

Le leggi fondamentali della chimica

Legge di Lavoisier

In un sistema chimico isolato , la somma delle masse delle sostanze reagenti è uguale alla somma delle masse delle sostanze che si formano .

Legge delle proporzioni definite o di Proust (1799)

La legge di Proust (1755—1826) afferma che in una reazione chimica gli elementi si uniscono in un rapporto di massa determinato e costante ,caratteristico di quella determinata reazione . Questo significa che quando gli elementi reagiscono tra di loro per dare luogo ad un composto chimico ciò avviene in proporzioni ben definite di modo che la composizione di un composto chimico definito è indipendente dal metodo di preparazione .

Se , per esempio , facciamo reagire 23g_r di sodio con 35,4g_{re} di cloro otteniamo 58,4g_r di cloruro di sodio , che è il comune sale da cucina . In ogni reazione chimica che produca cloruro di sodio le masse del sodio (Na) e del cloro (Cl) debbono stare sempre nella proporzione espressa dalla

frazione $\frac{23}{35,4}$, cioè : $m_{Na} : m_{Cl} = 23 : 35,4$ e qualunque quantità di cloro o di sodio eccedente

questa proporzione non interviene nella reazione . Se , ad esempio , facciamo reagire 46g_r di sodio e 75g_r di cloro , otteniamo 116,8g_r di cloruro di sodio più 4,2g_r di cloro non combinato .

In alcuni casi può anche avvenire che gli elementi , in condizioni differenti di esperienza , reagiscano tra di loro dando origine a più di un composto . Lo zolfo brucia all'aria dando origine ad un composto gassoso (**anidride solforosa** SO₂) nel quale l'analisi chimica permette di determinare la seguente composizione percentuale : **zolfo** 50,05% , **ossigeno** 49,95% .

Ma se si addiziona il composto così ottenuto con altro ossigeno e si fa passare la scarica elettrica nel miscuglio gassoso , si osserva la formazione di una sostanza (**anidride solforica** SO₃) la cui composizione è nettamente differente da quella del composto precedente :

zolfo 40,05% , **ossigeno** 59,95%

Se si fa il rapporto tra la percentuale di ossigeno e di zolfo rispettivamente contenuta nei due composti , se cioè si determina il quantitativo di ossigeno combinato con una parte in peso di zolfo , si ottengono i seguenti risultati :

anidride solforosa $\frac{\text{ossigeno}}{\text{zolfo}} = 0,998$ **anidride solforica** $\frac{\text{ossigeno}}{\text{zolfo}} = 1,497$

La quantità di ossigeno che si combina con l'unità in peso di zolfo si trova nei due composti nelle proporzioni di 2 : 3 , cioè è esprimibile come rapporto di due numeri interi e piccoli .

$$\frac{0,998}{1,497} = \frac{2}{3} = 0,6666$$

Un altro esempio classico ci viene fornito dalla tabella degli ossidi di azoto :

nome dell'ossido	grammi di azoto	Grammi di ossigeno	reazione
Protossido d'azoto	100	57,1	$2N_2 + O_2 = 2N_2O$
Ossido d'azoto	100	114,18	$2N_2 + 2O_2 = 4NO$
Anidride nitrosa	100	171,4	$2N_2 + 3O_2 = 2N_2O_3$
Ipoazotide	100	228,6	$2N_2 + 4O_2 = 4N O_2$
Anidride nitrica	100	285,1	$2N_2 + 5O_2 = 2N_2O_5$

Questa tabella ci fa vedere che i pesi di ossigeno della penultima colonna stanno tra loro come 1:2:3:4:5 , cioè : $57,1:114,18:171,4:228,6:285,1 = 1:2:3:4:5$

Dalla stessa tabella , la legge di Proust ci fa vedere che se sono presenti 100 grammi di azoto , il protossido richiederà sempre 57,1 grammi di ossigeno e l'eventuale ossigeno in eccesso non prenderà parte alla reazione ; e così di seguito .

Generalizzando questi risultati possiamo enunciare la **legge delle proporzioni multiple o legge di Dalton** :

« le masse di un dato elemento che si combinano con la medesima massa di un altro elemento , stanno tra di loro in rapporti espressi da numeri interi , generalmente piccoli »

L'espressione « **generalmente** » , contenuta nell'enunciato della legge , sta ad indicare che non si esclude la possibilità di incontrare composti nei quali i numeri interi , che esprimono il rapporto in questione , possono essere piuttosto grandi .

Poiché qualunque quantità di un qualsiasi composto chimico contiene necessariamente un numero intero di molecole , tale rapporto si riproduce immutato su scala macroscopica in qualunque reazione chimica che dia origine a quel composto . Questa legge , come vedremo in seguito , confermava in pieno l'ipotesi atomica formulata dallo stesso Dalton .

Legge di Gay-Lussac o legge delle proporzioni semplici in volume (180'8)

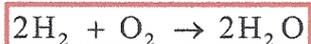
Quando due sostanze allo stato gassoso reagiscono tra di loro , i numeri che misurano i volumi di dette sostanze che si combinano , stanno tra di loro in un rapporto razionale semplice . Se anche la sostanza formata è gassosa nelle stesse condizioni di esperienza , il volume da essa occupato sta ai volumi di ciascuna delle sostanze reagenti in rapporti razionali semplici .

Questo risultato è valido solo per le sostanze allo stato gassoso e dà luogo alle **due leggi di Gay-Lussac** :

01) **le combinazioni chimiche allo stato gassoso avvengono secondo volumi che sono in rapporti razionali e semplici**

02) **è pure razionale e semplice il rapporto tra il volume del gas composto ed i volumi dei gas componenti , purché i volumi siano misurati a parità di pressione e di temperatura .**

Per esempio , due volumi di idrogeno possono essere combinati con un volume di ossigeno per formare due volumi di vapore d'acqua . questo risultato può essere espresso utilizzando i seguenti simboli chimici :



2 volumi di idrogeno + 1 volume di ossigeno = 2 volumi di vapore d'acqua

Volumi uguali di gas diversi , a parità di temperatura e di pressione , contengono lo stesso numero di molecole .

Legge di Avogadro

Volumi uguali di gas diversi, a parità di temperatura e di pressione, contengono lo stesso numero di molecole.

L'atomo di Dalton

Le leggi della chimica che abbiamo enunciato nelle pagine precedenti sono essenzialmente delle **leggi di discontinuità** . infatti la composizione di un composto chimico definito non può variare in modo continuo col variare delle condizioni di esperienza . La spiegazione di questo comportamento della materia è stata data dal fisico e chimico inglese John Dalton (1766—1844) il quale , riprendendo e sviluppando concetti già svolti da alcuni filosofi greci , enunciò l'ipotesi che le sostanze siano costituite da minutissime particelle di materia indivisibili . A queste particelle egli diede il nome di **atomi** . L'esistenza degli atomi è ora accettata come un dato di fatto indiscutibile e per questo si parla di **teoria atomica** . La formazione di un composto risulta dalla riunione di un certo numero di atomi , tenuti insieme da forze di legame . La minima unità che caratterizza il composto prende il nome di **molecola** . Le molecole si dicono **monoatomiche** , **biatomiche** , **triatomiche** A seconda del numero di atomi presenti in ciascuna molecola . Se gli atomi che formano una molecola sono tutti uguali , si ha a che fare con molecole di corpi semplici .Una volta ammessa la struttura atomica della materia la spiegazione delle leggi di Proust e di Dalton è abbastanza semplice e convincente . Infatti una qualsiasi molecola deve contenere sempre un numero intero di atomi e la sua composizione non può variare in modo continuo (legge di Proust) , ma solo a salti discontinui corrispondenti all'entrata o all'uscita di almeno un atomo (legge di Dalton) .

L'antica scuola atomistica fu fondata da Leucippo di Mileto , discepolo di Zenone , ed ebbe la massima fioritura verso il 420 a.C. , sotto Democrito . Secondo la dottrina di questa scuola , la materia ha una struttura discontinua , ossia è formata da particelle elementari indivisibili , separate l'una dall'altra dal vuoto ed in perenne movimento .tali particelle sono dette **atomi** .

L'idea di atomo fu osteggiata prima da Platone e poi da Aristotele , il quale affermò il principio secondo il quale « **natura non facit saltus** » . In altre parole , secondo Aristotele , tutto avviene con continuità , non esiste il vuoto e non si pone alcun limite alla divisibilità della materia in parti sempre più piccole .

Nel 1808 Dalton propose una sua teoria atomica , che sebbene in seguito modificata in alcuni punti , è ancora oggi ritenuta valida nelle sue linee essenziali .

La teoria atomica di Dalton si può riassumere i cinque punti :

- 01) tutta la materia è costituita da piccolissime particelle indivisibili dette **atomi**
- 02) l'atomo è la più piccola parte di un **elemento**
- 03) gli atomi di uno stesso elemento sono tutti uguali ed hanno tutti la stessa massa ; atomi di elementi diversi non sono uguali ed hanno masse differenti
- 04) le reazioni chimiche avvengono tra atomi interi e non tra frazioni di atomi
- 05) gli atomi degli elementi combinati in un composto chimico conservano la loro identità e sono indistruttibili .

Biografia di John Dalton

John Dalton nacque da una famiglia quacchera a **Eaglesfield** , un piccolo villaggio inglese situato nella regione dei laghi . Nel 1776 , quando aveva soltanto 10 anni , entrò a servizio presso Elihu Robinson , un ricco quacchero , che gli insegnò la matematica .

Affetto da **acromatopsia** , ossia dall'incapacità di distinguere i colori , studiò le cause ed i rimedi alla sua malattia , che da lui prese il nome di **daltonismo** .

Fu un appoassionato studioso dei fenomeni meteorologici . Nel 1793 si trasferì a Manchester . dapprima insegnò matematica e filosofia naturale nel New College , ma dopo sei anni diede le dimissioni e dedicò il resto della sua vita alle ricerche scientifiche , che finanziava dando lezioni private .

Formidabile pensatore ma poco sperimentatore , rifiutò di accettare i risultati degli studi di Gay-Lussac sui rapporti di combinazione in volume , perché non spiegabili con la sua teoria .

Dalton mor' nel 1844 , dopo avere dato uno dei massimi contributi al progresso della chimica teorica .

L'atomo di Thomson (1901)

Uno dei fenomeni conosciuti alla fine del XIX secolo era l'emissione di raggi catodici [♦] aventi carica elettrica negativa da parte di un filamento metallico (**effetto termoelettronico**) .

Nel 1901 , Thomson è il primo a proporre un modello di atomo e lo fa in modo che esso sia compatibile con questo fenomeno .

Costituente fondamentale della materia è l'atomo che è una particella tutt'altro che indivisibile . Esso risulta costituito da particelle positive (**protoni**) , negative (**elettroni**) e neutre (**neutroni**) . Gli elettroni hanno massa molto piccola rispetto a quella dei protoni e dei neutroni .

Alla fine dell ' 800 si era formata l'opinione che gli atomi non fossero corpuscoli compatti , ma sistemi complessi e dotati di una struttura . Si trattava di individuare questa struttura adeguandola ai risultati sperimentali all'epoca conosciuti .

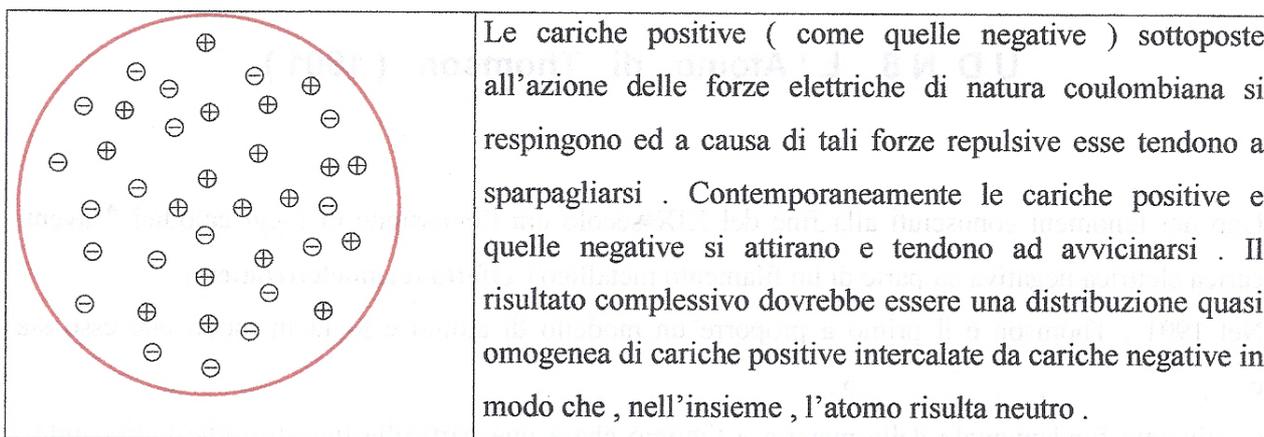
Il primo problema che dobbiamo porci è quello di stabilire come queste particelle siano dislocate all'interno dell'atomo . Il modo migliore di procedere è quello di ipotizzare , sulla base delle proprietà note , un **modello** cioè un certo modo in cui la struttura dell'atomo potrebbe essere e poi effettuare quegli esperimenti che possono confermare o negare la validità del modello ipotizzato .

Nel 1901 Thomson dimostrò , in base alla teoria classica dell'elettromagnetismo , che la dimensione dell'elettrone doveva essere dell'ordine di 10^{-13} cm . ▼

Inoltre , in base alla teoria cinetica del 19° secolo , si era dimostrato che le dimensioni degli atomi dovevano essere di alcuni angstrom (10^{-8} cm) . Per questo motivo Thomson pensò che la carica elettrica positiva di un atomo , necessaria per bilanciare la carica negativa e rendere elettricamente neutro l'atomo , dovesse essere contenuta nella vasta regione di spazio non occupata dai minuscoli elettroni . Quindi propose il seguente modello di atomo : << **forma sferica con cariche positive e negative distribuite in maniera omogenea ed uniforme all'interno** >> . Poiché in questo modello gli elettroni erano immersi in un mare positivo , pressoché come i chicchi di uva passa in un panettone , al modello di Thomson fu dato l'irriverente appellativo di << **modello a panettone** >> .

[♦] Radiazioni corpuscolari costituite da elettroni che si producono in un tubo a vuoto quando la pressione scende a valori dell'ordine di 10^{-2} mm di Hg , con differenze di potenziale applicate fra gli elettrodi di oltre 30000 V . I raggi catodici costituiscono una corrente di elettroni che vanno dal catodo all'anodo .

▼ in realtà non si può parlare della dimensione o del raggio di un elettrone perché non si dispone di un metodo per definire rigorosamente tale dimensione tranne che nel caso di un corpo rigido , e l'elettrone non è un corpo rigido .



