



Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di **Chimica Generale**
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Radiazione e Materia (cap. 6)

Prof. Attilio Citterio

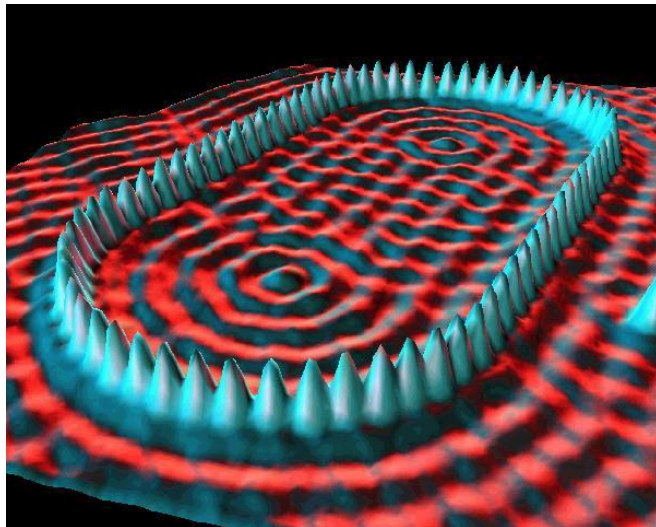
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>

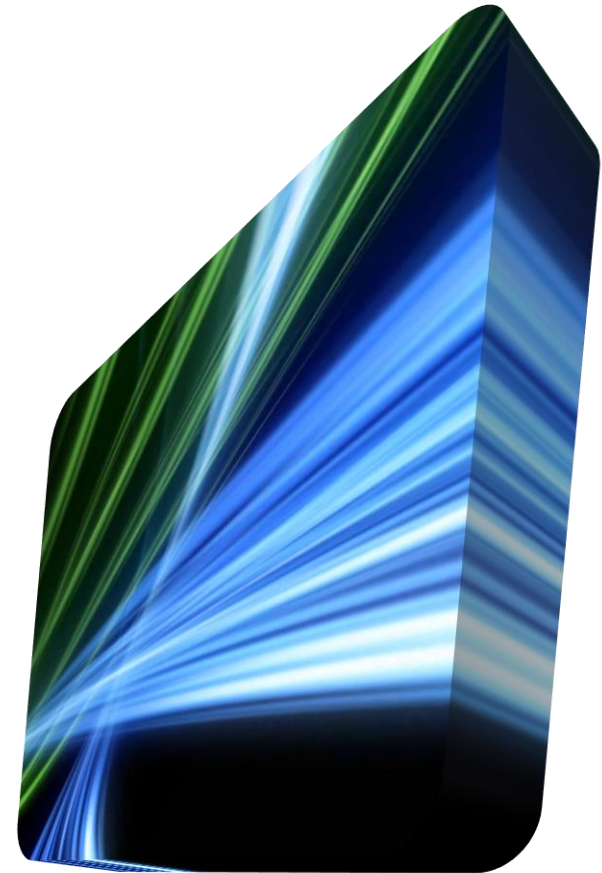


Teoria Quantistica e Struttura Atomica

- Natura della Luce
- Spettri Atomici
- Dualità Onda-Particella di Materia ed Energia

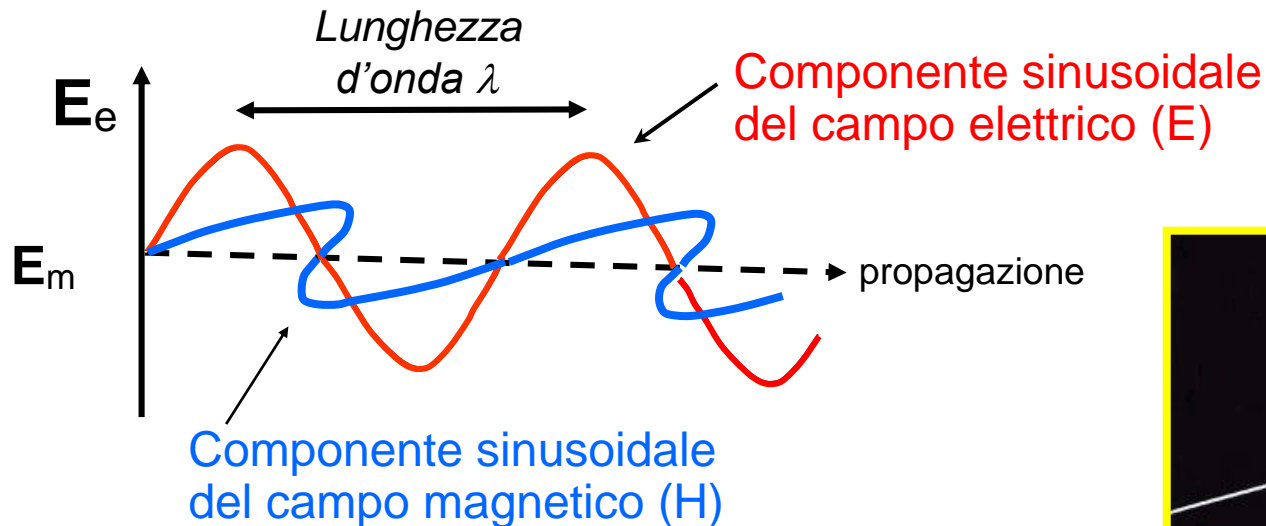


Stadium Corral
Ferro su Rame (111)



Onde o Radiazioni Elettromagnetiche

- Campi elettrici e magnetici che oscillano in direzioni perpendicolari tra loro e perpendicolari alla direzione di propagazione dell'onda.



Le onde si propagano nel vuoto con velocità della luce ($c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)*.

*(prima determinazione nel 1680-90 da parte dell'astronomo danese Ole Roemer)



Radiazione Elettromagnetica

- **LUNGHEZZA D'ONDA** - La distanza tra punti identici su onde successive. (λ)
- **FREQUENZA** - Il numero di onde che passano per un particolare punto al secondo. (ν)
- **AMPIEZZA** - La distanza verticale alla metà di un picco, o che taglia a metà l'onda.
- *Numero d'onda* – L'inverso della lunghezza d'onda. ($\bar{\nu}$)

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

$$\Rightarrow \frac{\text{cicli}}{s} \times \frac{m}{\text{cicli}} = \frac{m}{s}$$

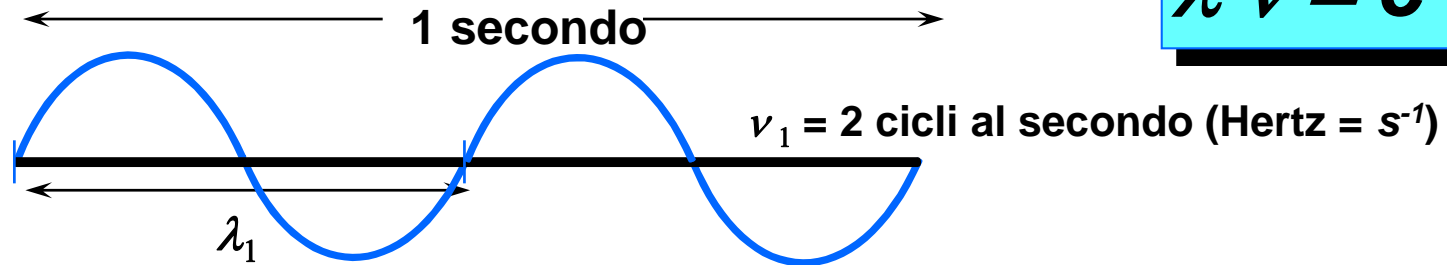
c = velocità della luce

= $2.998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (nel vuoto)

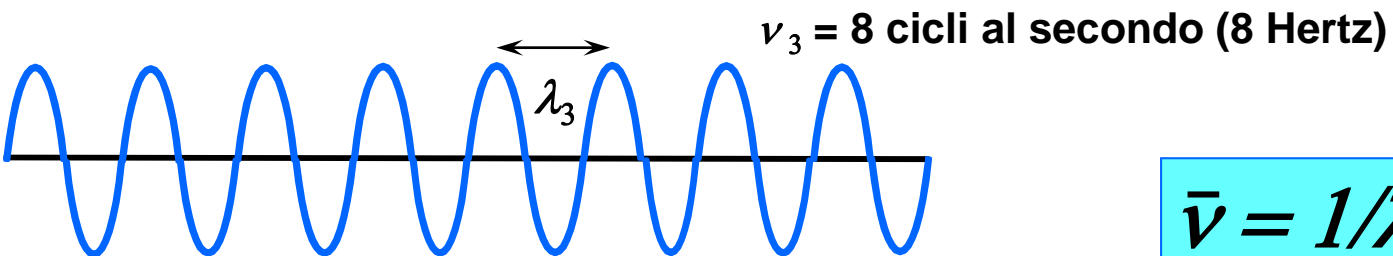
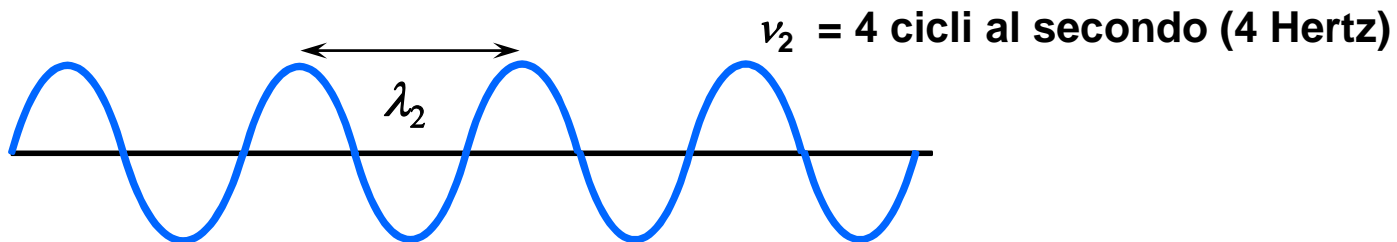
$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Frequenza e Lunghezza d'Onda



