
4

Struttura atomica

Meccanica quantistica

Configurazione elettronica

Energia di ionizzazione

Affinità elettronica

STRUTTURA ATOMICA

Agli inizi del 1900 (dopo la scoperta dell'elettrone) si pensava che le leggi della meccanica classica (Newton) potessero essere applicate con successo per la descrizione del moto degli elettroni attorno al nucleo.

In realtà, tramite l'applicazione delle leggi della fisica classica un gran numero di risultati sperimentali non potevano essere riprodotti.

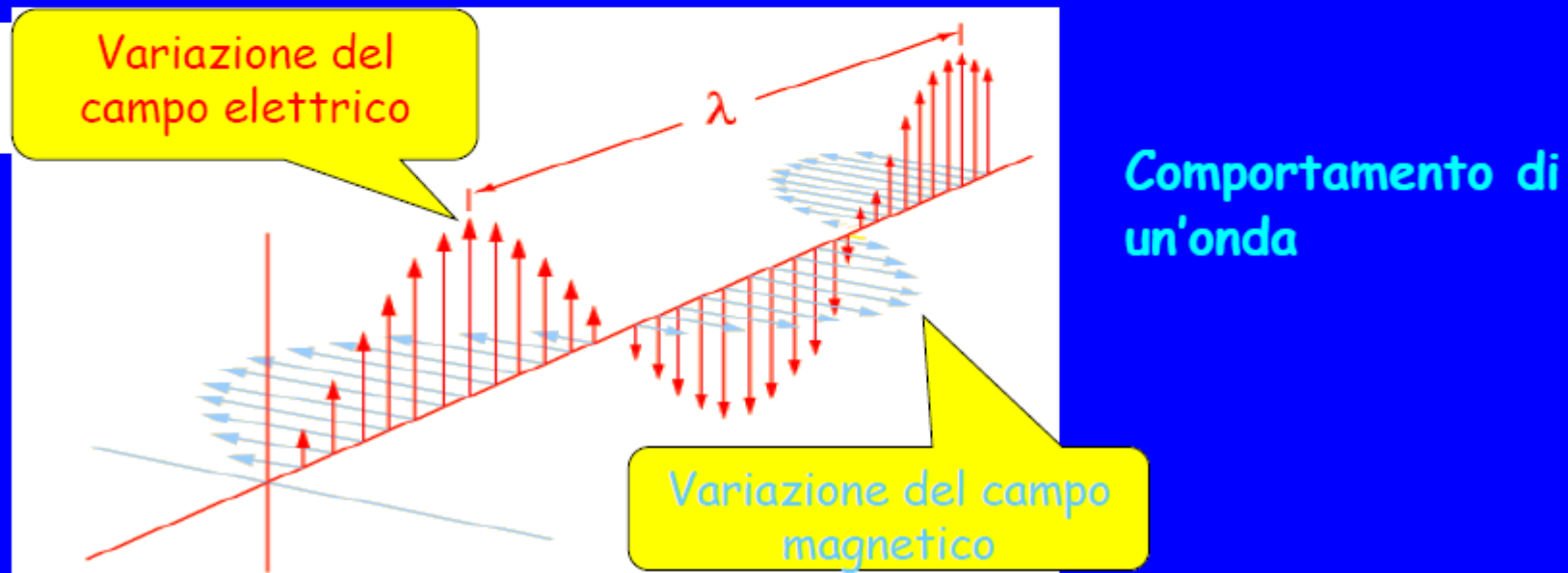
Per questo nei primi 25 anni del 1900 venne formulata una nuova teoria, la **teoria quantistica**, in grado di spiegare sia i risultati precedentemente compresi sia i nuovi esperimenti.

Tra i cambiamenti che portarono allo sviluppo di questa nuova teoria fu la scoperta che le particelle possiedono proprietà simili a quelle di un'onda e in questo senso la struttura elettronica degli atomi è strettamente legata alla natura delle **onde elettromagnetiche** (luce e spettri atomici)

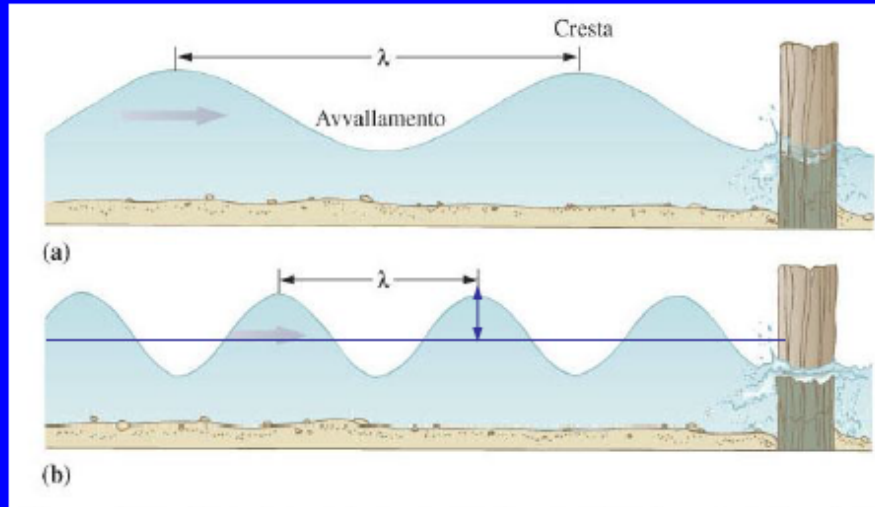
Per poter descrivere la struttura elettronica degli atomi è quindi prima necessario considerare la natura delle radiazioni elettromagnetiche

Natura ondulatoria della luce

Una radiazione elettromagnetica, di cui la luce è un caso particolare, può essere considerata (Maxwell 1865) come un campo elettromagnetico oscillante che si propaga nello spazio



Un'onda è caratterizzata dalla **lunghezza d'onda** (λ) e dalla **frequenza** (ν)



La lunghezza d'onda λ è la distanza tra due massimi adiacenti, mentre la frequenza ν è il numero di lunghezze d'onda che passano per un punto fisso nell'unità di tempo (1 secondo). Si può anche definire l'**ampiezza** come spostamento massimo dell'onda

L'unità di lunghezza d'onda è il metro (m) o un suo sottomultiplo, ad esempio il nanometro ($1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$) o angstrom ($1\text{\AA}= 10^{-10}\text{ m}$) nel caso della luce visibile.

L'unità di frequenza è il s^{-1} anche noto come Hertz (Hz).

Nel vuoto la radiazione elettromagnetica si propaga con la velocità della luce c ($3,00 \times 10^8\text{ m/s}$) e vale la relazione:

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

Esempio: Qual'è la lunghezza d'onda di una luce con frequenza di $5,09 \times 10^{14}$ Hz?

