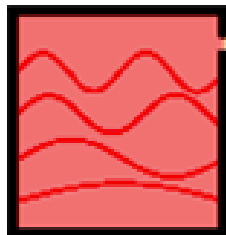
La termodinamica classica non riesce a spiegare il tipico andamento dello spettro di emissione di un corpo nero ovvero di un oggetto la cui superficie assorbe completamente la energia radiante che lo investe.



# ***Problema del corpo nero***

La radiazione del corpo nero o radiazione di cavità si riferisce ad un sistema che assorbe tutta la radiazione incidente e che irradia energia solo in funzione delle proprie caratteristiche e non della energia che lo ha investito. La energia irradiata può essere considerata come prodotta da una onda stazionaria (o modo risonante) della cavità:

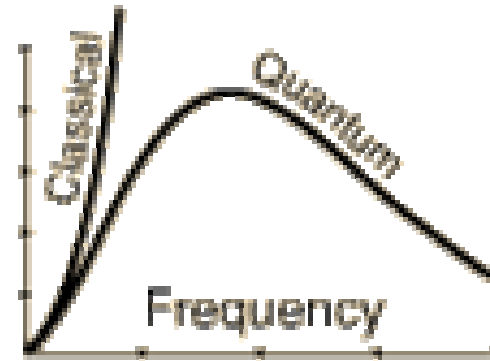
Radiation modes in a hot cavity provide a test of quantum theory



	#Modes per unit frequency per unit volume	Probability of occupying modes	Average energy per mode
<b>CLASSICAL</b>	$\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$	Equal for all modes	$kT$
<b>QUANTUM</b>	$\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$	Quantized modes: require $h\nu$ energy to excite upper modes, less probable	$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$

# ***Problema del corpo nero: trattazione classica***

La quantità di energia emessa per un dato range di frequenze dovrebbe essere proporzionale al numero di modi possibili in quell'intervallo.



La **teoria classica** afferma che tutti i modi hanno la stessa probabilità di essere prodotti ed il numero crescerebbe con il quadrato della frequenza(!!).

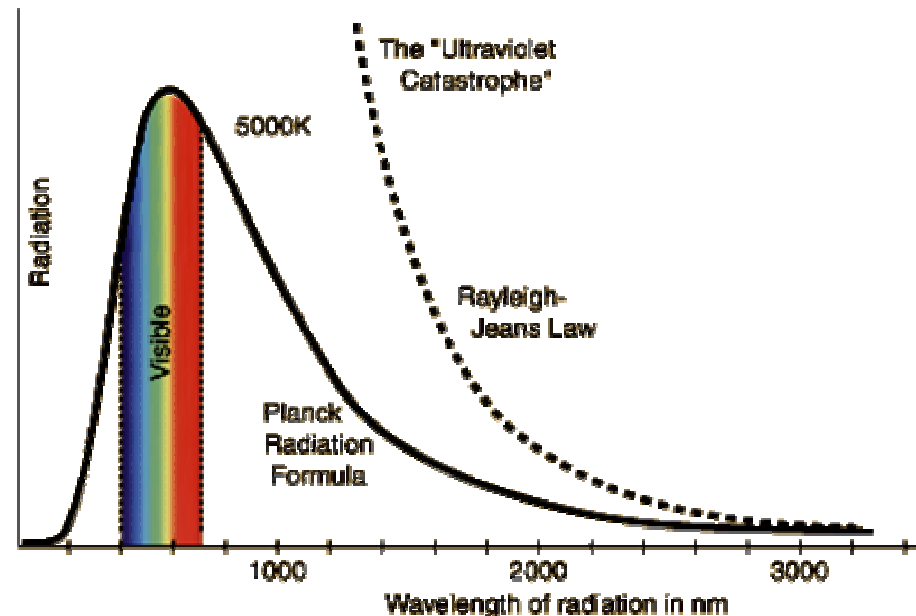
*L'aumento previsto dalle leggi classiche della termodinamica non avviene in natura*

# ***Problema del corpo nero: ipotesi di Plank***

Dall'assunzione che l'onda e.m. in una cavità sia quantizzata in energia ( $E = h\nu$ ), Plank derivò la formula di radiazione per la cavità.

**L'energia media** per "modo" o "quanto" è l'energia del quanto per la probabilità che sia occupato:

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$



$$\text{Energy per unit volume per unit frequency} \quad S_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$\text{Energy per unit volume per unit wavelength} \quad S_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

# IPOTESI DEI QUANTI

- Nel 1900 Planck riproduce teoricamente tale andamento introducendo **l'ipotesi dei quanti** secondo cui l'energia radiante viene emessa o assorbita non in modo continuo ma in quantità discrete:
- *"ogni processo di assorbimento o di emissione di radiazione monocromatica di frequenza  $\nu$  si manifesta con una successione di atti elementari in ognuno dei quali la quantità di energia  $\varepsilon$  emessa o assorbita è sempre la stessa e precisamente:*

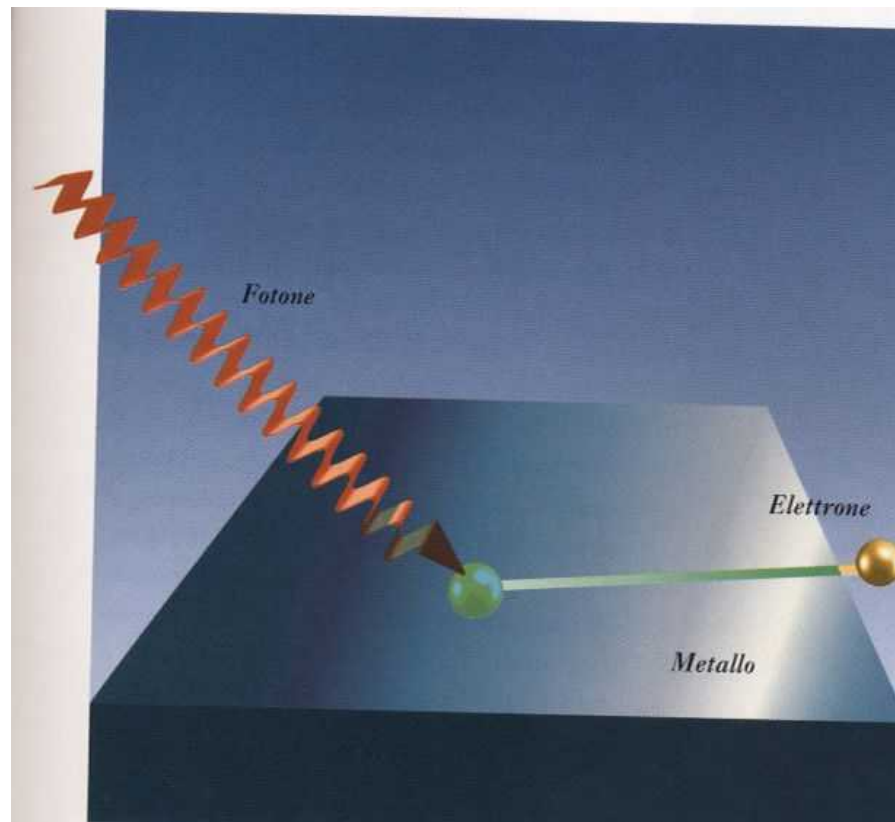
$$\square \quad \varepsilon = h\nu$$

- *essendo  $h$  la costante di Planck pari a  $6.625 \cdot 10^{-34}$  Js."*
- In altre parole l'energia al pari della materia presenta una natura discontinua essendo formata da quantità elementari.