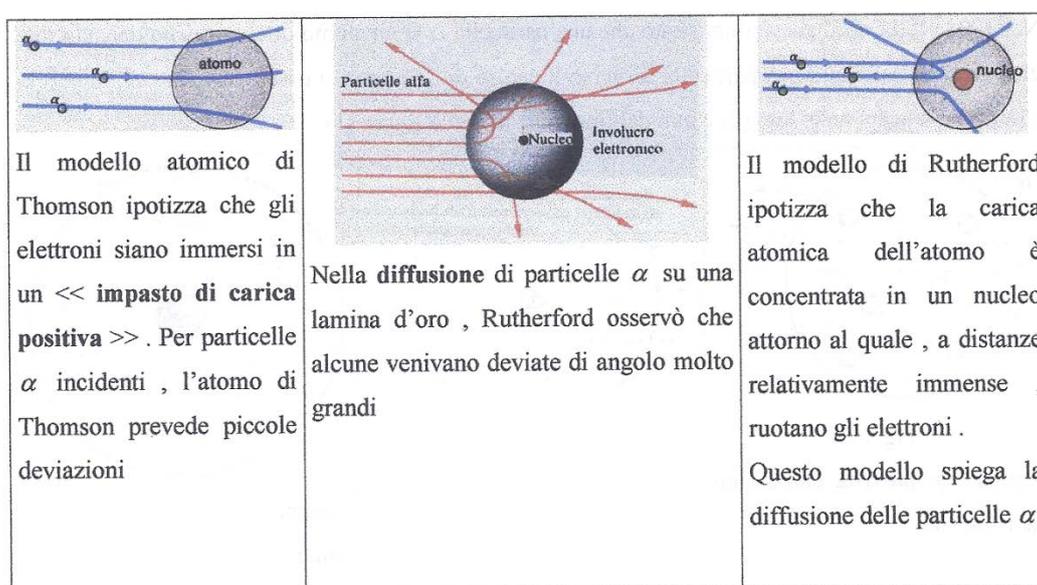
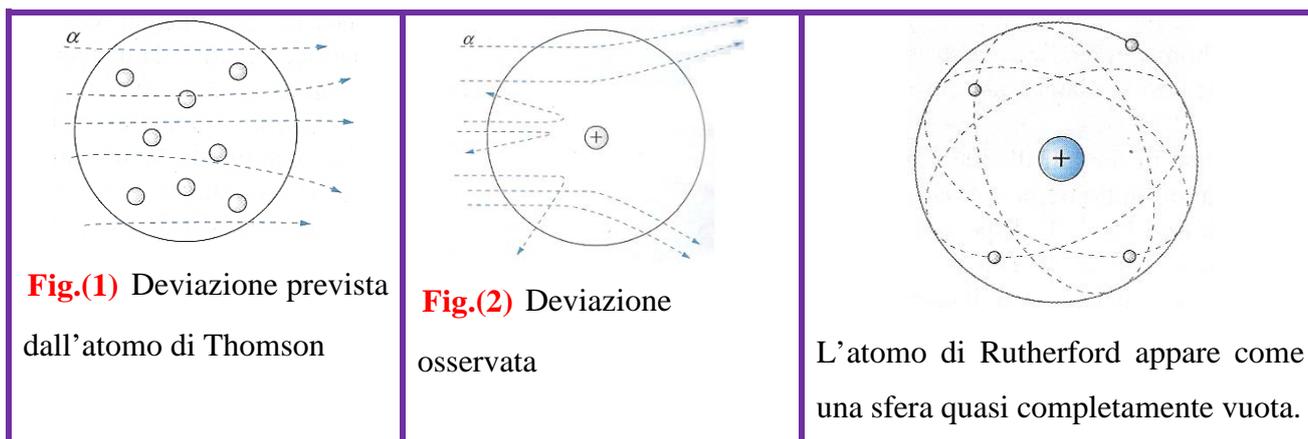
Il modello di Thomson per essere valido va sottoposto a verifica sperimentale e deve interpretare coerentemente i fenomeni e le leggi conosciute .

Poiché sappiamo che gli atomi sono costituiti da particelle cariche alcune positivamente ed altre negativamente , ci serve qualcosa che sia capace di penetrare nella materia e sia anche elettricamente carico . Le **particelle α** [⊕] emesse dal polonio sono cariche positive ma vengono fermate anche da un semplice foglio di carta . sappiamo però che esse sono dotate di grandissima energia ; possiamo scegliere come materiale da studiare qualcosa che si possa ridurre in strati così sottili che le particelle α lo possano attraversare . Ciò che fa al nostro caso è l'oro , metallo molto malleabile che può essere ridotto ad uno spessore di circa 1000 \AA , equivalente a circa 200 o 300 strati atomici . tale spessore viene attraversato dalle particelle α .

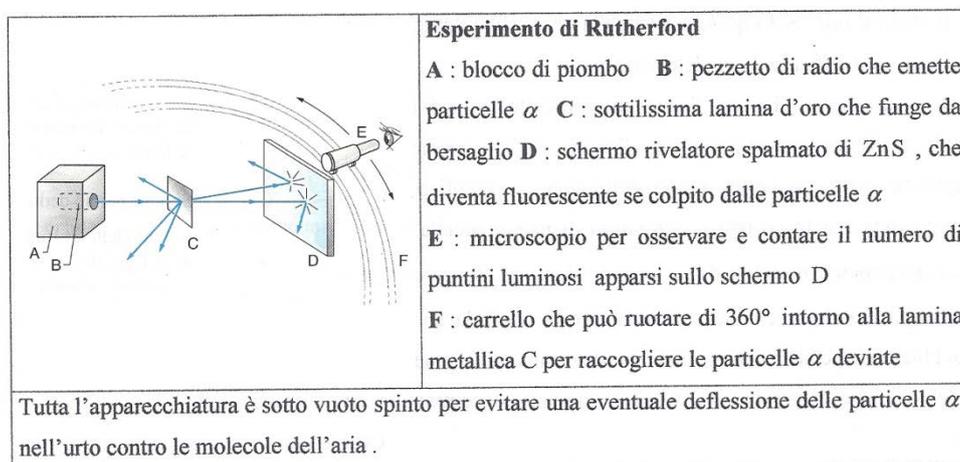
L'atomo di Rutherford

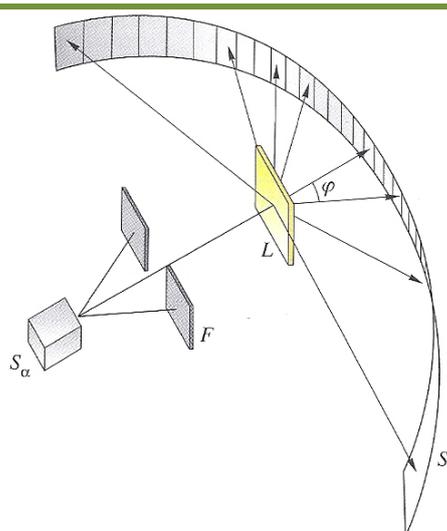
Un secondo modello fu avanzato nel 1904 dal giapponese Nagaoka e poi sviluppata nel 1911 da Rutherford . L'atomo è costituito da un **nucleo centrale** praticamente puntiforme nel quale è concentrata tutta la carica positiva e quasi tutta la massa dell'atomo . Attorno a questo nucleo si muovono gli elettroni , i quali sono sottoposti ad una forza attrattiva coulombiana ; le loro orbite saranno ellissi analoghe alle orbite dei pianeti attorno al sole (**modello planetario degli elettroni**) . Nel 1908 venne suggerita da Rutherford un'esperienza decisiva nella scelta tra i due modelli .

Nel **1908** Rutherford aveva dimostrato che una particella α è un atomo di elio privato dei due suoi elettroni. Se spariamo una particella α verso il centro di un atomo di si osserva che la sua traiettoria è del tipo indicato nella **Fig.(2)** e non nel tipo indicato nella **Fig.(1)**.

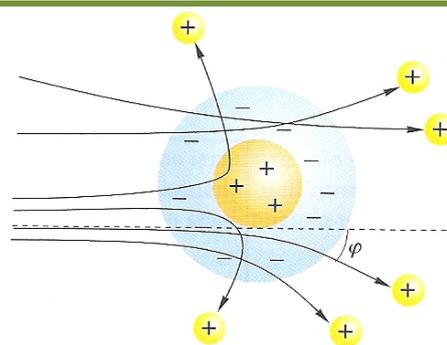


⊙ Le **particelle α** sono **ioni positivi di elio He^{++}** , cioè sono atomi di elio privi dei due loro elettroni. Queste particelle vengono emesse spontaneamente da alcune sostanze radioattive con una velocità dell'ordine di $10^7 \frac{\text{m}}{\text{s}}$, sicché possono attraversare sottili strati di materia.





L'esperimento di Rutherford: le particelle α emesse dalla sostanza radioattiva interagiscono con gli atomi della lamina posta come bersaglio.



Particelle α incidenti su un atomo secondo il modello Rutherford: sono maggiormente deviate quelle che passano più vicine al nucleo positivo, giustificando così i diversi angoli di deflessione che si registrano sperimentalmente.

Secondo il modello atomico di Thomson le particelle α avrebbero dovuto attraversare liberamente gli atomi d'oro. Solo qualche particella α avrebbe dovuto subire una lieve deflessione a causa del campo coulombiano degli elettroni.

Ci si aspettava che un fascio di particelle α subisse un certo << sparpagliamento >> nell'attraversare la sottile lamina d'oro e che il valore medio degli angoli di deflessione fosse di qualche grado. In verità questa deflessione a piccoli angoli fu osservata, ma, cosa del tutto imprevista, si trovò che la traiettoria di una particella α ogni 20.000 particelle incidenti era completamente invertita da un foglio d'oro spesso solo $4 \cdot 10^{-5}$ cm e che la suddetta particella emergeva dalla faccia della lamina rivolta verso la sorgente. Tutto questo, tenuto conto che dobbiamo aspettarci che le forze che determinano la traiettoria abbiano un carattere coulombiano, significa che la carica positiva dell'atomo è concentrata in una regione molto piccola e molto distante dalle altre cariche (negative). Inoltre in un atomo il vuoto deve prevalere sul pieno, cioè debbono esserci grandi distanze tra le particelle costituenti l'atomo o, meglio, la distanza tra due nuclei contigui anche in un solido deve essere molto più grande del raggio di un nucleo.

Solo così si può giustificare la grande trasparenza della materia per le particelle α , fermo restando il risultato sperimentale espresso dalla Fig. (2).

Il modello rappresentativo che spiegava quanto osservato fu proposto dallo stesso Rutherford:

l'atomo è una sfera cava con al centro il nucleo con i protoni ed attorno ad esso ruotano gli elettroni.

Un simile modello rendeva plausibile i fenomeni osservati in quanto , solo nel caso che le particelle α incontrassero sul loro cammino il nucleo , carico positivamente , potevano essere deviate o respinte , altrimenti procedevano indisturbate . Attraverso calcoli laboriosi ma imprecisi Rutherford riuscì ad avere un'idea delle dimensioni fisiche dell'atomo : un atomo occupa un volume sferico di raggio $\sim 10^{-8}$ cm , con al centro un nucleo di raggio $\sim 10^{-12}$ cm .

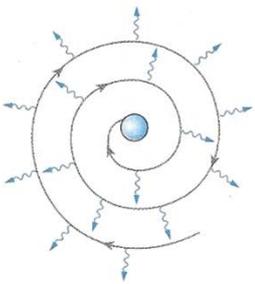
Il modello atomico di Rutherford venne completato supponendo che gli elettroni (che dovevano essere in numero uguale ai protoni) ruotassero attorno al nucleo come i pianeti ruotano attorno al sole . da qui la denominazione di **modello planetario** dell'atomo .

Il modello di Rutherford dà una spiegazione esauriente sia dell'effetto termoelettronico , sia della deviazione delle particelle α , ma non si accorda con tutte le leggi della fisica classica .

- Un atomo di numero atomico Z ha Z protoni concentrati nel nucleo e Z elettroni che ruotano attorno al nucleo . Nel 1932 **James Chadwick** scoprì che negli atomi , oltre ai protoni ed agli elettroni sono presenti altre particelle i **neutroni** aventi una massa simile a quella dei protoni ma prive di carica elettrica . Successivamente si è potuto stabilire che sono presenti nel nucleo altre particelle come il **positrone** , il **mesone** , il **neutrino** . Le proprietà chimiche degli elementi dipendono dal numero atomico Z . Due nuclei aventi uguale Z e massa diversa sono due **isotopi** dello stesso elemento ed avranno identiche proprietà chimiche ma diverse proprietà nucleari .
Ma il modello proposto da Rutherford presenta dei punti deboli . Vediamo quali sono :

01) L'atomo di Rutherford dovrebbe essere instabile . Infatti gli elettroni che ruotano attorno al nucleo sono cariche elettriche che si muovono con accelerazione (centripeta) diversa da zero .

02) Dall'esperienza si sa che la luce emessa da un atomo comprende solo determinate lunghezze d'onda (**spettro discreto**) mentre secondo il modello di Rutherford l'atomo dovrebbe emettere luce di qualsiasi lunghezza d'onda (**spettro continuo**) come accadrebbe se gli elettroni andassero cadendo ineluttabilmente sul nucleo .

	<p>Dalla fisica classica sappiamo che una carica in moto con accelerazione $\vec{a} \neq \vec{0}$ crea un campo magnetico variabile che a sua volta crea un campo elettrico variabile , e così di seguito , cioè una tale carica irradia energia elettromagnetica proporzionale al quadrato di a . Ma se irradia vuole dire che perde energia (cinetica e potenziale) , cioè gli elettroni descrivendo delle traiettorie a spirale sarebbero destinati a cadere sul nucleo in un tempo brevissimo (10^{-8} s) . L'esperienza insegna che tale caduta non ha luogo e che gli elettroni si muovono sempre intorno al nucleo ruotando ad una distanza relativamente grande .</p>
<p>Traiettoria a spirale di un elettrone che perde energia</p>	

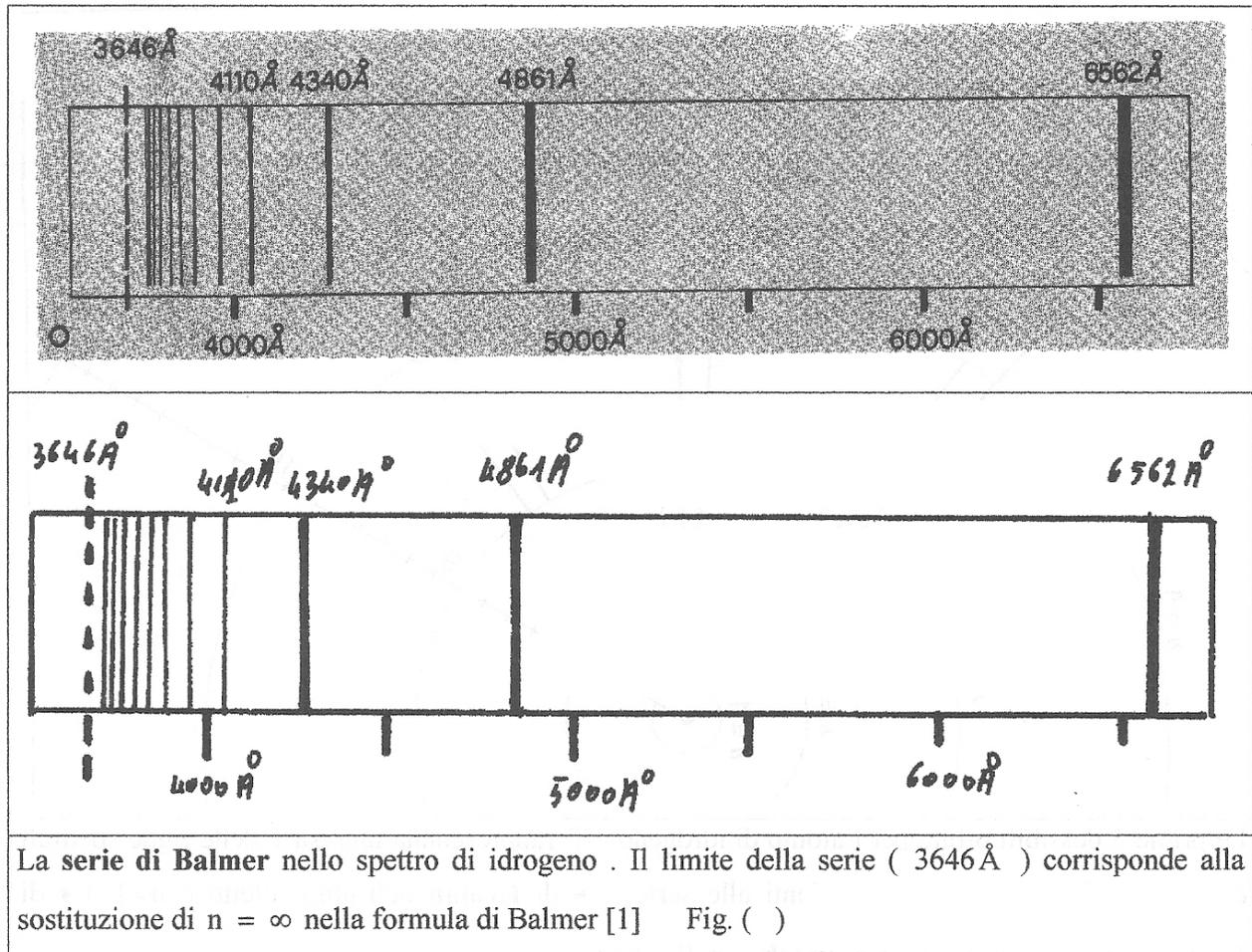
Questo grave motivo di crisi del modello di Rutherford fu messo in evidenza per la prima volta osservando la natura dello spettro di idrogeno . Secondo la teoria della fisica classica , l'elettrone dovrebbe emettere onde elettromagnetiche di frequenza pari alla frequenza con cui ruota attorno al nucleo . La frequenza , a sua volta , dipende dal raggio r dell'orbita . Al diminuire del raggio dell'orbita diminuisce il periodo di rivoluzione (T) ed aumenta la frequenza (ν) delle onde elettromagnetiche emesse . Secondo la fisica classica , l'elettrone può ruotare attorno al nucleo lungo un'orbita di raggio qualsiasi ; il valore di r dipende esclusivamente dalle condizioni che esistevano al momento della formazione dell'atomo . **Conclusione** : dal momento che tutte le orbite sono permesse allora debbono essere permesse anche tutte le frequenze . Questo significa che , ammesso che si riesca a dimostrare che l'atomo di idrogeno è stabile , esso dovrebbe emettere uno **spettro continuo** . L'immagine di Fig. () mostra come è fatto lo spettro dell'idrogeno ; esso è costituito da alcune righe corrispondenti a ben determinate frequenze . Tutte le altre infinite frequenze previste dalla teoria classica non sono state mai osservate .

