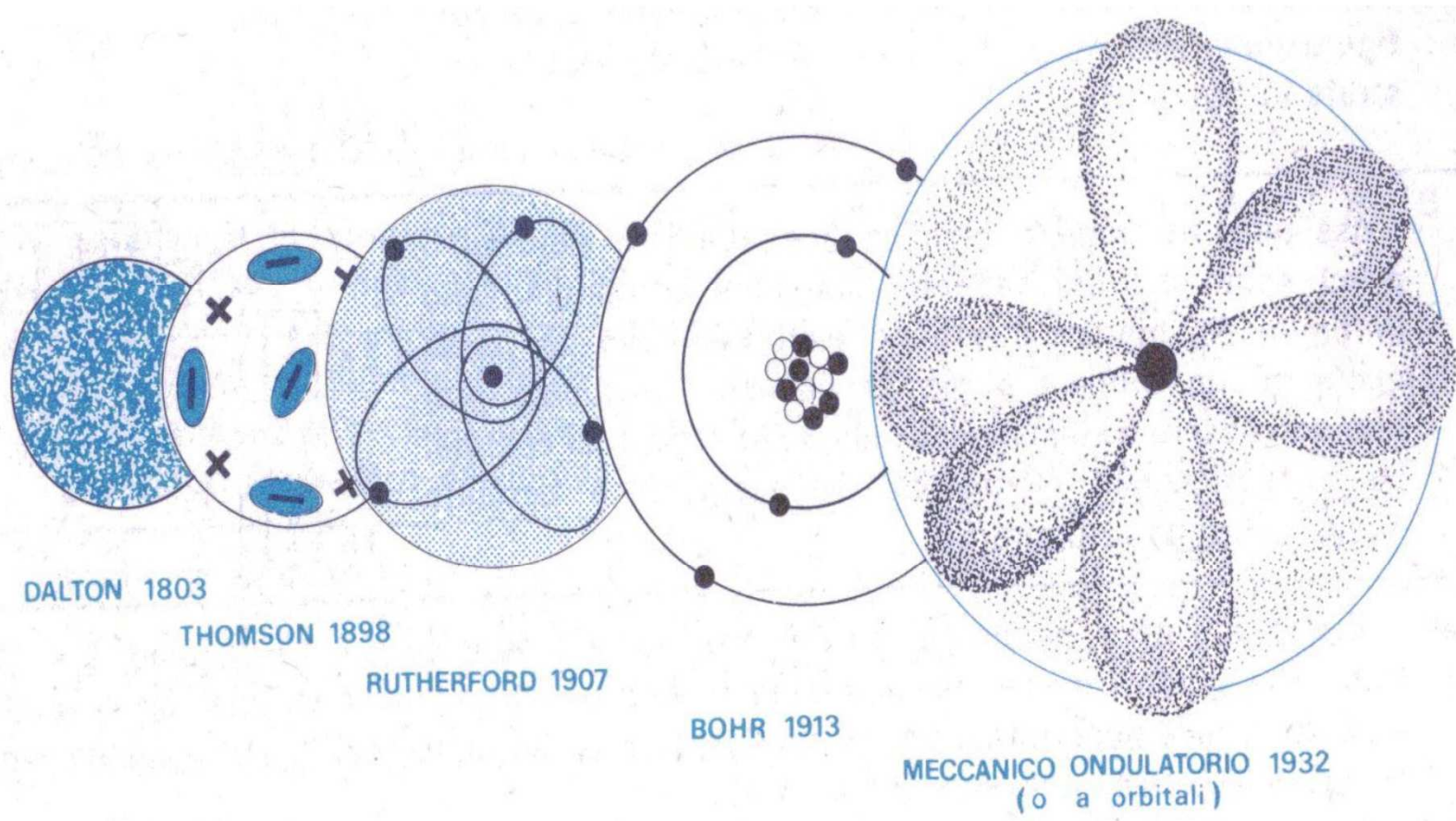


TEORIE ATOMICHE

Democrito

Il primo scienziato che intuì l'esistenza dell'atomo fu Democrito di Abdera (470/460-370 a.C.). Egli presenta gli atomi, insieme col vuoto, come la spiegazione del sistema dell'Universo; secondo le sue teorie il movimento degli atomi (particelle solide indivisibili, ma differenti tra loro per forma e dimensioni) dà origine al mondo. Democrito spiega i fenomeni metereologici, geologici e biologici con l'aggregarsi e il dividersi degli atomi tra loro.