# EFFETTO FOTOELETTRICO

La teoria dei quanti trovava conferma nella spiegazione data da Einstein (1905) all'effetto fotoelettrico osservato per la prima volta da Hertz nel 1887.

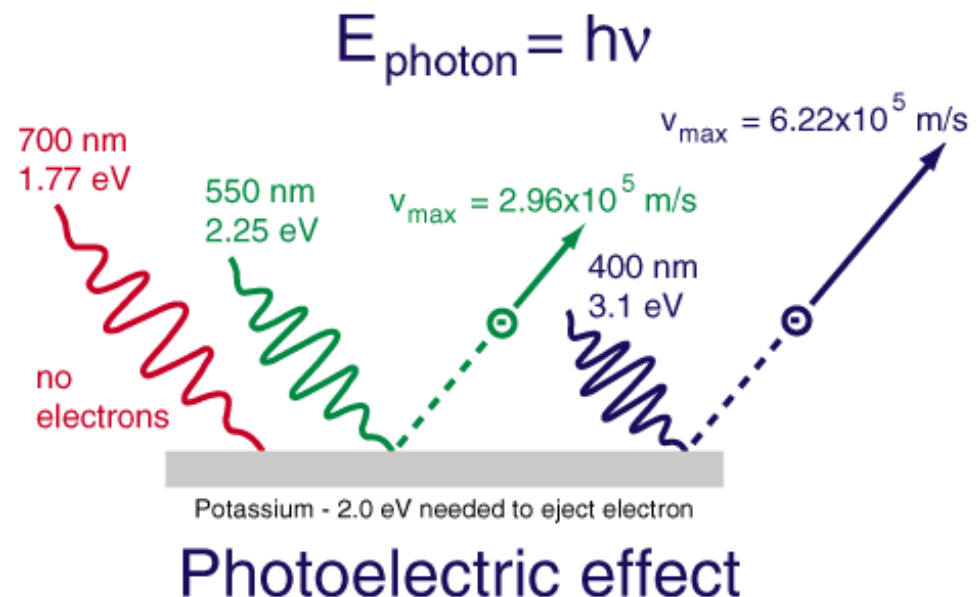
Una superficie  
metallica colpita  
da una radiazione  
di frequenza  
particolarmente  
alta emette  
elettroni secondo  
particolari  
modalità



# EFFETTO FOTOELETTRICO

- 1) *l'effetto ha luogo solo se la frequenza della radiazione incidente ha una frequenza maggiore di un certo valore di soglia caratteristico del metallo;*
- 2) *gli elettroni escono con diverse velocità che vanno da zero ad un valore massimo;*

3) *il flusso di elettroni (numero per unità d'area e di tempo) è proporzionale all'intensità della radiazione incidente.*



# EFFETTO FOTOELETTRICO

- Solo ammettendo che l'energia della radiazione incidente sia quantizzata non solo all'atto dell'assorbimento e della emissione ma anche nello spazio, tale effetto è spiegabile come un processo d'urto tra i **quanti di radiazione** o **fotoni incidenti** e gli elettroni atomici del metallo.

## ***Solo se***

- ***l'energia del fotone incidente è maggiore alla quantità di energia di legame dell'elettrone all'atomo l'effetto ha luogo (1);***
- ***l'energia dell'elettrone scalzato dall'atomo è pari alla differenza tra l'energia del fotone incidente e quella di legame dell'elettrone (2);***
- ***variando l'intensità dei fotoni quindi il loro numero varia il numero di elettroni scalzati quindi emessi (3).***

# EFFETTO FOTOELETTRICO NEI GAS

- *Nel caso della ionizzazione nei gas tramite luce ultravioletta si suppone che ciascun quanto di energia luminosa assorbito serva a ionizzare una molecola di gas.*



Fotografia di elettroni prodotti da raggi X in una camera a nebbia

# L'ATOMO

Agli inizi del 1900, diversi studi sui raggi catodici, sulle sostanze radioattive, portarono a concepire l'atomo, elettricamente neutro, come costituito da una parte **carica positivamente**, cui era associata la quasi totalità della massa dell'atomo stesso, e da un certo **numero di elettroni**.

Oggi si accettano come valori di carica e di massa dell'elettrone pari a:

$$\begin{array}{lcl} e_0 & = & 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb} \\ m_e & = & 9.110 \cdot 10^{-28} \text{ g} = 1/1837 M_H \end{array}$$

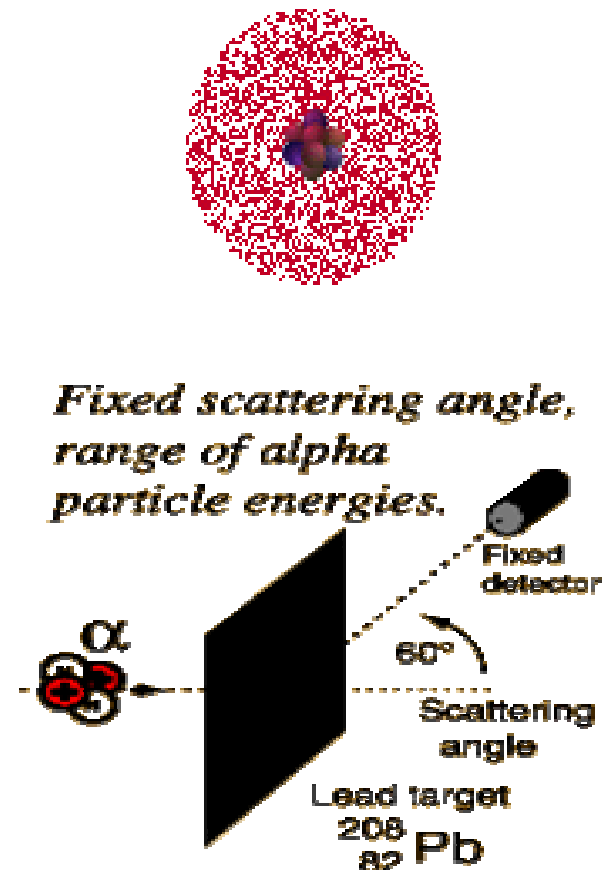
essendo  $M_H$  la massa dell'atomo di idrogeno.