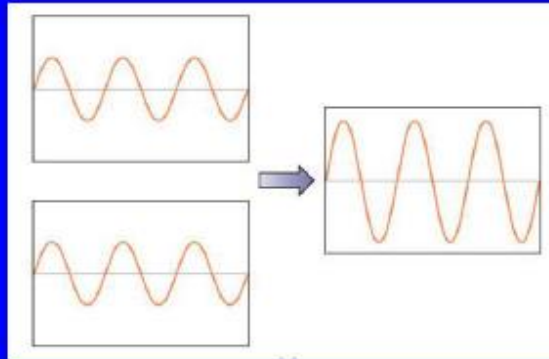
$$c = \lambda \cdot \nu \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{5,9 \times 10^{14} \text{ 1/s}} = 5,89 \times 10^{-7} \text{ m} = 589 \text{ nm}$$

Esempio: Qual'è la frequenza di una luce con lunghezza d'onda di 408 nm?

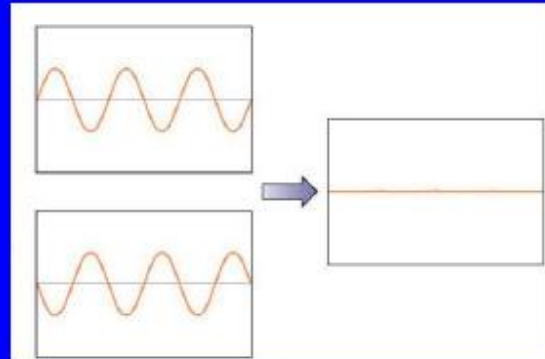
$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{408 \times 10^{-9} \text{ m}} = 7,35 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Interferenza e diffrazione

Due onde possono combinarsi in modo costruttivo e distruttivo



Onde in fase



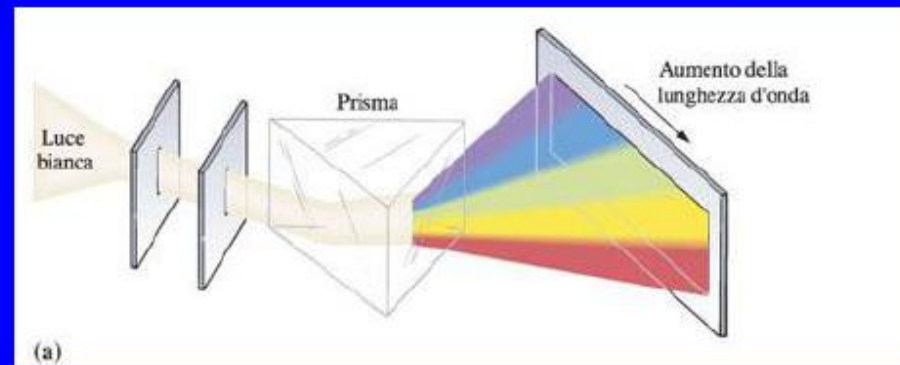
Onde fuori fase



Onde in un liquido

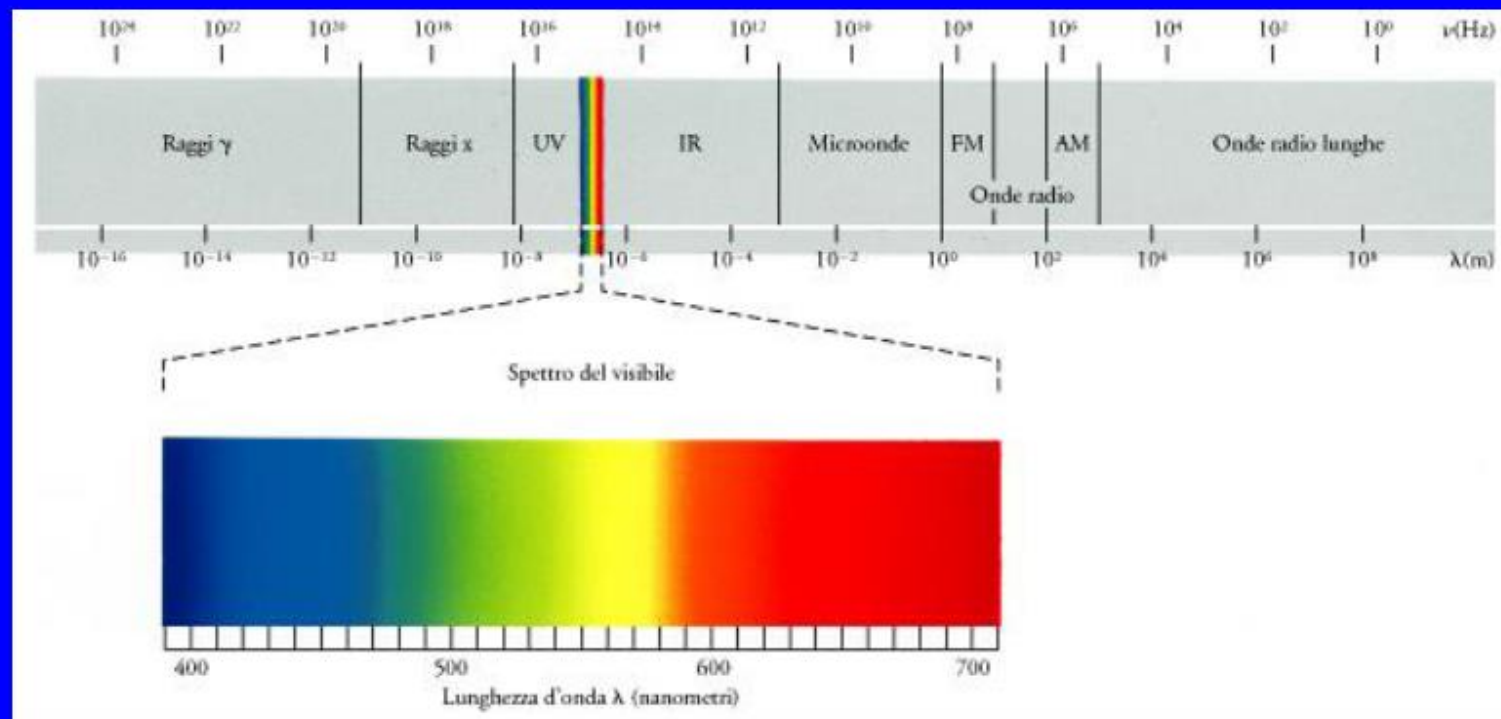
Dispersione della luce bianca in un prisma