- Un altro << **mistero** >> è poi costituito dal fatto che le lunghezze d'onda λ delle righe emesse dall'idrogeno nella regione della luce visibile si succedono secondo un preciso ordine matematico : come mostra la tabella I si possono ricavare tutte dalla relazione scoperta da **Balmer** nel 1885 .

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 3, 4, 5, \dots) \quad [1]$$

dove R è una costante , detta **costante di Rydberg** , che vale $109677,58 \text{ cm}^{-1}$. Le righe della **serie di Balmer** , mostrate in Fig. 5a , si ottengono tutte al variare del numero intero n .

Per $n = 3$ si ottiene la prima , H_{α} di lunghezza d'onda $\lambda = 6562,08 \text{ \AA}$, per $n = 4$ la seconda , H_{β} , e così di seguito come indicato nella tabella I .



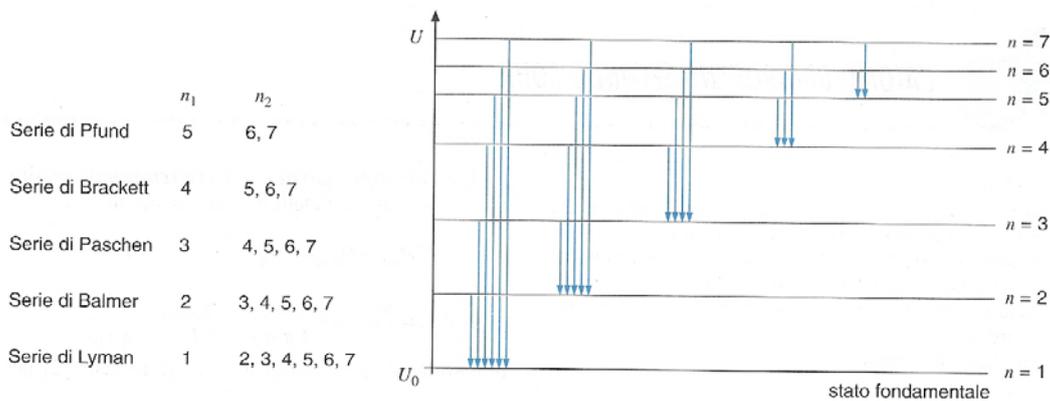
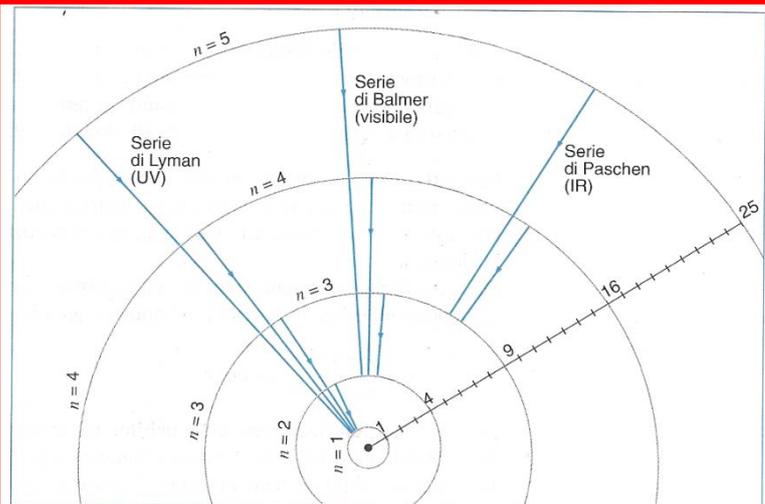
Tab. I : Confronto tra le righe spettrali dell'atomo di idrogeno ed i valori calcolati in base alla formula di Balmer

Denominazione della riga	N	λ calcolata da Balmer	λ osservata da Angstrom
H _{α}	3	6562,08 Å	6562,10 Å
H _{β}	4	4860,80 Å	4860,74 Å
H _{γ}	5	4340,0 Å	4340,1 Å
H _{δ}	6	4101,3 Å	4101,3 Å

L'accordo tra la formula di Balmer ed i risultati sperimentali è tale che la regolarità nel succedersi delle righe non può essere considerata una coincidenza . Eppure la **fisica classica** non riesce a darne alcuna spiegazione .

Le prime 5 possibili orbite per l'atomo di idrogeno. E' rappresentata una parte delle righe spettrali dell'atomo di idrogeno corrispondenti alle serie:

- di **Lyman** nell'ultravioletto ($n=1$)
- di **Balmer** nel visibile ($n=2$)
- di **Paschen** ($n=3$)



Corrispondenza tra righe spettrali e salti di livello energetico

Altre serie di righe, simili a quelle di Balmer, vennero scoperte nella regione dell' **infrarosso** (serie di **Paschen**, serie di **Brackett** e di **Pfund**) ed in quella dell' **ultravioletto** (serie di **Lyman**): si scoprì così che non soltanto le righe si succedono con regolarità all'interno di una stessa serie, ma che addirittura tutte le serie si possono ottenere dall'unica formula generale:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (m = 1, 2, 3, \dots \quad n = 2, 3, 4, 5, \dots) \quad [2]$$

nella quale il numero intero m caratterizza la serie mentre il numero intero n , che può assumere qualunque valore intero maggiore di m , determina la posizione delle singole righe all'interno della serie. Così, confrontando la [1] con la [2], si vede che la **serie di Balmer** corrisponde ad $m = 2$,

la **serie di Lyman**) [3] $\nu = \frac{1}{\lambda} = R \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 2, 3, 4, 5, \dots) \quad \text{ad } m = 1$

quella di **Paschen**) [4] $\nu = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 4, 5, 6, 7, \dots) \quad \text{ad } m = 3.$

$\nu = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 5, 6, 7, \dots)$ è la **serie di Brackett** e si ottiene per $m = 4$

Riassumendo, sono almeno tre i fatti sperimentali che il modello di Rutherford non è in grado di spiegare: **01**) La stabilità degli atomi **02**) L'esistenza di spettri a righe **03**) Le regolarità riscontrate nello spettro d'idrogeno, in particolare l'esistenza di una relazione come la [2].

Rappresentazione di alcune orbite stazionarie e di alcune transizioni dell'atomo di idrogeno

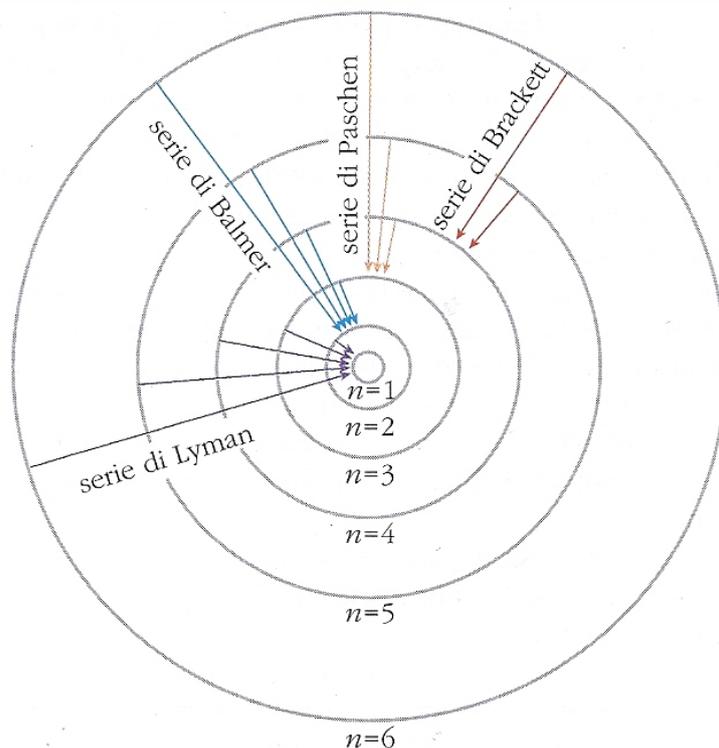
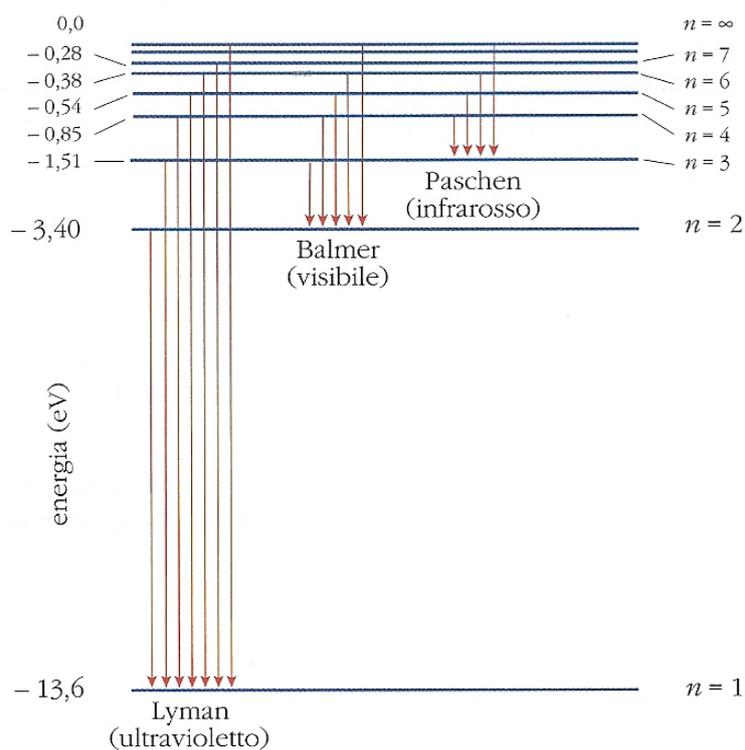
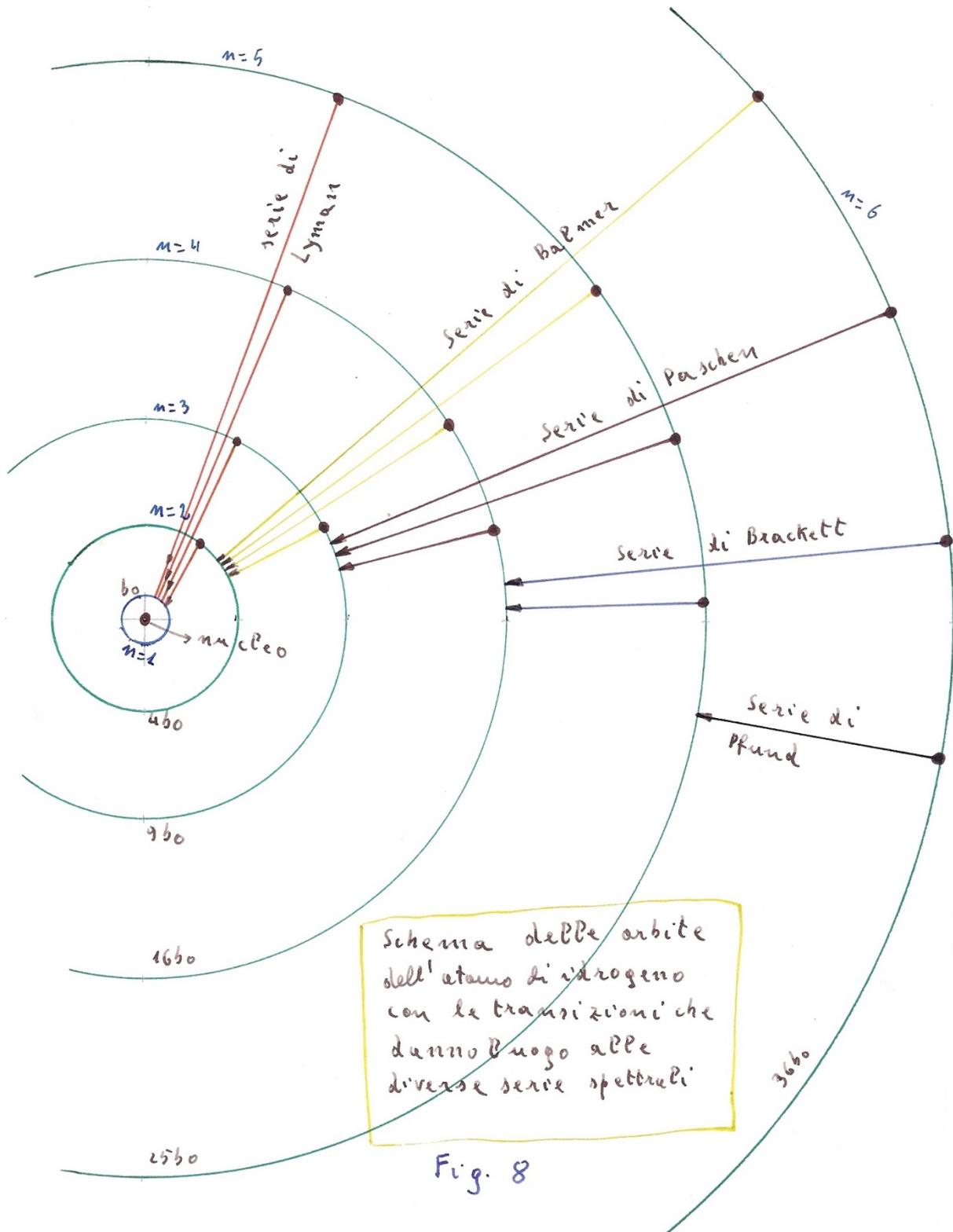
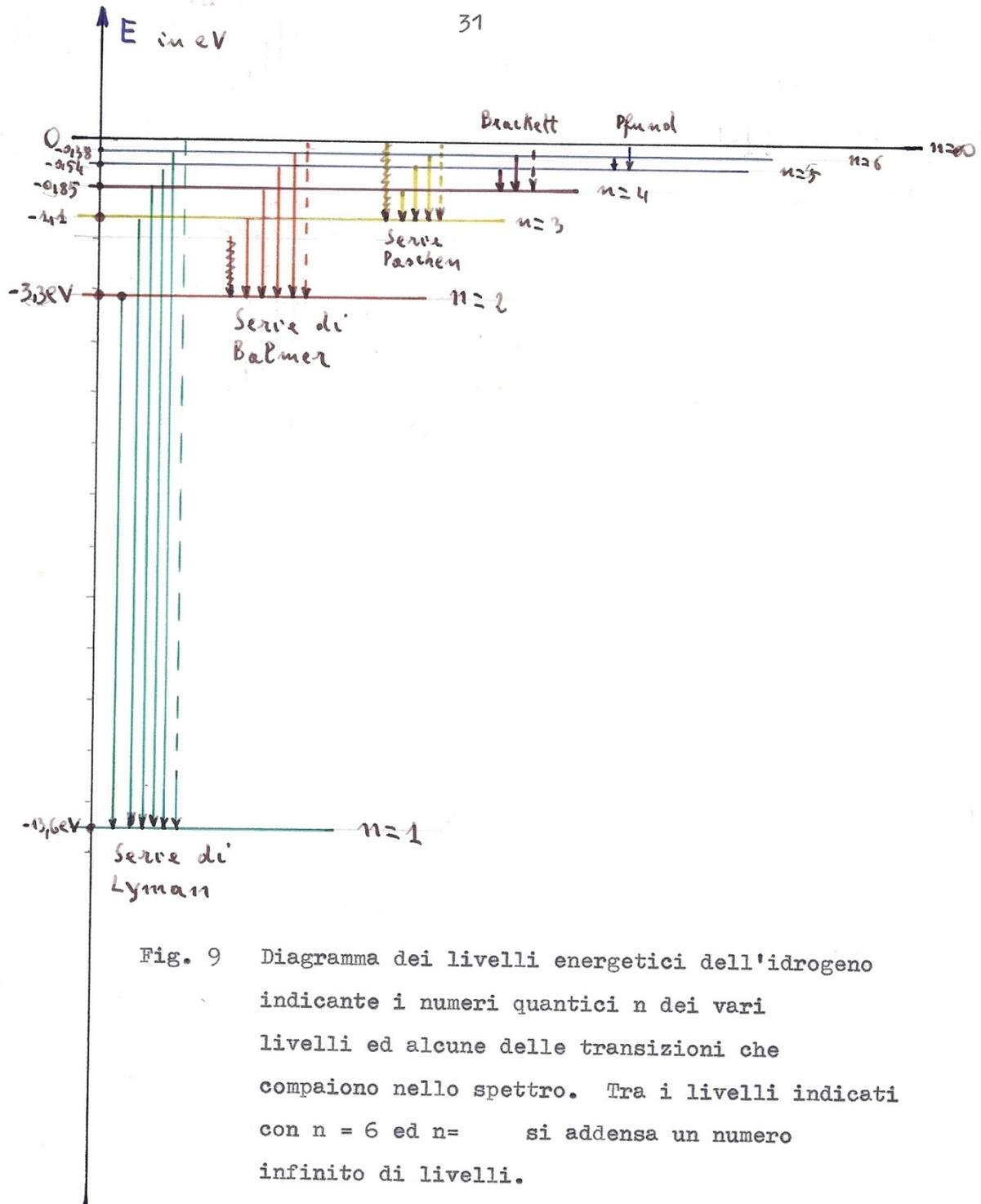