Lo studio del moto delle molecole nei gas e sulla densità dei solidi portava ad attribuire agli atomi un **raggio di  $10^{-8}$  cm.**

# L'ATOMO DI RUTHERFORD

**Rutherford** (1911-1913) attraverso l'analisi dei risultati sulla diffusione delle **particelle**  $\alpha$  (nuclei di atomi di elio) da parte di lamine sottili d'oro, dimostrò che la *parte pesante* e *carica positivamente* costituiva un **nucleo centrale** di raggio non superiore a  $10^{-10}\text{cm}$ .

Attorno a questo nucleo dovevano essere disposti gli elettroni (**cariche negative**) su orbite con raggio dell'ordine dei  $10^{-8}\text{cm}$ .

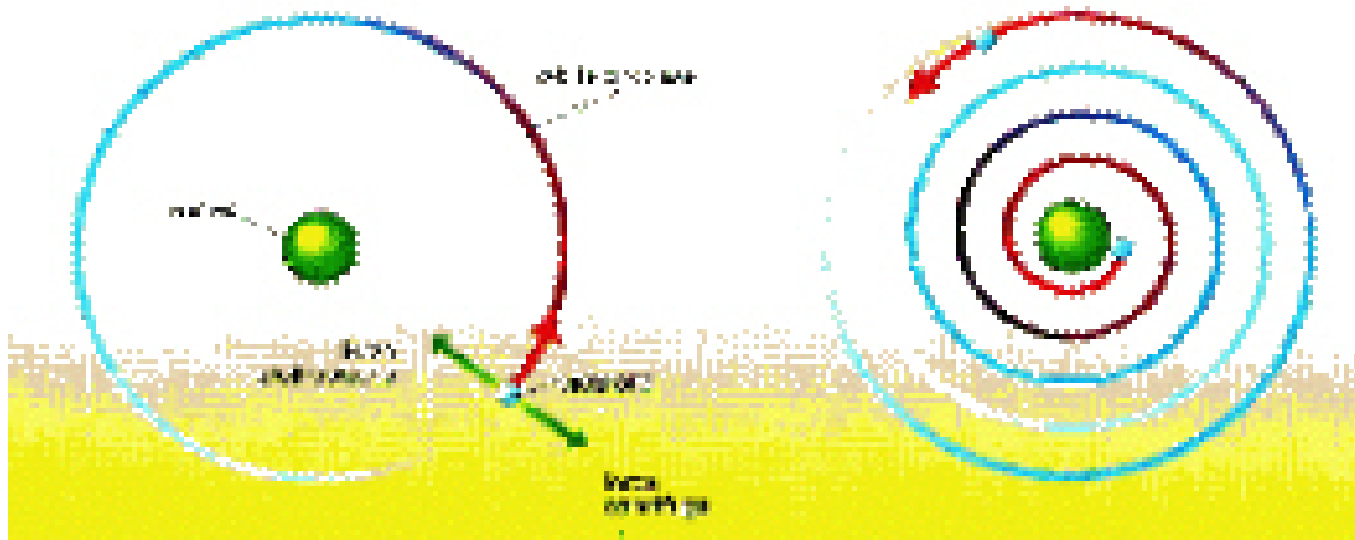


# LIMITI DELL'ATOMO DI RUTHERFORD

Tale modello presentava delle difficoltà teoriche.

Per le leggi **dell'elettrodinamica classica** l'elettrone, quindi una particella carica, che descrive una **traiettoria curva** ed è quindi soggetto ad una **accelerazione centripeta**, deve emettere onde elettromagnetiche e perdere progressivamente energia cadendo nel nucleo

⇒ **spettro di emissione continuo e instabilità del nucleo!**



# L'ATOMO DI BOHR

Bohr nel 1913 ispirandosi all'ipotesi quantistica di Planck introdusse le seguenti ipotesi per superare tali difficoltà:

1) *per gli elettroni di un atomo esistono delle orbite privilegiate, stabili, sulle quali l'elettrone non irraggia; queste orbite sono discrete e di conseguenza discreti sono i valori dell'energia ad esse corrispondenti (**livelli energetici**).*

2) *L'**emissione** (o l'**assorbimento**) di radiazione avviene per effetto della transizione di un elettrone da un'orbita ad un'altra di energia inferiore (o superiore); durante tale processo si ha emissione (o assorbimento) di un singolo quanto la cui energia dipende dalla differenza di energia delle due orbite.*

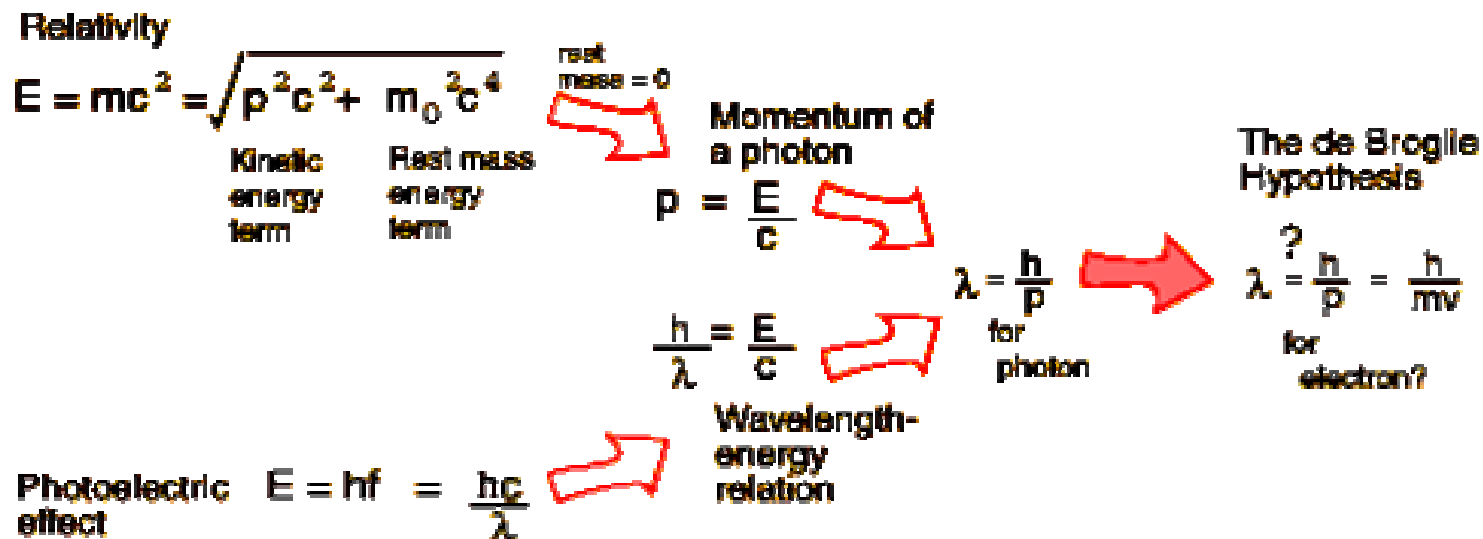
Da queste ipotesi Bohr determina per l'atomo di idrogeno il raggio  $r_n$  delle orbite possibili e la corrispondente energia  $E_n$  funzione del numero quantico principale  $n$