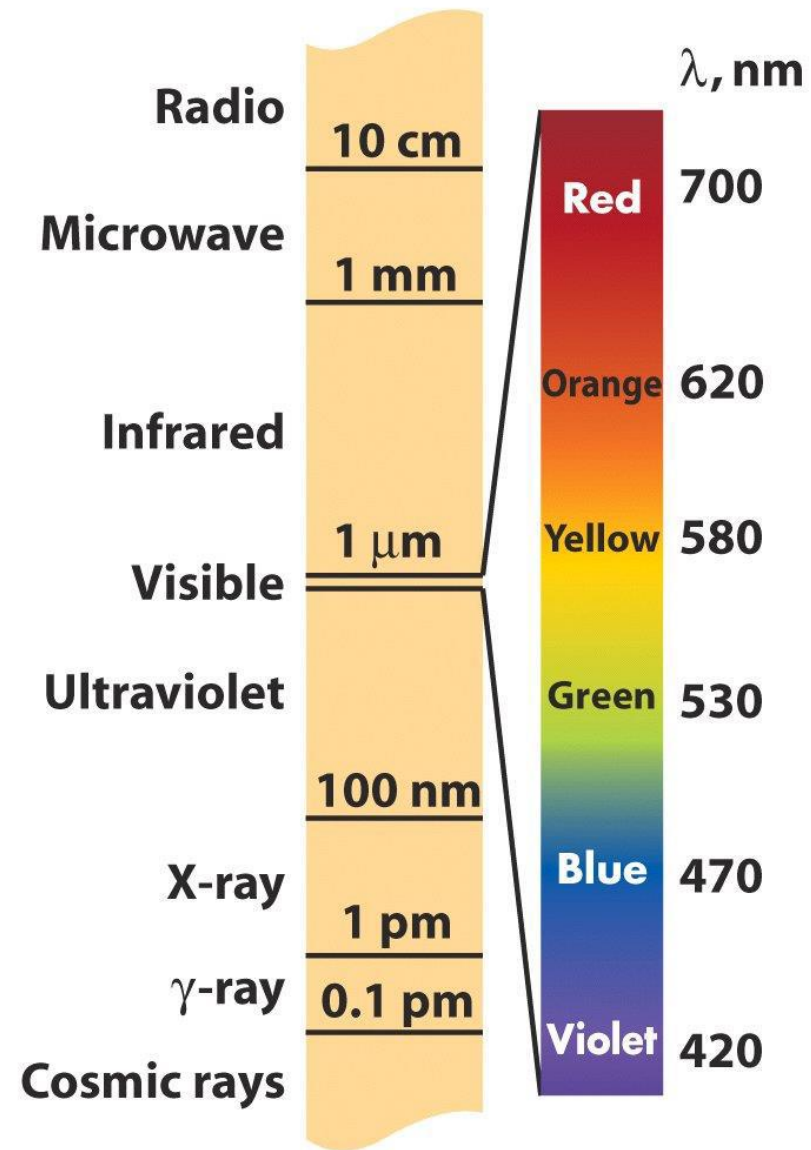
È noto che la luce solare può essere scomposta nei vari colori



L'intero intervallo di lunghezze d'onda e frequenze delle radiazioni elettromagnetiche è detto **spettro elettromagnetico** e spazia dalle onde radio (1-1000 m) ai raggi γ (10^{-11} - 10^{-13} m).

La luce visibile costituisce un piccolo intervallo di questo spettro da 4×10^{-7} m (violetto) a 7×10^{-7} m (rosso)



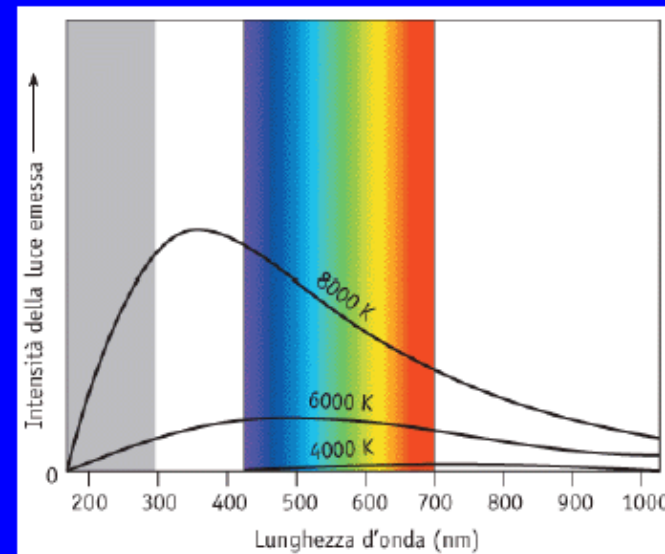


Effetti quantici e fotoni

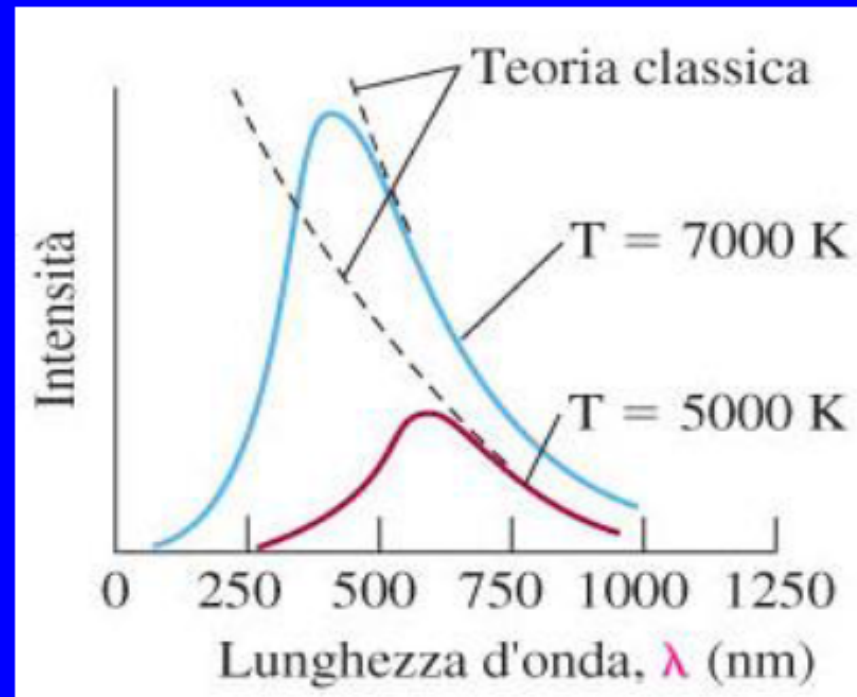
La teoria elettromagnetica della luce spiega perfettamente tutti i fenomeni ottici come la diffrazione tipici anche di altri comportamenti ondulatori (suono) ed era ben affermata alla fine del 1800. Tuttavia alcuni esperimenti all'inizio del '900 non potevano essere correttamente interpretati se non postulando che la luce avesse anche proprietà corpuscolari.

Quantizzazione dell'energia di Planck

Un solido scaldato ad alte temperature diventa rovente ed emette luce nel visibile, inizialmente rossa e poi bianca a temperature maggiori.