Diagramma dei livelli energetici dell'atomo di idrogeno. Sono indicate le transizioni che danno origine ad alcune delle righe spettrali appartenenti alle serie spettrali di **Lyman**, **Balmer** e **Paschen**







L'atomo di Bohr e la discontinuità dell'energia

• Abbiamo visto che il modello atomico di Rutherford spiega bene sia l'effetto termoelettronico sia la deflessione delle particelle α ma è in contrasto con alcune leggi della fisica classica .

Secondo le leggi dell'elettromagnetismo classico , ogni carica elettrica che descriva una traiettoria circolare (come avviene per ogni elettrone del modello di Rutherford) possiede accelerazione centripeta e quindi deve irradiare onde elettromagnetiche come qualsiasi carica elettrica accelerata.

Inoltre , essendo il moto periodico , l'onda emessa deve avere lo stesso periodo del moto . Emettendo **onde elettromagnetiche** , l'elettrone dovrebbe perdere energia e diminuire il raggio dell'orbita descritta intorno al nucleo . dai calcoli si deduce che l'elettrone dovrebbe descrivere una traiettoria a spirale e cadere sul nucleo entro 10^{-8} s . Inoltre , la frequenza delle radiazioni emesse , essendo legata al raggio dell'orbita , dovrebbe diminuire progressivamente e l'atomo dovrebbe emettere **onde elettromagnetiche** di tutte le frequenze. Lo spettro e righe dell'atomo di idrogeno non potrebbe essere spiegato . Si deve dedurre che :

- il modello di Rutherford deve essere modificato
- le leggi della fisica classica sulle quali si basa il modello di Rutherford non si possono ritenere valide all'interno dell'atomo .

Il compito di inquadrare in uno schema teorico tutti i dati sperimentali conosciuti superando le difficoltà del modello di Rutherford toccò al fisico danese **Niels Bohr** (1885—1962)

Il primo passo compiuto da Bohr fu quello di postulare che gli atomi esistessero in stati stazionari aventi energie definite ed indipendenti dal tempo . Secondo tale ipotesi l' **energia interna** di un atomo può assumere solo valori discreti : $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$ (**primo postulato di Bohr**)

Ogni livello di energia individua uno « **stato quantico** » . L' irradiazione o l'assorbimento dell'energia elettromagnetica è dovuta al passaggio discontinuo di un atomo da uno stato quantico ad un altro (rispettivamente di più bassa o di più alta energia) . In tale processo viene emesso o assorbito un granulo di energia o **fotone** la cui frequenza (dato che l'energia deve conservarsi) ci

viene fornita dalla seguente formula :

$$\nu = \frac{E_f - E_i}{h} \quad [10.1]$$

$h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ = **costante di Planck** E_f = energia dello stato finale E_i = energia dello stato iniziale

Si ha uno **spettro di emissione** se $E_f > E_i$, uno **spettro di assorbimento** se $E_f < E_i$.

Da quanto detto risulta che la luce è figlia dell'atomo eccitato in quanto essa rappresenta l'energia restituita dagli elettroni quando tornano ai livelli originari. Questa prima ipotesi postulata da Bohr ebbe una conferma diretta dall'esperienza di Franck ed Hertz i quali, ad un anno di distanza dalla comparsa della teoria di Bohr, dimostrarono per altra via l'esistenza di livelli discreti dell'energia interna di un atomo.

Esperienza di Frank ed Hertz

L'apparecchio usato da Franck ed Hertz è quello riportato in Fig (1) . Il procedimento seguito da Franck ed Hertz fu il seguente : spingendo il vuoto del tubo al massimo consentito (10^{-4} mmHg) , ed aumentando gradualmente il potenziale di griglia , si notava che la corrente di placca aumentava anch'essa fino a raggiungere un massimo di saturazione . [Curva tratteggiata nel grafico della Fig. (2)] .Questo comportamento poteva essere spiegato nella seguente maniera : man mano che si aumentava il potenziale di griglia gli elettroni provenienti dal filamento venivano accelerati sempre più , per cui , sfuggendo alla griglia stessa , andavano a finire sulla placca determinando un passaggio di corrente(segnalato dal galvanometro) sempre crescente fino a raggiungere la saturazione . Se nel tubo si lasciava un gas monoatomico (Elio o vapori di mercurio) a bassa pressione (0,1mmHg) , ripetendo le operazioni descritte , ossia aumentando gradualmente il potenziale di griglia , si notava che la corrente di placca non aumentava regolarmente , come nel primo caso , ma subiva alternativamente aumenti e diminuzioni . (Curva continua nel grafico della Fig. (2))

La spiegazione di quanto riscontrato fu la seguente : gli elettroni provenienti dal filamento F , nel loro cammino verso l'anodo (la griglia) urtano gli atomi del gas . Per bassi valori del potenziale di griglia la velocità degli elettroni non è notevole e di conseguenza anche la loro energia cinetica non è elevata . Fino a quando l'energia acquistata dagli elettroni è minore di quella necessaria per portare gli atomi dallo stato fondamentale , caratterizzato dall'energia E_1 , al più basso livello eccitato , caratterizzato dall'energia E_2 , gli atomi non possono assorbire energia dagli elettroni e pertanto l'urto elettrone-atomo è **elastico** [♦] . Proseguendo il loro cammino , alcuni elettroni sono catturati dalla griglia e gli altri sono assorbiti dalla placca . Per questo motivo si ha nel galvanometro un passaggio di corrente che va leggermente aumentando .Applicando potenziali di griglia più alti gli elettroni emessi dal filamento aumentano la loro energia cinetica $\frac{1}{2}mv^2 = eV$ che può superare il valore $E_2 - E_1$.

[♦] A livello atomico un urto si dice elastico quando non c'è scambio di energia tra le particelle che si urtano , si dice **anelastico** quando una delle due particelle cede energia all'altra particella .

In questo caso gli atomi potranno assorbire energia dagli elettroni incidenti e si avrà un **urto anelastico**. In seguito all'urto, gli elettroni perderanno quasi tutta la loro energia e non saranno più in grado di vincere il debole potenziale opposto esistente fra la griglia e la placca. Gli elettroni incidenti con gli atomi mediante urti anelastici saranno catturati quasi tutti dalla griglia e pochissimi dalla placca. Il galvanometro segnalerà una brusca diminuzione di corrente.

L'atomo urtato, avendo acquistato energia, si trova in uno stato eccitato; i suoi elettroni non occupano più livelli fondamentali a loro compatibili ma occupano livelli superiori. Una conferma di quanto detto ci viene fornito dal fatto che puntando uno spettroscopio sul tubo contenente il gas, si osservano delle righe, ossia emissione di luce dovuta alla restituzione dell'energia assorbita quando gli elettroni ritornano al loro livello primitivo.

Dispositivo usato nell'apparecchio di Franck-Hertz

Si tratta di un triodo contenente vapori di mercurio molto rarefatti.

L'apparecchio è costituito da:

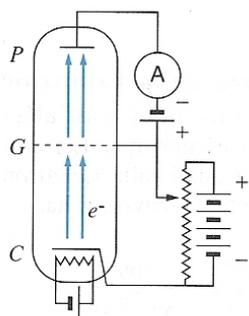


Fig. (1)

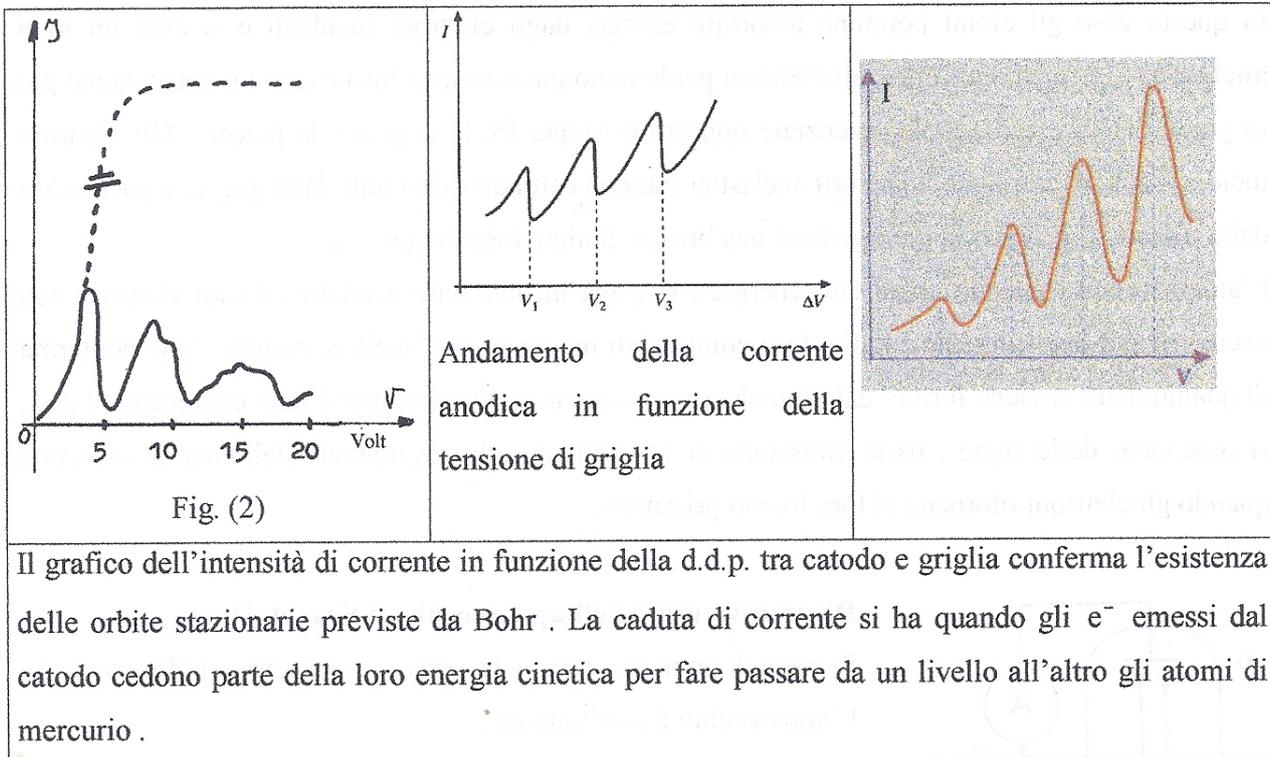
a) un tubo di vetro in cui è possibile fare il vuoto

b) un filamento metallico C funzionante, quando è portato all'incandescenza da una batteria, da **catodo** (-), ossia da sorgente di elettroni

c) una griglia G (rete metallica) funzionante da **anodo** (+) a cui sia possibile applicare, mediante una batteria, potenziali positivi variabili

d) una **placca P** (lamina metallica), funzionante anch'essa da anodo ma con potenziale (+) sempre inferiore a quello di griglia

e) un **galvanometro A** per misurare la corrente di placca, ossia rivelare se sulla placca arrivano o non arrivano elettroni provenienti dal filamento C e non catturati, perché troppo veloci, dalla griglia G.



Conclusione : l'esperienza di Franck ed Hertz era una solenne conferma sperimentale dell'esistenza dei livelli energetici in seno agli atomi . L'aver accettato questo primo postulato implica la rinuncia alle leggi più familiari e conclamate della fisica classica . Tale rinuncia può essere totale o parziale conservando , ad esempio , come parzialmente valido il sistema planetario di Rutherford . Per fare questo Bohr è costretto ad accettare un secondo postulato . Infatti se vogliamo che sia ancora valido il **modello planetario** ma con energia variabile con discontinuità bisogna ammettere che le orbite di un elettrone attorno al nucleo non possono costituire una infinità continua , bensì ci sarà una successione discreta di orbite privilegiate , sulle quali e solo sulle quali l'elettrone può stare . Per la determinazione delle orbite privilegiate ci riferiremo per semplicità di esposizione matematica ad un caso particolarmente semplice e cioè all'atomo di idrogeno dove l'unico elettrone presente descrive un'orbita circolare attorno al nucleo . Vediamo come è possibile selezionare dalla infinità continua di orbite circolari che sarebbero possibili secondo la meccanica classica , la successione discreta degli stati stazionari dell'atomo .

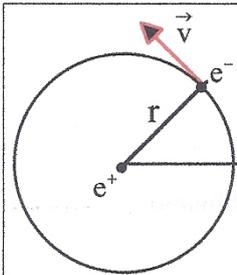
Secondo la meccanica classica l'unica condizione da soddisfare è la seguente :

forza centripeta = forza di Coulomb

[10.2]

$$m a = m \frac{v^2}{r} = m \omega^2 r = \frac{1}{4\epsilon\pi_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \text{ essendo } -e \text{ la carica dell'elettrone , } +e \text{ la carica del protone ,}$$

m la massa dell'elettrone , ω la velocità angolare dell'elettrone , r il raggio dell'orbita .



Questa equazione, ricavata dalle leggi della fisica classica, ci dice che il raggio dell'orbita può assumere qualsiasi valore, purché si assegni all'elettrone una opportuna velocità. Ma secondo Bohr non tutti i valori sono consentiti. La condizione necessaria, secondo Bohr, perché un elettrone possa percorrere un'orbita circolare attorno al nucleo senza irradiare energia è quella di ammettere che il prodotto della quantità di moto dell'elettrone per la lunghezza della traiettoria da esso descritta fosse un multiplo intero della costante di Planck h , cioè: $mv \cdot 2\pi r = nh$ ($n=1,2,3,\dots$)

Cioè il **momento angolare** dell'elettrone \diamond fosse un multiplo intero della grandezza $\frac{nh}{2\pi} = \hbar$

(si legge: h tagliata): $mv \cdot r = n \cdot \frac{h}{2\pi} = n\hbar$ [10.3]

Tale scelta è del tutto arbitraria ed è giustificata solo a posteriori per il fatto che con essa si perviene a risultati soddisfacenti.

