

La STRUTTURA ATOMICA DELLA MATERIA

Legge della costanza delle masse di Lavoisier

Lavoisier (1743-1794) riuscì a dimostrare che *la massa totale delle sostanze reagenti coinvolte in una trasformazione chimica è uguale alla massa totale delle sostanze prodotte per effetto di quella trasformazione, cioè nulla si crea e nulla si distrugge, ma tutto si trasforma.*

Legge delle proporzioni definite di Proust

Domanda. Se abbiamo un composto, formato da atomi di elementi diversi, la composizione ponderale e quindi il rapporto di combinazione tra gli atomi di questi elementi diversi è sempre la stessa oppure no?

Risposta. Sì.

Proust (1754-1826) riuscì a dimostrare che un *composto è caratterizzato dall'aver rapporti ponderali definiti e costanti tra gli elementi componenti.*

Teoria atomica di Dalton, legge delle proporzioni multiple

Grazie alle leggi di Lavoisier e Proust, Dalton (1766-1844) propose un modello sulla natura della materia basato su cinque postulati:

1. La materia è formata da particelle piccolissime e indivisibili chiamate atomi;
2. Gli atomi di uno stesso elemento sono tutti uguali tra loro;
3. Gli atomi di elementi diversi hanno masse differenti;
4. Le reazioni chimiche consistono nella separazione e ricombinazione di atomi, ma nessun atomo di un elemento si trasforma nell'atomo di un altro elemento;
5. Gli atomi si combinano tra di loro secondo rapporti definiti e costanti, espressi da numeri interi.

Secondo Dalton quando due elementi reagiscono, il numero degli atomi non cambia e quindi la massa degli atomi del prodotto risulta uguale alla somma delle masse degli atomi dei reagenti.

Nei composti il rapporto in peso tra gli elementi costituenti è fisso poiché la massa degli atomi è costante ed essi, essendo indivisibili, entrano per intero nelle varie combinazioni. Così Dalton giunse alla formulazione della Legge delle proporzioni multiple in peso nota anche come Legge di Dalton e che afferma:

Se un elemento A reagisce con un elemento B formando una serie di composti, le masse di A nei vari composti che reagiscono con una massa fissa di B, stanno tra di loro secondo numeri interi, generalmente piccoli.

Consideriamo per esempio gli elementi azoto e ossigeno, i quali formano una serie di composti: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 .

Osserva la tabella:

	Grammi di N nei vari composti	Grammi di O nei vari composti	Quantità fissa in grammi di N	Quantità di O che reagiscono con la quantità fissa di N
N_2O	28	16	14	8
NO	14	16	14	16
N_2O_3	28	48	14	24
NO_2	14	32	14	32
N_2O_5	28	80	14	40

Come si può osservare le quantità di ossigeno che reagiscono con una quantità fissa di azoto stanno tra loro secondo i rapporti 8:16:24:32:40, cioè secondo i numeri piccoli 1:2:3:4:5.

La teoria atomica di Dalton lasciava aperte delle questioni. C'era ambiguità nel concetto di atomo, distinto da quello di molecola: per Dalton la molecola, atomo composto, era l'entità che si fermava per reazione di due o più atomi di elementi diversi e non veniva preso in considerazione il fatto che anche atomi uguali possono unirsi per formare delle molecole.

Secondo Dalton la formula dell'acqua era HO perché riteneva che la molecola di tale composto contenesse solo un atomo di ciascuno dei due elementi e così arrivava alla conclusione sbagliata che il peso atomico dell'ossigeno era 8 se riferito a quello dell'idrogeno posto uguale ad 1, poiché nell'acqua sono ottenuti 8 grammi di ossigeno per ogni grammo di idrogeno.

Approfondimento

Esistono dei composti che non seguono la legge di Dalton e sono detti non-daltonidi o berthollidi, in onore di Berthollet, il quale affermava che la composizione di una sostanza può essere cambiata variando le quantità degli elementi che reagiscono tra loro. I berthollidi di solito sono composti intermetallici oppure ossidi o solfuri.

L'ossido di ferro, per esempio, può avere composizione variabile tra FeO e Fe_3O_4 , cioè il rapporto tra il numero di atomi di ferro e quello degli atomi di ossigeno può assumere tutti i valori compresi tra 1 e $\frac{3}{4}$.

Proust dimostrò che tali composti non avevano infinite possibilità di composizioni intermedie ma erano piuttosto delle miscele di composti aventi ognuno delle proporzioni definite (anche se in alcuni casi è impossibile ottenere dei composti daltonidi).

Legge di Gay-Lussac

Nella prima metà del XIX secolo gli studi furono indirizzati verso la determinazione dei pesi atomici degli elementi e delle formule dei vari composti. Si trattava di trovare un metodo per confrontare la massa di un elevatissimo numero di particelle di un dato elemento con lo stesso numero di particelle di un altro elemento per ottenere una scala di pesi atomici relativi rapportati tutti ad uno stesso elemento di riferimento.

Il problema venne risolto grazie agli studi sui rapporti ponderali tra i volumi delle sostanze gassose. Gay-Lussac (1778-1850) espresse la Legge dei rapporti multipli in volume che afferma:

Nelle reazioni tra sostanze gassose i volumi dei reagenti e dei prodotti, misurati nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, stanno tra di loro in rapporti di numeri interi e semplici.

Principio di Avogadro

L'interpretazione corretta dei risultati di Gay-Lussac si ebbe grazie all'ipotesi di L.R.A. Avogadro (1776-1856) secondo cui *volumi uguali di gas, misurati nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo*

stesso numero di particelle.

Ciò significa che le particelle degli elementi gassosi possono essere poliatomiche seppure formate dall'unione di atomi uguali.

Regola di Cannizzaro

Secondo l'ipotesi di Avogadro, il rapporto tra i pesi dei volumi delle diverse sostanze doveva essere uguale al rapporto tra i pesi molecolari.

Stanislaw Cannizzaro (1826-1910), considerando l'idrogeno come molecola biatomica di peso molecolare 2, rapportò il peso di ciascun volume di gas al peso di un eguale volume di idrogeno, e in tal modo ottenne dei numeri puri che rappresentavano i pesi molecolari relativi dei singoli gas. Successivamente determinò la composizione centesimale dei vari composti e dedusse le masse dei singoli elementi contenute in una quantità pari al peso molecolare dei composti. Poiché una molecola doveva contenere un numero intero di atomi per ognuno degli elementi costituenti, le masse dei vari elementi erano ovviamente pari al loro peso atomico o ad un loro multiplo intero.