La dipendenza dell'intensità della radiazione emessa in funzione di λ non poteva essere spiegata con la fisica classica ed in particolare con la teoria ondulatoria della luce che prevedeva un aumento continuo dell'intensità a basse lunghezze d'onda.



Planck (1900) riuscì a spiegare questo fenomeno ipotizzando che gli atomi del solido vibrano con la stessa frequenza ν della radiazione emessa e che ogni atomo che vibra può avere solo energie multiple di una certa quantità $h \cdot \nu$

$$E = nh\nu \quad n=1,2,3,\dots$$

in cui h è la costante di Planck

$$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Le uniche energie di un atomo che vibra possono dunque essere:

$$h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$$

I numeri n che determinano le energie sono detti **numeri quantici**

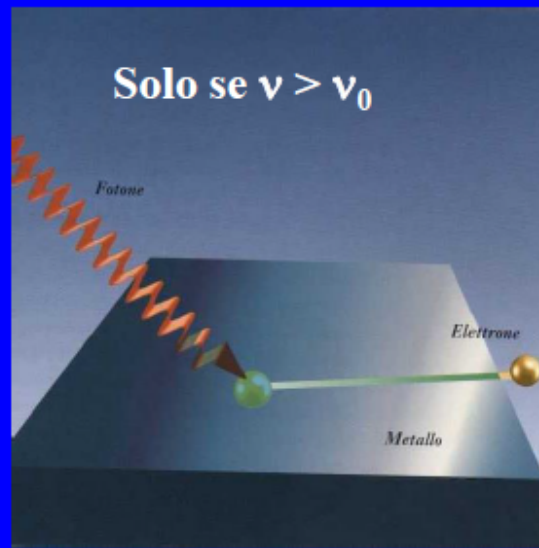
In tali casi si dice che **l'energia è quantizzata** cioè può assumere solo certi valori determinati e non valori intermedi. Questa situazione è molto diversa dalla fisica classica in cui un atomo di massa m può assumere qualsiasi valore di energia cinetica variando con continuità la velocità v

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2$$

v qualsiasi $\rightarrow E_k$ qualsiasi valore

Effetto fotoelettrico

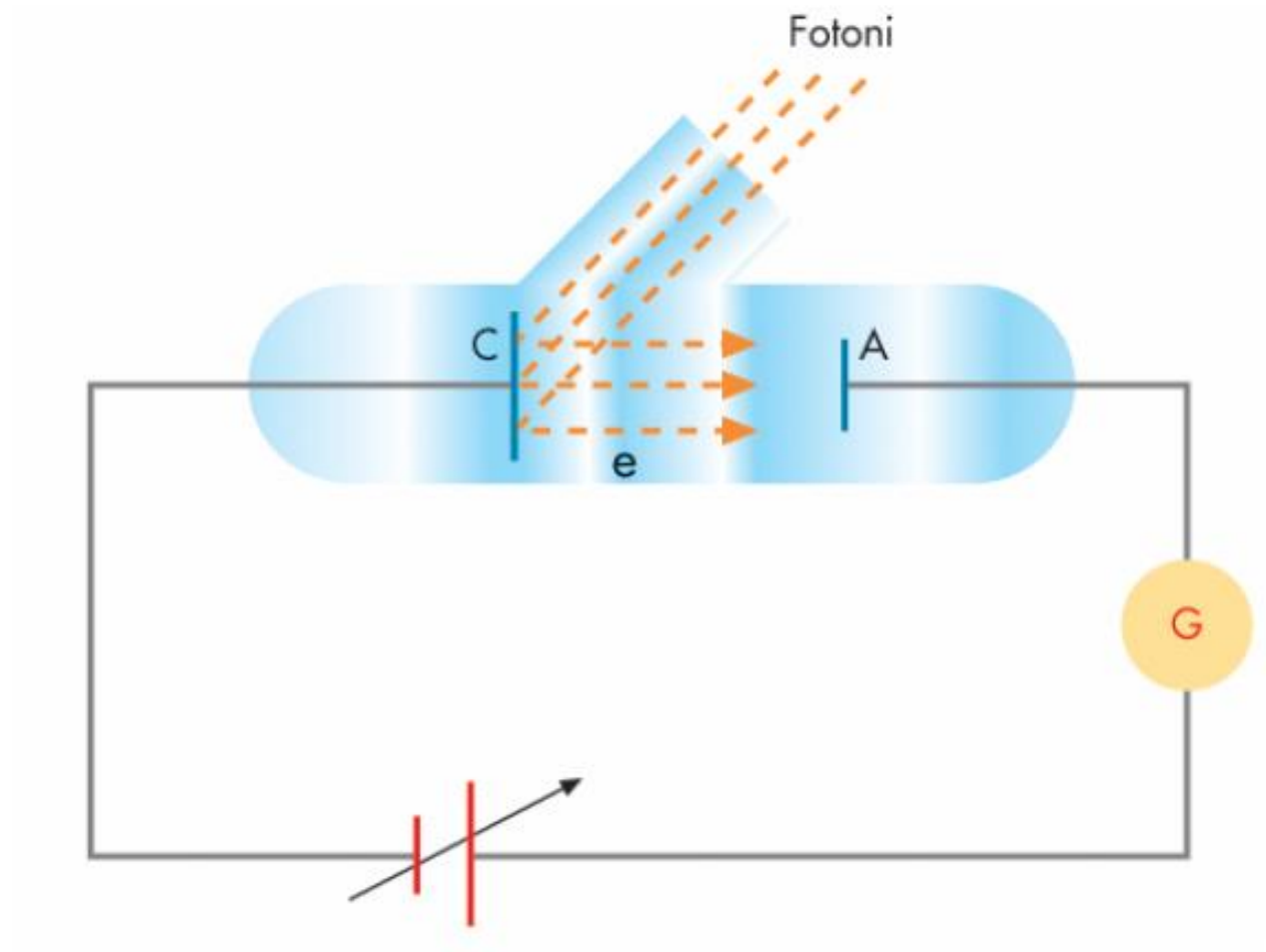
Quando la superficie di un metallo è esposta ad una radiazione elettromagnetica si ha espulsione di un elettrone. Gli elettroni sono espulsi solo se la luce ha una frequenza maggiore di un certo valore di soglia E_0 caratteristico del particolare metallo. Inoltre anche se la frequenza raggiunge il valore di soglia all'aumentare dell'intensità della luce utilizzata la velocità degli elettroni espulsi non aumenta, aumenta solo il loro numero.