Se riteniamo che il nucleo dell'atomo di idrogeno sia in quiete, allora l'energia E dell'atomo è la somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale dell'elettrone nel campo elettrostatico generato dal nucleo.

$$E = K + U = \frac{1}{2}mv^2 + (-e)V = \frac{1}{2}mv^2 + (-e) \cdot \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad [10.4]$$

dove $U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ rappresenta l'energia potenziale dell'elettrone nel campo elettrostatico generato dal nucleo dell'atomo di idrogeno.

Dalla [10.2] ci ricaviamo: $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$ [10.5] e, quindi, la [10.4] diventa:

$$E = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad [10.6]$$

Ricavando $v = \frac{nh}{2\pi r m}$ dalla [10.3] e sostituendo nella [10.2] otteniamo:

$$\frac{m}{r} \cdot \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2 m} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad \frac{n^2 h^2}{\pi r m} = \frac{e^2}{\epsilon_0} \quad r = n^2 \cdot \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \quad [10.7]$$

$$\begin{cases} n = 1 & r_1 = 0,53 \text{ \AA} \\ n = 2 & r_2 = 2,12 \text{ \AA} \\ n = 3 & r_3 = 4,77 \text{ \AA} \end{cases} \quad [10.8]$$

e quindi : $E_n = -\frac{1}{\epsilon_0^2} \cdot \frac{me^2}{8h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$ [10.9] Posto $b_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$ [10.10] abbiamo

$$r_n = b_0 \cdot n^2 \quad [10.11]$$

cioè i raggi delle orbite di Bohr sono : $b_0, 4b_0, 9b_0, \dots$ essi crescono col quadrato di n (detto **numero quantico principale**) ; il raggio b_0 dell'orbita più piccola (**orbita fondamentale**) si ottiene ponendo nella [10.10] i valori numerici delle varie grandezze , precisamente :

$\epsilon_0 = 8,859 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{Nm^2}$	$h = 6,62 \cdot 10^{-34} J \cdot s$	$m = 9,11 \cdot 10^{-31} Kg$	$e = 1,60 \cdot 10^{-19} C$
--	-------------------------------------	------------------------------	-----------------------------

Si ha così : $b_0 = 0,53 \cdot 10^{-8} cm$. Quando l'elettrone passa da un'orbita di energia E_i (stato eccitato) ad una di energia (e quindi di raggio) minore E_f , in base alla seconda ipotesi di Bohr viene emessa una radiazione di frequenza uguale a :

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h} = \frac{1}{\epsilon_0^2} \cdot \frac{me^4}{8h^3} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad [10.12]$$

Ponendo $R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3 c}$ [10.13] otteniamo : $\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$ [10.14]

Dando ad n_f i valori 1,2,3,4 abbiamo le formule che forniscono le lunghezze d'onda delle serie di Lyman , Balmer , Paschen , Brackett . Sostituendo nella [10.13] i valori numerici delle costanti m , e , h , c , ϵ_0 si trova per R il valore $1,1 \cdot 10^7 m^{-1}$ in buon accordo col valore sperimentale trovato per la costante di Rydberg . nella Fig. () sono riportati i salti che danno origine ad alcune righe delle varie serie . Come abbiamo visto , secondo il modello atomo di Bohr , l'atomo di idrogeno può possedere solo quantità discrete di energia e costituiscono i suoi **livelli energetici** .

L'insieme dei livelli può essere rappresentato schematicamente come indicato nella Fig. () nella quale sono segnate le transizioni di un elettrone da un livello ad un altro , che danno origine alle varie righe . Il processo di assorbimento di una radiazione da parte di un atomo è l'inverso del processo di emissione prima descritto . Un atomo in un livello E_i , colpito da un radiazione di frequenza ν , passa al livello di energia E_f per la quale si verifica la relazione $E_f - E_i = h\nu$.

♦ momento della quantità di moto dell'elettrone rispetto al nucleo

I valori forniti dalla [10.6] alla quale siamo pervenuti applicando i postulati di Bohr spiegano abbastanza bene lo spettro a righe dell'atomo di idrogeno e l'esperienza di Franck ed hertz .

Concludendo possiamo affermare che il modello atomico di Bohr si basa sui seguenti postulati :

01) Un elettrone può descrivere attorno al nucleo solo una successione discreta di orbite , dette orbite stazionarie (**quantizzazione delle orbite**)

02) Le orbite stazionarie sono caratterizzate dal fatto che il momento angolare dell'elettrone rispetto al nucleo è uguale ad un multiplo intero della costante di Planck h divisa per 2π

(**quantizzazione del momento angolare dell'elettrone**)

03) Quando un elettrone percorre un'orbita stazionaria , in contrasto con le leggi dell'elettromagnetismo classico , non irradia energia . Solo a seguito di una transizione da un'orbita stazionaria ad un'altra si ha una variazione del contenuto energetico dell'atomo .

(**quantizzazione dell'energia dell'elettrone**)

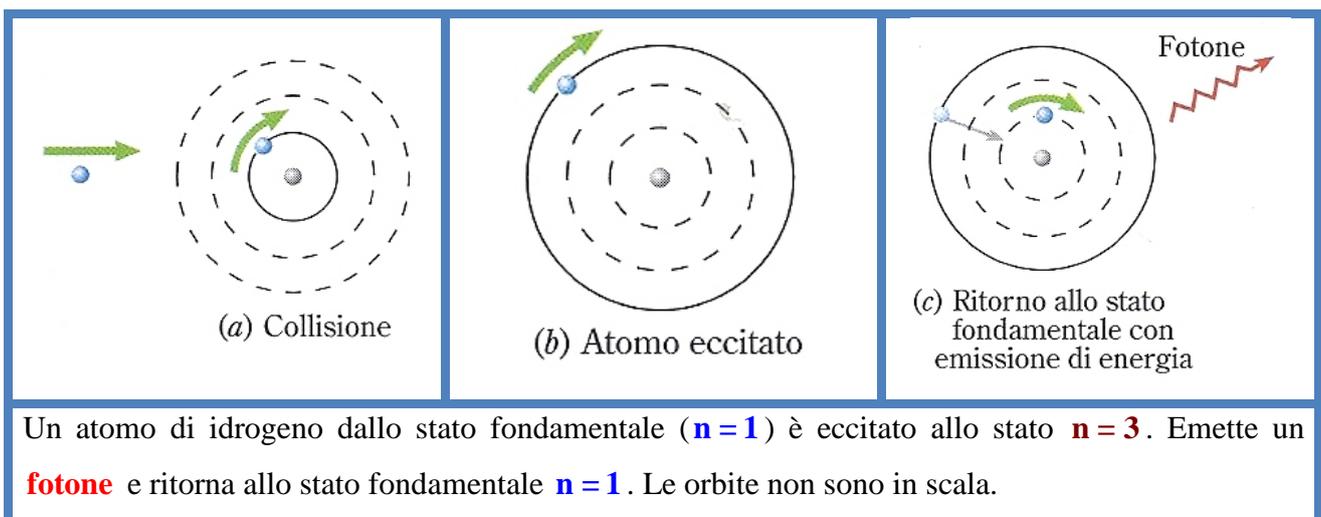
Il meccanismo di emissione e di assorbimento in atomo di idrogeno è il seguente .

Emissione : 01) L'elettrone si trova in un'orbita stazionaria avente energia maggiore E_2

02) l'elettrone passa in un'altra orbita stazionaria avente energia minore E_1 . L'energia $E_2 - E_1$ viene irradiata sotto forma in un unico fotone $h\nu$ la cui frequenza ci viene fornita dalla relazione

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} .$$

Assorbimento : Il processo di assorbimento è l'inverso del processo di emissione : l'atomo colpito da un fotone ne assorbe l'energia $h\nu$ e passa ad uno stato stazionario avente energia maggiore .



L'atomo di Sommerfeld

Il modello atomico proposto da Bohr si adattava bene solo all'atomo di idrogeno ma non ad atomi più complessi, cioè ad atomi con più elettroni. Gli spettri di questi atomi mostravano dei raggruppamenti di righe così vicine le une alle altre tanto da non essere più interpretabili sulla base dei calcolati livelli energetici. In altre parole non erano più spiegabili con il modello di Bohr. Per dare una spiegazione a questi fatti **Sommerfeld** pensò che l'elettrone oltre le orbite circolari di cui al paragrafo precedente, potesse descrivere anche orbite ellittiche. Nel caso delle orbite circolari, l'orbita e quindi anche l'energia dell'elettrone che la occupa, dipendono solo dal raggio e quindi da un solo numero quantico; nel caso di orbite ellittiche, essendo l'ellisse determinata da due parametri, l'energia dell'elettrone che la descrive viene a dipendere da due numeri quantici; ne consegue un numero maggiore di orbite possibili, un maggiore numero di salti possibili da un'orbita all'altra con conseguente maggiore numero di righe nello spettro. Consideriamo un elettrone che descrive un'ellisse. La sua velocità \vec{v} si può decomporre (Figura 10) nella componente \vec{v}_r avente la direzione del raggio vettore (**velocità radiale**) e nella componente \vec{v}_g a questa perpendicolare

(**velocità azimutale**), essendo: $\mathbf{v}_r = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$ $\mathbf{v}_g = \mathbf{r} \cdot \frac{d\vartheta}{dt}$

Le grandezze da quantizzare (cioè da fare variare con discontinuità) secondo **Sommerfeld** sono

due: la **quantità di moto radiale** $\mathbf{p}_r = \mathbf{m} \cdot \mathbf{v}_r = \mathbf{m} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt}$ [6.2] ed il **momento della**

quantità di moto azimutale $\mathbf{p}_g = \mathbf{m} \cdot \mathbf{r} \cdot \mathbf{v}_g = \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}^2 \cdot \frac{d\vartheta}{dt}$ [6.3] .

Le condizioni imposte sono: $\mathbf{p}_g = \ell \cdot \frac{\mathbf{h}}{2\pi}$ [6.4] $\mathbf{p}_r = \mathbf{n} \cdot \frac{\mathbf{h}}{2\pi}$ [6.5] oppure complessivamente:

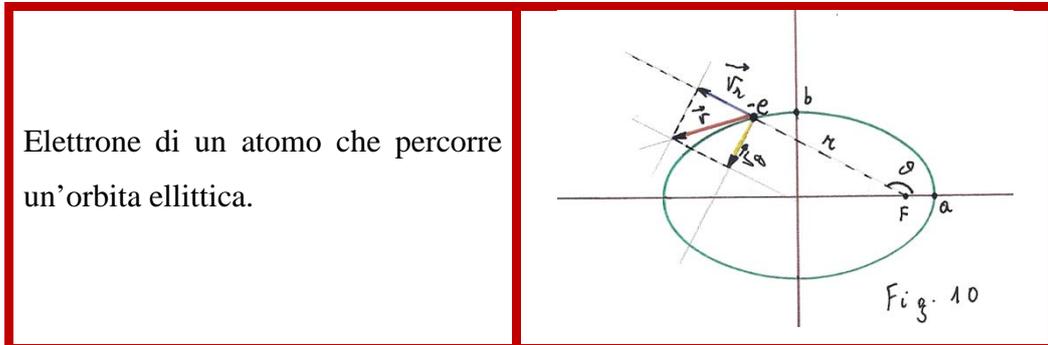
$$\mathbf{m} \mathbf{v} \mathbf{r} = (\mathbf{n} + \ell) \cdot \frac{\mathbf{h}}{2\pi} \quad [6.6]$$

$\mathbf{n} = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ è detto **numero quantico principale**

$\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, \mathbf{n} - 1$ è detto **numero quantico azimutale**

In questa ipotesi, il calcolo dell'energia dell'elettrone muoventesi su una ellisse di asse maggiore

2a porta all'espressione:
$$E_n = -\frac{e^2}{2a} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{(n+l)^2} \quad [6.7]$$



Nella teoria delle orbite circolari il numero delle righe dello spettro previste (cioè i possibili salti da un'orbita all'altra) erano inferiori a quelli osservati. Nella teoria delle orbite ellittiche invece accadeva il contrario, il numero delle righe previste era maggiore di quello delle righe osservate. Per mettere d'accordo teoria ed esperienza si ricorse ad una **regola di selezione** secondo la quale le transizioni da uno stato quantico ad un altro possono avvenire soltanto in corrispondenza ad una variazione del quanto azimutale ℓ di una unità. In formule: $\Delta\ell = \pm 1$.

L'atomo non può passare, per esempio, da un livello energetico per il quale è $n = 4$ e $\ell = 2$ a quello per il quale è $n = 3$ e $\ell = 2$ in quanto in questo caso si avrebbe $\Delta\ell = 0$.

Le orbite che l'elettrone dell'atomo di idrogeno può occupare nel suo moto attorno al nucleo, si possono immaginare suddivise in strati. Ogni strato è caratterizzato dal numero quantico n e comprende n orbite, a ciascuna delle quali corrisponde un valore del quanto azimutale $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$. Questo da un punto di vista modellistico equivale a dire che le orbite di uno stesso strato sono ellissi aventi lo stesso **asse maggiore** ma diversa **eccentricità**.

<p>Possibili orbite per gli elettroni di un atomo.</p> <p>$n = 1$ una sola orbita $\ell = 0$</p> <p>$n = 2$ 2 orbite $\ell = 0, 1$</p> <p>$n = 3$ 3 orbite $\ell = 0, 1, 2$</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <p>$a = b$ $l = 0$</p> <p>$n = 1$</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>$a = 2b$ $l = 0$</p> <p>$l = 1$ $a = b$</p> <p>$n = 2$</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>$a = 2b$ $l = 1$</p> <p>$a = 3b$ $l = 0$</p> <p>$l = 2$ $a = b$</p> <p>$n = 3$</p> </div> </div>
--	---

Gli strati si indicano con le lettere maiuscole, secondo lo specchio seguente:

n	1	2	3	4	5	6	...
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	
	K	L	M	N	O	P	

Dopo la lettera **M** si segue l'ordine alfabetico.

Le orbite di ogni strato vengono indicate con lettere minuscole, secondo lo schema seguente e facendo uso di alcune lettere prese dalla tradizione della spettroscopia per la classificazione delle righe spettrali.

s(sharp=sottile, $\ell=0$) **p**(principal = principale, $\ell=1$)

d(diffuse=diffusa, $\ell=2$) **f**(fundamental=fondamentale, $\ell=3$)

Da qui in avanti le lettere vengono prese in ordine alfabetico.

n	1	2	3	4	5	6	...
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	
	K	L	M	N	O	P	
ℓ	0	1	2	3	4	5	...
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	
	s	p	d	f	g	h	

Ciascuna orbita viene indicata con il numero **n** dello strato cui appartiene e con la lettera che ne indica il valore di ℓ . Ad esempio **5g** indica l'orbita individuata dai numeri quantici **n=5 e $\ell=4$** , **2s** indica l'orbita individuata dai numeri quantici **n=2 e $\ell=0$** . Lo stato energetico dell'atomo invece viene indicato con il numero che indica lo strato cui appartiene l'orbita descritta dall'elettrone seguito dalla lettera maiuscola corrispondente a quella minuscola che ne indica il valore di ℓ . **5g** indica lo stato energetico nel quale si trova l'atomo quando l'elettrone occupa l'orbita **5g**. Nello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno il suo elettrone ruota nell'orbita circolare alla quale corrisponde **n=1 e $\ell=0$** . Lo stato fondamentale di questo atomo è quindi uno stato **1s**. Quando all'atomo (nello stato fondamentale **1s**) viene fornita energia l'elettrone può passare:

(1) ad una delle due orbite corrispondenti $n=2$. Di queste una è circolare con $\ell=n-1=1$ e l'altra è ellittica con $\ell=n-2=0$. Queste due orbite hanno lo stesso semiasse maggiore (consideriamo la circonferenza come una ellisse con i due semiassi uguali ed uguali al suo raggio). In quella ellittica la distanza media dell'elettrone dal nucleo è minore che in quella circolare e quindi è minore anche la sua energia totale. La differenza tra le energie corrispondenti a queste due orbite è dell'ordine di 10^{-22} J , mentre la differenza fra l'energia corrispondente ad una di queste orbite ($n=2$) e quella corrispondente all'orbita circolare ($n=1$) è dell'ordine 10^{-17} J .