DALTON

In seguito, intorno al 1800, J. Dalton riprende l'antica concezione di atomo enunciando una nuova teoria, la quale afferma che:

- la materia è costituita da particelle indivisibili (atomi);
- gli atomi dello stesso elemento sono uguali ed hanno la stessa massa;
- diversi atomi possono combinarsi tra loro, ma solo atomi interi e non frazioni di atomi;
- gli atomi degli elementi, in una combinazione chimica, mantengono la loro identità e non vengono distrutti.

Dalton inoltre determina la massa atomica relativa che è il rapporto tra la massa dell'atomo di ogni elemento e quella dell'atomo d'idrogeno. Nonostante i progressi, tuttavia non era ancora chiarita la distinzione tra concetto di atomo e quella di molecola.

Il concetto di molecola è introdotto da Avogadro e Gay-Lussac: è la più piccola parte di un elemento o composto che presenta tutte le proprietà chimiche e fisiche dell'elemento.

La rappresentazione dell'atomo di Dalton non spiegava però quali fossero le forze che determinavano l'interazione tra gli elementi. La scoperta della pila da parte di A. Volta dimostrò la presenza di un legame tra fenomeni fisici chimici; ma il primo scienziato ad estendere all'atomo le conoscenze sull'elettricità della materia fu G. J. Stoney.

THOMSON

IL MODELLO ATOMICO DI THOMSON

Alla scoperta dell'elettrone e del protone si giunse attraverso esperimenti riguardanti il comportamento di gas rarefatti in tubi a vuoto sottoposti al passaggio di corrente elettrica: il tubo di Crookes. E' un tubo di vetro, contenente gas rarefatto, alle cui estremità sono collocati due elettrodi (il catodo e l'anodo), collegati ad un polo negativo e ad uno positivo. Applicando una differenza di potenziale si verificava l'emissione di raggi luminosi: le radiazioni provenienti dal catodo (polo negativo) furono dette raggi catodici.

Nel 1897 venne annunciato che i raggi catodici sono costituiti da particelle fondamentali dotate di carica negativa presenti negli atomi di tutti gli elementi e furono chiamati **elettroni**.

La loro scoperta fu attribuita a Thomson, il quale spiega come gli elettroni fossero sistemati nell'atomo: egli rappresenta l'atomo come una sfera carica di elettricità positiva nel cui interno sono immersi gli elettroni.

Nel 1886, utilizzando un catodo munito di fori, si scoprì una radiazione carica positivamente che attraversava i fori del catodo dirigendosi in direzione opposta rispetto all'anodo: raggi positivi o anodici.

Tab. n. 1: Esperienze sui tubi di scarica o tubi di Crookes

- 1) Interponendo tra il catodo e l'anodo di un tubo di Crookes un ostacolo metallico (ad es.: una croce di Malta) si nota la sua ombra sulla parete di vetro opposta al catodo (vedi fig. 35a).
- 2) Interponendo sempre tra catodo e anodo una piccola ruota a pale mobile, si nota che quest'ultima si muove come sospinta da un vento, e precisamente va verso l'anodo (vedi fig. 35b).
- 3) Impiegando un tubo di Crookes contenente uno *schermo fluorescente*, si visualizza uno sciame luminoso che parte dal catodo e va verso l'anodo. Ponendo sotto il tubo un magnete si nota che lo sciame luminoso subisce una deflessione giacché viene *attratto dal polo positivo* del magnete stesso (vedi fig. 35c).