# Proprietà ondulatorie della materia

## (ipotesi di de Broglie e la meccanica ondulatoria)

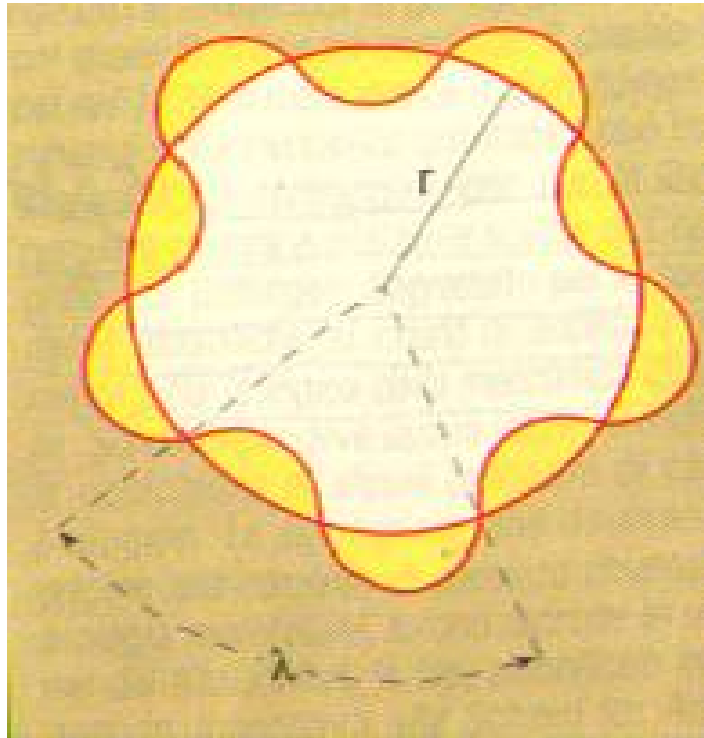
L'aspetto ondulatorio della materia non fu suggerito da fatti sperimentali ma fu formulato da de Broglie (1925) in base a condizioni puramente teoriche.

Egli formulò l'ipotesi che è possibile associare ad una particella di **energia E** e **quantità di moto p** un'onda di lunghezza d'onda  $\lambda$  pari a  $h/p$ .



# Proprietà ondulatorie della materia

(moto di un elettrone in un'orbita atomica)



*Il moto di un elettrone in una orbita privilegiata dell'atomo può essere allora studiata come una onda confinata in una determinata regione dello spazio.*

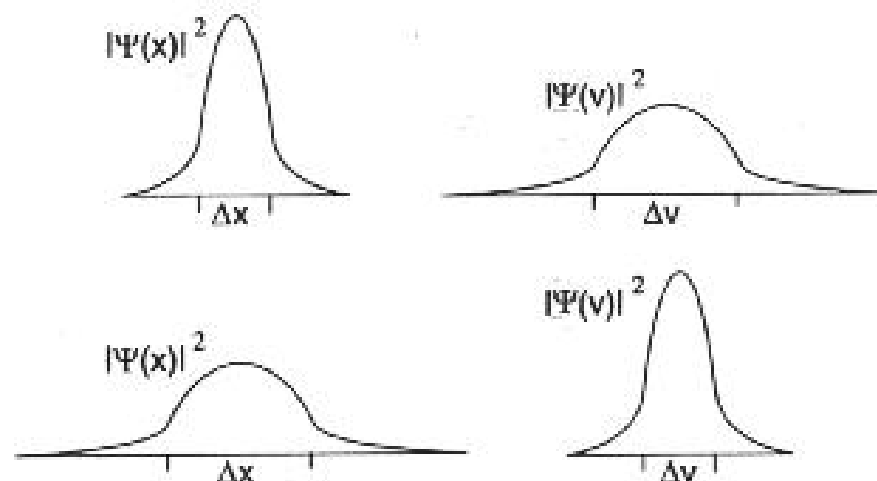
# Proprietà ondulatorie della materia

## (densità di probabilità)

La teoria ondulatoria dell'elettrone viene ulteriormente sviluppata da **Schroedinger** per determinare correttamente i livelli energetici dell'atomo di idrogeno.

Egli sviluppa una **equazione d'onda** la cui soluzione è una **funzione d'onda** associata all'elettrone che assume il significato fisico di **densità di probabilità** di trovare l'elettrone in una certa regione dello spazio.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t)$$

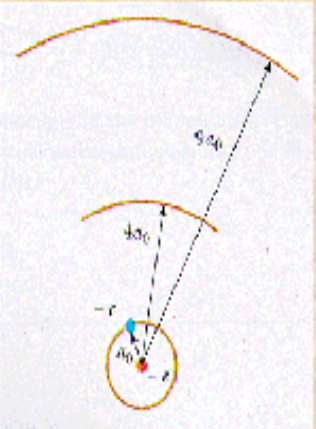


# Proprietà ondulatorie della materia

## (densità di probabilità)

Tale equazione ponendo alcune condizioni al contorno fornisce le **energie**  $E_n$  permesse e il valore dei quattro numeri quantici  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ , che descrivono la forma, l'orientamento nello spazio delle orbite possibili (**orbitali elettronici**).