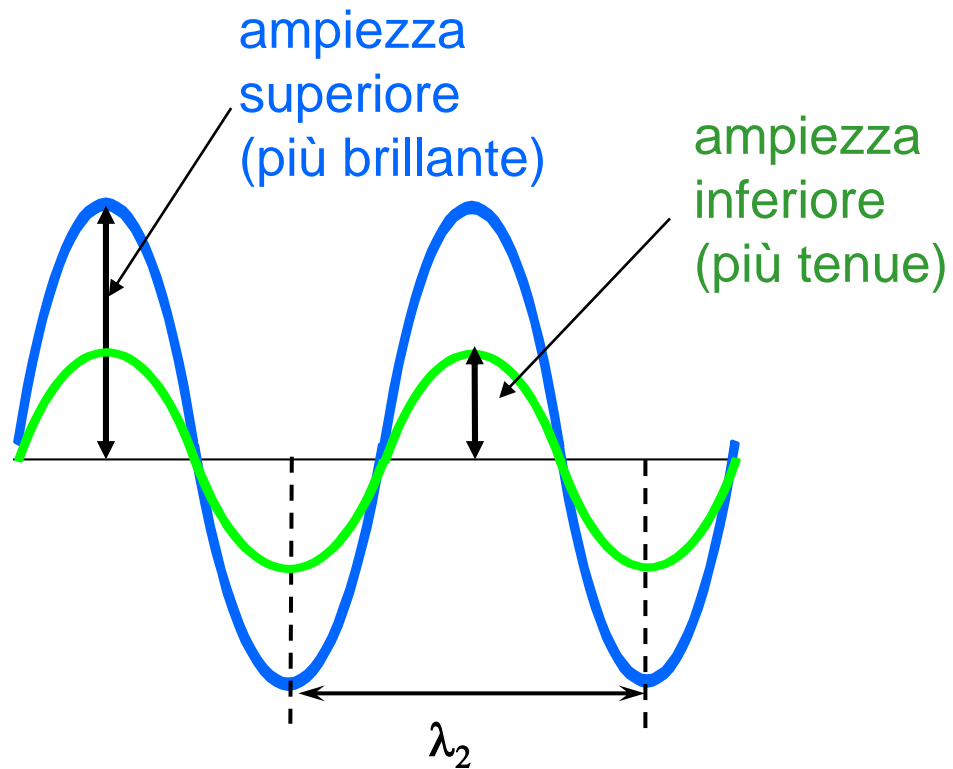
$$\lambda \nu = c$$



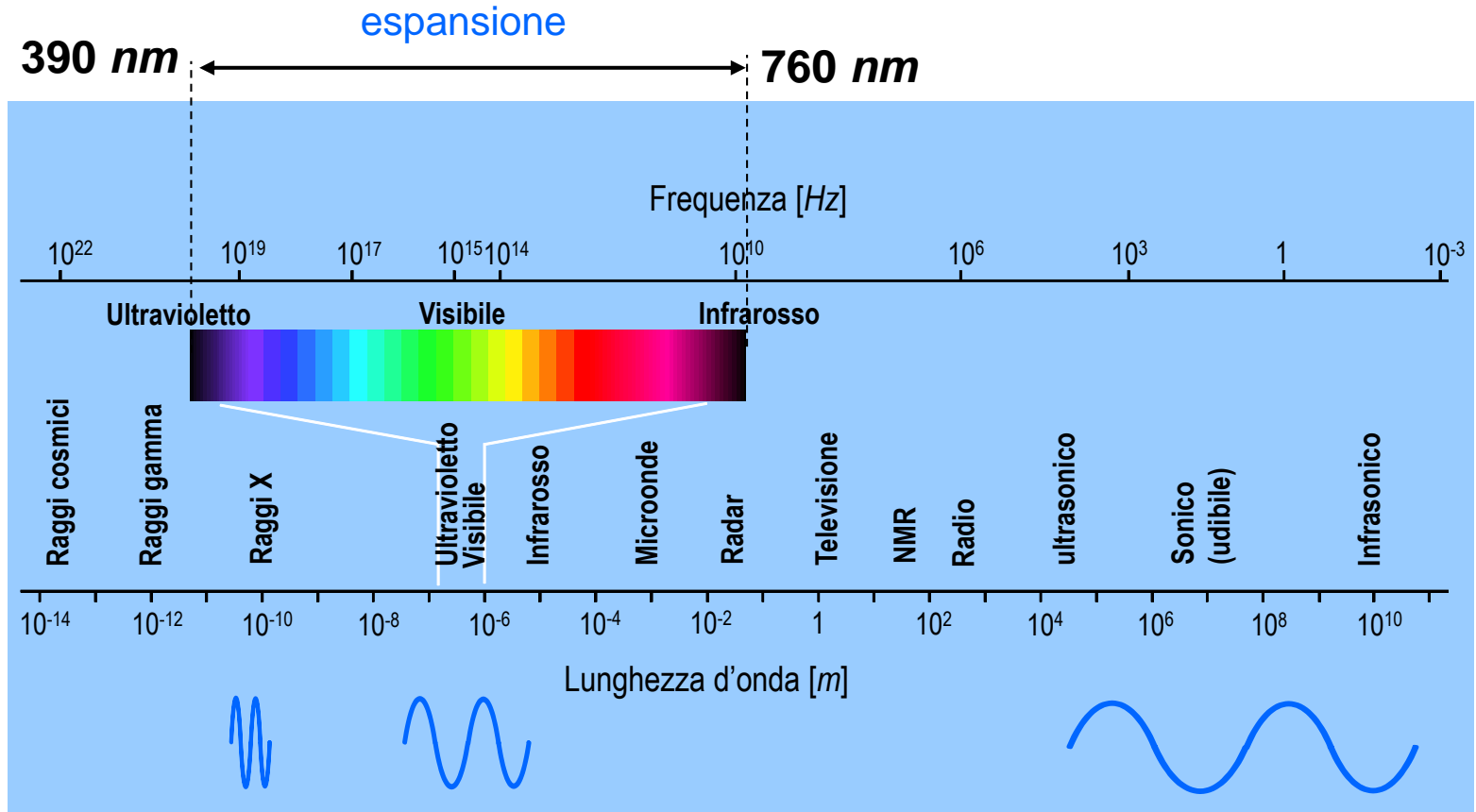
$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

Numero d'onda

Ampiezza di un Onda



Regioni dello Spettro Elettromagnetico



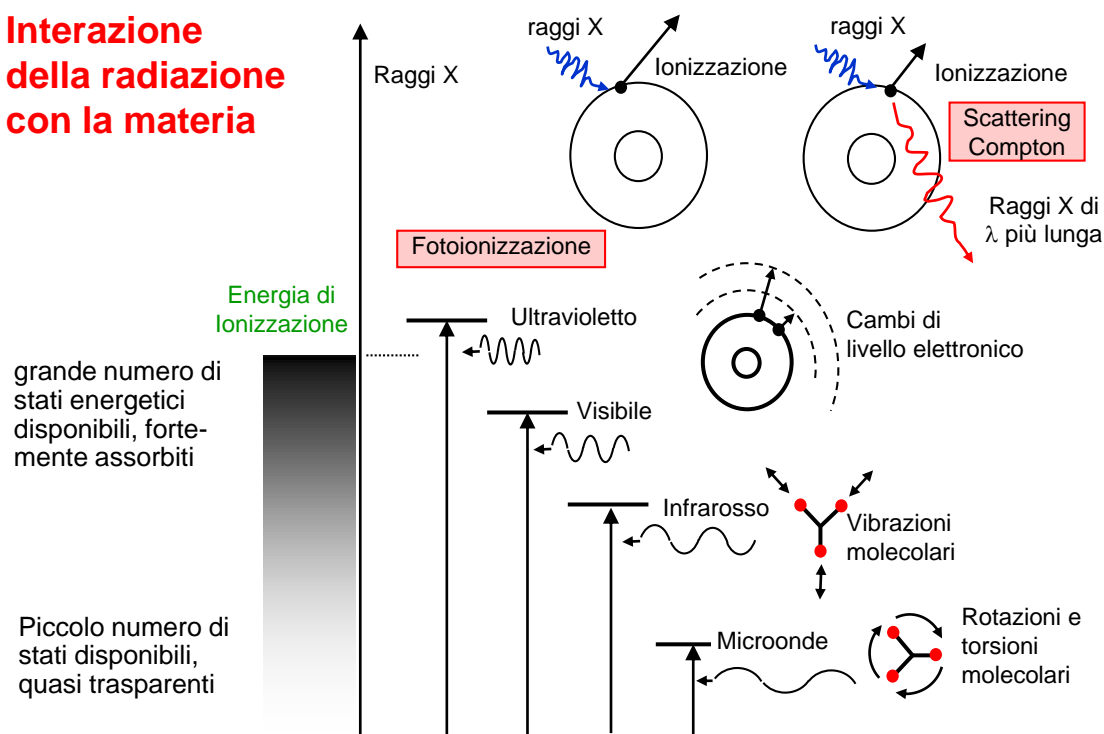
$$E = h\nu$$

$$\nu = c / \lambda$$



- Lunghezza d'onda della luce visibile: 400–700 *nm* (nanometri)
- Le radiazioni Radio, TV, Microonde e Infrarossi hanno lunghezze d'onda molto più alte (frequenze più basse), ed energie più basse della luce visibile.
- I raggi Gamma e i raggi X hanno lunghezze d'onda più corte (frequenze più elevate), ed energie più elevate della luce visibile.

Interazione della radiazione con la materia





Problema: La lunghezza d'onda di un tipo di raggi X è $1.00 \times 10^{-9} \text{ m}$.
Quale è la frequenza di questa radiazione?

Piano: Usare la relazione tra lunghezza d'onda e frequenza per ottenere la risposta.

(lunghezza d'onda \times frequenza = velocità della luce!)