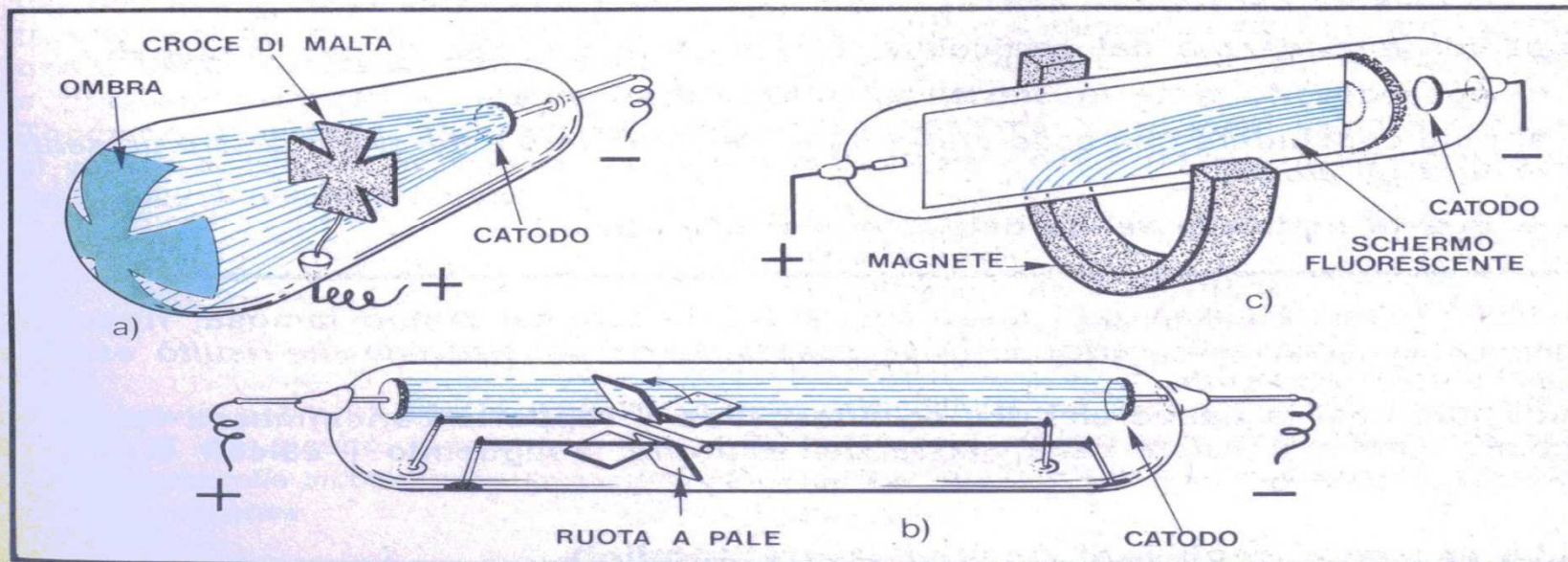


Fig. 35

- 4) Inserendo lo stesso tubo di Crookes visto al punto 3, entro un campo elettrico si osserva che lo sciame luminoso viene ancora deflesso perché *attratto dalla piastra positiva* del campo stesso.
- 5) Impiegando tubi di Crookes simili ai precedenti *aventi le placchette* (o filamenti) *costituite via via da metalli diversi* (es.: Cu, Ag, Pt, Au, ecc.) oppure *sostituendo il tipo di gas in essi contenuto con altri* (es.: N_2 , Ne, A, H_2 , Xe, ecc.), si notano sempre gli stessi fenomeni descritti ai numeri 1, 2, 3, 4.

A questo punto considerando che queste particelle:

- a) *potevano provenire o dagli atomi costituenti il catodo o dalle molecole gassose contenute nel tubo;*
 - b) *non dipendevano dal particolare tipo di catodo o tipo di gas impiegati;*
 - c) *possedevano tutte lo stesso rapporto carica/massa;*
- si poté concludere che esse erano tutte uguali tra loro e dovevano essere presenti in tutti gli atomi.*

A queste particelle venne dato il nome di **elettroni**.