Questo fenomeno non era spiegabile con la fisica classica secondo cui l'energia di una radiazione elettromagnetica dipende solo dall'ampiezza dell'onda e non dalla frequenza

$$E \propto (\text{Ampiezza})^2 \propto \text{intensità}$$

Effetto fotoelettrico



Einstein (1905) postulò che la luce consisteva di particelle chiamate **fotoni** che possedevano energia:

$$E = h\nu$$

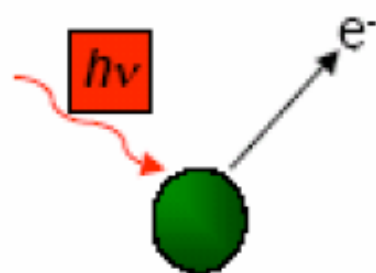
Un singolo elettrone poteva essere espulso dal metallo quando veniva colpito da un singolo fotone con energia sufficiente per vincere la forza di attrazione del metallo. Per strappare un elettrone a un metallo occorre un'energia E_0 detta funzione lavoro. Se $h\nu$ è maggiore di E_0 l'elettrone ha energia cinetica:

Energia cinetica degli elettroni espulsi $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - E_0$

Quando il fotone colpisce il metallo la sua energia $h\nu$ è assorbita dall'elettrone e il fotone cessa di esistere come particella.

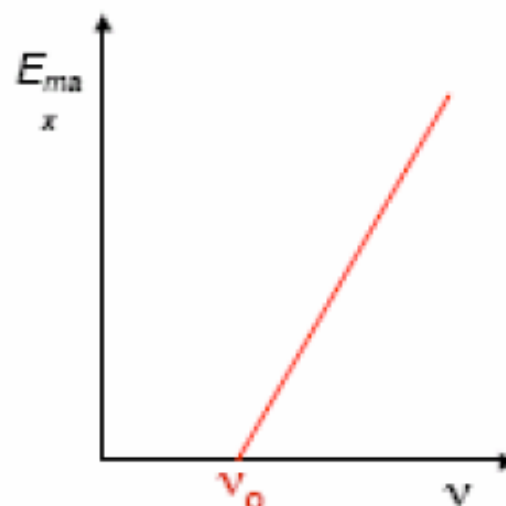
Questo illustra il **dualismo onda-particella** della luce che si comporta come **onda nei fenomeni macroscopici ottici** (diffrazione) e come **particella nei fenomeni microscopici** (interazione con gli elettroni).

L'effetto fotoelettrico



$$E = h\nu > E_0$$

$$E_{cin} = E - E_0 = h(\nu - \nu_0)$$

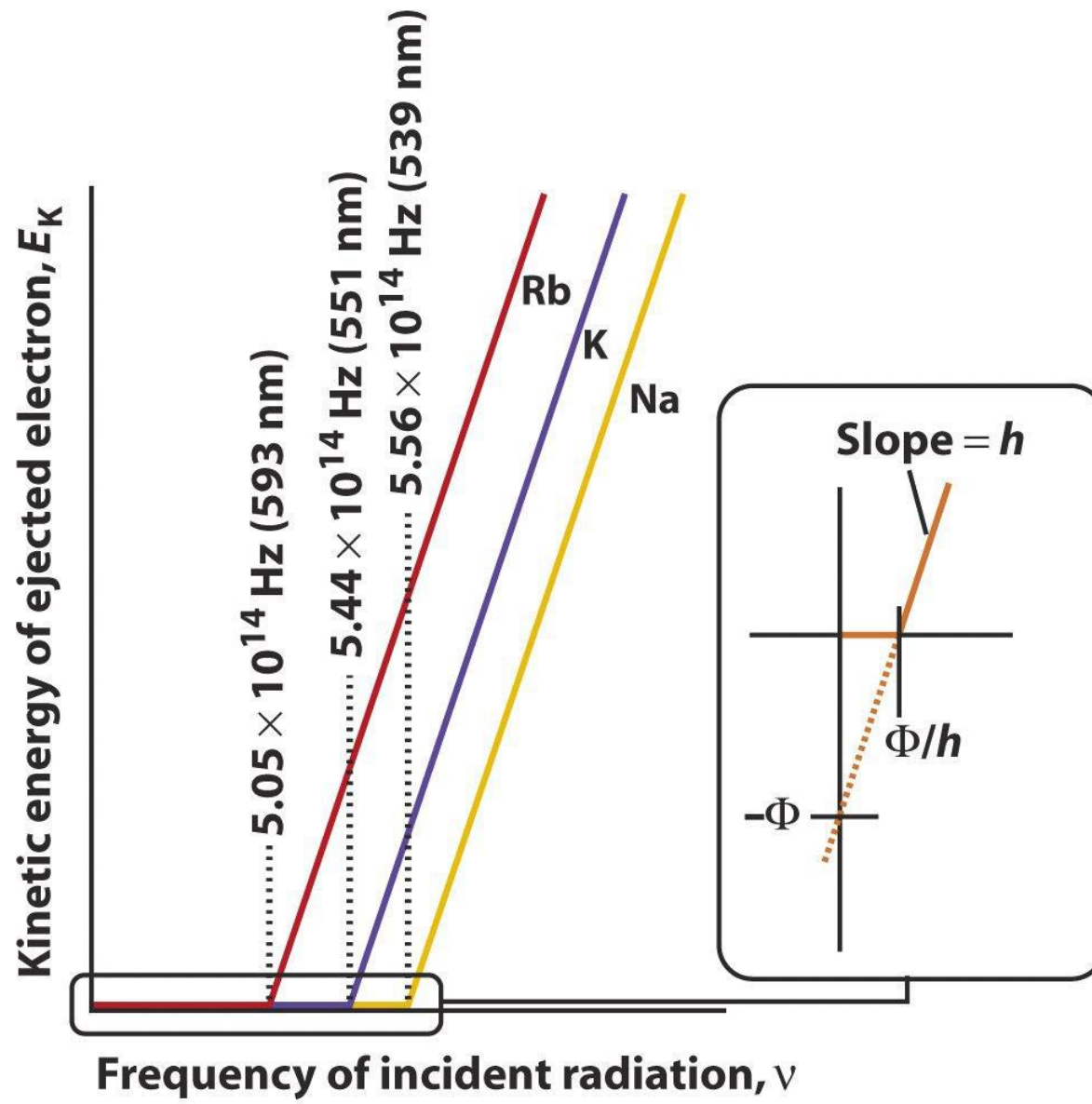


Costante di Planck
 $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

L'intensità degli elettroni emessi è proporzionale all'intensità della radiazione incidente.