L'atomo di Bohr



$a_0 = 0.529 \text{ \AA}$   
raggio di Bohr  
 $n = 1$   
 $n = 2 \Rightarrow 4 a_0 = 2.116 \text{ \AA}$   
 $n = 3 \Rightarrow 9 a_0 = 4.761 \text{ \AA}$

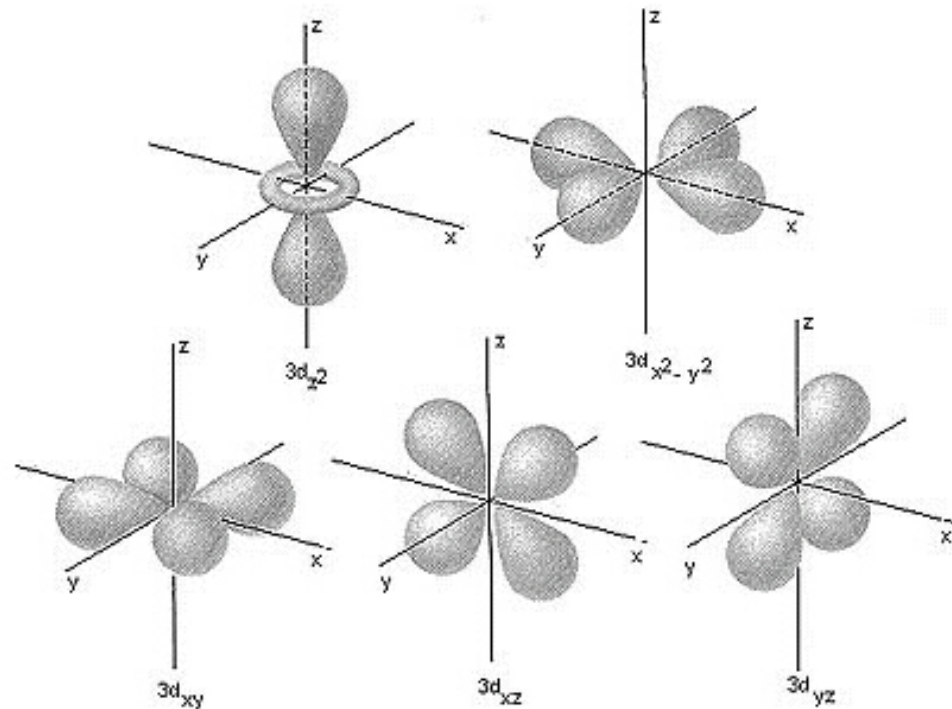
Les. 5 27

# I numeri quantici

- **numero quantico principale  $n$**  (intero: 1,2,3,..) che caratterizza l'energia di legame elettronica in una data orbita  $E_n$  (corrispondente all'energia necessaria per sottrarre l'elettrone dall'orbita);
- **numero quantico orbitale  $l$**  ( intero da 0,...,( $n-1$ )) che caratterizza la forma dell'orbita classica (grado di ellitticità);
- **numero quantico magnetico orbitale  $m_l$**  (intero da 0,  $\pm 1$ , 2,..  $l$ ) che caratterizza l'orientamento nello spazio;
- **numero quantico di spin  $m_s$**  ( $\pm \frac{1}{2}$ ) .

# I numeri quantici e i livelli orbitali

Per un dato *numero quantico principale*  $n$  è definito un certo **livello elettronico** (K, L, M, N, ..) suddiviso in differenti sottolivelli al variare del *numero quantico*  $l$  (livelli s, p, d, f,...).



# Livelli orbitali

Ad esempio riportiamo in tabella la distribuzione dei livelli per  $n=4$ .

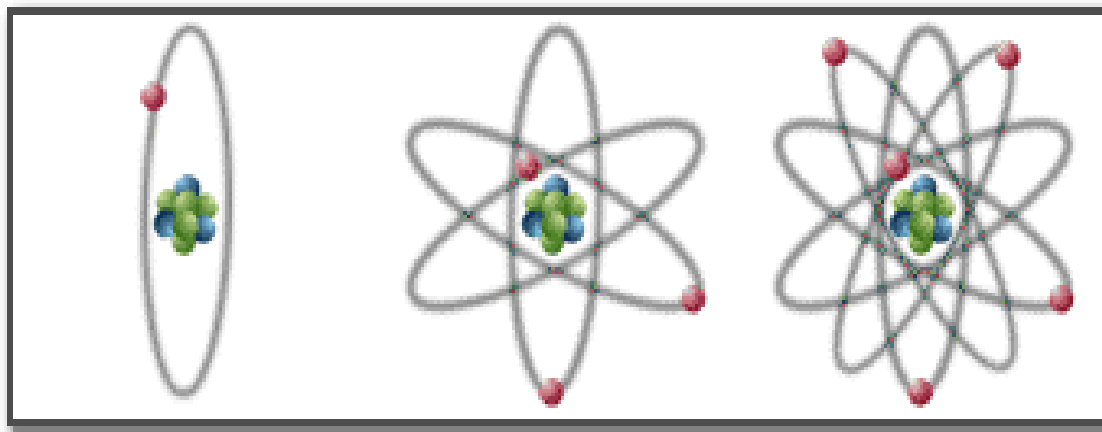
<b>Livello</b> <b>Numero quantico</b> <b>principale n:</b>	<b>K</b> <b>1</b>	<b>L</b> <b>2</b>		<b>M</b> <b>3</b>			<b>N</b> <b>4</b>			
<b>Sottolivello</b> <b>Numero quantico</b> <b>orbitale l:</b>	s 0	s 0	p 1	s 0	p 1	d 2	s 0	p 1	D 2	f 3
<b>Numero di</b> <b>elettroni</b>	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
<b>Numero totale</b> <b>elettroni</b>	2	8		18			32			

# Principio di esclusione di Paoli

Nel 1925 Paoli formula il **principio di esclusione**:

***“in un sistema di elettroni non vi possono essere due elettroni aventi i quattro numeri quantici identici”***

Di conseguenza in un orbitale elettronico non possono esistere più di 2 elettroni



# Struttura elettronica degli elementi

La conferma della correttezza della teoria ondulatoria o meccanica quantistica viene dalla perfetta descrizione della struttura elettronica degli elementi.

Mendeleev nel 1869 diede per primo una classificazione degli elementi (**sistema periodico degli elementi**), suddividendoli in base alle loro proprietà fisico-chimiche ed alle relazioni intercorrenti tra queste ultime ed il peso atomico (o **massa atomica** definita come rapporto tra la massa dell'atomo e la massa atomica dell'isotopo 12 del carbonio pari a 12 g).

# **Struttura elettronica degli elementi :** ***il numero atomico $Z$***

La teoria quantistica spiega rigorosamente l'ordinamento degli elementi semplici nel sistema periodico prendendo come parametro ordinatore al posto del peso atomico un'altra grandezza: il **numero atomico  $Z$** .

Il numero atomico  $Z$  esprime il numero di particelle di carica elettrica positiva ( $+Ze$ ) **protoni**, che costituiscono il nucleo dell'atomo ed è pari al numero di **elettroni orbitali** (particelle di carica elettrica negativa  $-e$  ).