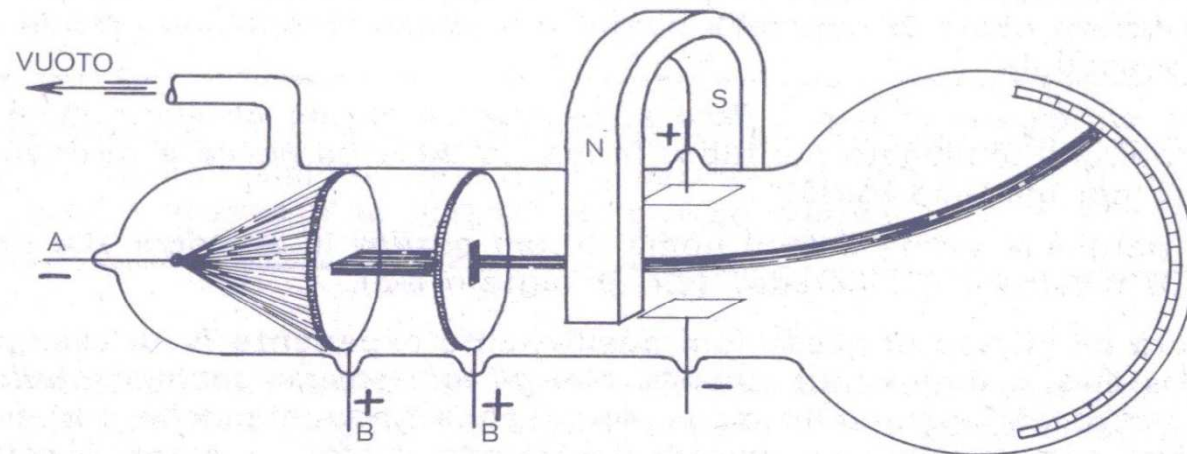


Fig. 36

L'apparecchio mostrato in figura 36 schematizza a grandi linee quello impiegato da Thomson per calcolare il rapporto carica/massa dei raggi catodici.

Il principio di funzionamento è il seguente: i raggi catodici, provenienti dal filamento o placchetta metallica A (catodo), vengono attratti da due placche forate B (anodo); il sottile fascetto di raggi catodici che passa attraverso l'anodo può essere *deviato*, dalla sua traiettoria rettilinea, dalla presenza di un campo elettrico e magnetico variabile dall'esterno; uno schermo rivelatore, costituito da piastra di vetro spalmata di una vernice fluorescente e graduato permette di valutare la deviazione subita.

Thomson, misurando la deviazione (raggio della traiettoria) che i raggi catodici subivano al variare della forza del campo magnetico, poté stabilire che il rapporto carica/massa era dato dalla seguente relazione:

$$\frac{e}{m} = \frac{1}{r} \times \frac{v}{B}$$

dove: e = carica elettrica;

m = massa;

r = raggio della traiettoria;

B = forza del campo magnetico;

v = velocità delle particelle o raggi catodici.

Conosciuta per altra via la velocità v delle particelle (6) ed essendo r e B misurabili, il valore di e/m risultò essere pari a $= 1,759 \times 10^8$ coulomb/grammi; ossia doveva trattarsi di una *particella piccola come massa ma dotata*, in proporzione alla massa, *di un'enorme carica elettrica negativa*.

In seguito *Rutherford*, compiendo esperimenti con raggi α , scoprì che la massa dell'atomo era concentrata in un nucleo centrale carico positivamente; si concluse quindi che le particelle che formavano i raggi positivi erano atomi privati degli elettroni, perché colpiti dagli elettroni dei raggi catodici.

La più piccola particella carica positivamente fu definita da Rutherford nel 1914 che la chiamò **protone**.

IL MODELLO ATOMICO DI

RUTHERFORD

Il modello di Rutherford paragona l'atomo ad un piccolo sistema planetario in cui il nucleo rappresenta il sole e gli elettroni sono i pianeti che gli ruotano intorno, seguendo orbite circolari.

Nel 1932 fu verificata l'ipotesi della presenza nell'atomo di un'altra particella, neutra, il **neutrone**.

Si era osservato che la massa dell'atomo era maggiore di ciò che risultava dalla somma delle masse di elettroni e protoni, e che atomi dello stesso elemento potevano avere masse diverse. Per questo si ipotizzò la presenza di una particella di massa simile a quella del protone ma di carica neutra. Bombardando con particelle α una lamina di berillio, si osservò un'emissione di particelle che non venivano deviate: perciò erano prive di carica elettrica. Queste particelle furono chiamate **neutroni**.