2°) ad una delle tre orbite corrispondenti ad $n=3$, delle quali quella corrispondente ad $\ell=0$ è ellittica molto schiacciata (energia minima per $n=3$ cioè minimo momento angolare), quella corrispondente ad $\ell=1$ è ellittica meno schiacciata meno schiacciata della precedente (energia media per $n=3$) e quella corrispondente ad $\ell=2$ è circolare (energia massima per $n=3$, cioè massimo momento angolare). E così di seguito.

La teoria di Bohr-Sommerfeld fu sempre considerata dai fisici non completamente soddisfacente, per le seguenti ragioni:

1°) **incongruenza logica**, in quanto essa fa uso di talune leggi classiche per determinare il moto dell'elettrone, rinnegandone invece altre, ad esempio postulando che l'elettrone muovendosi su un'orbita permessa (**orbita quantica**) non irradia; inoltre l'introduzione del concetto di orbite quantiche è incompatibile con le leggi della dinamica classica.

2°) **incompletezza**, in quanto non permette in generale il calcolo dell'intensità delle righe spettrali;

3°) **inesattezza**, in quanto molte previsioni di tale teoria si trovano in disaccordo coi dati sperimentali.

Tutti questi motivi indussero a considerare la teoria di Bohr-Sommerfeld, anche nel periodo dei suoi maggiori successi, non tanto come l'espressione definitiva di una teoria fisica, ma piuttosto come una provvisoria e parziale codificazione delle correzioni da apportare alla fisica classica per renderla applicabile al mondo atomico.

7) Ulteriori affinamenti della teoria modellistica di Bohr Sommerfeld
Altri studiosi apportarono successivamente ulteriori affinamenti al modello atomico di B-S .

Essi tennero conto di altri dati sperimentali (ad esempio l'effetto Zeeman) e del fatto che l'elettrone, ruotando attorno al proprio nucleo come in una spira, generava un campo magnetico e inoltre potendo girare su se stesso, come una trottola, in senso orario o antiorario, poteva generare un secondo campo magnetico. Per tenero conto di quanto detto essi introdussero nella trattazione matematica altri due numeri quantici e precisamente: numero quantico magnetico (simbolo m), e numero quantico di spin (simbolo s) .

L' effetto Zeeman consiste nel seguente fenomeno: sottoponendo i fasci luminosi, che originano le righe di uno spettro atomico, ad un campo magnetico si ottengono degli sdoppiamenti, ossia dove prima appariva una sola riga ora ne appaiono due. Questo fatto stava a dimostrare che l'elettrone risentiva del campo magnetico.

Vediamo adesso come partendo dalla semplicissima teoria di Bohr possiamo pervenire ad un importante risultato quantistico.

Una delle possibili orbite stazionarie percorsa da un elettrone é come una spira percorsa da corrente costante, cioè ad ognuna di tali orbite deve essere associato un definito momento magnetico, cioè un atomo potrà avere un momento magnetico definito.

Precisiamo quantitativamente tale concetto: ovviamente, la corrente che percorre l'orbita é :

$$i = \frac{-e}{T} \quad (7.1)$$

dove e é la carica dell'elettrone (in valore esegno) e T é il tempo che l'elettrone impiega per percorrere la spira.

Trattandosi di un moto circolare uniforme abbiamo:

$$T = \frac{2\pi r}{v} \quad (7.2) \quad \text{essendo } v \text{ la velocità dell'elettrone ed } r \text{ il raggio dell'orbita circolare.}$$

Per maggiore semplicità, consideriamo la prima orbita di Bohr, cioè dalla (5.4), per il caso $n=1$, ricaviamo:

$$v = \frac{h}{mr} \quad (7.3)$$

che posta nella (7.2) dà:

$$T = \frac{2\pi mr^2}{h} \quad (7.4)$$

e quindi:

$$i = \frac{-he}{2\pi r^2 m} = \frac{-he}{2Sm} \quad (7.5)$$

Ma una spira piana di area S percorsa dalla corrente i possiede un momento magnetico \vec{M} il cui

modulo è:

$$M = \mu_0 i S = \mu_0 \cdot \frac{h \cdot e}{2Sm} \cdot S = \mu_0 \cdot \frac{h \cdot e}{2m} = \beta \quad [7.6]$$

Questa espressione fornisce il **momento magnetico elementare**, o **magnetone di Bohr**, cioè il momento magnetico associato (modelisticamente) alla prima e più piccola orbita di Bohr.

Per il modo stesso in cui esso é stato ricavato, si vede immediatamente che se avessimo scelto un'orbita con un n qualsiasi, avremmo ricavato l'espressione (7.6) moltiplicata per n , cioè tutte le altre orbite debbono avere un momento magnetico multiplo intero di β , ed é per questo che β é chiamato momento magnetico elementare (insomma, il momento magnetico é quantizzato, cioè può variare a " pizzichi" ed il "pizzico" unitario é β .)

Allo stesso risultato perveniamo se trattiamo la questione con la meccanica quantistica.

Il momento angolare \vec{L} dell'elettrone, essendo una grandezza vettoriale, è caratterizzato da una direzione orientata e da un modulo. Abbiamo visto pure che all'elettrone che ruota attorno al nucleo possiamo associare un momento magnetico \vec{M} che ha, rispetto a \vec{L} , la stessa direzione ma verso opposto.

L'effetto Zeeman può essere interpretato nell'ambito della teoria di Bohr-Sommerfeld ma solo facendo un'altra ipotesi quantistica ed introducendo un altro numero quantico.

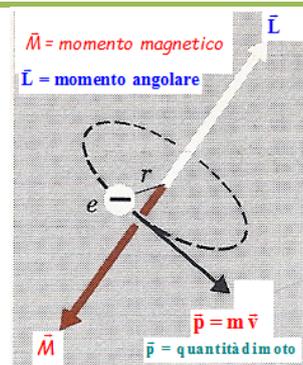
Poiché nel caso di atomi che emettono radiazioni in un campo magnetico si osservano righe spettrali discrete, invece che righe allargate, deve esistere una restrizione sulle orientazioni che il vettore momento magnetico (e quindi anche il vettore momento angolare) può assumere rispetto all'orientazione del campo. L'effetto Zeeman può essere spiegato con l'ipotesi che il componente di \vec{L} nella direzione del campo sia quantizzato. Cioè, non solo il modulo di \vec{L} è ristretto a multipli discreti di \hbar , ma tale è anche il componente di \vec{L} che giace lungo la direzione del campo. (Fig. 12).

Per indicare il modulo del componente del momento angolare orientato secondo la direzione del campo si usa il numero quantico m . Se la direzione del campo coincide con l'asse z , la regola di quantizzazione può essere espressa nel modo seguente:

$$L_z = m \cdot \hbar \quad \text{con } m = 1, 1-1, \dots, 0, \dots, -1+1, -1 \quad (7.7) \quad \text{oppure } M = m \cdot \beta$$

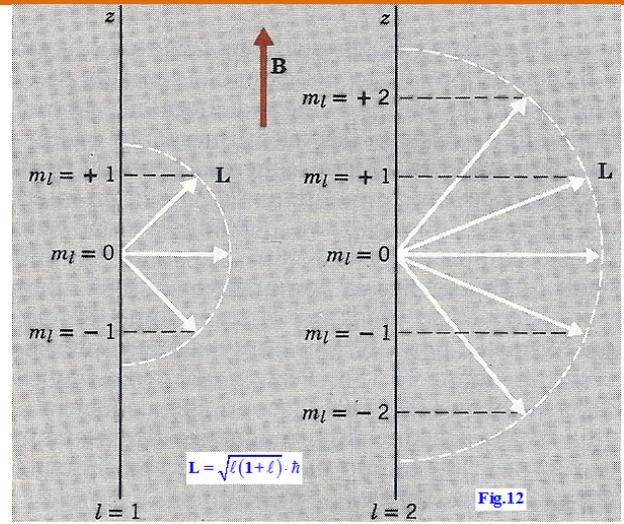
dove L_z è la componente di \vec{L} lungo l'asse z .

Il vettore momento angolare \vec{L} ed il vettore momento magnetico \vec{M} per un elettrone orbitante. $\vec{p} = m \vec{v}$ è la quantità di moto dell'elettrone. Il vettore \vec{L} ha verso opposto al vettore \vec{M} .



Poiché la carica orbitante (elettrone) è negativa, il vettore momento magnetico \vec{M} dovuto al moto orbitale dell'elettrone ha orientazione opposta a quella del vettore momento angolare \vec{L} .

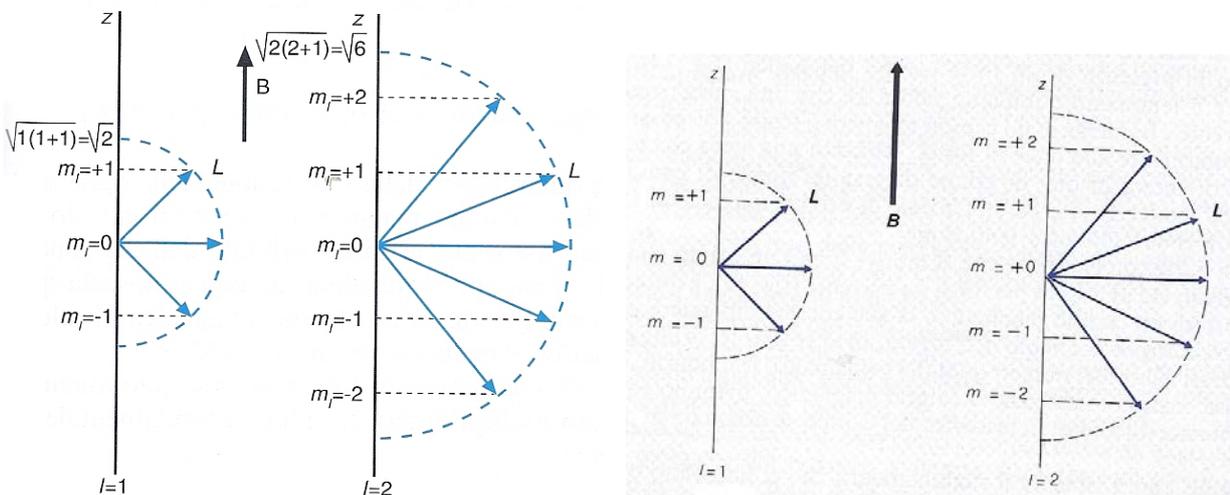
Il vettore momento angolare \vec{L} può assumere, in un campo magnetico \vec{B} , solo quelle orientazioni per cui la componente lungo \vec{B} è un multiplo intero di \hbar : $L_z = m_l \cdot \hbar$. Il vettore \vec{L} non è mai orientato secondo \vec{B} poiché il modulo di \vec{L} è $\sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$ e pertanto è sempre maggiore di $l \cdot \hbar$.



Poiché l'orientazione del componente di \vec{L} può essere concorde con l'orientazione di \vec{B} oppure opposta ad essa, $m = 0$ è sempre possibile ($\vec{L} \perp \vec{B}$) ed i valori massimo e minimo di m sono, $+l$ e $-l$. Perciò esistono sempre $2l + 1$ valori permessi di m .

Tabella 13.2. *Sottostati magnetici.*

Stato	l	m_l	$2l+1$
s	0	0	1
p	1	+1, 0, -1	3
d	2	+2, +1, 0, -1, -2	5
f	3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	7



Non é necessario usare un campo magnetico per individuare una particolare direzione nello spazio: si potrebbe usare, in modo altrettanto naturale, la direzione di un campo elettrico o la direzione del moto di un atomo in movimento.

E' importante comprendere che se si esegue una misurazione per determinare il componente del momento angolare in una qualsiasi particolare direzione, comunque scelta, il risultato sar  sempre un multiplo intero di \hbar .

Se si sceglie una direzione arbitraria nello spazio (per esempio, la direzione est), l'atto di eseguire una misurazione del componente del momento angolare in quella direzione produce una quantizzazione di \vec{p} in quella direzione.

Il significato particolare di un campo elettrico o di un campo magnetico, come grandezza che determina una direzione, é che l'energia del sistema dipende dalla sua orientazione rispetto al campo e che la frequenza della radiazione emessa dipende dall'energia.

In sintesi possiamo dire che il momento angolare dell'elettrone nella teoria di Bohr é : $p = n \cdot \hbar$
 nella teoria quantistica, invece, ad un prefissato n non corrisponde pi  un momento angolare $p = n \cdot \hbar$ ma uno qualsiasi dei valori $p = l \cdot \hbar$ con $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

La proiezione del momento angolare $l \cdot \hat{n}$ lungo l'asse z é: $m \cdot \hbar$ cioè il momento angolare é $l \cdot \hbar$, ma la sua proiezione lungo un asse z può assumere uno dei seguenti valori:

$$m \cdot \hbar \quad \text{con} \quad m = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

Inoltre un elettrone in uno stato che ha un determinato valore di l , ha, rispetto al nucleo, un momento angolare $l \cdot \hbar$ ed un momento magnetico orbitale $l \cdot \beta$.

Nonostante l'introduzione del numero quantico m altri ^{fatti} restavano inspiegati anche nel caso di sistemi relativamente semplici.

Nel 1925, Goudsmit e Uhlenbeck pensarono che un elettrone dovev~~ano~~ possedere un momento angolare ed un momento magnetico del tutto distinti dal momento angolare e dal momento magnetico dovuti al moto orbitale.

In termini classici, si può descrivere l'elettrone come una sfera che ruota su se stessa; la rotazione meccanica produce un momento angolare e la carica che ruota su se stessa equivale ad una minuscola spira di corrente e quindi ad essa é associato un momento magnetico.

Il modello classico non ha significato nell'ambito della teoria quantistica (dove si parla solo di momento angolare intrinseco e di momento magnetico intrinseco, cioè queste grandezze sono proprietà intrinseche di un elettrone, proprio come sono proprietà intrinseche la carica e la massa), ma, ciò nonostante, è un modello comodo ed è usato spesso; invero il momento angolare intrinseco è chiamato semplicemente spin. Lo spin è una grandezza vettoriale ed è denotato col simbolo \vec{S} .

$$\text{Il modulo di } \vec{S} \text{ vale } S = \sqrt{s(s+1)} \quad (7.8)$$

Vi sono due sole proiezioni permesse di \vec{S} su di un asse **Z PRESCELTO**, cioè: (fig.13) $S_z = s \cdot \hbar$ con $s = \pm 1/2$ (7.9)

s è detto numero quantico di spin.

Riepilogo di quanto finora detto del modello atomico quanto-meccanico

1°) Un generico atomo è costituito da un nucleo centrale carico positivamente, attorno al quale ruotano gli elettroni (carichi negativamente) in numero tale da bilanciare esattamente la carica

2°) gli elettroni ruotano su determinate orbite (stati stazionari), indefinitamente, senza cioè perdere energia per irraggiamento

3°) ad ogni orbita, o meglio ad ogni elettrone, compete un certo valore di energia quantizzata, determinata cioè dai 4 numeri quantici: n, l, m, s

4°) i 4 numeri quantici stabiliscono:

n , (numero quantico principale) il livello energetico, ossia la distanza dal nucleo, questi livelli vengono indicati con le lettere K, L, M, N, O, P, ... oppure dai numeri 1, 2, 3, 4, 5, ...

l (numero quantico angolare) dà la forma dell'orbita ossia, pur percorrendo quasi lo stesso livello, gli elettroni percorrono orbite di forme differenti, ma non di molto come energia.

m (numero quantico magnetico) tiene conto del campo magnetico generato dall'elettrone nel suo movimento attorno al nucleo

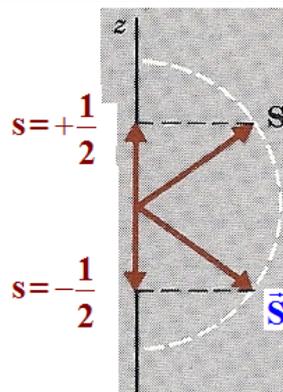
s (numero quantico di spin) tiene conto del campo magnetico generato dalla rotazione dell'elettrone attorno al proprio asse

5°) se un elettrone salta da un livello energetico, con energia E_i ad un altro livello con energia E_f , si ha emissione o assorbimento di radiazioni con una frequenza pari a :

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$

La proiezione del vettore spin \vec{S} su un asse prescelto può assumere solo due

valori: $+\frac{1}{2}\hbar$ e $-\frac{1}{2}\hbar$



Le onde di de Broglie e qualche idea qualitativa sulla meccanica quantistica

La teoria di Bohr-Sommerfeld, le leggi empiriche della spettroscopia, sono stati fusi nell'unica quadro teorico, molto più organico e coerente, della meccanica quantistica.