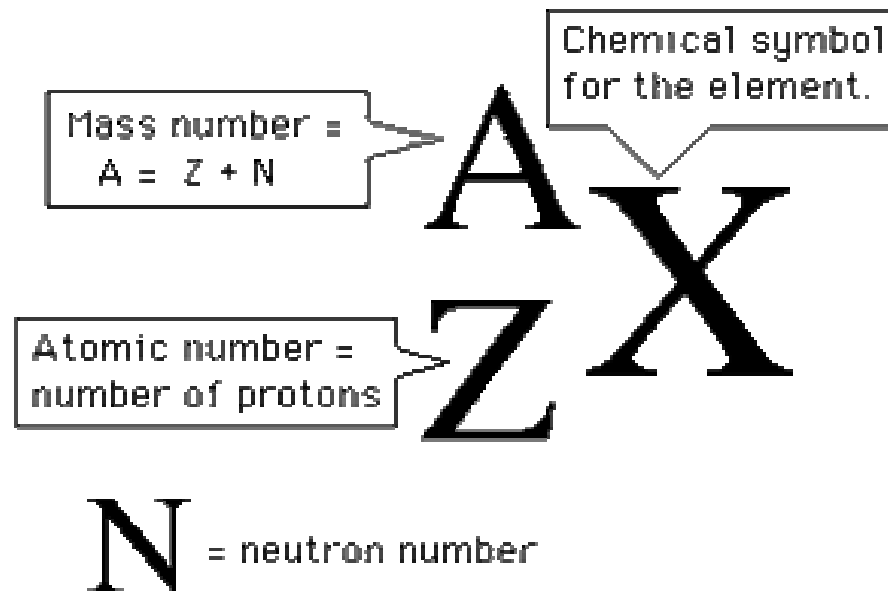
***l'atomo stabile risulta elettricamente neutro.***

# Struttura elettronica degli elementi :

## *il numero di massa $A$*

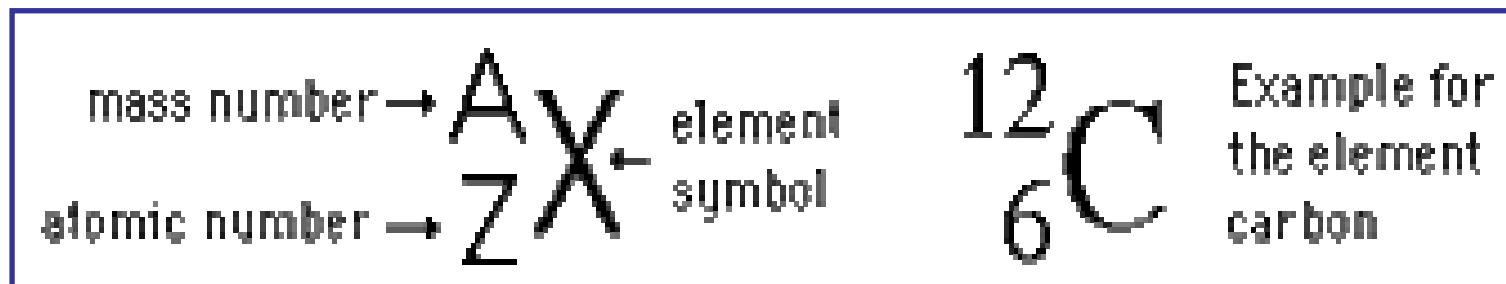
Il numero di massa  $A$  rappresenta il numero totale di nucleoni cioè la somma del numero  $Z$  di protoni e del numero  $N$  di neutroni che costituiscono il nucleo.

$$A = Z + N$$



# Struttura elettronica degli elementi: *i gas nobili*

Per un dato elemento di numero atomico  $Z$ , la distribuzione degli elettroni orbitali è univocamente determinata secondo le leggi della meccanica quantistica e le **proprietà chimico-fisiche** dipendono dalla configurazione elettronica cioè variano in base al numero di elettroni che occupano i sottolivelli più esterni.



# Struttura elettronica degli elementi: *la tavola periodica*

Periodic Table of the Elements

I	II											III	IV	V	VI	VII	0	
H <sup>1</sup>																		He <sup>2</sup>
Li <sup>3</sup>	Be <sup>4</sup>	Transition Metals										B <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	N <sup>7</sup>	O <sup>8</sup>	F <sup>9</sup>	Ne <sup>10</sup>	
Na <sup>11</sup>	Mg <sup>12</sup>	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII			IB	IIB	Al <sup>13</sup>	Si <sup>14</sup>	P <sup>15</sup>	S <sup>16</sup>	Cl <sup>17</sup>	Ar <sup>18</sup>	
K <sup>19</sup>	Ca <sup>20</sup>	Sc <sup>21</sup>	Ti <sup>22</sup>	V <sup>23</sup>	Cr <sup>24</sup>	Mn <sup>25</sup>	Fe <sup>26</sup>	Co <sup>27</sup>	Ni <sup>28</sup>	Cu <sup>29</sup>	Zn <sup>30</sup>	Ga <sup>31</sup>	Ge <sup>32</sup>	As <sup>33</sup>	Se <sup>34</sup>	Br <sup>35</sup>	Kr <sup>36</sup>	
Rb <sup>37</sup>	Sr <sup>38</sup>	Y <sup>39</sup>	Zr <sup>40</sup>	Nb <sup>41</sup>	Mo <sup>42</sup>	Tc <sup>43</sup>	Ru <sup>44</sup>	Rh <sup>45</sup>	Pd <sup>46</sup>	Ag <sup>47</sup>	Cd <sup>48</sup>	In <sup>49</sup>	Sn <sup>50</sup>	Sb <sup>51</sup>	Te <sup>52</sup>	I <sup>53</sup>	Xe <sup>54</sup>	
Cs <sup>55</sup>	Ba <sup>56</sup>	57-71	Hf <sup>72</sup>	Ta <sup>73</sup>	W <sup>74</sup>	Re <sup>75</sup>	Os <sup>76</sup>	Ir <sup>77</sup>	Pt <sup>78</sup>	Au <sup>79</sup>	Hg <sup>80</sup>	Tl <sup>81</sup>	Pb <sup>82</sup>	Bi <sup>83</sup>	Po <sup>84</sup>	At <sup>85</sup>	Rn <sup>86</sup>	
Fr <sup>87</sup>	Ra <sup>88</sup>	89-103	Rf <sup>104</sup>	Ha <sup>105</sup>	106	107	108	109										
Lanthanides		57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																
Actinides		89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																
</																		

# Struttura elettronica degli elementi: *i gas nobili*

Quando il sottolivello non è completo, tende a perdere o ad acquistare elettroni al fine di raggiungere tale configurazione stabile.

In questa tendenza risiede **l'attività chimica** degli elementi e la proprietà di formare dei composti che realizzano la struttura elettronica più stabile.