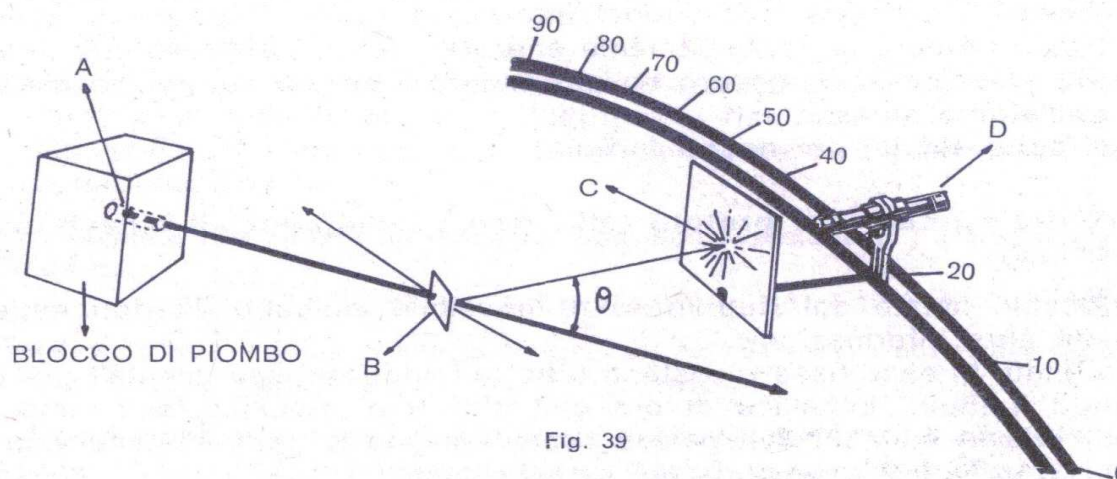
Alla luce di tali novità, il modello di Rutherford non rispondeva a tutte le domande: non spiegava la stabilità dell'atomo e neanche le righe spettrali che si osservavano negli spettri atomici di emissione e assorbimento di molte sostanze.

Nel 1900 *Plank* espone l'idea che qualunque forma di energia fosse una struttura discontinua, una successione di "quanti".

$$E = hu$$

h: costante di Plank

Tab. n. 1: L'esperienza di Rutherford



L'apparecchio ideato e usato dal Rutherford si compone di:

- una sorgente di particelle alfa, costituita da un pezzetto di radio, che spontaneamente si disintegra, emettendo degli ioni di elio con due cariche positive (ossia le cosiddette particelle alfa);
- un sottilissimo foglio metallico, d'oro, che contenga nel suo spessore un numero di circa 10.000 atomi;
- uno schermo rivelatore, ossia una piastra di vetro su cui è stato spalmato del solfuro di zinco; questa sostanza, colpita da una particella alfa, diventa luminosa, nella stessa maniera che accade sui nostri schermi televisivi;
- un piccolo microscopio capace di osservare e contare il numero di puntini luminosi che appaiono sullo schermo rivelatore; schermo rivelatore e microscopio sono montati su di un carrello capace di compiere un giro di 360° intorno al foglio metallico; in questo modo è possibile raccogliere anche le particelle alfa deviate;
- la sorgente di particelle alfa, lo schermo rivelatore, il microscopio; insomma tutto è contenuto in una scatola in cui viene fatto il vuoto per impedire che le deflessioni delle particelle alfa siano provocate dall'impatto di quest'ultime con molecole gassose.

Il funzionamento è semplice: dal blocco di piombo, contenente il pezzetto di radio (A), si sprigiona un fascetto di particelle alfa; queste incontrano nella loro traiettoria gli atomi formanti il foglio metallico (B); manovrando il telescopio (D) si possono vedere e contare le particelle alfa che subiscono o no deviazioni, e si può misurare anche con quale angolo.

BOHR

IL MODELLO ATOMICO DI BOHR

Il fisico danese *N. Bohr*, osservando lo spettro di emissione degli atomi, introduce un nuovo modello atomico che risolve alcune lacune di quello di Rutherford: se un atomo emette o assorbe radiazioni luminose con determinate frequenze, per quell'atomo sono possibili solo determinate variazioni di energia.

Il modello di Bohr si basa sui seguenti criteri:

- in un atomo in condizioni stazionarie gli elettroni non irradiano energia e possono muoversi solo in orbite circolari, stazionarie;
- a ognuna di esse corrisponde un livello energetico "quantizzato";
- un elettrone può variare energia solo passando da un livello all'altro.

$$E_f - E_i = \Delta E = h\nu$$

Le orbite permesse all'elettrone sono quelle date da:

$$mvr = n \cdot h/2\pi \quad mvr: \text{momento angolare}; \quad n: \text{numero quantico principale}$$

I valori dell'energia sono:

$E_n = -Kn^2$ (Joule) per $n=1$ si ha il minimo valore dell'energia, lo stato fondamentale ;
i valori superiori di n sono gli stati eccitati.