Soluzione:

$$v = \text{frequenza} = \frac{\text{velocità della luce} (m \cdot s^{-1})}{\text{lunghezza d'onda} (m)} = \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{frequenza} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{1.00 \times 10^{-9} \text{ m} \cdot \text{ciclo}^{-1}} = 3.00 \times 10^{17} \text{ cicli} \cdot \text{s}^{-1} (\text{Hz})$$

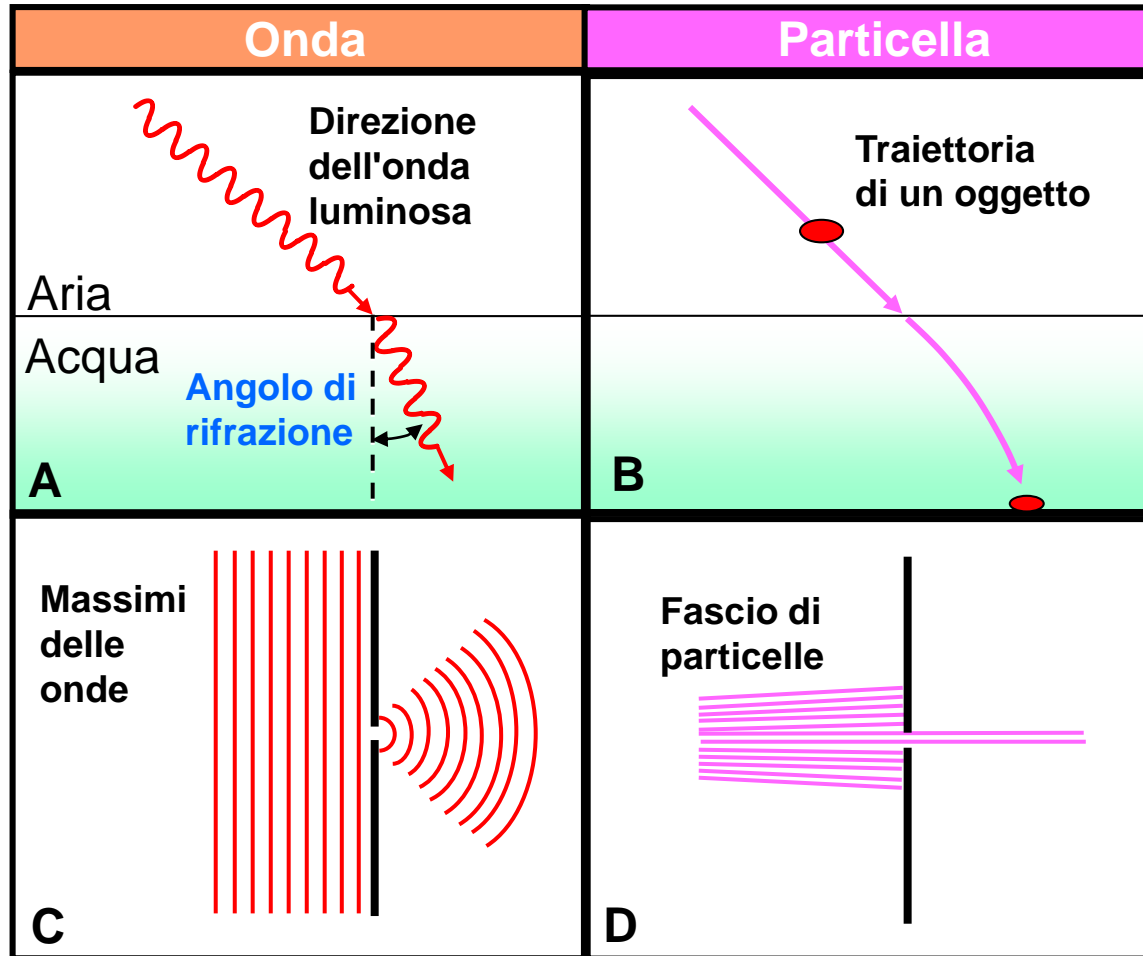
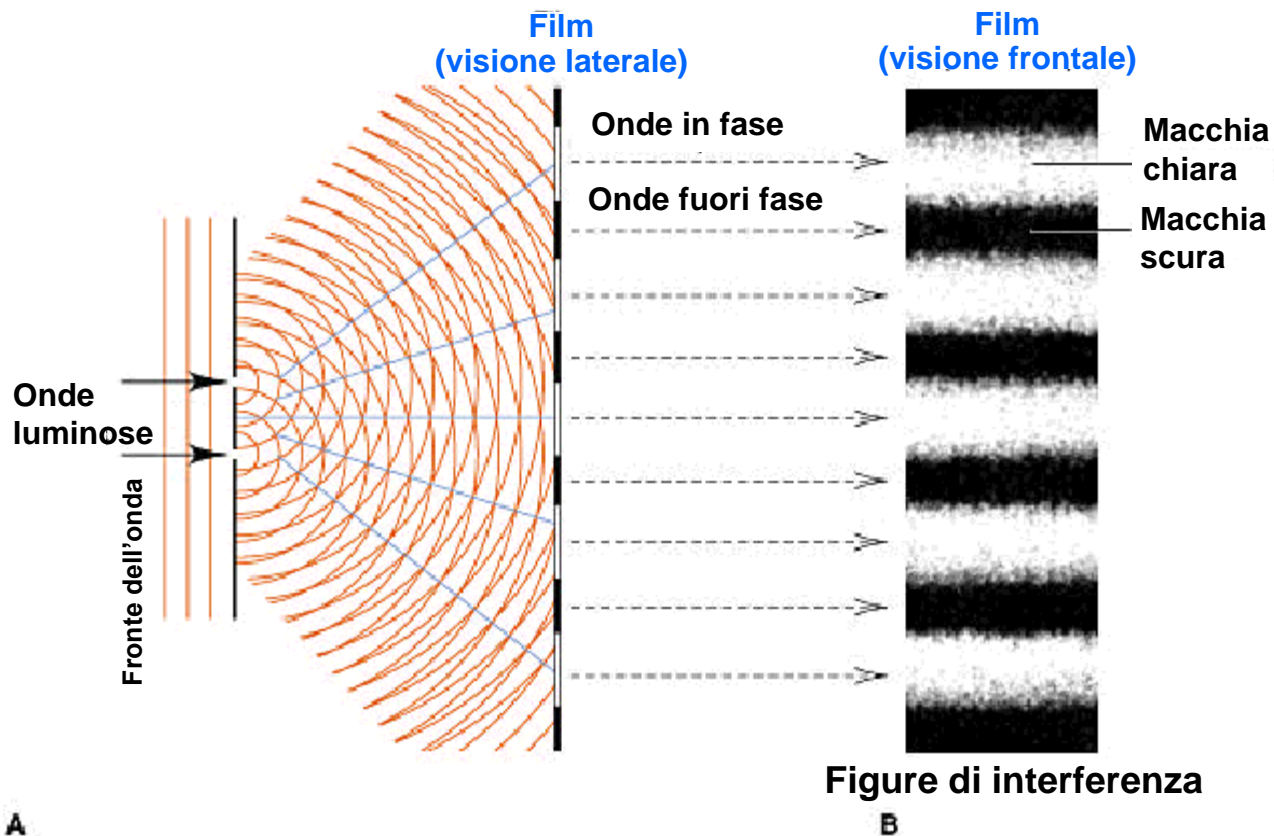


Figure di Interferenza (Diffrazione)

Causate dalla luce che passa attraverso due fenditure adiacenti (A) e che si sommano o si eliminano in funzione della distanza dalle fenditure e dalla lunghezza d'onda (B).

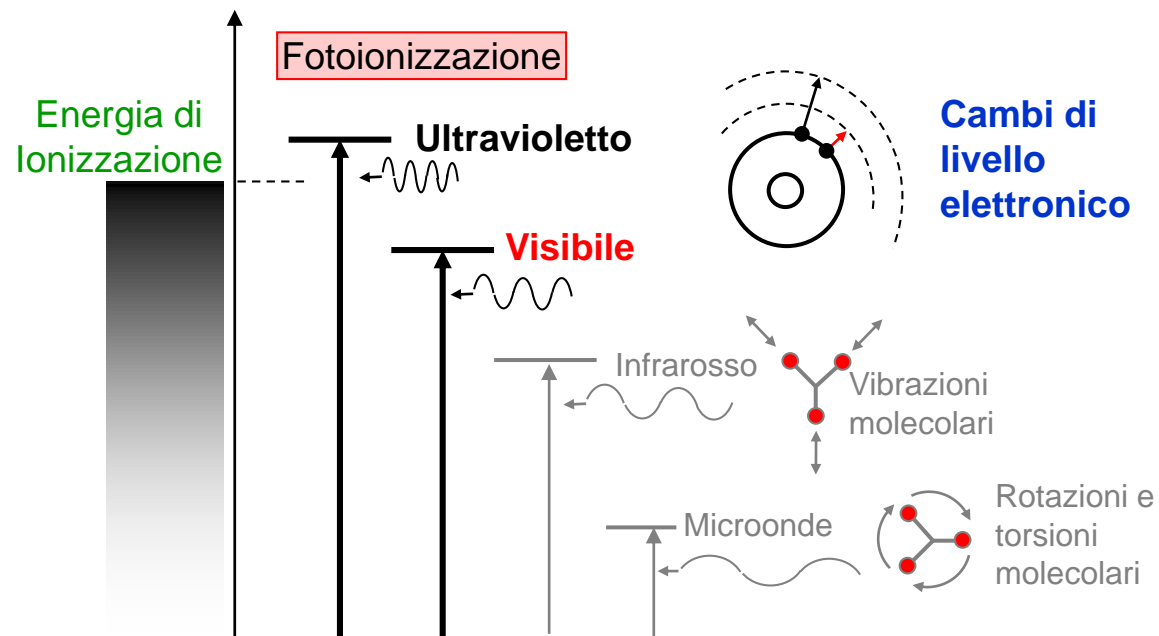




Esperimenti Chiave sulla Luce

- Radiazione del corpo nero - Planck
- Effetto Fotoelettrico - Einstein
- Spettri a righe degli atomi – Bohr

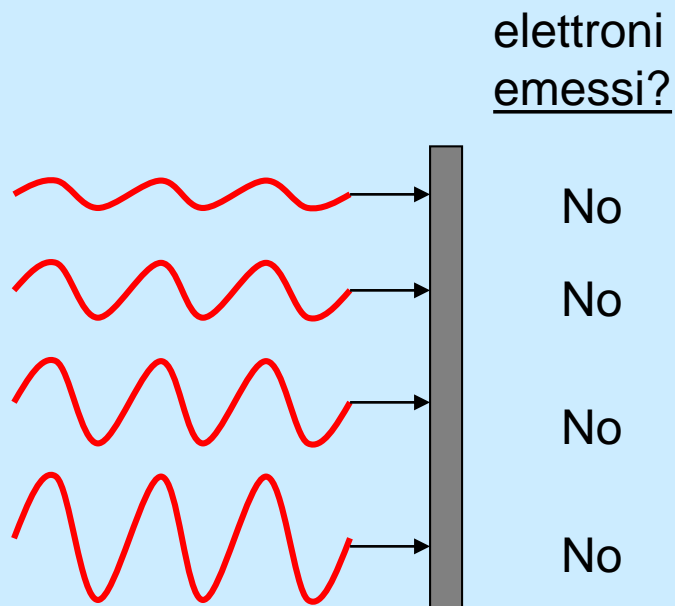
(tutti riferiti a transizioni elettroniche)