L'emissione di elettroni avviene solo se l'energia (e quindi la frequenza) della radiazione incidente è superiore ad un certo valore E_0

L'energia cinetica è invece indipendente dall'intensità della radiazione incidente ma dipende dalla frequenza $E_{cin} = h(\nu - \nu_0)$



Esempio : Calcolare l'energia di un fotone di luce rossa con lunghezza d'onda $\lambda = 671 \text{ nm}$

La frequenza di tale luce è:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{671 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4,47 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$E = h\nu = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 4,47 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 2,96 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Esempio : Che lunghezza d'onda minima deve avere una luce per strappare elettroni a un metallo con funzione lavoro $2,0 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

La frequenza di tale luce dovrà essere tale che $h\nu = E_0$

$$\nu = \frac{E_0}{h} = \frac{2,00 \times 10^{-19} \text{ J}}{6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 3,02 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{3,02 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 9,93 \times 10^{-7} \text{ m} = 993 \text{ nm}$$

MECCANICA QUANTISTICA

La teoria di Bohr, tra l'altro, prevedeva anche che l'elettrone avesse un'orbita circolare con un raggio che poteva essere calcolato per ogni livello energetico, cioè per ogni n .

Sebbene la teoria di Bohr riuscisse a spiegare con successo vari aspetti sperimentali dell'atomo di idrogeno, essa era molto specifica e non poteva essere generalizzata al caso di atomi con più elettroni.

Le idee correnti sulla struttura atomica si basano sulla meccanica quantistica, una teoria che sostituisce la meccanica classica nel caso di particelle microscopiche e tiene conto della loro natura ondulatoria.

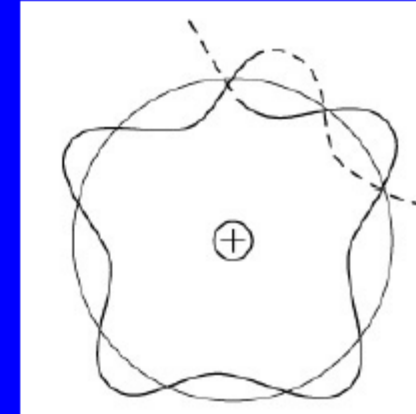
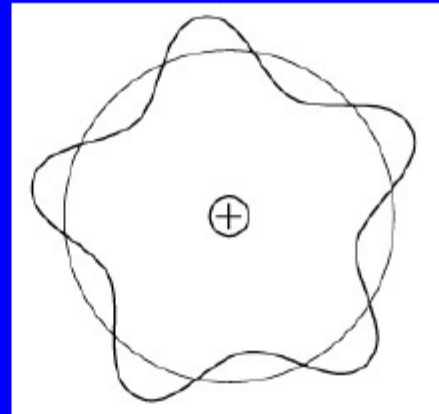
Relazione di De Broglie (1923)

Abbiamo visto come la luce non ha solo proprietà di un'onda ma anche quelle di una particella (nei fenomeni microscopici), il fotone, energia $E = h \nu$

De Broglie propose anche che le particelle di materia potessero manifestare proprietà ondulatorie. In particolare sulla base di analogie con la luce postulò che una particella di massa m e velocità v ha una lunghezza d'onda associata

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

Un'onda circolare attorno al nucleo contiene un numero intero di lunghezze d'onda.



Si noti che per una particella macroscopica la lunghezza d'onda associata ha un valore così piccolo da non permettere di osservare alcuna proprietà ondulatoria

Ad esempio un oggetto di 1 Kg che si muove alla velocità di 1 m/s ha una lunghezza d'onda:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{1,0 \text{ Kg} \times 1 \text{ m/s}} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ m}$$

che è veramente trascurabile

D'altro canto un elettrone (massa $9,11 \cdot 10^{-31}$ Kg) che viaggia ad una velocità di $4,19 \cdot 10^6$ m/s (velocità ottenuta per un elettrone accelerato da una differenza di potenziale di 50 V) ha una lunghezza d'onda:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg} \times 4,19 \cdot 10^6 \text{ m/s}} = 1,74 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,74 \text{ \AA}$$

che è dell'ordine di grandezza delle dimensioni atomiche

Principio di indeterminazione di Heisenberg (1927)

Come conseguenza della natura ondulatoria delle particelle microscopiche esiste una limitazione sulla determinazione simultanea della posizione e della velocità di tali particelle: in altre parole non è possibile conoscere con esattezza sia la posizione che la velocità della particella (no traiettoria)

In particolare Heisenberg derivò l'omonimo principio di indeterminazione secondo il quale il prodotto dell'incertezza sulla posizione e di quella sulla quantità di moto (massa x velocità) di una particella è maggiore o uguale alla costante di Planck divisa per 4π

$$(\Delta x)(m \Delta v_x) \geq \frac{h}{4\pi}$$

In cui Δx è l'incertezza sulla coordinata x della particella, Δv_x quella sulla velocità nella direzione x e m la sua massa.

$$(\Delta x)(m \Delta v_x) \geq \frac{h}{4\pi}$$

Per una particella macroscopica (m grande) le incertezze sono piccole e del tutto trascurabili. Per una particella microscopica (m piccola) le incertezze diventano significative (l'incertezza sulla posizione dell'elettrone è circa uguale alla grandezza dell'atomo) e fanno perdere significato al concetto di traiettoria.

Conoscere la traiettoria di una particella vuol dire conoscere le coordinate (x, y, z) in ogni istante successivo, cioè x(t), y(t) e z(t).

Questo però è proibito dal principio di indeterminazione di Heisenberg perchè corrisponderebbe a conoscere esattamente posizione e velocità, $dx(t)/dt$ è la velocità v_x della particella. Questo principio dunque pone un limite alla determinazione simultanea di posizione e velocità di un elettrone.

Principio d'indeterminazione di Heisenberg

Sfera $m = 10^{-5} \text{ g}$

$$\Delta X \cdot \Delta V_x \cong \frac{h}{m} = \frac{6.6 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}}{10^{-5} \text{ g}} = 6.6 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta X = 10^{-10} \text{ cm} \quad \Delta V_x = 6.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Incertezza trascurabile

Elettrone $m = 10^{-27} \text{ g}$

$$\Delta X \cdot \Delta V_x \cong \frac{h}{m} = \frac{6.6 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}}{10^{-27} \text{ g}} = 6.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta X = 10^{-10} \text{ cm} \quad \Delta V_x = 6.6 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \quad V_x \text{ indeterminata}$$

La meccanica quantistica

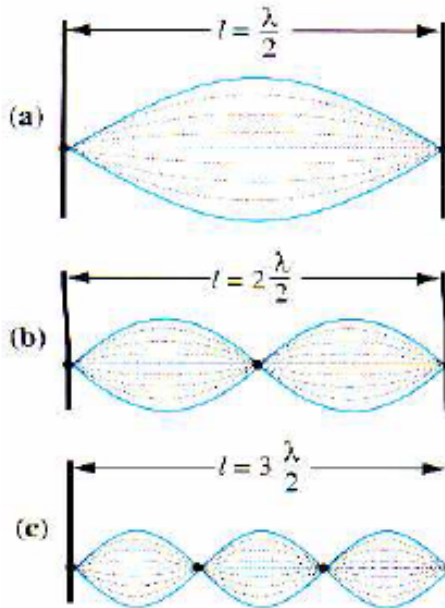
Negli anni '20 i gruppi di ricerca di Niels Bohr ed Erwin Schrodinger (Nobel per la Fisica nel 1933) cercarono indipendentemente di ricavare una teoria generale che descrivesse il comportamento degli elettroni negli atomi tenendo conto anche delle loro proprietà ondulatorie. Le loro teorie hanno costituito la base della **meccanica quantistica** o **meccanica ondulatoria**.