Il raggio dell'atomo dipende da:

$r_n = \text{costante} \cdot n^2$ (metri) per $n=1$ si ha il raggio dell'atomo allo stato fondamentale.

Il numero massimo di livelli energetici possibili è 7, (K,L,M,N,O,P,Q), da $n=1$ a $n=7$; inoltre Bohr stabilì il numero massimo di elettroni per orbitale:

numero max di elettroni = $2n^2$

Modello atomico di Bohr

Secondo Bohr un generico atomo è così costituito:

- la massa dell'atomo (protoni e neutroni) è concentrata nel nucleo, come nel modello atomico di Rutherford;
- gli elettroni girano intorno al nucleo, percorrendo *delle traiettorie o orbite circolari* di raggio *crescente* man mano che ci si allontana dal nucleo;
- ad ogni traiettoria compete un *certo valore di energia quantizzata*, per cui gli elettroni che la percorrono mantengono questa energia *indefinitivamente*, senza pericolo di perderla per irradiazione e quindi cadere sul nucleo;

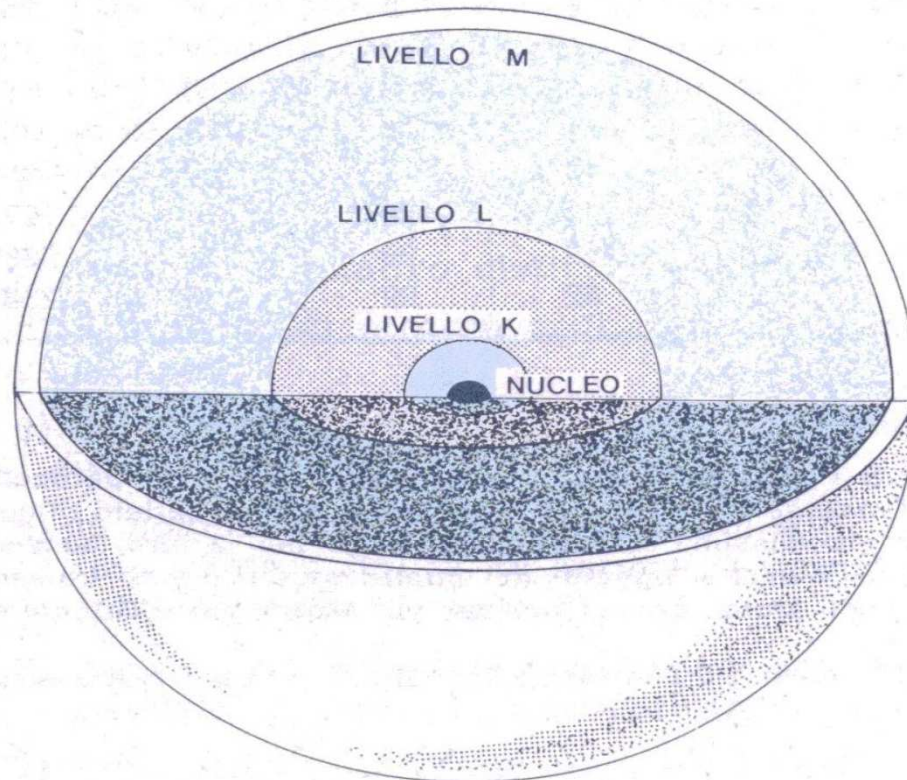


Fig. 41

- percorrendo ripetutamente una certa orbita, l'elettrone *delimita* attorno al nucleo un *livello o stato stazionario di energia*; di conseguenza, esistendo più orbite, esistono intorno al nucleo *vari livelli energetici*. Questi livelli sono contrassegnati con le lettere K, L, M, N, O, P, ecc. (vedi fig. 41);
- dopo somministrazione di energia, *l'elettrone viene eccitato* ossia passa da un livello (o orbita) inferiore ad un livello (o orbita) superiore assorbendo solo *determinate quantità di energia*; quest'ultima viene restituita *per intero e sotto forma di luce* quando l'elettrone torna di nuovo nel livello primitivo¹³

SOMMERFIELD

Il modello di Bohr fu poi perfezionato: nel 1915 il fisico Sommerfeld fu indotto ad ammettere la presenza di orbite ellittiche, oltre che circolari e si dovette aggiungere un numero quantico secondario: l .