L'Effetto Fotoelettrico

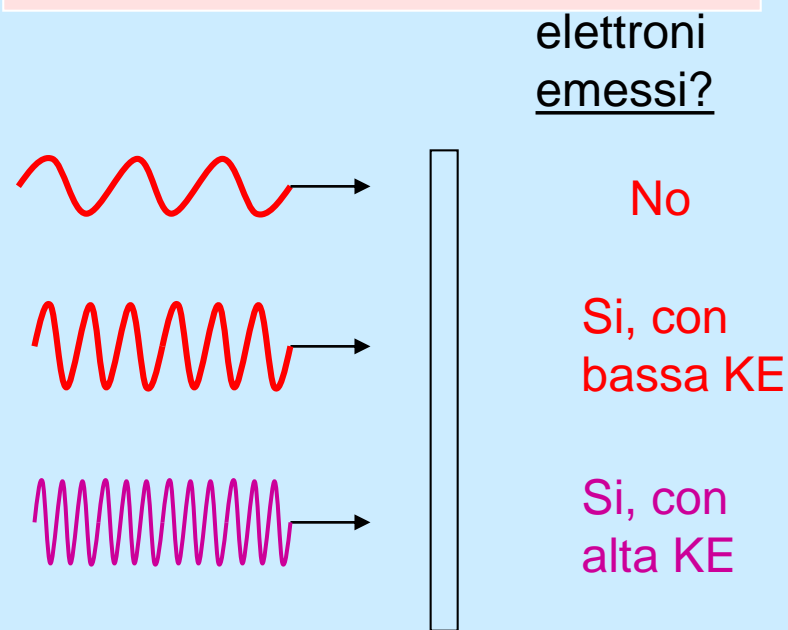
Metodo "Classico"

**Aumentare l'energia
aumentando l'ampiezza**



Cosa succede se si prova?

**Variare la lunghezza d'onda
ad ampiezza fissa**



Nessun elettrone è emesso finché la frequenza della luce supera una frequenza critica, a cui gli elettroni vengono emessi dalla superficie!

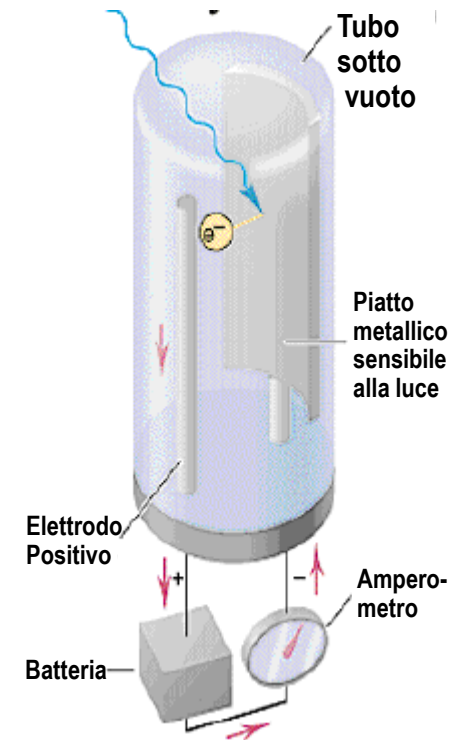


La Natura di Particella della Luce

- Un piatto metallico carico negativamente e sensibile alla luce viene esposto alla luce di lunghezza d'onda ed intensità variabili.

OSSERVAZIONI

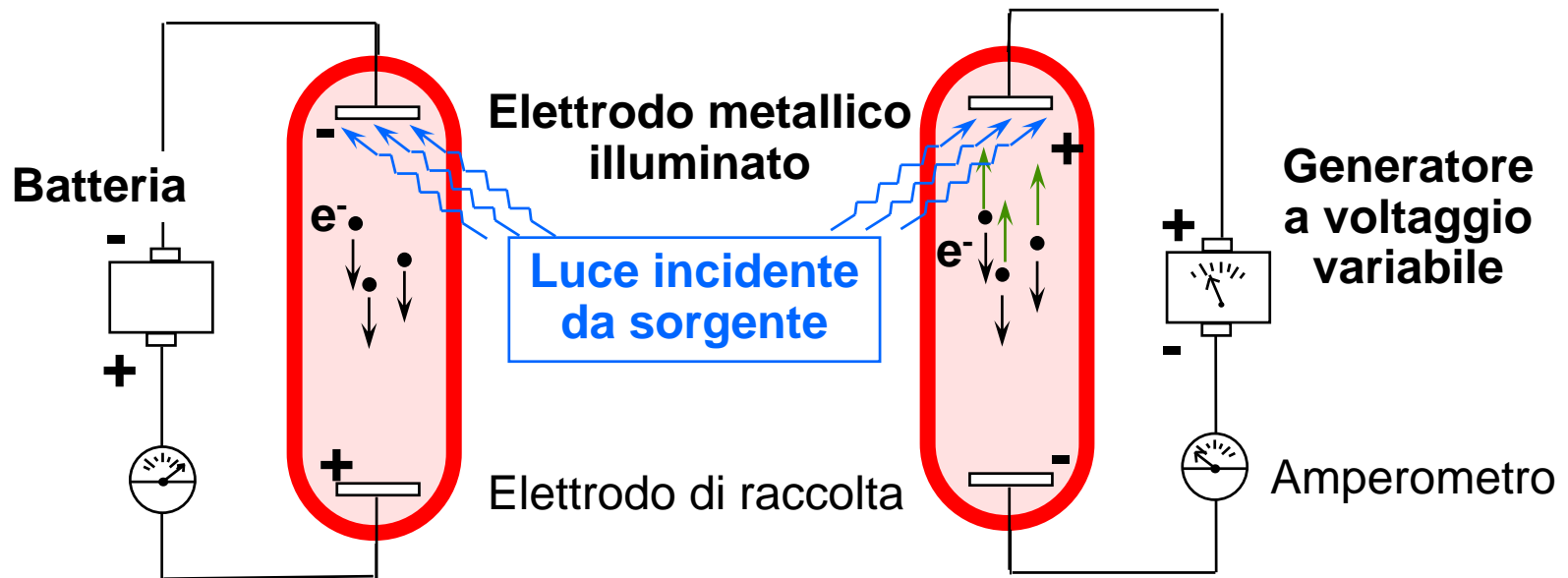
- **Sotto l'energia di soglia, non succede nulla!**
- **Sopra la soglia, si emettono elettroni con energia cinetica proporzionale alla frequenza della luce.**
- **Inoltre, sopra la soglia, al crescere dell'intensità della luce, cresce il numero di elettroni emessi.**
- **Tutti i metalli subiscono questo effetto, ma ognuno ha un'unica specifica frequenza di soglia.**





L'Effetto Fotoelettrico - I

- **Emissione di Elettroni da un Metallo Solido Irraggiato**
 - Si misura l'energia cinetica degli elettroni emessi (fotoelettroni)
= voltaggio per cui la corrente è zero



Relazione Energia/Frequenza dei Fotoni

- **Albert Einstein**

- Teorizzò i **fotoni** per spiegare l'effetto fotoelettrico.
- Vinse il premio Nobel nel 1921

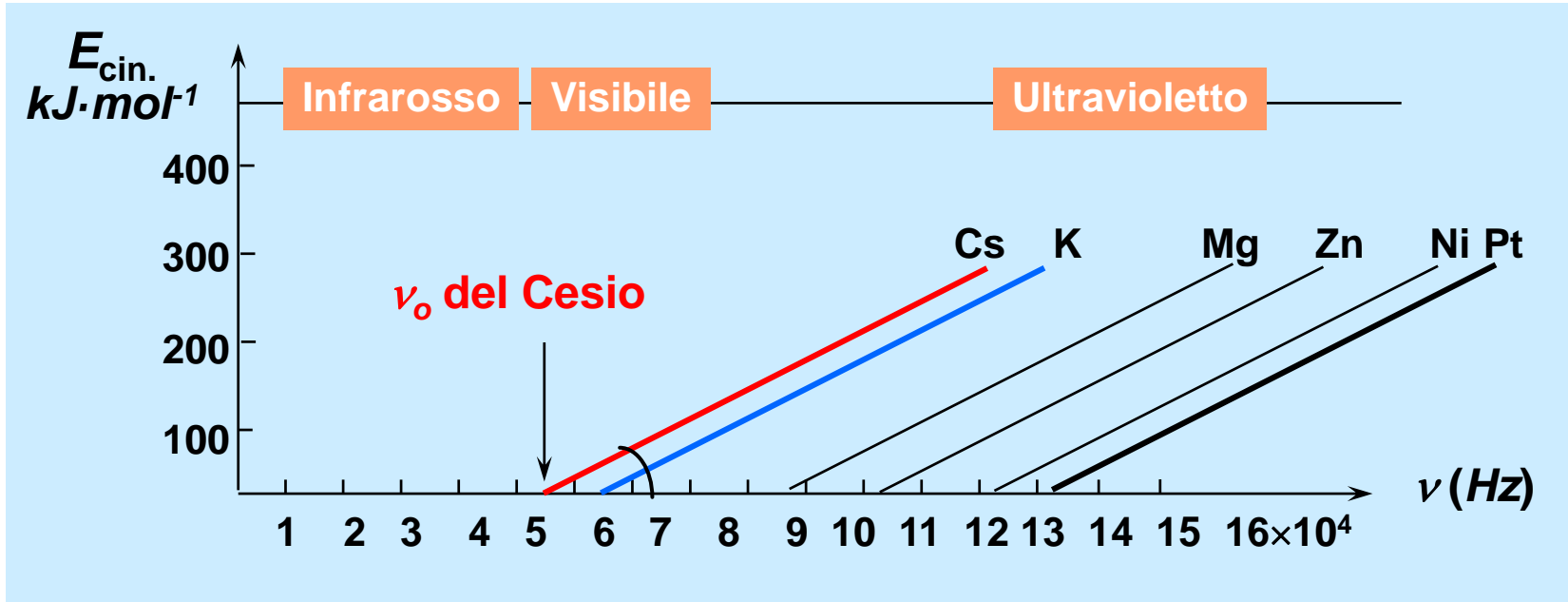
- I fotoni possiedono un'energia pari a **$E = h\nu$**

h = Costante di Planck, pari a: $6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{sec}$

- Einstein affermò che l'energia cinetica dell'elettrone espulso era eguale alla differenza tra l'energia del fotone e l'energia di legame dell'elettrone nel metallo.