Cannizzaro espresse il concetto nella Legge degli atomi, chiamata Regola di Cannizzaro, la quale afferma:

Le varie quantità in peso di uno stesso elemento, contenute nelle molecole di sostanze diverse, sono tutte multipli di una stessa quantità, la quale deve ritenersi il peso atomico dell'elemento.

La STRUTTURA DELL'ATOMO

Scoperta dell'elettrone, del protone e dell'elettrone

Le conoscenze sulla natura e il comportamento degli elettroni provengono dagli studi sulla scarica dei gas.

Tali esperimenti venivano effettuati in tubi di vetro riempiti di gas rarefatti all'interno dei quali veniva fatta avvenire una scarica elettrica tra due elettrodi metallici collegati ad un generatore di differenza di potenziale. I **raggi** che si generavano vennero chiamati **catodici** perché venivano emessi dal polo negativo (catodo) e si dirigevano verso il polo positivo (anodo). Fu Thomson (1856-1940) a dimostrare che tali fasci:

1. Deviano se sottoposti ad un campo magnetico esterno, quindi devono essere costituiti da **particelle cariche**;
2. Sottoposti ad un campo elettrico esterno, deviano verso il polo positivo, quindi le cariche devono essere **negative**.

Inoltre, poiché i raggi non dipendevano dalla natura del catodo, Thomson comprese che queste particelle negative erano le stesse in ogni atomo. Queste particelle prendono il nome di **elettroni**. Egli riuscì inoltre a determinare il rapporto carica/massa dell'elettrone, sottoponendo i raggi catodici all'azione contemporanea di un campo elettrico e di un campo magnetico: tale valore risultò uguale a $\frac{e}{m} = -1,76 \cdot 10^{11} C/kg$. Fu poi Millikan a misurare con accuratezza la carica dell'elettrone ($-1,6 \cdot 10^{-19} C$) e la sua massa ($9,1095 \cdot 10^{-31} kg$).

Poiché gli atomi erano elettricamente neutri, essi dovevano contenere anche particelle positive che annullavano la carica negativa degli elettroni, dette **protoni**. Queste particelle hanno la stessa carica elettrica, in valore assoluto, dell'elettrone, ma una massa superiore ($1,6726 \cdot 10^{-27} kg$).

La massa dell'atomo di idrogeno risultò all'incirca uguale alla massa del protone, ma per tutti gli altri elementi si trovò che la massa atomica era maggiore della somma delle masse dei rispettivi protoni ed elettroni. Questa differenza fu attribuita alla presenza del neutrone, scoperto da Chadwick (1891-1974). Questa particella ha massa quasi uguale a quella del protone ($1,6750 \cdot 10^{-27} kg$) e risulta priva di carica.

Modelli atomici di Thomson e di Rutherford

Dopo la scoperta dell'elettrone, Thomson propose un modello per la struttura dell'atomo. Secondo Thomson l'atomo era costituito da una sfera uniforme di cariche positive nella quale gli elettroni risultavano distribuiti come dei granelli di pepe in una balla di cotone (modello a panettone).

Tale modello si rivelò inadeguato in seguito all'esperimento di Rutherford (1871-1937). Egli indirizzò un fascio di particelle α (nuclei di elio privi di elettroni, cioè particelle molto pesanti, ciascuna dotata di 2 cariche positive), su una sottile lamina d'oro. Si accorse che alcune particelle mantenevano la traiettoria originale, altre venivano fortemente deflesse, altre ancora rimbalzavano indietro.

Era un risultato inaspettato che lo portò a concludere che l'atomo doveva consistere di un nucleo carico positivamente in cui era concentrata tutta la massa e da elettroni posti esternamente al nucleo, in numero tale da bilanciare la carica positiva.

Quando la particella collideva con un elettrone, non si avevano significative variazioni di traiettoria poiché la particella positiva era molto più pesante di quella negativa.

Le volte in cui le particelle passavano in prossimità di uno dei nuclei, queste venivano deviate.

Un tale modello rappresentava un atomo instabile: secondo l'elettrodinamica classica, essendo l'elettrone dotato di carica, nella sua rotazione intorno al nucleo avrebbe dovuto continuamente dissipare energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche e quindi cadere sul nucleo. La questione sarà risolta dalla meccanica quantistica.

Riassunto

L'atomo è una struttura "vuota"

La materia (massa) occupa una regione limitatissima dello spazio disponibile (se atomo grande quanto San Siro, il nucleo sarebbe rappresentabile con una ciliegia al centro del campo)

$$r_{nucleo} = 10^{-15}m = 10^{-3}pm$$

$$r_{atomo} = 10^{-10}m = 100pm$$

L'atomo è elettricamente neutro poiché # protoni = # elettroni.

Particella	Carica	Massa
Elettrone	$-1,6 \cdot 10^{-19}C$	$9,1095 \cdot 10^{-31}kg$
Protone	$+1,6 \cdot 10^{-19}C$	$1,6726 \cdot 10^{-27}kg$
Neutrone	\	$1,6750 \cdot 10^{-27}kg$

Numero atomico, numero di massa. Isotopi.

Il numero di protoni, che corrisponde al numero di elettroni, è chiamato numero atomico e viene indicato con la lettera Z.

Alla somma del numero di protoni e neutroni viene dato il nome di numero di massa e si indica con la lettera A.

Quando si vuole mettere in evidenza il numero di massa e il numero atomico di un atomo si usa il simbolismo



Il comportamento chimico di un elemento è determinato dal suo numero atomico.

È stato osservato che atomi di uno stesso elemento, pur avendo lo stesso numero di protoni, possono differire per numero di neutroni e quindi per numero di massa. Questi atomi, che hanno lo stesso numero atomico e diverso numero di massa, sono detti **isotopi**.

L'esistenza dei vari isotopi può essere dimostrata mediante l'uso di uno spettrometro di massa:

- all'interno, un filamento riscaldato elettricamente emette elettroni che producono la ionizzazione dell'elemento presente sotto forma di gas;
- gli ioni positivi così generati vengono accelerati tramite un'alta differenza di potenziale e successivamente deflessi per azione di un campo magnetico che li costringe a percorrere una traiettoria circolare;
- l'entità della deflessione dipende dal rapporto $\frac{q}{m}$: le particelle più pesanti subiscono una deflessione minore;
- dalla posizione dei punti di impatto dei diversi fasci su una lastra è possibile risalire alla massa degli ioni, dall'intensità dei fasci si può risalire all'abbondanza percentuale.