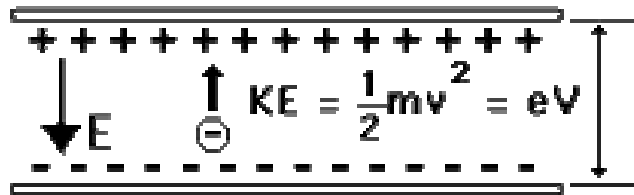
Gli elementi che risultano più stabili sono infatti i gas detti **gas nobili** che possiedono l'ultimo strato completo: Elio (He), Neon (Ne), Argon (Ar), Cripton (Kr) e Xeno (Xe).

# Una nuova unità di energia: ***l' elettronvolt***

Una nuova unità d'energia è stata introdotta soprattutto per i processi atomici e nucleari.

Tale unità è relativa alla energia acquisita da un elettrone accelerato da una differenza di potenziale di 1 volt.

Il lavoro  $V$  fatto sulla carica è dato da:



$e$  = electron charge =  $1.6 \times 10^{-19}$  C  
 $V$  = voltage

$$E = qV = (1.6 \times 10^{-19} \text{ C})(1 \frac{\text{J}}{\text{C}})$$

$$1 \text{ electron volt} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

L'abbreviazione per l'elettronvolt è **eV**

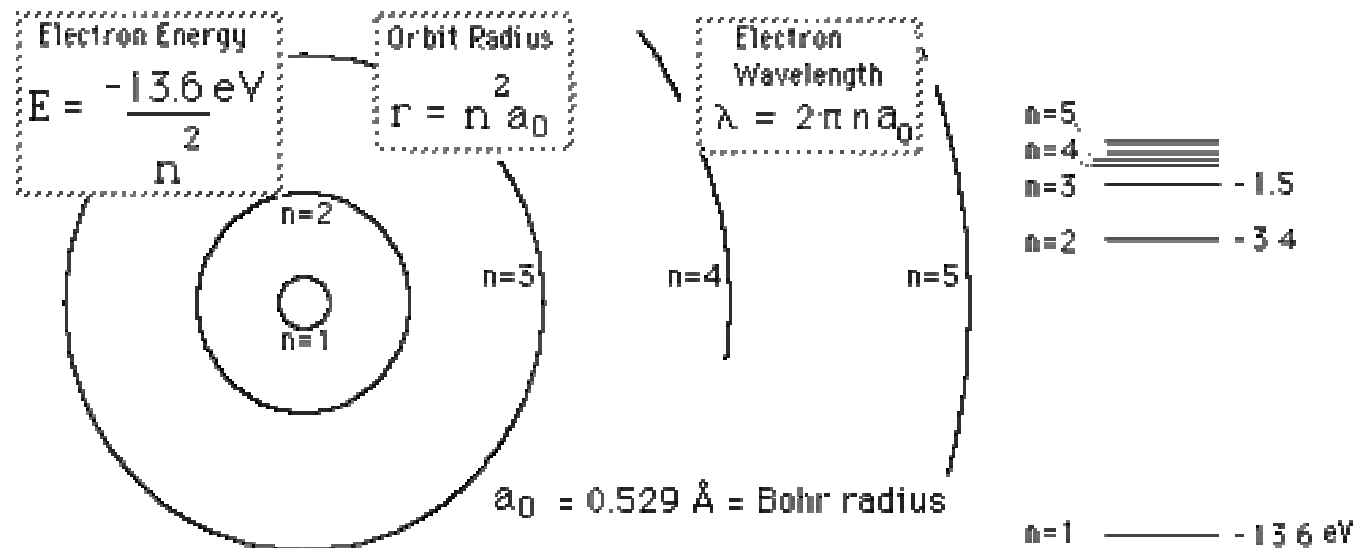
# Una nuova unità di energia: *energie in elettronvolt*

Mostriamo un esempio di energie in elettronvolt:

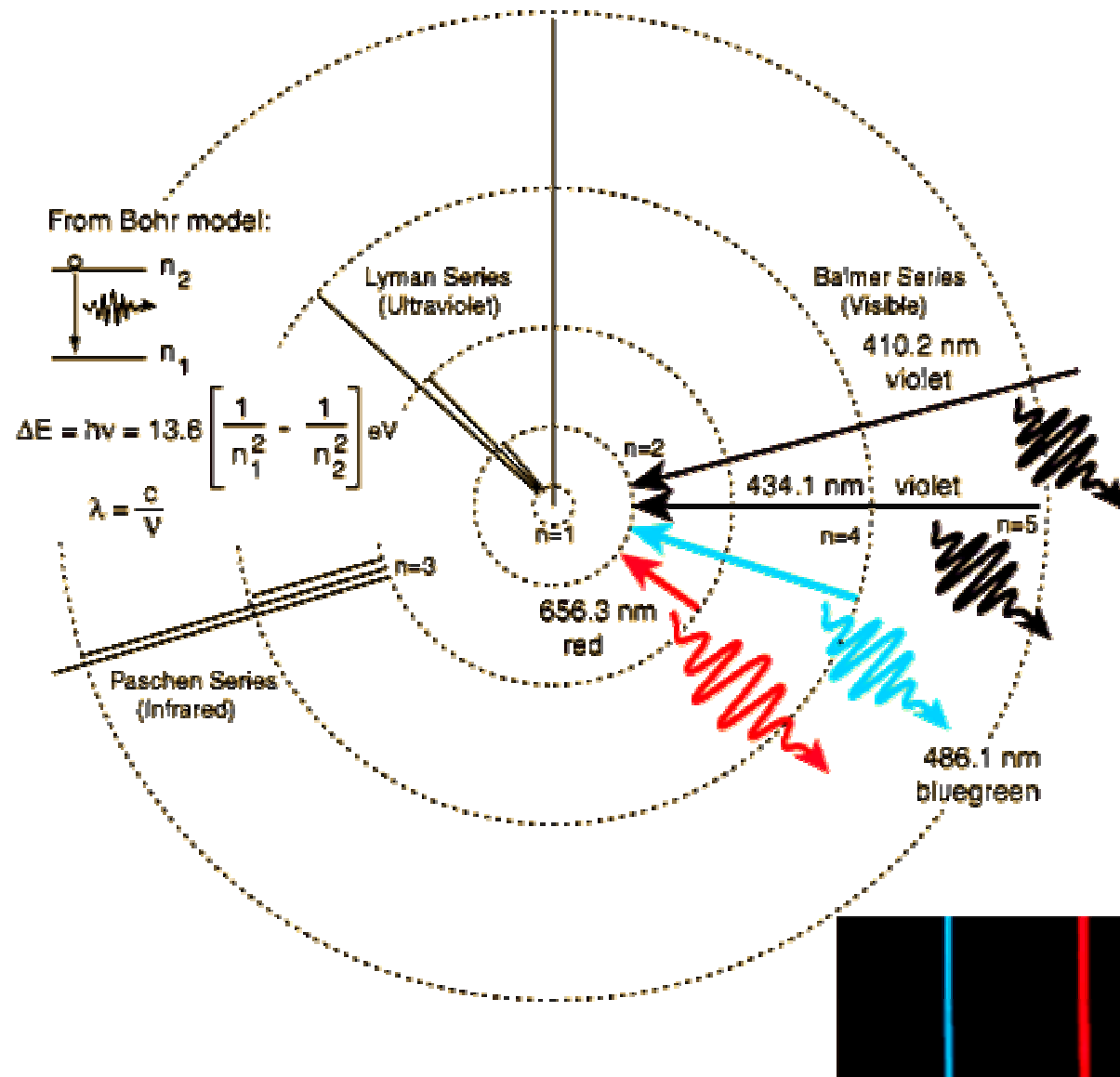
Room temperature thermal energy of a molecule.....	0.04 eV
Visible light photons.....	1.5-3.5 eV
Energy for the dissociation of an NaCl molecule into Na <sup>+</sup> and Cl <sup>-</sup> ions:.....	4.2 eV
Ionization energy of atomic hydrogen .....	13.6 eV
Approximate energy of an electron striking a color television screen:..	20 keV
High energy diagnostic medical x-ray photons.....	...200 keV
Typical energies from nuclear decay:	
(1) gamma.....	0-3 MeV
(2) beta.....	0-3 MeV
(3) alpha.....	2-10 MeV
Cosmic ray energies .....	1 MeV - 1000 TeV