Successivamente si introdusse il numero quantico magnetico m , perché le orbite possono essere anche inclinate.

Nel 1924 il fisico tedesco *W. Pauli*, poiché l'elettrone ruota intorno al proprio asse, introdusse il numero quantico di spin, m_s .

Questo è noto per il principio di esclusione di Pauli secondo cui in ciascun orbitale possono al massimo essere presenti due elettroni con spin opposto.

Venne poi introdotto il concetto di dualismo onda-corpuscolo poiché le radiazioni sono caratterizzate da due aspetti: alcuni fenomeni ammettono la natura corpuscolare della radiazione, ma altri richiedono che la radiazione si comporti in modo ondulatorio.

De Broglie associò ad ogni corpuscolo un'onda la cui lunghezza d'onda è data dalla relazione: $\lambda = h/mv$.

Questo concetto doveva adattarsi anche all'atomo di Bohr:
a ciascuna orbita è associato un certo valore di energia corrispondente a quello dell'onda stazionaria: perché l'onda sia permanente deve essere stazionaria e l'orbita deve contenere un numero intero di lunghezze d'onda.

$$2\pi r = n\lambda$$

Tab. n. 4: Modello atomico quantistico

- 1) un generico atomo è costituito da un nucleo centrale carico positivamente, attorno al quale ruotano gli elettroni (carichi negativamente) in numero tale da bilanciarne esattamente la carica;
- 2) gli elettroni ruotano sul proprio asse e su determinate orbite, stati stazionari, indefinitivamente, senza cioè perdere energia per irradiazione;
- 3) ad ogni orbita, o meglio ad ogni elettrone, compete un certo valore di *energia quantizzata*, determinata cioè da *quattro numeri quantici*: n , l , m , m_s (quaterna quantica);
- 4) i quattro numeri quantici stabiliscono:
 - n = (numero quantico *principale*) il *livello energetico*, ossia la distanza dell'orbita dal nucleo; questi livelli vengono indicati con le lettere K, L, M, N, O, P, ecc.;
 - l = (numero quantico *angolare*) dà la *forma* dell'orbita ossia, pur percorrendo quasi lo stesso livello, gli elettroni percorrono *orbite di forme differenti*, ma di non molto, come energia;
 - m = (numero quantico *magnetico*) orienta le orbite rispetto ad un campo magnetico esterno;
 - m_s = (numero quantico di *spin*) tiene conto del campo magnetico generato dalla rotazione dell'elettrone intorno al proprio asse;
- 5) per il principio di Pauli: *in un atomo non possono esistere due elettroni descritti dagli stessi quattro numeri quantici*; in altri termini solo due elettroni possono percorrere la medesima orbita;
- 6) se un elettrone salta da un livello energetico, con energia E' , ad un altro livello con energia E'' , si ha emissione o assorbimento di radiazioni con una frequenza pari a $\nu = \frac{E' - E''}{h}$.

Radiazioni assorbite o emesse sono previste anche nel caso che un elettrone salti da un'orbita ad un'altra dello stesso livello.

SHRODINGER

Di conseguenza il fisico austriaco E. Shrodinger cercò un'equazione con la quale fosse possibile calcolare la probabilità di trovare l'elettrone in una parte o in un'altra dello spazio. Secondo il fisico infatti l'atomo non è più caratterizzato dalle orbite circolari o ellittiche dove ruotano elettroni puntiformi: il sistema è descritto dalla funzione ψ (psi), detta funzione d'onda.

ψ^2 = densità di probabilità di trovare l'elettrone nello spazio intorno al nucleo, in base alla sua energia.