Il peso atomico che troviamo sulla tavola periodica è un valore medio dei pesi atomici dei vari isotopi presenti in natura.

La scoperta degli isotopi non mette in discussione la teoria atomica, ma l'assunto che gli atomi di uno stesso elemento siano tutti identici non è corretta. Gli isotopi di uno stesso elemento hanno tutti lo stesso comportamento chimico perché hanno lo stesso numero atomico Z.

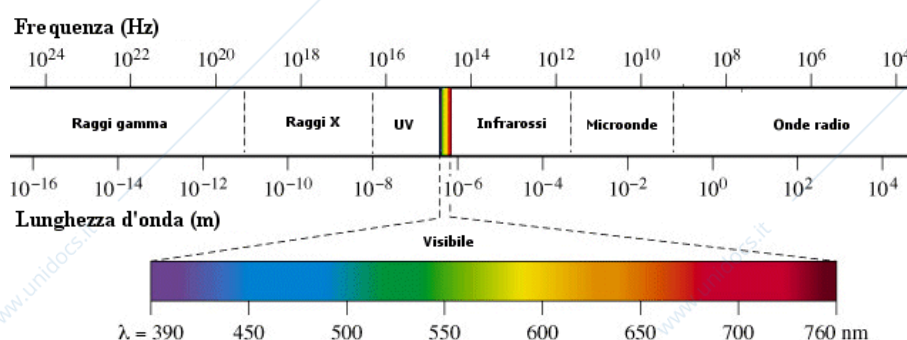
Radiazione elettromagnetica

La luce è una forma di energia e può essere rappresentata da un insieme di radiazioni costituite da onde elettromagnetiche che si propagano nello spazio sotto forma di un campo elettrico e di un campo magnetico oscillanti, tra loro perpendicolari.

Le grandezze che caratterizzano (o parametri caratteristici di) un'onda elettromagnetica sono:

- la lunghezza d'onda λ : distanza tra due minimi o due massimi successivi;
- la frequenza ν : numero di massimi o minimi che passano per un determinato punto ogni secondo (in altre parole: numero di vibrazioni nell'unità di tempo di un'onda di lunghezza d'onda λ)
 - dipende dalla lunghezza d'onda e dalla velocità di propagazione dell'onda ν (che corrisponde alla velocità della luce) secondo la relazione $\nu = \frac{c}{\lambda}$;
- l'ampiezza: spostamento del massimo dell'oscillazione dalla condizione di assenza di perturbazione, cioè l'altezza di un massimo, ed è indicativa dell'intensità dell'onda.

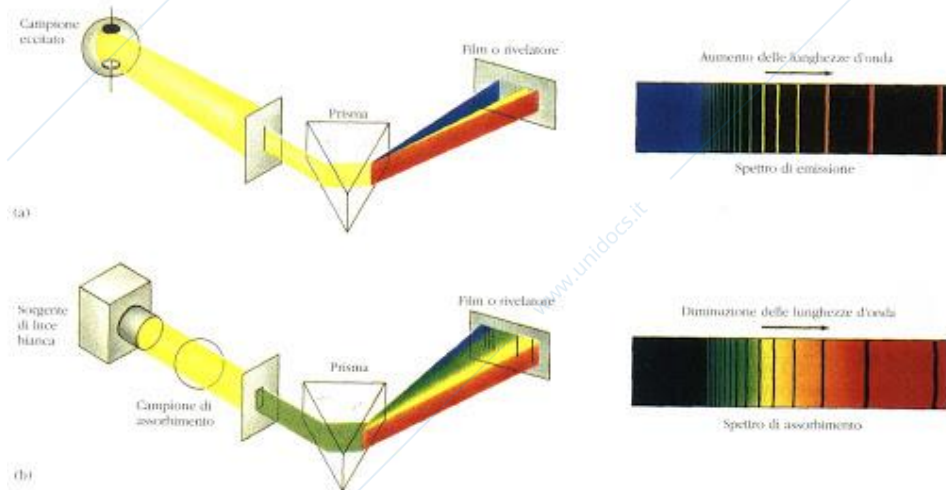
L'insieme delle radiazioni elettromagnetiche a diverse lunghezze d'onda costituisce lo spettro elettromagnetico. La luce visibile, cioè quella parte dello spettro percepibile dall'occhio umano, è costituita da radiazioni con lunghezze d'onda comprese tra circa 400nm (luce violetta) e circa 800nm (luce rossa).



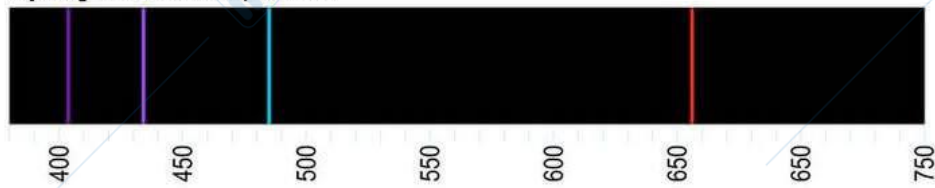
Spettri atomici

Quando una sostanza viene eccitata essa emette radiazioni che, fatte passare attraverso un prisma, vengono deviate in maniera differente a seconda della loro lunghezza d'onda. Raccogliendo le radiazioni separate su uno schermo si ottiene uno spettro di emissione.

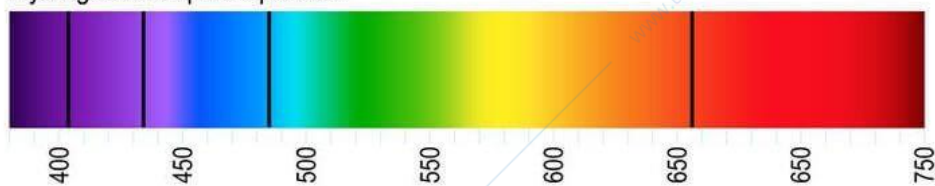
Se invece una sostanza viene fatta attraversare da un fascio di luce bianca, parte delle radiazioni viene assorbita e le rimanenti radiazioni trasmesse danno luogo ad uno spettro di assorbimento.