Vogliamo, in questo paragrafo, dare una pur sommaria, elementare ed incompleta idea di qualche concetto che sta alla base della meccanica quantistica.

Sappiamo che i fotoni sono entità fisiche nelle quali è concentrata l'energia di una radiazione elettromagnetica.

Più precisamente, tale energia è trasportata tutta e solo dai fotoni, ognuno dei quali ne porta il " pizzico " o " quanto " $h\nu$, e si muove con la velocità della perturbazione elettromagnetica.

Il comportamento di un fotone è quindi altrettanto prossimo a quello di una particella che a quello di un'onda.

E' ovvio come tale concetto sia in stridente contrasto col concetto classico secondo cui la perturbazione elettromagnetica sarebbe dovuta ad un campo elettrico e a un campo magnetico variabili nel tempo (**oscillanti**), che si propagano per onde, sulle quali sarebbe distribuita **con continuità** l'energia trasportata , la quale risulterebbe proporzionale, punto per punto, al quadrato dell'ampiezza del campo elettrico (o del campo magnetico) oscillante.

Questo contrasto mette ancora una volta il dito sull'antica piaga: la **fisica classica** fornisce interpretazioni, schemi, teorie, che vanno bene nel **macroscopico**, ma che non necessariamente dobbiamo a priori ritenere che siano valide nel microscopico. Il modo più sensato di procedere è quindi il cercare una interpretazione teorica che vada bene per il microscopico e che, al limite, tenda alle leggi classiche per il macroscopico. Vediamo, nel caso delle radiazioni elettromagnetiche e dei fotoni qual è stata l'interpretazione unitaria.

Sostanzialmente è stata la seguente. L'energia elettromagnetica è concentrata sui fotoni (intesi, più o meno, come particelle), ed è da essi portata; tuttavia, " **associata** " ad ogni fotone c'è un'onda.

Il concetto di **onda associata** si deve intendere nel seguente modo: **il quadrato dell'ampiezza di questa onda, punto per punto ed istante per istante, è proporzionale alla probabilità di trovare in quel punto e in quell'istante il fotone.**

La legge di dipendenza di quest'onda dallo spazio e dal tempo, si chiama **funzione d'onda** del fotone.

Conosciuta la funzione d'onda quindi, il valore che essa assume in un dato punto, ad un certo tempo, ci dà, se lo eleviamo al quadrato, la probabilità di trovare in quel punto ed in quell'istante, il fotone. Come si vede, il concetto classico di propagazione ondosa dell'energia elettromagnetica è diventato un concetto probabilistico e dà risultati concordi con le leggi classiche soltanto stitisticamente, cioè, quando è lecito applicare la legge dei grandi numeri, cioè quando i fotoni sono molti, il che avviene o per grandi intensità (grande energia = gran numero di $h\nu$) oppure per basse frequenze (per cui ciascun fotone ha un'energia $h\nu$ piccola e quindi il numero dei fotoni è grande).

L'onda associata al fotone non é altro che la nostra vecchia e buona onda elettromagnetica, che stavolta però non é pensata come trasportatrice di energia (poiché abbiamo visto che la energia é concentrata in ragione di un $h\nu$ su ogni fotone), bensì come descrittrice del fotone: cioè il quadrato dell'ampiezza del campo elettrico (o di quello magnetico) non ci dà l'energia in quel punto, ma la probabilità di trovarci il fotone cioè la probabilità di trovarci l'energia.

I fenomeni del micro e del macroscopico si interpretano unitariamente in questa luce.

Arrivati a questo punto, possiamo introdurre un altro dei concetti su cui si basa la meccanica quantistica, e cioè quello dell'onda associata di de Broglie.

Il medesimo de Broglie postulò che, esattamente come abbiamo un'onda (l'onda elettromagnetica), associata col fotone che lo descrive, ci deve essere un'onda (**onda di de Broglie**) associata con qualsiasi particella "materiale" che possa **descriverla** .

Continuando nell'analogia, il quadrato dell'ampiezza di questa onda deve dare la probabilità di trovare la particella in un dato punto, cosicché se le leggi fisiche ci permettono di determinare rigorosamente soltanto il comportamento dell'onda, e se la medesima descrive soltanto in maniera statistica (o meglio probabilistica) il comportamento di una particella, tale comportamento ne risulta determinato in "media" e non in dettaglio.

Se questo é vero, il passaggio al limite dal microscopico al macroscopico, si effettua esattamente come nel primo caso di onde-corpuscoli, che abbiamo esaminato, cioè i fotoni.

L'ipotesi di de Broglie fu proprio questa, relativa all'esistenza e alle proprietà di quest'onda associata ad ogni particella materiale. La validità di tale ipotesi fu clamorosamente **confermata** dalle esperienze che Davisson e Germer stavano conducendo proprio in quel tempo, e che provavano che gli elettroni possono essere diffratti da un reticolo cristallino, esattamente come avviene per le radiazioni elettromagnetiche.

Secondo l'ipotesi di de Broglie, se una particella materiale ha **una energia totale** (cinetica+potenziale) E , e una quantità di moto q , allora la frequenza ν e la lunghezza d'onda λ della onda associata sono date da:

$$E = h\nu \quad q = \frac{h}{\lambda} \quad [8.1] \quad \text{oppure} \quad \nu = \frac{E}{h} \quad \lambda = \frac{h}{q} = \frac{h}{mv} \quad [8.2]$$

E' appena il caso di ricordare che stesse relazioni formali valgono per i fotoni.

Prima di andare oltre è tuttavia importante osservare che le (8.1) o le equivalenti (8.2) sono, si, verificate sia da un fotone sia da una particella (nel senso detto prima), ma i due casi non sono proprio identici.

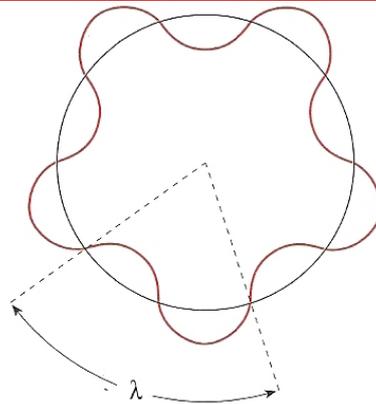
Per rendercene conto, consideriamo un fotone ed una particella entrambi nel vuoto. Per il fotone nel vuoto, la velocità di propagazione è costante ed uguale alla velocità della luce c cosicché l'energia è fissata una volta fissata la frequenza (o la lunghezza d'onda) ed abbiamo: $E = hc \frac{1}{\lambda}$ (8.3)

Per la particella, è sempre valida la prima delle [8.1], ma stavolta la velocità di propagazione dell'onda di de Broglie non è la velocità della luce, né è una costante, ma è la velocità della particella, e la “variabile indipendente” che ci fissa l'energia è proprio tale velocità v , cosicché è

$$\text{bene scrivere la prima delle [8.1] nella forma: } E = h\nu = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m} \cdot \frac{1}{\lambda^2} \quad [8.4]$$

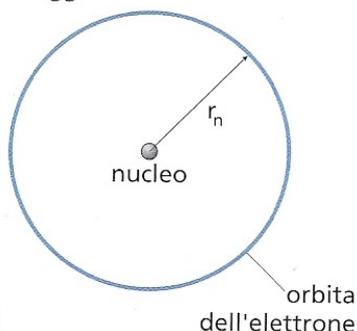
In conclusione otteniamo che nel caso del fotone nel vuoto, dato che non c'è dispersione (sono costanti la velocità di propagazione e l'indice di rifrazione) l'energia è proporzionale a $\frac{1}{\lambda}$, per una particella l'energia è proporzionale a $\frac{1}{\lambda^2}$, come consegue dal fatto che esiste una notevole “**dispersione**” cioè la lunghezza d'onda e la velocità sono interdipendenti.

Quantizzazione delle orbite di Bohr secondo il modello ondulatorio: un'orbita permessa corrisponde ad un'onda circolare stazionaria. La circonferenza dell'orbita deve contenere un numero intero di lunghezze d'onda di de Broglie dell'elettrone.

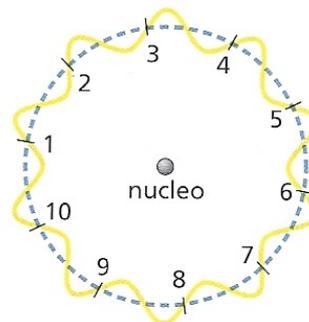


Perché l'onda si “richiuda”, la lunghezza $2\pi r_n$ dell'orbita non può essere arbitraria, ma deve essere un multiplo della lunghezza d'onda dell'elettrone: $2\pi r_n = n\lambda$. Nella figura è stato scelto $n=10$

► Nel **modello corpuscolare** l'elettrone gira continuamente lungo una traiettoria circolare di raggio r_n senza irraggiare.



► Nel **modello ondulatorio** l'elettrone è un'onda *stazionaria* che deve «richiudersi su se stessa».



Per finire, voglio far vedere come, col semplice concetto qualitativo delle onde di de Broglie, si può guardare alla struttura degli atomi, e prevederle alcune proprietà.

Se ogni particella è descritta da una funzione d'onda, e se gli atomi si trovano in stati stazionari, le onde associate agli elettroni di un atomo non debbono essere onde progressive (altrimenti, tra l'altro, gli elettroni si allontanerebbero sempre più dal nucleo), bensì onde stazionarie.

Queste si hanno quando un'onda può continuare a ritornare su se stessa e ad attraversare lo stesso percorso.

Per esempio, in una corda tenuta per gli estremi, l'onda può essere, per particolari frequenze, riflessa successivamente dagli estremi e andare e ritornare dall'uno all'altro di essi.

Questo caso, che corrisponde ad un rafforzamento dell'ampiezza e a uno stato stazionario delle oscillazioni, può verificarsi soltanto se gli estremi fissi corrispondono a due nodi cioè se, tra andare e tornare da A ad A c'è un numero intero di lunghezze d'onda, cioè se, chiamata λ la lunghezza d'onda ed L la distanza tra A e B, si ha: $2L = k \cdot \lambda$ con $k=1,2,3,4,\dots$ (8.5)

Infatti in tal caso l'onda che ritorna ad A ^{si trova} in fase con quella che da A parte, e si avrà un rafforzamento dell'oscillazione, mentre invece per ogni altra relazione tra L e λ , diversa dalla (8.5) le onde che vanno e ritornano interferiranno distruttivamente e non si avrà alcuna oscillazione stabile.

La (8.5) ci dà i valori della lunghezza d'onda, per cui sono possibili onde stazionarie.

Ma onde stazionarie significa onde la cui distribuzione non dipende dal tempo. Una relazione di questo tipo deve sempre essere soddisfatta in ogni caso di onde stazionarie.

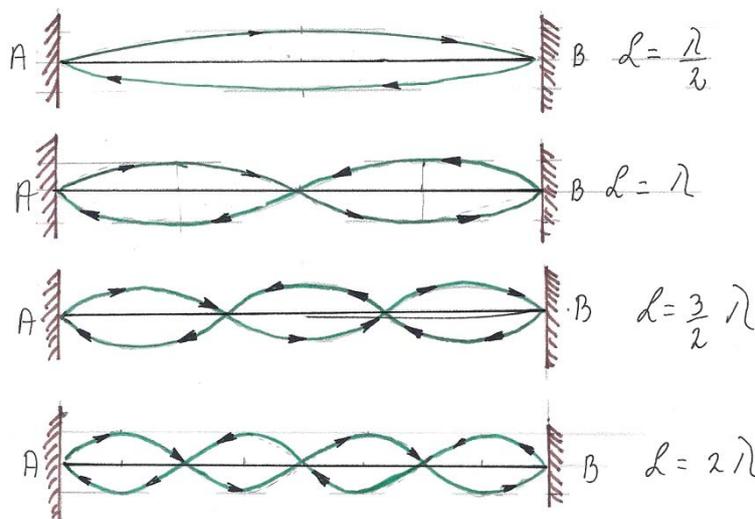
Ne consegue che si possono avere stati stazionari soltanto per certi valori discreti di λ , cioè di ν , cioè di $h\nu$, cioè dell'energia.

L'ipotesi di de Broglie quindi giustifica, col semplice ragionamento che abbiamo fatto, i seguenti punti importantissimi:

- 1°) l'esistenza di stati atomici stazionari
- 2°) l'esistenza di livelli discreti di energia
- 3°) l'esistenza di numeri quantici

Per esempio nella (8.5), k è un "numero quantico".

Si vede quindi che questi "numeri quantici" non hanno niente di misterioso o di magico, ma sostanzialmente esprimono un concetto noto da secoli, e che riguarda le condizioni sotto le quali sono possibili vibrazioni permanenti in un mezzo elastico definito da certe condizioni al contorno.



Tutto quanto precede mostra che la teoria della meccanica quantistica, cioè la teoria dei fenomeni meccanici, condotta tenendo conto dell'esistenza di microscopici "quanti" o "pizzichi" di azione, di energia, ecc.. deve necessariamente essere impostata su basi probabilistiche, e può essere verificata soltanto su basi statistiche.

Da ciò, e da un altro importantissimo principio (principio di indeterminazione di Heisenberg) segue che il concetto modellistico di Bohr-Sommerfeld degli elettroni che si muovono su orbite rigorosamente determinate, non può essere esatto. Dell'elettrone che sta intorno al nucleo, possiamo al più, dare la funzione d'onda che ci dice come è distribuita nello spazio la probabilità di trovare l'elettrone.

Questa distribuzione spaziale di probabilità di trovare l'elettrone è ben diversa dal concetto di "orbita" di B-S sia concettualmente, sia geometricamente.

L'energia relativa ad una distribuzione spaziale di probabilità (funzione d'onda) dell'elettrone, rimane ben determinata perché è stazionaria, cioè costante, ma adesso più che di orbite sarà bene parlare di stati descritti dalle relativi funzioni d'onda.

Osservazione importante

La carica più piccola che si conosce è l'**elettrone**. Vediamo come è distribuita tale carica nello spazio. Se la pensiamo puntiforme essa dovrebbe avere una energia infinita. Se la pensiamo distribuita in una regione finita di spazio dovrebbe scoppiare per la pressione elettrostatica. Questo classicamente. Quantisticamente diciamo che non ha senso parlare di come sia distribuita tale carica.

Il principio di esclusione di Pauli e la struttura elettronica degli atomi

La meccanica quantistica del 1925 ebbe un enorme successo per quanto riguarda la spiegazione degli spettri dell'idrogeno e di altri sistemi ad un solo elettrone.

L'introduzione dello spin permise di comprendere alcuni dei risultati nel caso di atomi più complicati. Ma a questo stadio non si poteva sostenere che la struttura degli atomi contenenti molti elettroni fosse compresa nei particolari.

Si sapeva anche che molte delle proprietà fisiche e chimiche degli elementi potevano essere organizzate in modo sistematico e presentate sotto forma di [tavola periodica degli elementi](#) .

In questa tavola gli elementi sono disposti secondo **gruppi e periodi** , e i membri di ciascun gruppo hanno proprietà simili. Nonostante l'evidente importanza del comportamento sistematico degli elementi per quanto concerne le proprietà sia fisiche sia chimiche, né il vecchio modello di Bohr-Sommerfeld né la prima teoria quantistica permettevano di capire la ragione di ciò.