L'approccio di Schrodinger, più completo, si basa sulla premessa che l'elettrone può essere descritto come un'onda di materia più che come una particella che percorre un'orbita intorno al nucleo (modello di Bohr). Le soluzioni dell'equazione di Schrodinger sono chiamate **funzioni d'onda** e vengono indicate con la lettera greca ψ :

- gli elettroni negli atomi possono essere descritti come onde stazionarie
- ad ogni funzione d'onda è associato un valore di energia ben definito
- quindi l'energia dell'elettrone è quantizzata
- il quadrato della funzione d'onda ψ definisce la probabilità di trovare l'elettrone in una definita regione di spazio
- le onde di materia vengono chiamate **orbitali**
- la risoluzione dell'equazione di Schrodinger richiede l'introduzione di alcuni numeri interi, chiamati **numeri quantici**, i cui valori obbediscono a regole ben precise

Onde Stazionarie

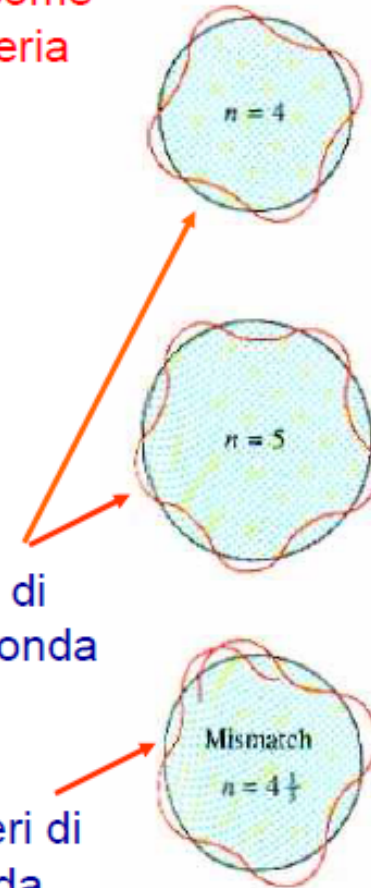
Corda di chitarra pizzicata



- segmenti della corda vibrano tra certi limiti
- le ampiezze di oscillazione variano da punto a punto
- certi punti non oscillano - *odi*
- N° totale di nodi = $n+1$

- lunghezze d'onda permesse $l = n(\lambda/2)$
 l = lunghezza della corda, n = intero

L'elettrone come onda di materia stazionaria



Numeri interi di lunghezze d'onda

Numeri non interi di lunghezze d'onda

Equazione di Schrodinger

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{d^2\Psi}{dz^2} + \frac{8\pi m_e}{h^2} [E - V(x,y,z)] \Psi(x,y,z) = 0$$

Ψ : funzione d'onda

h : costante di Planck

m_e : massa dell'elettrone

V : energia potenziale

x, y, z : coordinate cartesiane

L'equazione ha diverse soluzioni, ognuna delle quali identifica una funzione d'onda che descrive la materia-onda associata all'elettrone.

Ad ogni funzione d'onda, detta anche **orbitale atomico**, è associato un preciso contenuto energetico.

Ogni orbitale atomico è caratterizzato da tre **numeri quantici**.

Un orbitale atomico è definito da **tre** numeri quantici (n, l, m_l) che formalmente sono una conseguenza matematica della soluzione dell'equazione di Schrodinger.

L'elettrone è poi caratterizzato da un quarto numero quantico m_s legato al moto di **spin** dell'elettrone (rotazione attorno all'asse)

Numero quantico principale n : determina l'energia dell'elettrone e può assumere qualsiasi valore intero positivo:

$$E \propto -1/n^2 \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Più grande è n maggiore è l'energia

Per gli atomi monoelettronici (H, He⁺, Li²⁺) l'energia dipende solo da n , per atomi polielettronici dipende anche dal numero quantico l .

Il numero quantico n determina anche la **dimensione** dell'orbitale: più grande è n più grande è l'orbitale.

Orbitali con lo stesso numero quantico n si dice che appartengono allo stesso **strato elettronico**.

Gli strati elettronici sono designati con le seguenti lettere.

Strato	K	L	M	N
n	1	2	3	4

Numero quantico del momento angolare l : è detto anche numero quantico azimutale e distingue la forma di orbitali con lo stesso n .

Per ogni dato n , l può assumere **tutti i valori interi compresi tra 0 e $n-1$**

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

Ad esempio nello strato M con $n=3$ si possono avere tre tipi di orbitali distinti dai valori di l

$$n=3 \quad n-1=3-1=2 \quad l=0, 1, 2$$

ciascuno dei quali ha una diversa forma cioè una diversa distribuzione di probabilità nello spazio

I diversi orbitali sono indicati con le seguenti lettere:

lettera	s	p	d	f	g
l	0	1	2	3	4

Gli orbitali vengono indicati scrivendo prima il numero principale n (1,2,3,...) e poi la lettera corrispondente al numero quantico l (s, p, d, f,).

Orbitali aventi lo stesso n e diverso l si dice che appartengono allo stesso **sottostrato** o stesso **sottolivello**. Esempi:

Per $n=1$ si può avere	$l=0$	cioè l'orbitale	1s
Per $n=2$ si può avere	$l=0$	cioè l'orbitale	2s
	$l=1$	cioè l'orbitale	2p
Per $n=3$ si può avere	$l=0$	cioè l'orbitale	3s
	$l=1$	cioè l'orbitale	3p
	$l=2$	cioè l'orbitale	3d
Per $n=4$ si può avere	$l=0$	cioè l'orbitale	4s
	$l=1$	cioè l'orbitale	4p
	$l=2$	cioè l'orbitale	4d
	$l=3$	cioè l'orbitale	4f

Numero quantico del momento magnetico m_ℓ : determina l'orientamento spaziale di orbitali con n e ℓ definiti, cioè con dimensione e forma definite.