Hydrogen Emission spectrum



Hydrogen Absorption spectrum



Nella luce emessa da un corpo solido portato all'incandescenza sono presenti tutte le grandezze d'onda, per cui lo spettro risultante è continuo. Quando un gas rarefatto viene eccitato (per riscaldamento, con una scarica elettrica), si ottiene invece uno spettro a righe poiché gli atomi del gas possono emettere soltanto radiazioni di frequenza definita. Tali spettri sono caratteristici per ogni elemento e furono osservati per la prima volta da Melville nel 1750.

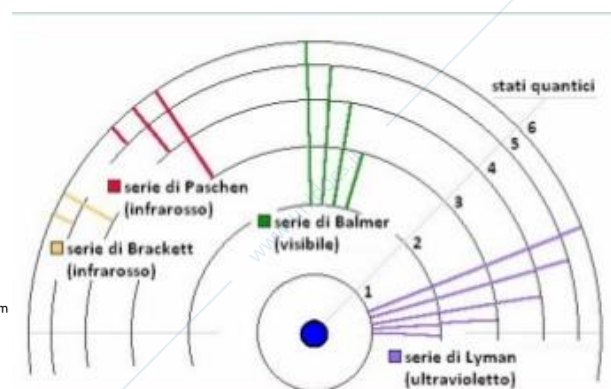
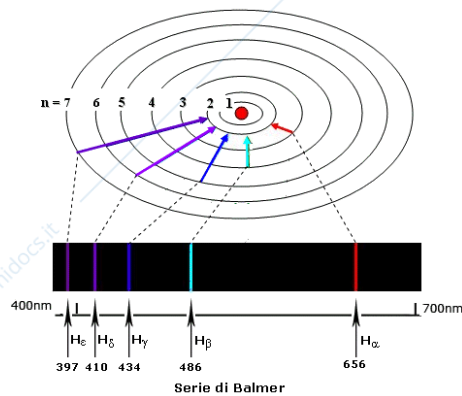
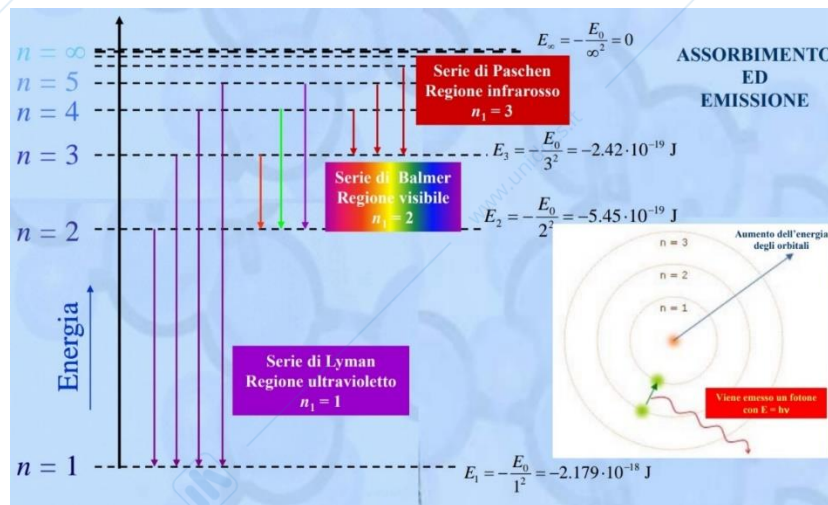
Nel 1855, Balmer ricavò un'equazione che metteva in relazione le lunghezze d'onda di quattro righe dello spettro dell'idrogeno con una serie di numeri interi:

$$\lambda = C \cdot \left(\frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right)$$

dove C è una costante ed n un numero intero che può assumere i valori 3, 4, 5, 6. Questo gruppo definito di righe costituisce una serie spettrale. In seguito l'equazione di Balmer fu modificata da Rydberg in modo da fornire il numero d'onda (l'inverso della lunghezza d'onda) di tutte le serie spettrali osservate:

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

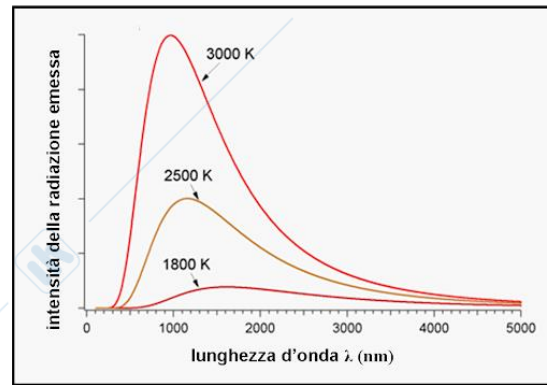
Dando ad n_1 valori fissi come 1, 3 o 4 (il 2 è associato alla serie di Balmer) e attribuendo ad n_2 i valori $(n_1 + 1)$, $(n_1 + 2)$, $(n_1 + 3)$ si ottengono tutte le altre serie spettrali che prendono il nome dai loro scopritori, quali serie di Lyman, Paschen, Brackett, ecc.



Spettro di emissione del corpo nero

L'interpretazione degli spettri atomici è impossibile se non si usa il concetto di quantizzazione di energia che venne introdotto per la prima volta da Plank per spiegare la legge di distribuzione dell'energia nello spettro del corpo nero.

Un corpo nero è una sostanza capace di assorbire tutte le radiazioni elettromagnetiche. Non esiste alcun corpo materiale che si comporta come un corpo nero. Un dispositivo simile ad un corpo nero si può realizzare usando una sfera cava di metallo con le pareti rivestite internamente di nerofumo e nella quale viene praticato un piccolo foro (attraverso cui penetra la radiazione). Se un corpo nero viene riscaldato, esso emette delle radiazioni che sono il risultato delle vibrazioni degli atomi del corpo caldo, che si comportano come degli oscillatori elementari. L'energia di tali radiazioni dipende dalla lunghezza d'onda e dalla temperatura.



Il grafico mostra l'andamento tipico delle curve di distribuzione dell'energia irradiata da un corpo nero: solo una piccola quantità dell'energia è irradiata alle basse o alle alte lunghezze d'onda e tutte le curve passano per un massimo il cui valore cresce al crescere della temperatura.

I tentativi di giustificare la distribuzione di energia secondo le leggi della fisica classica non ebbero successo.