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{legame}} + E_{\text{cinetica}} = E_{\text{fotone}}$$

Legata al livello di
Fermi del metallo



pendenza = h (costante di Plank)
 = $6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{sec}$

$$E_{cin.} = E_{fot.} - E_{emis.} = h\nu - \phi$$

$$\phi = h \cdot \nu_0$$

$$E_{cin.} = h(\nu - \nu_0)$$

Calcoli dell'Energia dalla Frequenza

Problema: (a) Qual è l'energia di un fotone di radiazione elettromagnetica che viene emesso da una stazione radio a 97.3 FM ($97.3 \times 10^8 \text{ Hz}$)? (b) Qual è l'energia dei raggi gamma emessi dal ^{137}Cs se questi hanno una frequenza di $1.60 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}$?

Piano: Usare la relazione tra energia e frequenza per ottenere l'energia della radiazione elettromagnetica, $E = h \cdot \nu$ (N.B. $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$)

Soluzione:

$$E_{\text{radio}} = h \cdot \nu = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \cdot (9.73 \times 10^8 \text{ s}^{-1}) = 6.447098 \times 10^{-24} \text{ J}$$

$$E_{\text{radio}} = 6.45 \times 10^{-24} \text{ J}$$

$$E_{\text{raggi gamma}} = h \cdot \nu = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \cdot (1.60 \times 10^{20} \text{ s}^{-1}) = 1.06 \times 10^{-13} \text{ J}$$

$$E_{\text{raggi gamma}} = 1.06 \times 10^{-13} \text{ J}$$

Calcoli dell'Energia dalla Lunghezza d'Onda

Problema: Qual è l'energia dei fotoni usati nei forni a microonde? La lunghezza d'onda di queste radiazioni è 122 mm .

Piano: Convertire la lunghezza d'onda in metri, e usare



$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Soluzione:

$$\begin{aligned}\lambda &= 122 \text{ mm} \times \frac{1 \text{ m}}{1000 \text{ mm}} \\ &= 0.122 \text{ m}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}E &= \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \cdot (3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{0.122 \text{ m}} \\ &= 1.63 \times 10^{-24} \text{ J}\end{aligned}$$



Effetto Fotoelettrico - I

Problema: L'energia minima per rimuovere un elettrone dal potassio metallico è $3.7 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Riusciranno dei fotoni di frequenza $4.3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (luce rossa) e $7.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (luce blu) ad indurre l'effetto fotoelettrico?

$$\begin{aligned} E_{\text{rosso}} &= h \cdot \nu = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \cdot (4.3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) \\ &= 2.8 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{blu}} &= h \cdot \nu = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \cdot (7.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) \\ &= 5.0 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$



Effetto Fotoelettrico - II

Poiché l'energia di legame del potassio è $= 3.7 \times 10^{-19} \text{ J}$ la luce rossa non possiede abbastanza energia per espellere un elettrone dal potassio, invece la luce blu lo riesce a fare!

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{Energia di legame}} + E_{\text{Energia cinetica dell'elettrone}}$$

$$E_{\text{Elettrone}} = E_{\text{totale}} - E_{\text{Energia di legame}}$$

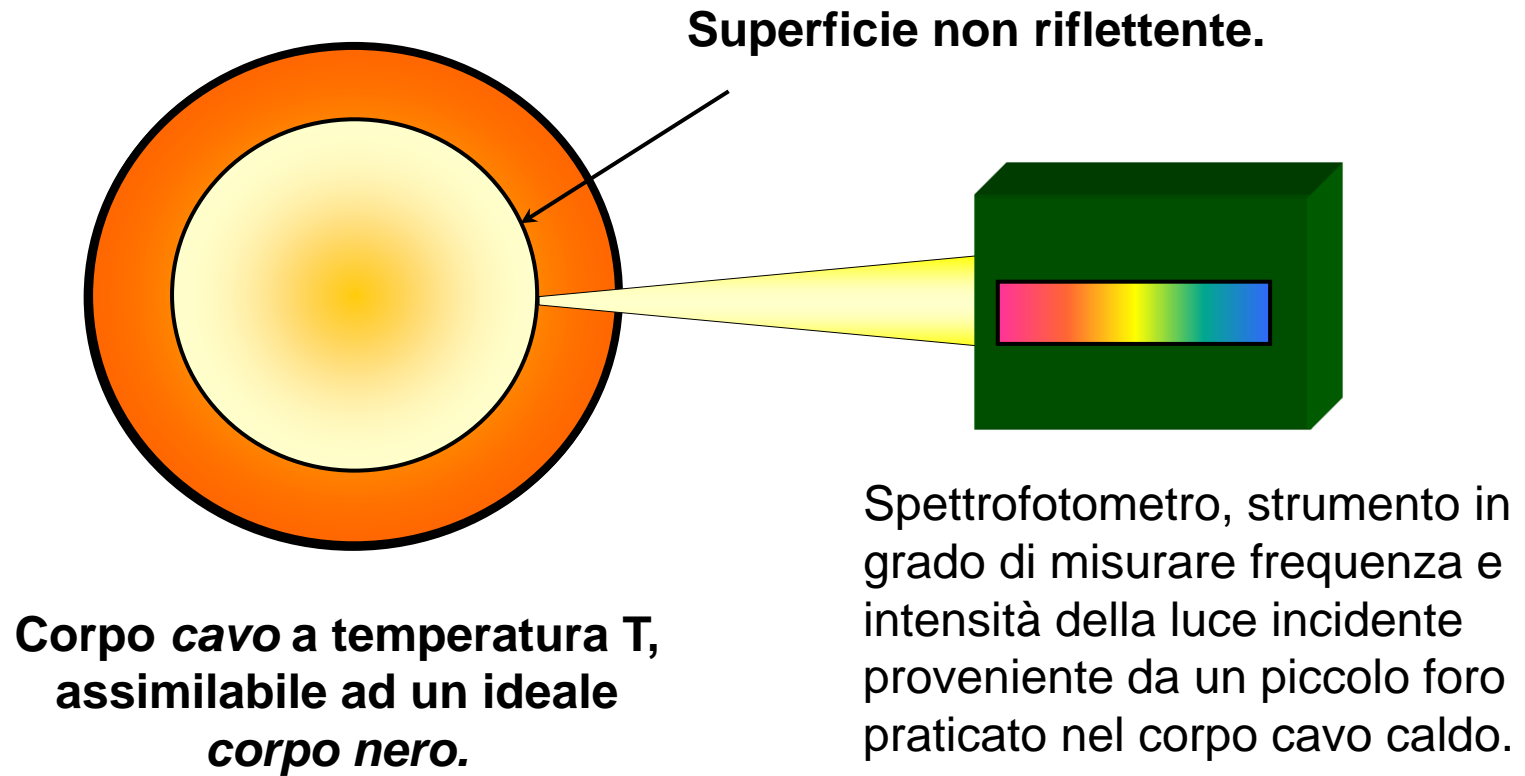
$$E_{\text{Elettrone}} = 5.0 \times 10^{-19} \text{ J} - 3.7 \times 10^{-19} \text{ J}$$

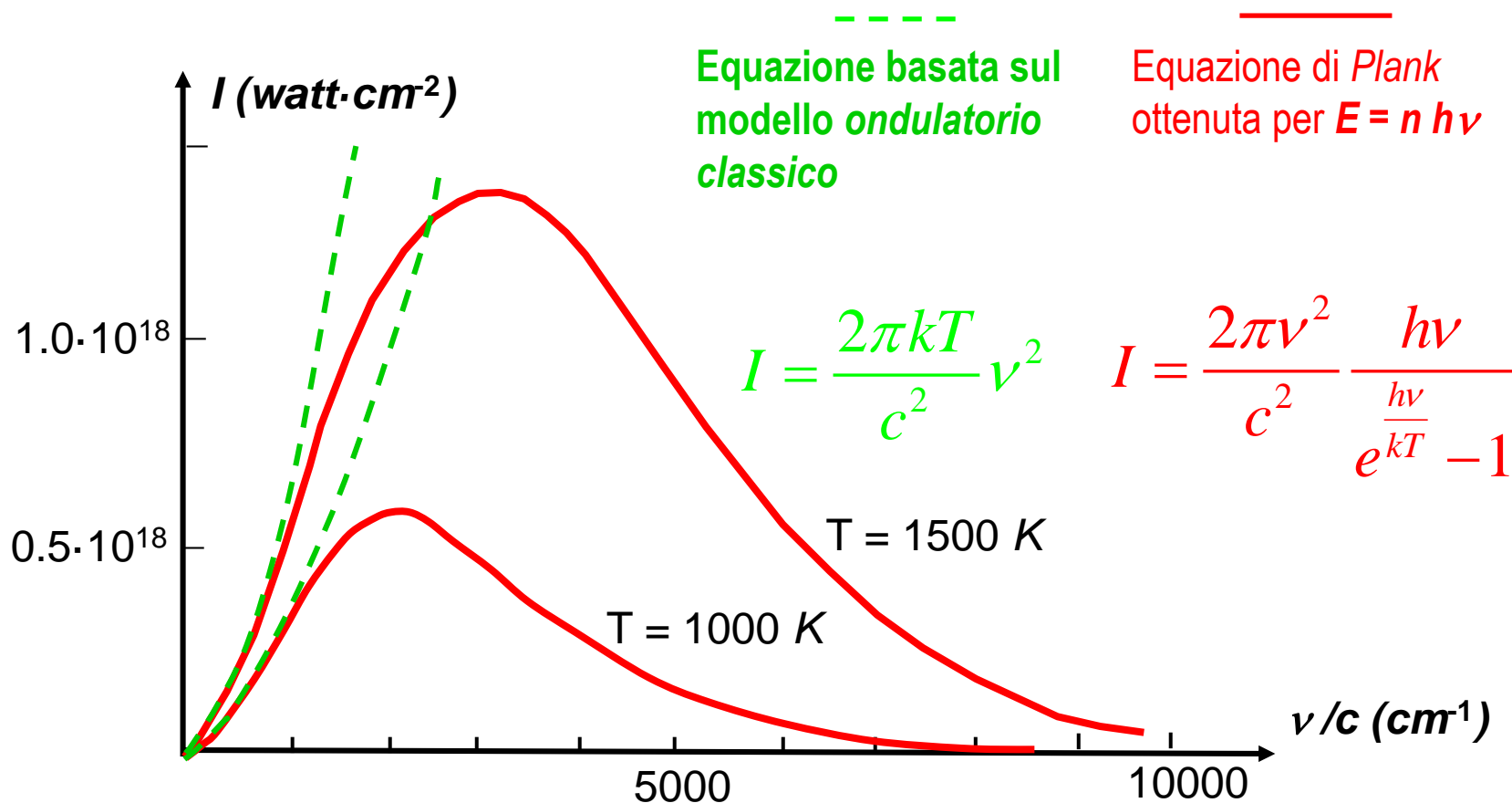
$$= 1.3 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Energia Cinetica
dell'elettrone emesso