L'orbitale è la regione nello spazio in cui è massima la densità di probabilità di trovare l'elettrone; l'elettrone occupa intorno al nucleo uno spazio tridimensionale. Il principio di indeterminazione di W. Heisenberg, formulato nel 1927, smentisce le certezze della fisica classica riguardo la precisione delle misurazioni. Secondo questo

principio è impossibile conoscere contemporaneamente la posizione e la velocità di un particella subatomica: l'incertezza della determinazione della posizione, Δx , e della quantità di moto, Δp , dipendono dalla relazione:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h/2\pi$$

I NUMERI QUANTICI

Numero quantico principale: n . Definisce il livello di energia dell'elettrone e la dimensione degli orbitali; assume valori interi positivi da 1 a 7.

Numero quantico secondario: l . Definisce la forma e il tipo degli orbitali; assume valori interi positivi compresi tra 0 e $n-1$.

Numero quantico magnetico: m . Descrive l'orientazione nello spazio dell'orbitale rispetto all'altro; assume valori interi compresi tra $-l$ e $+l$, incluso lo zero.

Numero quantico di spin: m_s . Si basa sull'ipotesi che un elettrone ruoti su se stesso e crei un campo magnetico che può assumere due valori: $m_s=+1/2$, $m_s=-1/2$.

n	l	M	e
1	0	0	
2	0	0	
	1	-1;0;+1	
3	0	0	
	1	-1;0;+1	
	2	-2;-1;0;+1;+2	

Secondo il modello atomico a orbitali ogni atomo è così costituito:

- 1) il nucleo, il suo posto, la sua costituzione in protoni e neutroni, il perfetto bilanciamento dei protoni da parte degli elettroni, visti per gli altri modelli atomici, rimangono invariate; le differenze riguardano gli elettroni;
- 2) l'elettrone non viene più considerato come un *corpuscolo* materiale che indefinitamente ruota su livelli e su orbite determinate; esso *viene inteso essenzialmente come una carica elettrica, descritto come un'onda* e rappresentato come una nube;
- 3) le orbite, che rappresentavano le traiettorie percorse dagli elettroni, non hanno più significato; ad esse si sostituiscono gli *orbitali*;

Gli orbitali sono regioni spaziali, poste intorno al nucleo, entro cui è molto probabile localizzare la presenza dell'elettrone.

(Come si nota la parola *probabile* ribadisce il concetto che nel mondo microscopico è impossibile determinare con esattezza la posizione e il movimento di una particella piccolissima qual è l'elettrone);

- 4) gli orbitali hanno una *forma e un orientamento proprio* a seconda del tipo. I tipi degli orbitali sono *quattro* e si contraddistinguono con le lettere *s, p, d, f*;
- 5) gli orbitali di tipo *p, d, f*, che sono rispettivamente in numero di 3, 5, 7, sono tra loro isoenergetici, ossia ad essi compete lo *stesso valore di energia* ma sono *direzionati in modo diverso* nello spazio;
- 6) un orbitale esiste se esiste in esso *almeno* un elettrone; quando in un orbitale c'è un solo elettrone, questi si dice *celibe* o *dispari* o *spaiato* o *disaccoppiato*;
- 7) per il principio di Pauli, ogni orbitale può contenere al *massimo due elettroni*;
- 8) la disposizione degli elettroni e quindi degli orbitali intorno al nucleo è regolata da un *criterio energetico* dipendente dalla carica nucleare; gli orbitali si dispongono quindi a certe distanze dal nucleo e queste distanze sono considerate in pratica dei *livelli energetici*; essi sono indicati semplicemente con dei numeri: 1, 2, 3, 4, 5, ecc. La successione degli orbitali viene illustrata nella tavola fuori testo n. 2, posta fra le pagine 96/97.

FORME DEGLI ORBITALI

Orbitali s. Si hanno per $l=0$: gli elettroni sono disposti intorno al nucleo con una configurazione sferica. Le dimensioni dell'orbitale dipendono dal numero quantico principale: orbitale 1s, 2s, 3s, ecc.

Orbitali p. Si hanno per $l=1$ e compaiono a partire da $n=2$. Sono tre, tutti con la stessa energia, ognuno formato da due lobi contrapposti, sono disposti a 90° tra loro, nelle direzioni dei tre assi cartesiani.

Orbitali d. Si hanno per $l=2$ e compaiono a partire da $n=3$. Sono cinque, tutti con la stessa energia. Quattro di essi sono formati da quattro lobi con gli assi disposti perpendicolarmente tra di essi; il quinto è formato da due lobi lungo l'asse verticale con un anello di carica intorno al nucleo.