Plank (1858-1947) avanzò l'ipotesi rivoluzionaria che l'energia dei singoli oscillatori elementari non fosse una grandezza continua ma discreta e che risultasse sempre multipla di un certo valore elementare non ulteriormente divisibile, $h\nu$, dove ν è la frequenza e h è la costante di Plank ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$):

$$E = h\nu$$

Servendosi di questa ipotesi, Plank derivò un'equazione puramente empirica che soddisfaceva perfettamente i risultati sperimentali dell'emissione di radiazione da parte del corpo nero. Alla quantità elementare di energia Plank dette il nome di quantum e la sua teoria prese il nome di teoria dei quanti.

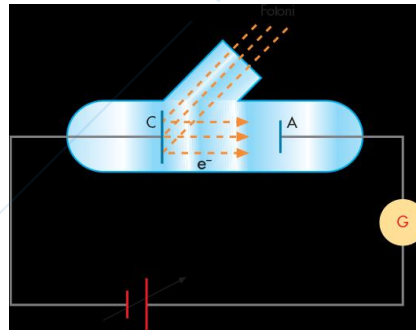
▲ Fin dai tempi di Newton si era ritenuto che in natura le variazioni di energia avvenissero esclusivamente in maniera continua ("Natura non facit saltus"). Per Plank l'energia non può essere suddivisa all'infinito, ma fino ad una quantità minima, il quanto, e di conseguenza in tutti i processi fisici l'energia può essere emessa o assorbita solo mediante quanti o multipli di essi. Questo aspetto della quantizzazione dell'energia non è rilevabile a livello macroscopico, ma si osserva a livello microscopico.

La validità della teoria di Plank fu dimostrata nel 1905 da Einstein nella sua spiegazione dell'effetto fotoelettrico dei metalli.

L'effetto fotoelettrico

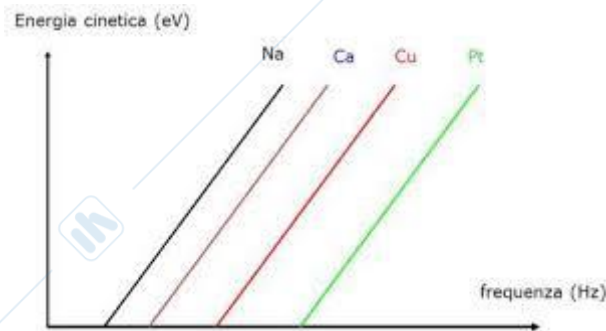
L'effetto fotoelettrico consiste nell'emissione di elettroni da parte degli atomi di un metallo colpito da radiazioni luminose di opportuna frequenza.

Tale effetto sta alla base del funzionamento delle celle fotoelettriche.

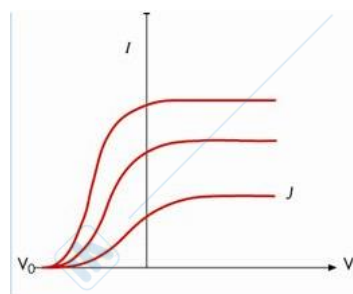


Il catodo metallico, C, posto in un tubo in cui è stato fatto il vuoto, viene colpito da una radiazione luminosa che passa attraverso una fenditura trasparente. Applicando una differenza di potenziale tra anodo A e catodo C, il galvanometro G permette di osservare un passaggio di corrente che inizia quando il metallo è irradiato e termina quando cessa l'irradiazione.

Se la radiazione luminosa è monocromatica, si osserva passaggio di corrente solo se la frequenza della radiazione è superiore ad un valore minimo di soglia, che dipende dal metallo usato come catodo. Tale valore è basso per i metalli alcalini, che emettono elettroni se illuminati da radiazioni visibili, mentre per la maggior parte dei metalli occorrono radiazioni ultraviolette.



Nella figura è riportato un diagramma delle energie dei fotoelettroni emessi da più metalli diversi, in funzione della frequenza della radiazione: si può osservare che, sebbene le frequenze di soglia siano differenti, le pendenze delle rette sono uguali e il valore della pendenza è proprio uguale alla costante di Planck (verificato da Millikan)



Se si riportano i valori dell'intensità di fotocorrente I in funzione della differenza di potenziale V tra anodo e fotocatodo, si ottengono i diagrammi della figura precedente.

L'intensità di fotocorrente aumenta al crescere dell'intensità della radiazione J che colpisce il catodo e tende verso un valore di saturazione che dipende da J e che corrisponde fisicamente alla situazione in cui tutti gli elettroni emessi raggiungono l'anodo. La corrente si annulla per una differenza di potenziale negativa V_0 chiamata potenziale di arresto e che non dipende dall'intensità della radiazione: anche una radiazione di intensità debolissima, ma di frequenza superiore a quella di soglia, è in grado di indurre la fotoemissione.

Secondo la teoria elettromagnetica classica, l'energia dei fotoelettroni avrebbe dovuto aumentare con l'intensità della luce ed essere indipendente dalla frequenza.

Gli elettroni sono fotoemessi quando ricevono dalla luce la minima energia necessaria per strapparli dalla superficie del metallo. Tale energia minima prende il nome di lavoro di estrazione W . Einstein, invece di considerare la radiazione come un fascio di onde di frequenza ν , la considerò come un pacchetto di particelle, chiamati fotoni, ad ognuno dei quali era associata l'energia $h\nu$. In seguito all'urto con il metallo, ogni fotone cede la sua energia ad un elettrone. Se questa energia è maggiore del lavoro di estrazione, si ha l'effetto fotoelettrico e l'elettrone abbandona il metallo con un'energia cinetica espressa dall'equazione:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W = h\nu - h\nu_0$$

Riassunto

L'effetto fotoelettrico si verifica solo se il metallo è colpito da fotoni con energia superiore a $h\nu_0$ e l'aumento dell'intensità di fotocorrente al crescere dell'intensità della radiazione è associato al maggior numero di fotoni che colpiscono il metallo nell'unità di tempo.

Il modello atomico di Bohr

Nel 1913 Niels Bohr, adattando il concetto della quantizzazione dell'energia al modello classico di Rutherford, propose un nuovo modello atomico che permise di ricavare esattamente i dati spettrali dell'atomo di idrogeno.