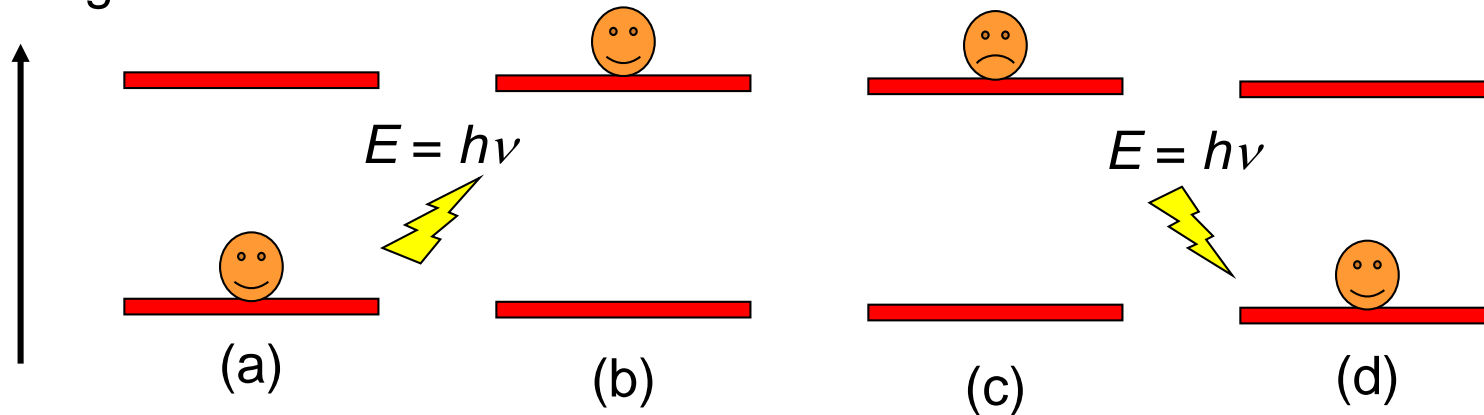
La Radiazione del Corpo Nero







Energia

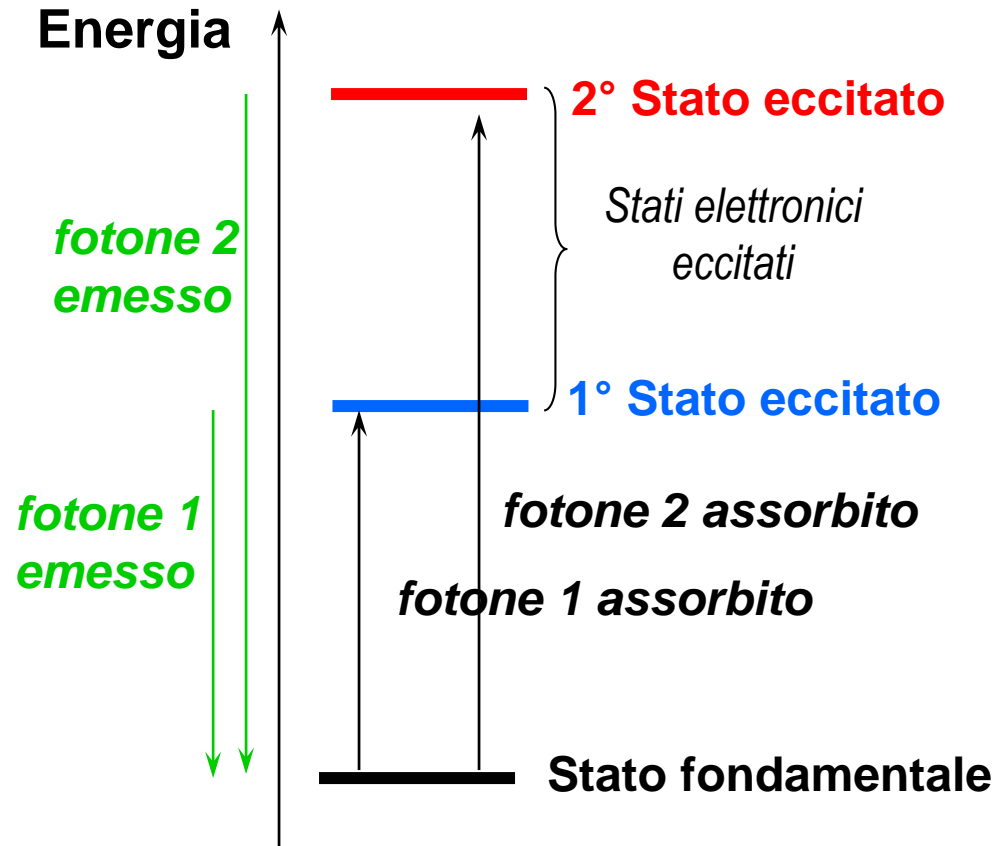


- (a) L'atomo è nello stato di energia più basso – stato fondamentale.
- (b) L'atomo assorbe energia dal fotone, e passa nello stato eccitato.
- (c) Questo stato ha un eccesso di energia - L'atomo deve perderla e ritornare di nuovo allo stato fondamentale.
- (d) L'atomo emette un fotone, ritornando allo stato iniziale!!

Diagramma Energetico Multi-livello

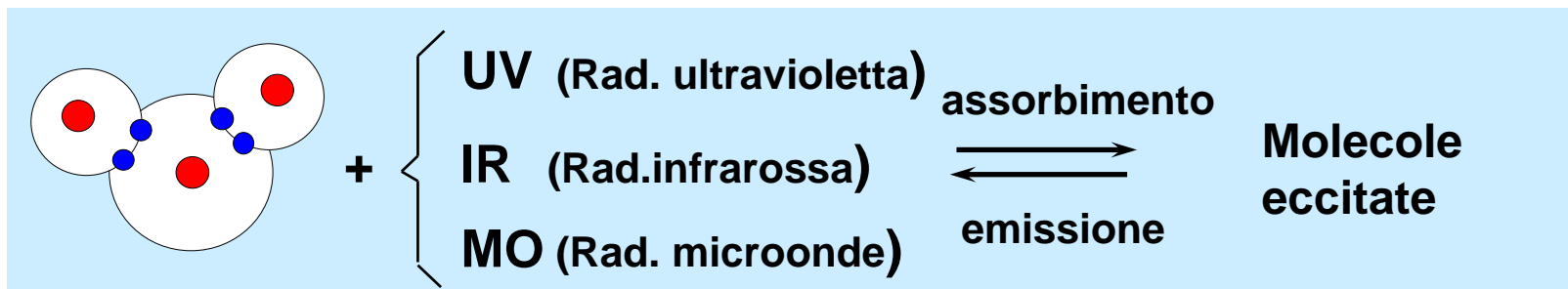
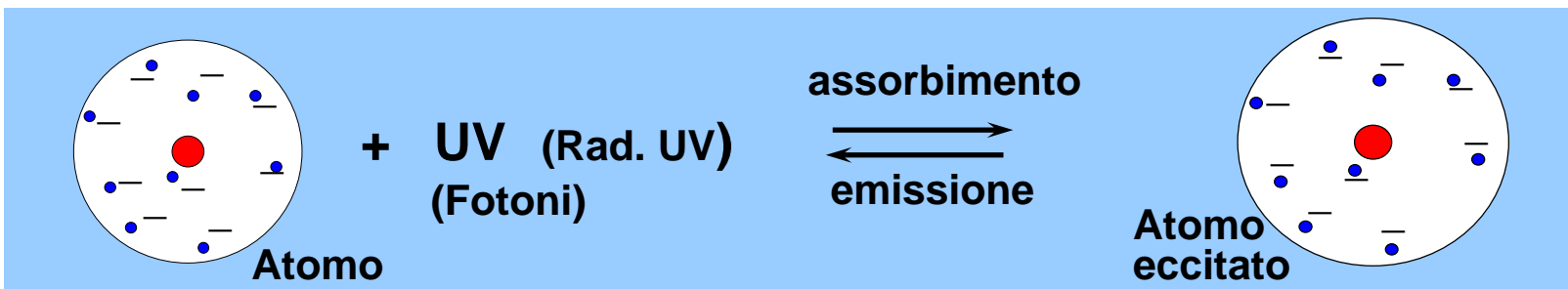
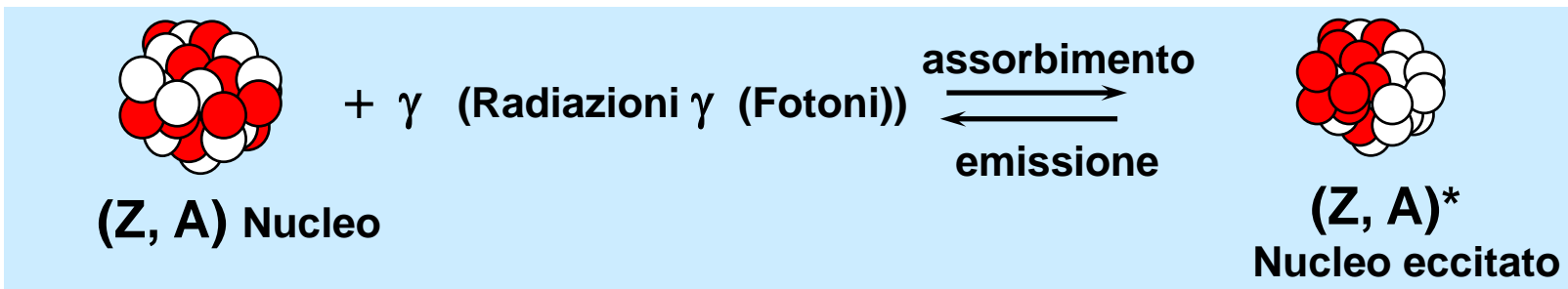
Le aggregazioni di particelle pesanti non costituiscono, a parità di numero e tipo, sistemi univoci in quanto sono in grado di assorbire o emettere particolari particelle dotate di massa a riposo nulla (**fotoni o quanti di luce**).