# L'atomo di idrogeno

**Rappresentazione schematica dell'atomo di idrogeno:** sono rappresentati a sinistra gli orbitali elettronici possibili e a destra i corrispondenti “livelli energetici”

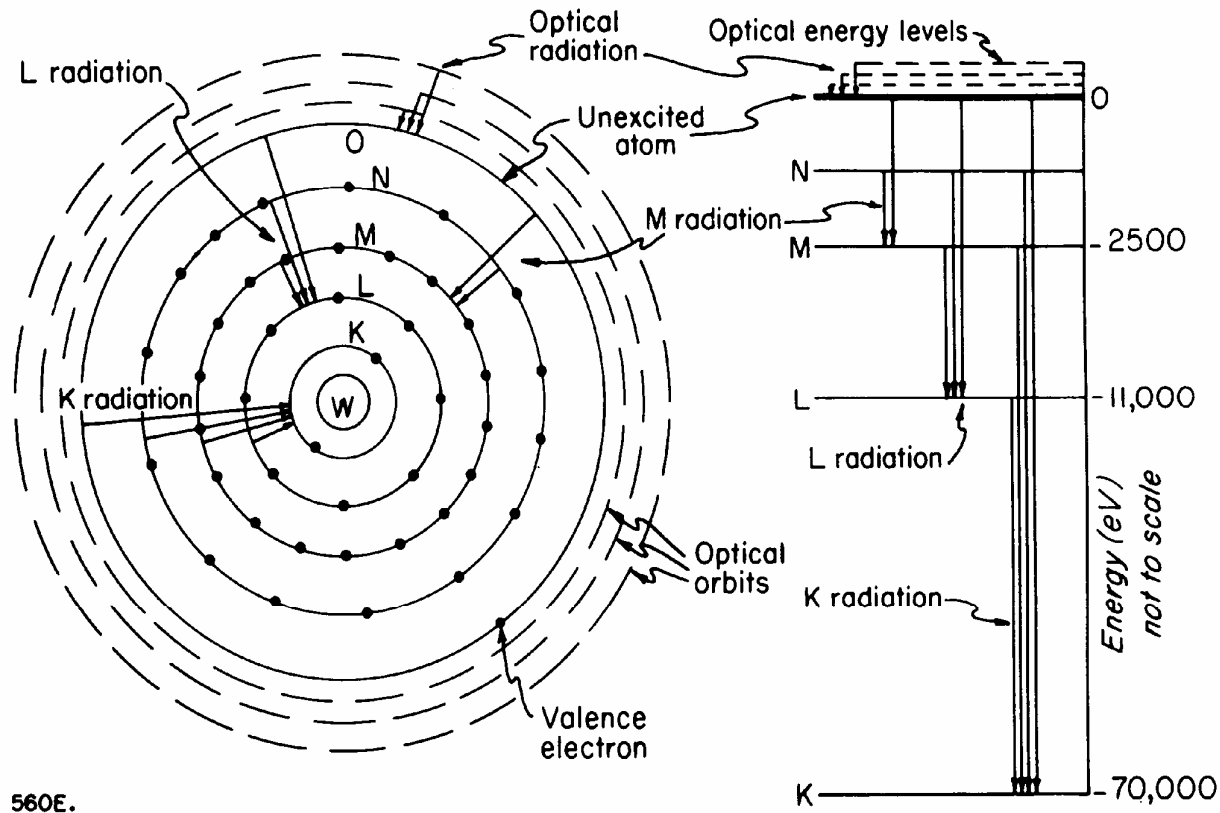


# L'atomo di idrogeno: spettro



# L'atomo di tungsteno

**Rappresentazione schematica dell'atomo di tungsteno:** sono rappresentati a sinistra gli orbitali elettronici possibili e a destra i corrispondenti “livelli energetici”



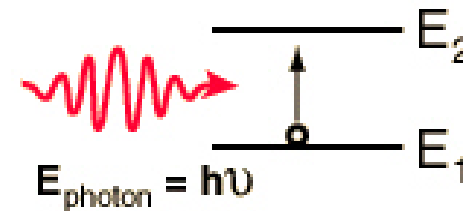
# Processi quantici

*Dalla “quantizzazione” dei livelli di energia atomici e conseguentemente molecolari, deriva il fatto che solo quantità di energia quantizzata (radiazione) può permettere la transizione tra livelli di energia diversi.*

*I processi possibili sono:*

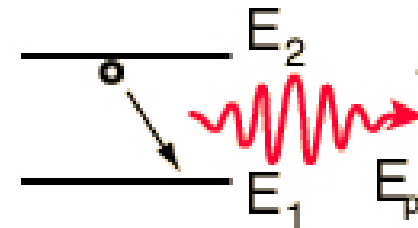
- **Processo di assorbimento**

**solo se  $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$**



- **Processo di emissione**

**$E_{\text{fotone}} = E_2 - E_1 = h\nu$**



- **Processo di emissione stimolata (laser)**