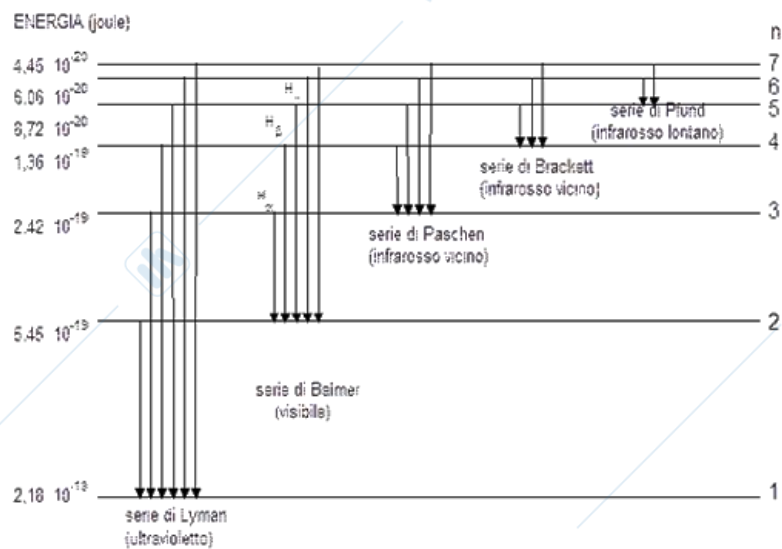
Quello proposto da Bohr era un modello deterministico e si basava sui seguenti postulati:

1. l'elettrone descrive delle orbite circolari attorno al nucleo;
2. sono permesse solo quelle orbite per le quali il momento angolare dell'elettrone, mvr , è un multiplo di $\frac{h}{2\pi}$;
3. l'elettrone non irradia quando si trova in un'orbita permessa (stato stazionario); le emissioni avvengono soltanto se l'elettrone passa da un'orbita più esterna ad una più interna permessa e la frequenza della radiazione emessa si può ricavare tramite la relazione:

$$\nu = \frac{(E_2 - E_1)}{h}$$

Sulla base di questo modello Bohr calcolò i raggi e le energie delle orbite permesse. In particolare per il raggio dell'orbita di più bassa energia, detta stato fondamentale, ottenne il valore di 53 pm in accordo con i dati ottenuti dalla teoria cinetica molecolare.

Nella seguente figura sono mostrati i livelli energetici previsti dalla teoria di Bohr e le transizioni che determinano le righe dello spettro dell'idrogeno. Inoltre, n rappresenta il numero quantico principale che indica i vari livelli energetici.



Il modello di Bohr riuscì a giustificare soltanto gli spettri degli elementi con un solo elettrone e nucleo con Z maggiore di 1, come He^+ , Li^{++} , Be^{+++} , ma non fu in grado di spiegare gli atomi degli spettri degli atomi polielettronici.

L'impiego di spettrografi a maggiore risoluzione mise in evidenza che le righe dello spettro dell'idrogeno non erano singole ma erano in realtà costituite da due o più linee molto ravvicinate, dette multipletti, la cui presenza venne giustificata da *Sommerfeld* ammettendo che l'elettrone non descrivesse un'orbita circolare ma piuttosto un'ellisse.

La condizione di quantizzazione delle orbite ellittiche richiese l'introduzione di un secondo numero quantico l , detto **numero quantico angolare**, che poteva assumere solo determinati valori interi compresi tra 0 e $n - 1$.

Quando l'elettrone percorre la sua orbita attorno al nucleo, genera un campo magnetico (come una spirale). Studiando gli spettri degli atomi eccitati sottoposti ad un campo magnetico esterno, vennero osservati ulteriori sdoppiamenti delle righe spettrali (effetto Zeeman) e per giustificare tale comportamento fu necessario introdurre un terzo numero quantico m , detto **numero quantico magnetico**, che teneva conto del fatto che il piano dell'orbita poteva assumere solo determinate orientazioni rispetto alla direzione del campo magnetico. Questo numero poteva assumere tutti i valori compresi tra -1 e $+1$ incluso lo zero.

Facendo passare un fascio di atomi di argento (ha un solo elettrone spaiato) tra i poli di un magnete che creava un campo magnetico fortemente disuniforme, si osservò che il fascio collimato veniva sdoppiato in modo simmetrico rispetto alla direzione originaria. Venne ipotizzato che durante la sua rotazione intorno al nucleo l'elettrone si comportasse come una trottola che durante la traslazione ruota su se stessa e questa proprietà venne chiamata **spin dell'elettrone**. Poiché questa rotazione può avvenire sia in senso orario che antiorario, i due stati di spin furono specificati da un quarto numero quantico, detto numero quantico magnetico di spin m_s , che poteva assumere i valori $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.

Dunque la teoria di Bohr non era sufficiente per descrivere il comportamento generale degli elettroni.

Fu necessario abbandonare il modello deterministico di Bohr per passare ad un **modello "meccanico-ondulatorio"** secondo il quale il comportamento dell'elettrone veniva studiato tenendo conto delle sue proprietà ondulatorie e la sua **posizione** attorno al nucleo veniva definita solo in **termini probabilistici**.

Dualismo onda-particella

Nel 1924, De Broglie ipotizzò che anche le particelle materiali potessero avere un comportamento dualistico, cioè potevano comportarsi come corpuscoli o come onde a seconda delle condizioni sperimentali.

Egli confrontò la relazione di Plank e l'equazione $E = pc$ (dove p è la quantità di moto di un fotone) e ottenne:

$$E = h\nu = pc = \frac{hc}{\lambda}$$

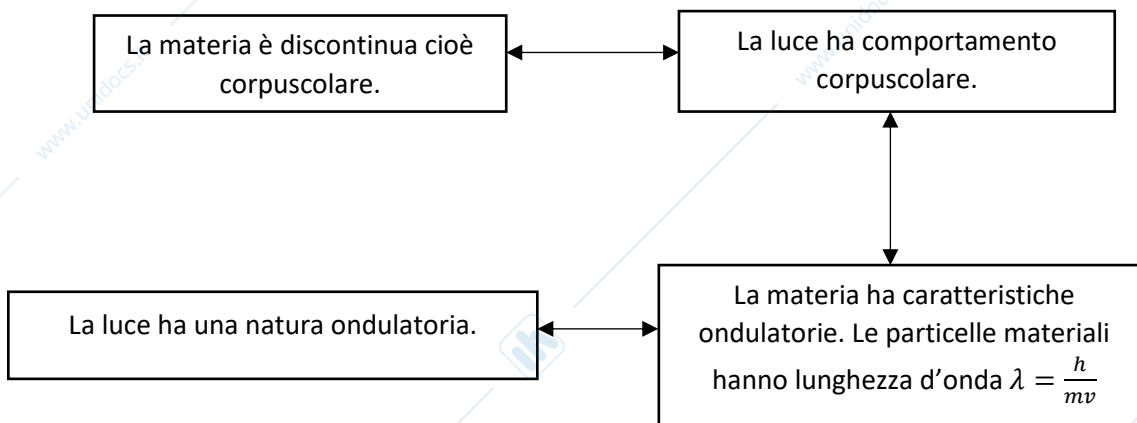
e quindi

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

Generalizzando questa espressione al caso di una qualunque particella di massa m in movimento con velocità v , si ottiene la relazione di De Broglie:

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

Ciò implica che a qualunque particella caratterizzata da una determinata quantità di moto può essere associata un'onda di lunghezza ben definita. Quanto più grande è la massa della particella considerata, tanto più piccola è la corrispondente lunghezza d'onda: per particelle non appartenenti al moto microscopico, il comportamento ondulatorio non riveste particolare importanza ed il moto di tali particelle può essere descritto adeguatamente dalle leggi della meccanica classica; quando si vogliono descrivere le proprietà di particelle piccolissime come l'elettrone, bisogna tenere conto della loro natura ondulatoria.



Principio di indeterminazione di Heisenberg

Per descrivere il moto di una particella occorre conoscere i valori della sua posizione e della sua velocità in qualsiasi istante. Nel 1927 Heisenberg (1901-1976) dimostrò che non è possibile determinare con sufficiente precisione contemporaneamente la posizione e la velocità di una particella, enunciando il principio di indeterminazione:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

dove Δx e $\Delta p = \Delta(mv)$ rappresentano gli errori commessi nella determinazione della posizione e del momento della particella. Ciò significa che tanto maggiore sarà la precisione con la quale determiniamo la posizione dell'elettrone, tanto minore sarà la precisione con la quale possiamo conoscere la velocità, e viceversa. L'indeterminazione della posizione o della velocità di una particella diventa tanto più trascurabile quanto più grande è la sua massa.

Equazione di Schrödinger

Nel 1926, Schrödinger (1887-1961) descrisse il comportamento dell'elettrone orbitante attorno al nucleo come quello di un'onda stazionaria, per cui propose un'equazione d'onda che permetteva di rappresentare l'onda associata all'elettrone.

Le onde stazionarie sono rappresentate da equazioni differenziali nelle quali non figura la variabile tempo ([inserto 2.2 pagina 48](#)). Risolvendo l'equazione di Schrödinger si ottengono delle funzioni d'onda Ψ caratterizzate da un preciso valore di energia che può essere paragonato con i valori ottenuti sperimentalmente.

Esistono infinite funzioni d'onda Ψ che sono possibili soluzioni dell'equazione di Schrödinger, ma tra di esse sono accettabili solo quelle che soddisfano alcune condizioni (autofunzioni):

- Ψ deve essere continua e finita;
- Ad un solo valore in ogni punto dello spazio ed all'infinito deve tendere a zero;
- Ψ deve soddisfare la condizione di normalizzazione, cioè la probabilità di trovare l'elettrone in tutto lo spazio attorno al nucleo deve essere unitaria ($\int \Psi^2 dV = 1$).

Se immaginiamo l'onda associata all'elettrone come la propagazione di una vibrazione in una corda chiusa su se stessa, si deve avere $2\pi r = n\lambda$, dove n è un numero intero. Se la lunghezza d'onda non fosse un sottomultiplo della lunghezza della circonferenza, l'onda si annullerebbe per interferenza.

In realtà il movimento dell'elettrone avviene in tre dimensioni, per cui le soluzioni accettabili dell'equazione d'onda derivano dalla combinazione di tre costanti, i tre numeri quantici:

1. n , il numero quantico principale \rightarrow determina il livello di energia dell'elettrone (al crescere di n aumenta l'energia degli stati elettronici corrispondenti);
2. l , il numero quantico angolare, secondario o azimutale \rightarrow determina la forma dell'orbitale e contribuisce in piccola parte negli atomi polielettronici al contenuto energetico;
3. m , il numero quantico magnetico \rightarrow determina l'orientazione dell'orbitale quando viene applicato un campo magnetico esterno.

Ogni funzione d'onda caratterizzata da tre numeri quantici, Ψ_{nlm} , viene chiamata orbitale e corrisponde ad un determinato stato stazionario possibile per l'elettrone.

Per convenzione, gli orbitali con $l = 0$ sono indicati con la lettera s (sharp), quelli con $l = 1$ con la lettera p (principal), quelli con $l = 2$ con la lettera d (diffuse), quelli con $l = 3$ con la lettera f (fundamental).

Orbitali atomici e loro rappresentazione

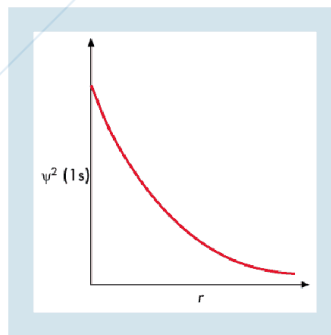
Nel caso dell'onda associata all'elettrone Ψ^2 rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone in una determinata posizione.

Orbitali di tipo s

Risolvendo l'equazione d'onda corrispondente all'orbitale $1s$ dell'atomo di idrogeno si ottiene una funzione i cui valori dipendono solamente dalla distanza r dell'elettrone dal nucleo:

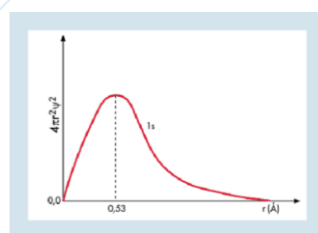
$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Se riportiamo la Ψ^2 in funzione di r , si ottiene una curva che rappresenta la distribuzione di probabilità per l'orbitale $1s$:



La probabilità ha un valore massimo sul nucleo stesso e decresce asintoticamente al crescere della distanza dal nucleo. Come si può notare la probabilità di trovare l'elettrone è diversa da zero anche a grandi distanze dal nucleo e ciò in netto contrasto con la teoria di Bohr che assegnava una distanza definita dal nucleo all'elettrone nello stato fondamentale.