Si modifica così l'energia interna del sistema senza che cambi il numero e il tipo di particelle aggregate. Diventano accessibili stati ad energia più elevata (**stati eccitati**) rispetto a quello ad energia minima (**stato fondamentale**).



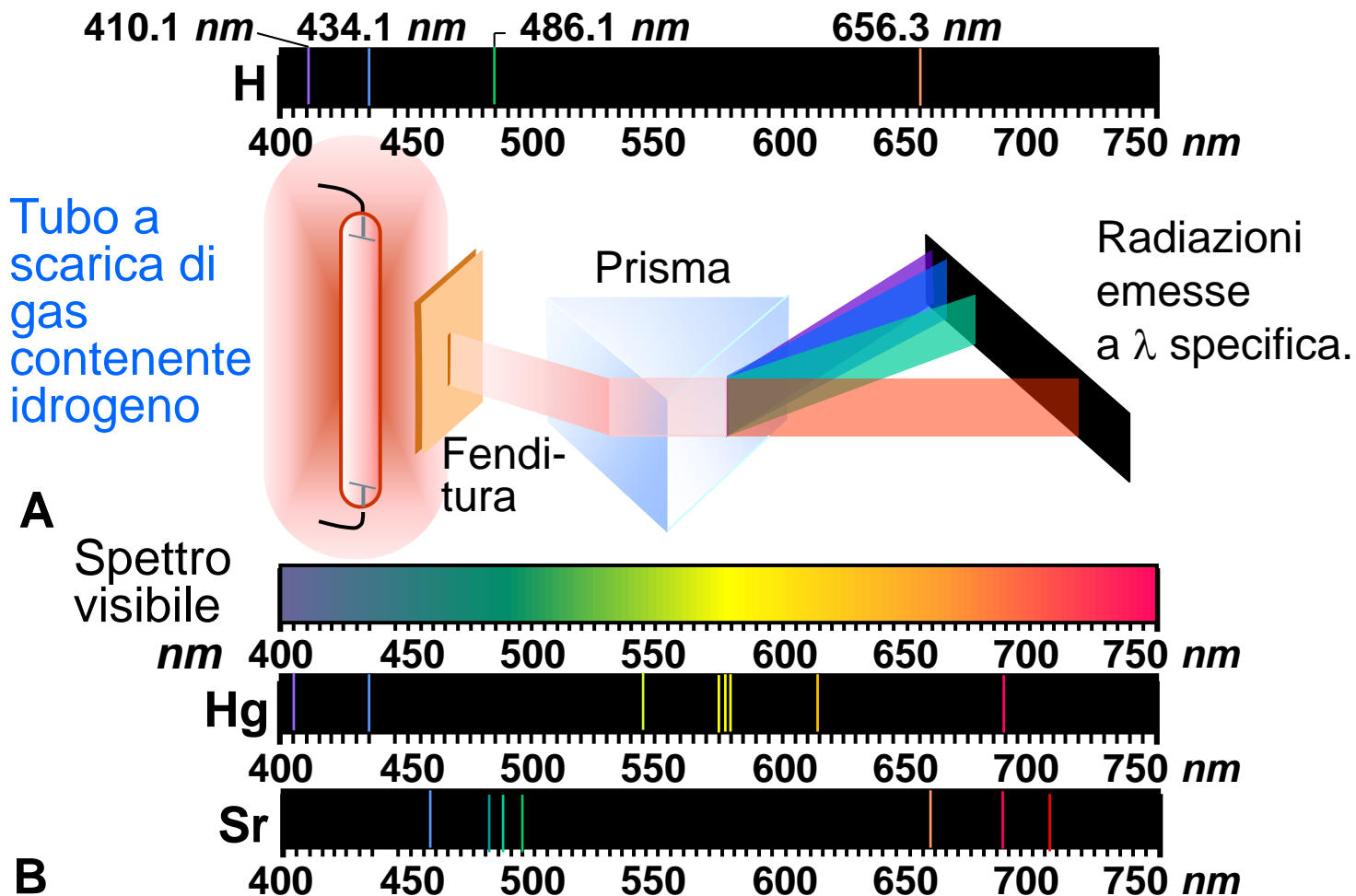


Assorbimento/Emissione di Fotoni: Fenomeno Generale Associato all'Aggregazione di Particelle

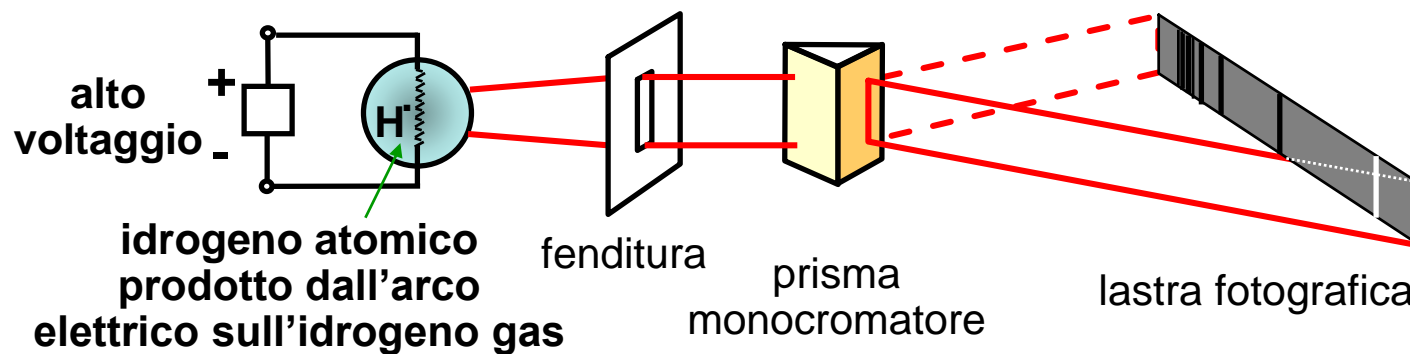
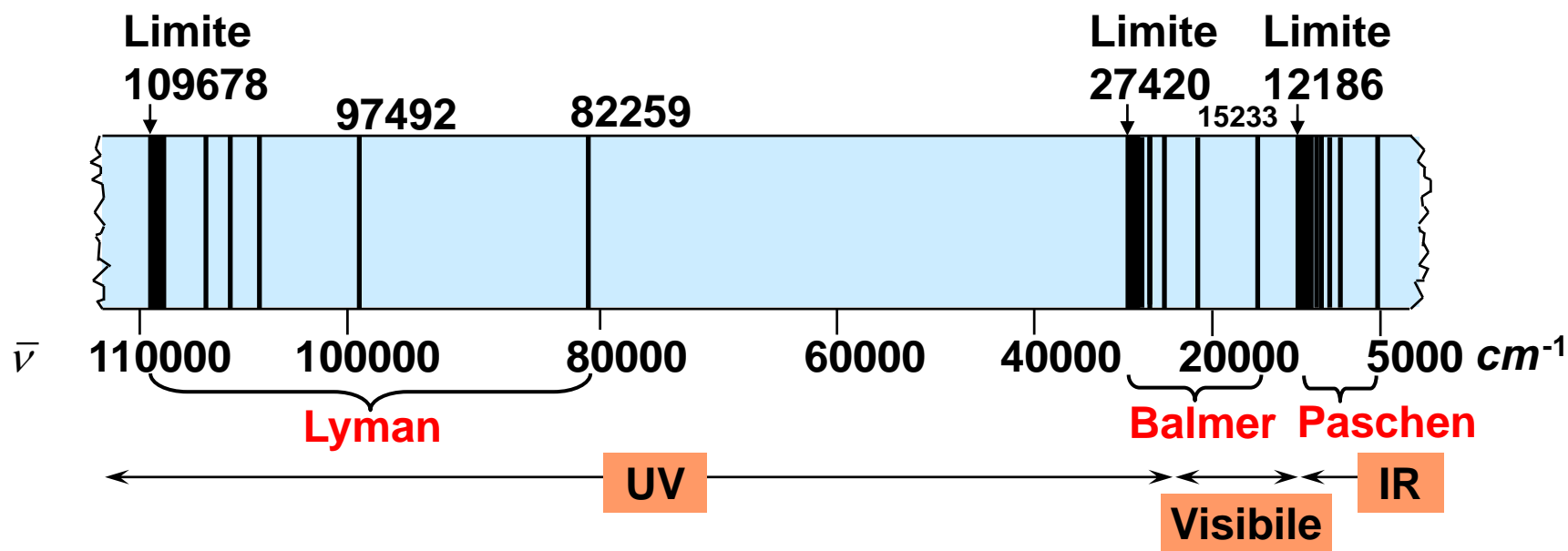




Spettri a Righe di Elementi: Dovuti a Salti Elettronici in Atomi – Specifici per Ogni Elemento



Spettro di Emissione dell'Idrogeno (in cm^{-1})

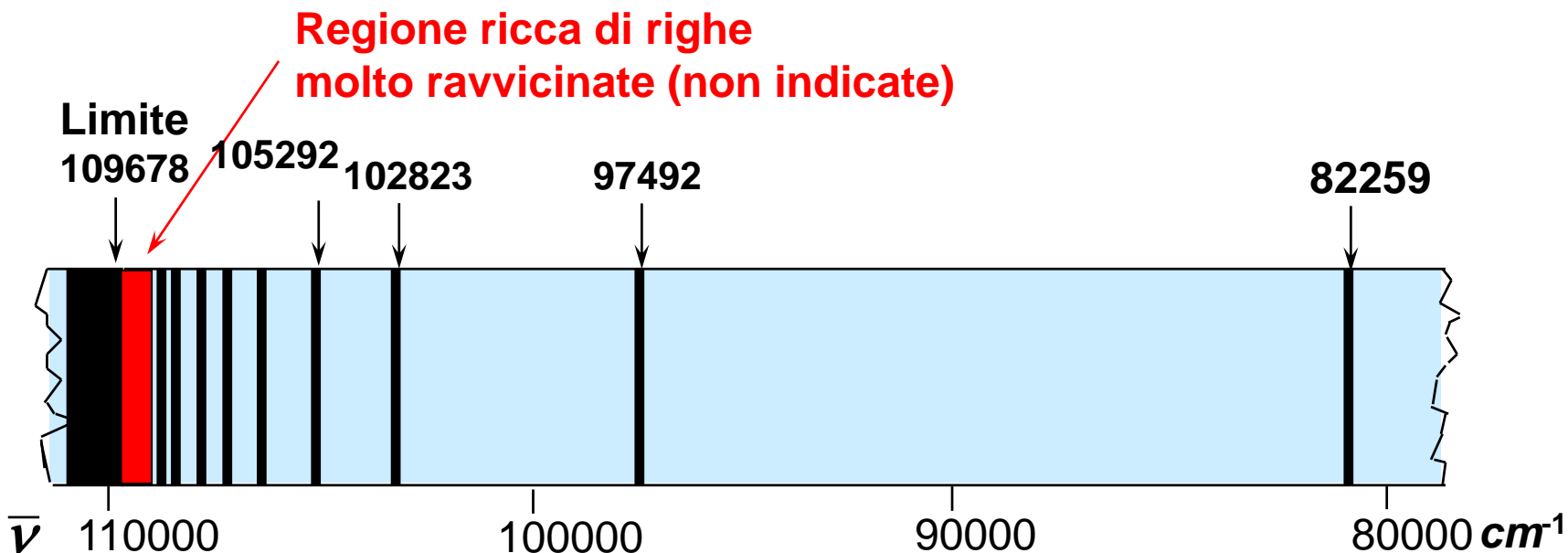




Spettro di Assorbimento dell'Idrogeno

29

nella Regione dell'Ultravioletto (in Numeri d'onda (cm^{-1}))



Radiazione ultravioletta assorbita da atomi di idrogeno per il passaggio di un fascio di radiazioni (miscela di tutte le lunghezze d'onda nell'ultravioletto, nel visibile e nell'infrarosso) in un gas costituito da atomi di idrogeno.