Tutto quello che si poteva dire era che gli elettroni sembrano esistere in **strati** o **gusci** (shell). Ciascuno strato successivo termina con (o é chiusa da) un gas nobile e quindi non vi sono elettroni (**elettroni di valenza**) che possano partecipare alle reazioni chimiche.

Gli elementi all'inizio di ciascuno strato (gli elementi del Gruppo I) hanno un solo elettrone di valenza; gli elementi del Gruppo II hanno due elettroni di valenza; e così via di seguito.

Il significato di questa struttura elettronica a strati e il significato dei numeri di chiusura degli strati, 2 , 10 , 18 , 36 , 54 , 86 restò un mistero finché Wolfgang Pauli non fornì la soluzione in modo semplice ed elegante.

Prima di enunciare il principio di esclusione di Pauli richiamiamo alla nostra attenzione il concetto di stato quantico di un elettrone.

Supponiamo di avere per l'elettrone una certa funzione d'onda spaziale, cioè supponiamo di conoscere punto per punto nello spazio la distribuzione della probabilità di trovare l'elettrone: ma noi possiamo trovare l'elettrone... a testa in sù o a testa in giù rispetto ad un prefissato asse z. Insomma a quella distribuzione spaziale di probabilità (funzione d'onda spaziale) non corrisponde un solo stato dell'elettrone, bensì due stati: per stato quantico di un elettrone bisogna intendere uno stato definito da una certa funzione d'onda spaziale (o in termini classici da tre numeri quantici n, l, m) ed un certo valore di s .

Chiarito questo punto fondamentale, possiamo ora esporre un celebre ed importantissimo principio (principio di esclusione di Pauli) in una forma non generale, che tuttavia vale per gli elettroni e che ci sarà estremamente utile per il seguito:

In ogni determinato stato quantico ci può stare al più un solo elettrone.

Insomma, prendiamo un determinato stato quantico (nel senso precedentemente chiarito). Se non è occupato non importa; ma se è occupato, può essere occupato da uno ed un solo elettrone.

Un'altra maniera di dire la stessa cosa è la seguente: **non ci può essere più di un elettrone a possedere uno stesso gruppo di 4 numeri quantici** (tre spaziali ed uno di spin) o, se si preferisce, la stessa autofunzione spaziale e lo stesso valore di s . Sarebbe come dire che gli elettroni (e in generale tutte le particelle che obbediscono al principio di Pauli) vogliono vivere in “**camere separate**”.

Osservazione: E' bene chiarire con un esempio cosa si intende affermare con l'espressione **stesso gruppo di 4 numeri quantici**, o lo **stesso stato quantico** o la **stessa autofunzione**. Consideriamo due diversi atomi di idrogeno, lontani tra di loro e non interagenti. Il principio di Pauli non vieta che i due elettroni dei due atomi si trovino ad avere la stessa quaterna di numeri quantici. Infatti, in questo caso, i numeri quantici, le funzioni d'onda sono **formalmente identici**, ma essi sono riferiti a due sistemi diversi e i due atomi costituiscono due “**mondi**” diversi e non interagenti. Il principio di Pauli vale nell'ambito di uno stesso sistema.

In base a quanto finora detto è facile costruire la struttura elettronica degli elementi. Ragionando in termini di puro campo coulombiano $\frac{ze^2}{r^2}$, la serie **$n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$** fissa la successione degli strati elettronici.

Poiché
$$\sum_{\ell=0}^{\ell=n-1} (2\ell + 1) = 2 \sum_{\ell=0}^{\ell=n-1} \ell + n = \cancel{2} \cdot \frac{n(n-1)}{\cancel{2}} + n = n^2 - \cancel{n} + \cancel{n} = n^2,$$
 tenendo presente la molteplicità dovuta allo spin, per un dato n si avrebbero $2n^2$ elettroni, e quindi si avrebbe una successione di strati formati da **2, 8, 18, 32, ...** elettroni, e in corrispondenza della chiusura dei successivi strati si avrebbero gli **elementi** con **$Z = 2, 10, 28, 60, \dots$** .

In realtà, a mano a mano che ci si allontana dal nucleo il campo non è più coulombiano, ed un calcolo corretto porta alla chiusura degli strati in corrispondenza dei gas nobili **He, Ne, Ar, Kr, Xe**, elementi caratterizzati da una debole affinità chimica e quindi particolarmente stabili. Possiamo riassumere quanto detto brevemente sulla distribuzione degli elettroni nei vari strati con la tabella seguente:

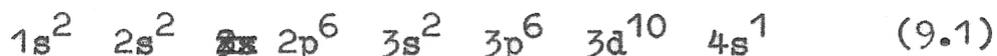
strato	K	L	M			N				O					
n	1	2	3			4				5					
sottostrato	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g
Elettroni per sottostrato	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18
Elettroni per strato	2	8	18			32				50					

L'energia di legame dei vari stati diminuisce procedendo verso destra; come si vede, si ha qualche inversione di stati (ad es. 4s e 3d) rispetto alla successione prevista nella ipotesi di un campo coulombiano puro.

In base a quanto detto costruiamoci la configurazione elettronica degli elementi.

Come conseguenza del principio di Pauli si possono avere solo due elettroni in uno stato 1s, 2s, 3s, 4s, ...; sei elettroni in uno stato 2p, 3p, 4p, ...; dieci elettroni in uno stato 3d, 4d, 5d, ... Possiamo così descrivere la configurazione di un atomo dando il numero di elettroni che si trovano in uno stato quantico. Nella notazione usuale tali numeri sono scritti come esponenti:

così, se prendiamo come esempio il rame, il simbolo

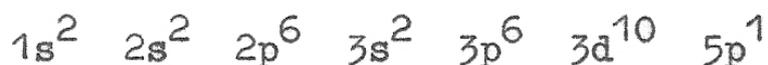


indica lo stato di un atomo con 2 elettroni 1s, due 2s, 6 2p, due 3p, dieci 3d, uno 4s; ed il numero totale è $2+2+6+2+6+10+1=29$, cioè uguale al numero di elettroni posseduti da un atomo neutro di rame.

Se tutti gli elettroni, come in questo caso, si trovano nei livelli energetici più bassi possibili, allora la configurazione corrisponde allo stato fondamentale dell'atomo.

D'altra parte, se alcuni di essi si trovano in livelli più elevati, la configurazione corrisponde ad uno stato eccitato.

Il caso più semplice è quello in cui solamente un elettrone sia eccitato; un esempio di questo caso lo possiamo vedere nella seguente configurazione dell'atomo di rame:



Spesso situazioni analoghe a quelle che abbiamo ora visto vengono scritte, per brevità, semplicemente **4s** e **5p** tralasciando tutti i livelli più bassi e completamente occupati da altri elettroni.

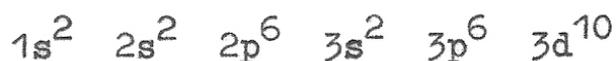
È tuttavia possibile che sia eccitato più di un solo elettrone; per esempio possiamo avere la configurazione che di solito viene scritta : $3d^9 \quad 4p^1 \quad 5s^1$ (abbiamo trascurato di indicare gli elettroni $1s, 2s, 2p, 3p$) in cui uno degli elettroni $3d$ è eccitato sul livello $4p$ e quello $4s$.

è eccitato in $5s$, oppure l'elettrone $3d$ è eccitato in $5s$ e quello $4s$ sul livello $4p$.

A causa della identità degli elettroni non vi è una distinzione fisica tra questi due modi di descrivere l'eccitazione.

Mentre teoricamente si può avere il caso con più di due elettroni contemporaneamente eccitati, in pratica però questo capita molto di rado.

Se uno o più elettroni sono strappati via dall'atomo in modo da dar luogo alla formazione di un ione, gli elettroni rimanenti avranno una configurazione che indicheremo con lo stesso tipo di simboli usati per l'atomo completo. Per es. lo stato normale del C^+ ha la configurazione:



In un certo senso gli elementi più caratteristici sono i **gas rari** cioè l'He, il Ne, l'Ar, il Kr e lo Xe .

Come possiamo vedere dalla tabella tutti gli elettroni di questi elementi si trovano in orbite complete.

Essi non formano composti chimici e possiedono potenziali di ionizzazione elevati. La ragione della loro stabilità consiste fondamentalmente nel fatto che è molto difficile togliere gli elettroni da orbite complete.

Così possiamo enunciare la regola che le orbite complete formano una struttura veramente stabile, difficile da essere rotta per formare ioni e molecole.

Per renderci conto di come i gas rari compaiono nella tabella periodica, possiamo immaginare di costruire tale tabella aggiungendo via via ad un nucleo sempre nuovi elettroni e facendo crescere contemporaneamente ogni volta la sua carica di una unità.

I primi due elettroni allora si porteranno nell'orbita K , e l'elemento risultante sarà l'Elio con una struttura stabile di due elettroni. I successivi elettroni si porteranno su di un'orbita L con i suoi sottogruppi $2s$ e $2p$.

Questi elettroni sono raggruppati insieme in quanto non hanno energie molto differenti da quelle di un sistema idrogenoide, e, come abbiamo visto, in prima approssimazione, l'energia di un elettrone in un sistema idrogenoide dipende solamente da n e non da ℓ , così che i livelli $2s$ e $2p$ possiedono, in un tale caso, la stessa energia.

In realtà, anche nel nostro caso non idrogenoide, le energie dei livelli $2s$ e $2p$ non sono molto differenti tra loro.

L'orbita L può contenere due elettroni $2s$ e sei elettroni $2p$, cioè un totale di otto elettroni, ed è completata dal neon che possiede di nuovo una struttura stabile con due elettroni sulla "shell" K ed otto sulla "shell" L .

I successivi elettroni andranno a situarsi sulla shell M : essa possiede i tre sottogruppi $3s$, $3p$, $3d$ e di questi i primi due con $2+6 = 8$ elettroni possiedono circa la stessa energia, mentre il livello $3d$ possiede un'energia nettamente più alta. Così i livelli $3s$ e $3p$ sono completati con l'Argon che possiede due elettroni K , otto L ed otto M ed ha di nuovo una struttura stabile ed è un gas inerte.

Dopo l'argon diventa molto importante l'ordine con cui vengono riempite le nuove orbite elettroniche.

Infatti vediamo che il potassio ed il calcio preferiscono riempire i due stati $4s$ piuttosto che mandare elettroni negli stati $3d$. Ciò significa semplicemente che gli stati $4s$ hanno energia più bassa degli stati $3d$. Ma come si spiega questo fatto? Noi sappiamo che gli elettroni che si trovano in stati con elevato momento angolare sono, in media, molto più distanti dal nucleo che gli elettroni che si trovano in stati con basso momento angolare. Perciò, questi elettroni distanti non sono influenzati da un nucleo di carica $+Ze$, bensì si muovono sotto l'influenza di una carica minore dovuta al parziale annullamento o schermaggio della carica nucleare da parte degli elettroni interni, con basso momento angolare.

Gli elettroni esterni sono soggetti ad una forza ridotta e perciò sono legati all'atomo solo debolmente.

Per gli stati con $n=3$ (e per quelli superiori) questo effetto di schermaggio produce un'importante modificazione nell'energetica di un sistema atomico.

L'energia dello stato $4s$ è in realtà minore di quella dello stato $3d$ (cioè, lo stato $4s$ è legato più fortemente).

Di conseguenza, lo stato $4s$ si riempie prima dello stato $3d$.

In maniera analoga, lo stato $5s$ si riempie prima dello stato $4d$.

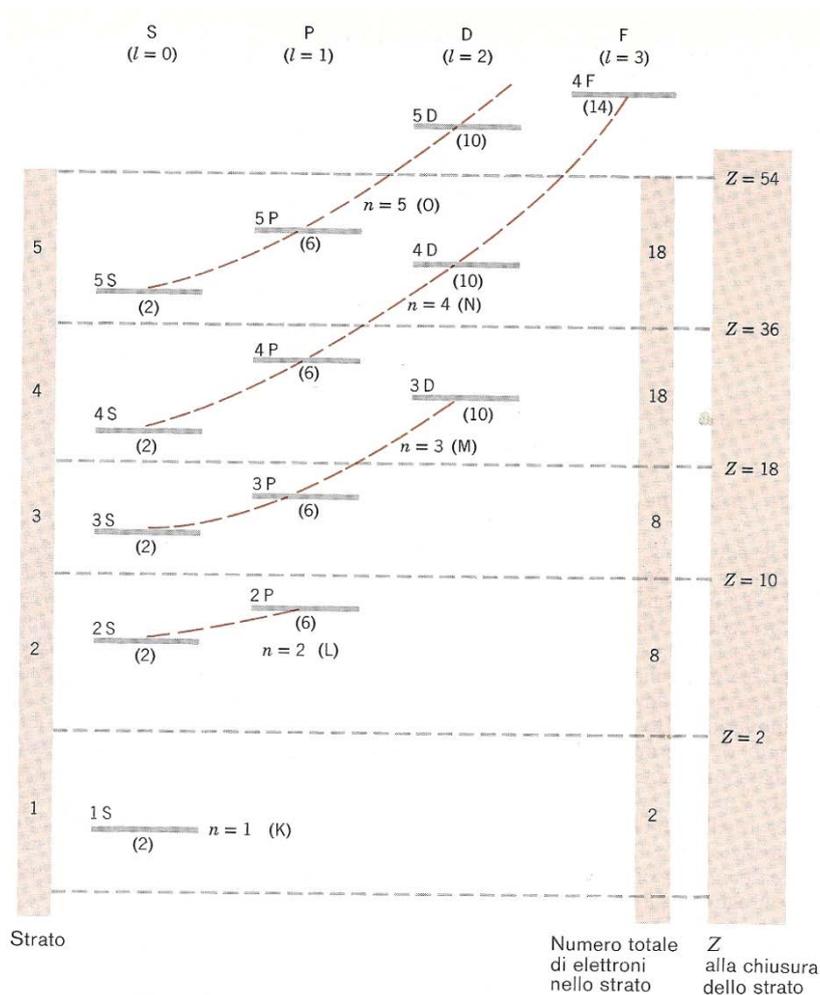
Questa irregolarità nello schema "normale" è chematizzata nella tabella di pag. 58.

L'ordine di completamento dei sottostrati elettronici è :

$1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $4s$, $3d$, $4p$, $5s$, $4d$, $5p$, $6s$, $5d$,
 $4f$, $6p$, $7s$, $5f$, $6d$.

Ora, guardiamo gli stati s : essi sono caratterizzati da $l=0$, cioè momento angolare nullo . Ciò é incomprensibile classicamente, ma lasciando stare la...filosofia resta il fatto che gli elettroni negli stati s possono avvicinarsi oltremodo al nucleo, mentre quelli degli altri stati, poiché hanno un momento angolare non nullo debbono mantenere una distanza finita dal nucleo. In generale, e per le stesse ragioni, più piccolo é il valore di l e maggiormente l'elettrone penetra vicino al nucleo, e quindi maggiormente é legato.

Per quanto detto, gli stati s hanno un'energia particolarmente bassa. Addirittura, per $n=4$, essi sono più bassi degli stati d e f precedenti. E' questa la chiave per l'interpertazione dei cosiddetti gruppi di transizione, che hanno incompleto uno strato interno: lo strato $3d$ per gli elementi dal n.a. 21 (Scandio) al 29 (Rame) (gruppo del ferro), il $4d$ per gli elementi dal 39 al 46, il $4f$ per le terre rare (dal 57 al 70), e così per il gruppo del platino e per gli elementi "artificiali" transuranici.



Irregolarità nella "normale" sequenza di completamento dei sottostrati dovuta allo schermaggio della carica nucleare da parte degli elettroni interni, con basso momento angolare. Come conseguenza dello schermaggio l'energia degli elettroni con elevato momento angolare aumenta (cioè questi elettroni diventano meno fortemente legati) e gli elettroni 3d in realtà passano nel quarto strato e gli elettroni 4d passano nel 5° strato. Le energie non sono rappresentate in scala.

Il principio di esclusione di Pauli combinato con l'effetto di schermaggio dovuto agli elettroni interni spiega completamente la struttura a strati degli elettroni atomici.