In alternativa è molto utile rappresentare la probabilità di trovare l'elettrone in un guscio sferico di raggio r e spessore dr , centrato sul nucleo. Il volume di questo guscio è $4\pi r^2 dr$ e la probabilità che l'elettrone si trovi in questo guscio è data dal prodotto della probabilità per il volume del guscio stesso. Nella figura viene mostrato come la funzione $4\pi r^2 \Psi^2$, chiamata funzione di distribuzione radiale, dipenda dalla distanza dal nucleo:



La probabilità di trovare l'elettrone molto vicino al nucleo è piuttosto bassa, poiché anche se i valori di Ψ^2 sono alti, i corrispondenti valori di $4\pi r^2$ sono molto piccoli. Al crescere della distanza dal

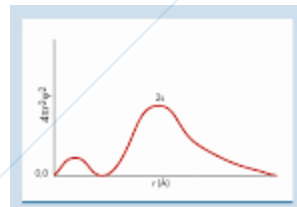
nucleo la probabilità radiale prima aumenta, poi passa per un massimo e successivamente diminuisce asintoticamente.

[Vedi pagina 50 per analogia utile]

Per l'orbitale 1s il massimo nella curva di probabilità radiale si ha per una distanza dal nucleo pari a $0,53\text{\AA}$. Tale valore corrisponde al raggio dell'orbita circolare dell'elettrone secondo il modello di Bohr. È tuttavia importante sottolineare che, mentre nel modello di Bohr questa distanza era quella dell'orbita corrispondente allo stato ad energia minore, secondo il modello ondulatorio rappresenta la distanza dal nucleo dove è più probabile trovare l'elettrone. Ciò significa che nessuna distanza è impossibile per l'elettrone, sebbene non tutte le distanze abbiano la stessa possibilità.

Conviene costruire una superficie nella quale è contenuto ad esempio 99% della probabilità di trovare l'elettrone. Nel caso dell'orbitale 1s, tale superficie è rappresentata da una sfera. Per $l = 0$ si ottengono orbitali di tipo *s* per i quali la probabilità di trovare l'elettrone attorno al nucleo dipende solo dal raggio e ad un aumento del numero quantico n corrisponde un aumento dello spazio a disposizione dell'elettrone.

La figura mostra la probabilità di distribuzione radiale per l'orbitale 2s:



La probabilità di trovare l'elettrone in questo caso è massima per un valore del raggio superiore r_0 e si annulla per una distanza r_1 dal nucleo. Le superfici sferiche dove la probabilità è zero prendono il nome di superfici nodali (e sono $n - 1$).

Orbitali di tipo *p*

Per $l = 1$ si ottengono tre orbitali di tipo *p*, corrispondenti a valori di m pari a $-1, 0, +1$. Gli orbitali di tipo *p* non hanno simmetria sferica e la loro distribuzione di probabilità dipende dalla direzione. In particolare ciascuno di essi risulta simmetrico rispetto ad uno dei tre assi x, y e z , per cui vengono denominati p_x, p_y, p_z .

A differenza degli orbitali di tipo *s*, nel caso degli orbitali *p* la probabilità di trovare l'elettrone sul nucleo è zero e poiché la densità elettronica è nulla sul piano perpendicolare all'asse di simmetria, tale piano rappresenta un piano nodale.

I tre orbitali *p* sono perfettamente equivalenti tra loro e sono isoenergetici. Al crescere del numero quantico principale la loro forma rimane sempre la stessa mentre la regione di massima densità elettronica si sposta sempre più lontano dal nucleo.

Orbitali di tipo *d*

Per $l = 2$ esistono 5 orbitali di tipo *d* perché il numero quantico m può assumere cinque diversi

valori $-2, -1, 0, +1, +2$ e, come per gli orbitali di tipo *p*, la densità elettronica degli orbitali *d* dipende sia dalla distanza dal nucleo che dall'orientazione nello spazio.

Atomi polielettronici

Gli orbitali degli atomi idrogenoidi hanno la stessa forma degli orbitali dell'idrogeno, ma la loro distribuzione di carica risulta più vicina al nucleo al crescere della carica positiva nucleare.

Passando ad atomi con più di un elettrone, per la risoluzione dell'equazione di Schrödinger occorre tenere conto non solo delle interazioni attrattive tra i singoli elettroni ed il nucleo, ma anche delle interazioni repulsive tra i vari elettroni.

Se consideriamo l'atomo di idrogeno, l'energia corrispondente ai vari orbitali dipende solamente dal numero quantico principale n e sono orbitali degeneri, per esempio, i nove orbitali caratterizzati dal numero quantico principale n , cioè l'orbitale $3s$, i tre orbitali $3p$ e i cinque orbitali $3d$. Negli atomi polielettronici la presenza di più elettroni attorno al nucleo provoca una variazione nella sequenza dei livelli energetici poiché la schermatura del nucleo da parte degli elettroni più interni rende la carica nucleare efficace minore della carica reale, influenzando l'energia dei diversi orbitali che non dipende più solo dal numero quantico principale n ma anche dal numero quantico secondario l .

Struttura elettronica degli atomi

Secondo il cosiddetto "Aufbau Prinzip" o **principio di costruzione**, è possibile ricavare la configurazione elettronica degli atomi polielettronici partendo dall'atomo di idrogeno e aggiungendo via via un elettrone e un protone sino all'ottenimento dell'atomo neutro dell'elemento con il numero atomico desiderato.

Non è possibile sistemare tutti gli elettroni di un atomo nel primo livello di energia, poiché occorre tener presente il **principio di esclusione di Pauli** (1900-1958) che afferma: *in un atomo non possono coesistere elettroni aventi tutti e quattro i numeri quantici uguali*. Ciò significa che, essendo ogni orbitale caratterizzato da tre numeri quantici n, l, m , nello stesso orbitale Ψ_{nlm} possono trovarsi al massimo due elettroni che differiscono per il valore di m_s .

Bisogna inoltre tener conto che quando vengono occupati orbitali degeneri, gli elettroni si dispongono in modo da occupare il numero massimo possibile di orbitali. Tale comportamento è espresso dalla **regola di Hund** o **principio della massima molteplicità** ed è legato alla forza di repulsione elettrone-elettrone che risulta minore quando gli elettroni si trovano spaiati in orbitali diversi: *la configurazione di minima energia di un atomo è quella che presenta il maggior numero di elettroni a spin paralleli*.

Particolarità ed eccezioni

1. In generale l'energia dell'orbitale $3d$ è superiore a quella dell'orbitale $4s$;
2. Nel rame l'energia degli orbitali $4s$ risulta maggiore di quella degli orbitali $3d$;
3. Nel cromo i livelli $4s$ e $3d$ sono praticamente coincidenti.