Relazione di Rydberg

$$\bar{\nu} = R_H \times \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$n_2 > n_1$ (numeri interi)

$$R_H = 109677.581 \text{ cm}^{-1}$$

(Costante di Rydberg)

$$n_1 = 1 \quad n_2 = 2 \quad \bar{\nu} = 82259;$$

$$n_1 = 1 \quad n_2 = 3 \quad \bar{\nu} = 98492;$$

$$n_1 = 1 \quad n_2 = 4 \quad \bar{\nu} = 102823;$$

$$n_1 = 1 \quad n_2 = \infty \quad \bar{\nu} = 109678;$$

Serie Lyman

$$n_1 = 2 \quad n_2 = 3 \quad \bar{\nu} = 15233$$

$$n_1 = 2 \quad n_2 = 4 \quad \bar{\nu} = 20565$$

$$n_1 = 2 \quad n_2 = 5 \quad \bar{\nu} = 23033$$

$$n_1 = 2 \quad n_2 = \infty \quad \bar{\nu} = 27420$$

Serie Balmer



Eccitazione e Ionizzazione

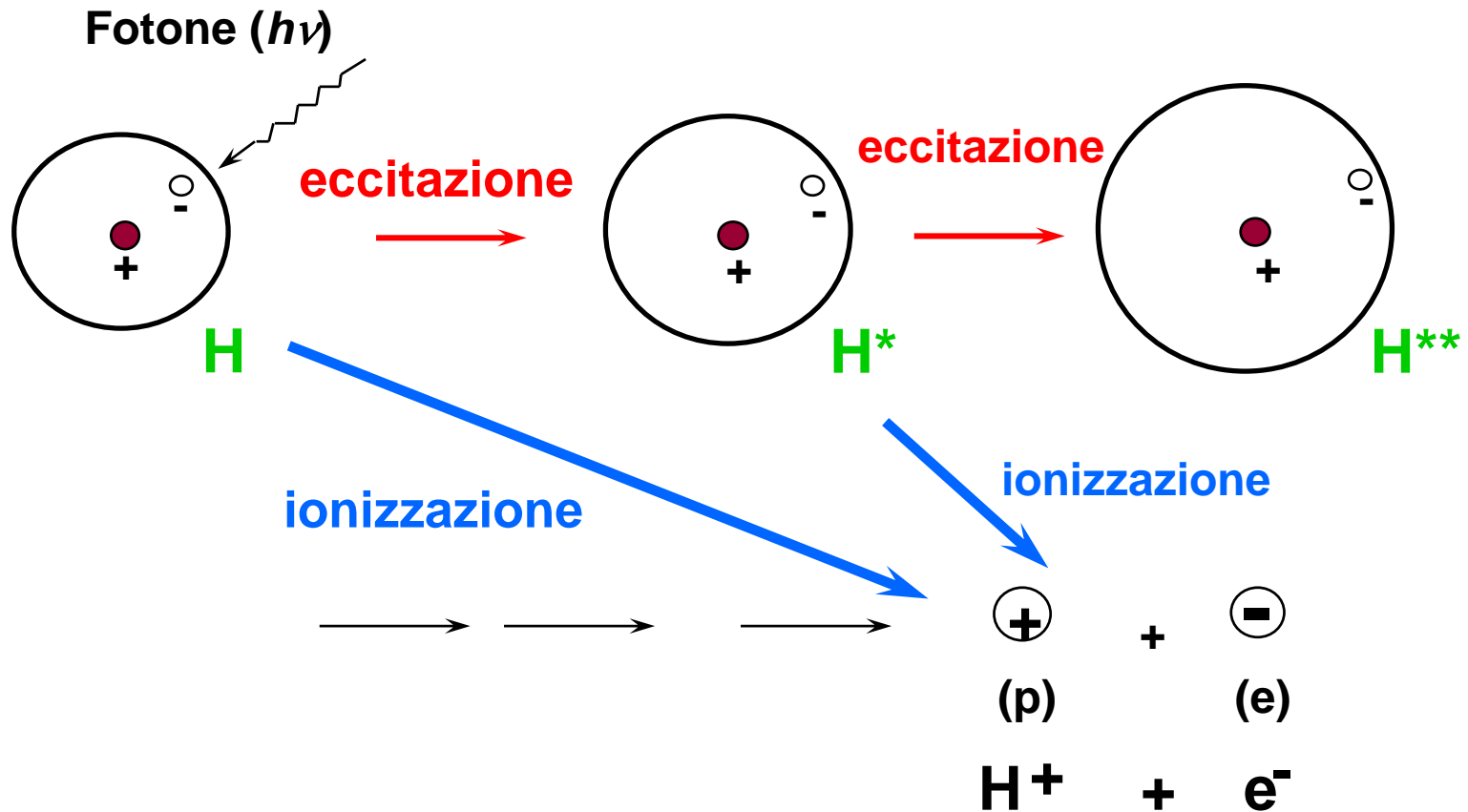
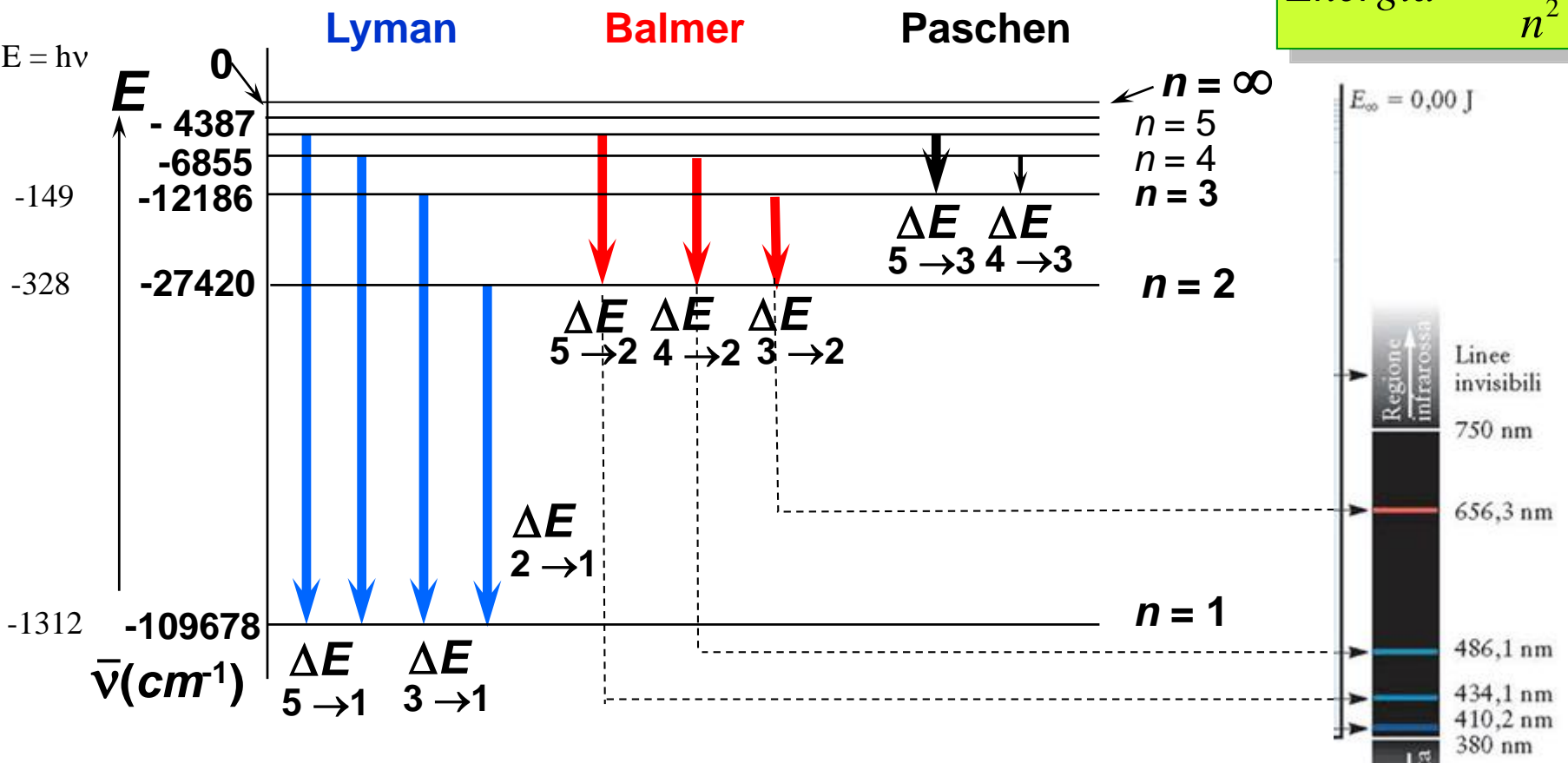




Diagramma dei Livelli Energetici per l'Atomo H

$$Energia = -\frac{k}{n^2}$$



$$\Delta E = h \cdot c \cdot \lambda^{-1} = h \cdot \nu$$

$$k = 13.59 \text{ eV} \cdot \text{atomo}^{-1} = 1312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}$$