Per ogni dato ℓ m_ℓ può assumere tutti i valori interi compresi tra $-\ell$ e $+\ell$, cioè

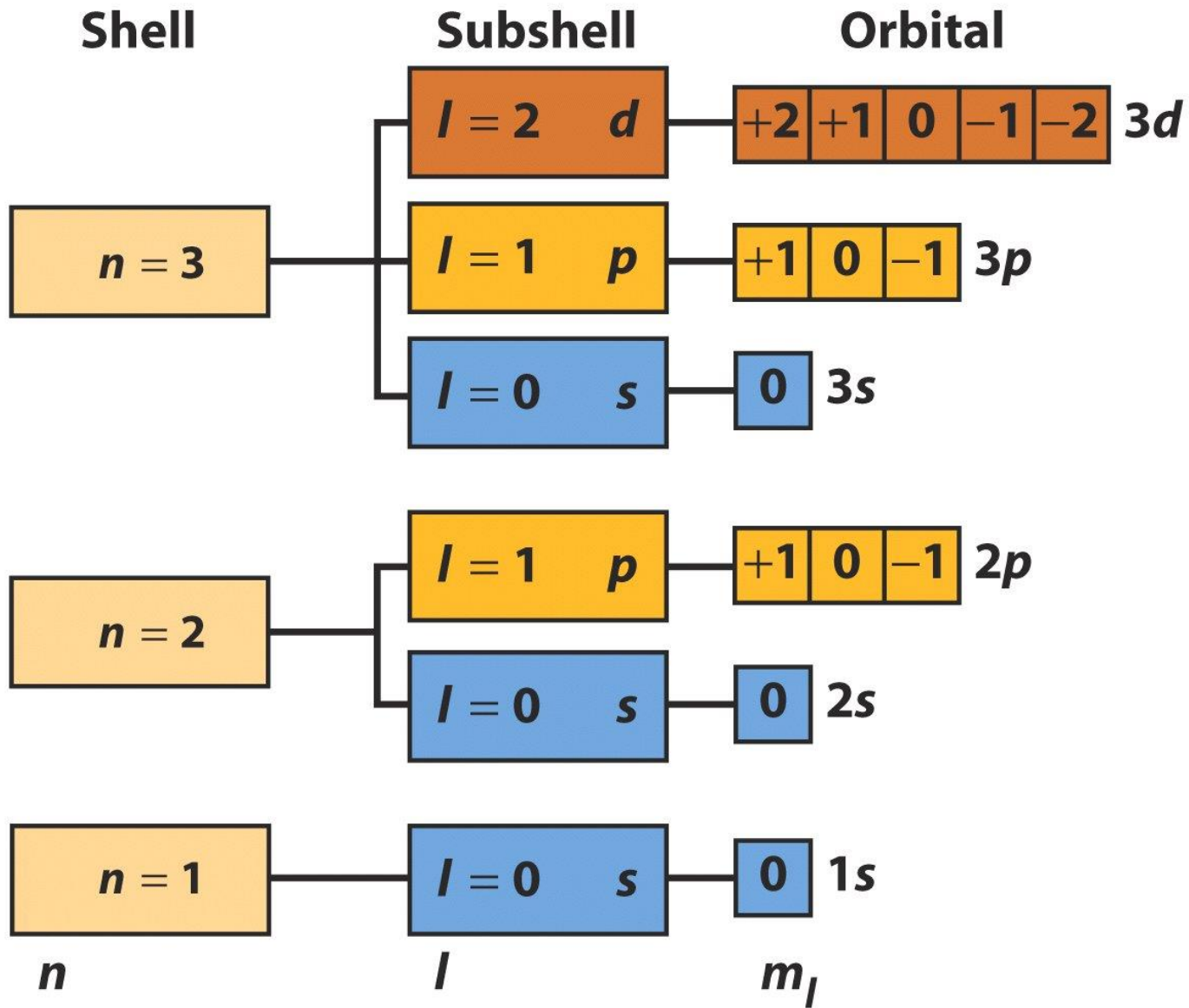
$$m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, 1, \dots, \ell-1, \ell$$

Ad esempio

$\ell=0$	s	$m_\ell=0$	1 orbitale s
$\ell=1$	p	$m_\ell=-1, 0, +1$	3 orbitali p
$\ell=2$	d	$m_\ell=-2, -1, 0, +1, +2$	5 orbitali d
$\ell=3$	f	$m_\ell=-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	7 orbitali f

Orbitali con lo stesso ℓ ma diverso m_ℓ hanno la stessa forma ma diversa orientazione nello spazio.

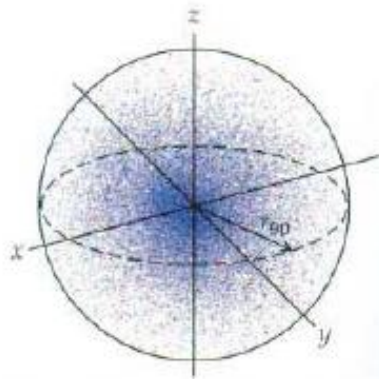
Per un dato ℓ sono possibili $2\ell+1$ orientazioni diverse



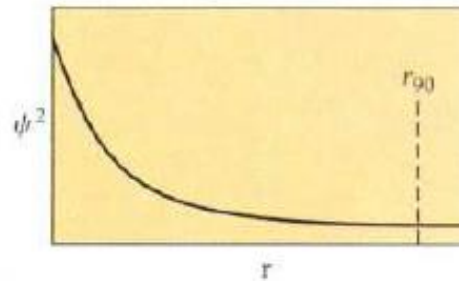
Forma degli orbitali atomici

L'orbitale atomico non ha significato fisico, ma il suo quadrato, Ψ^2 , esprime la probabilità di trovare l'elettrone in un particolare punto nell'atomo.

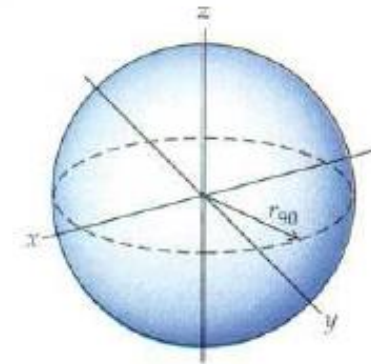
Ogni orbitale mostra una ben precisa distribuzione della densità elettronica che permette di identificare una regione di spazio nella quale l'elettrone ha una probabilità definita, di norma il 90 %, di trovarsi.



Densità elettronica



Probabilità lungo una
semiretta uscente
dall'atomo

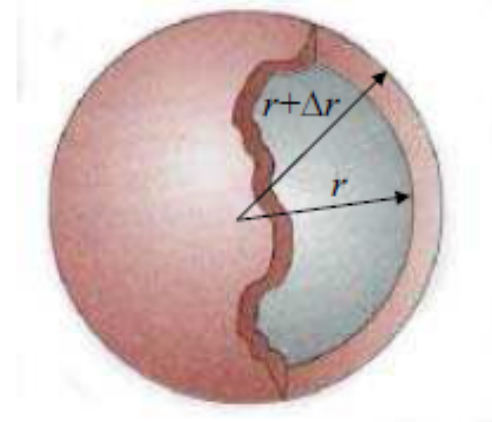
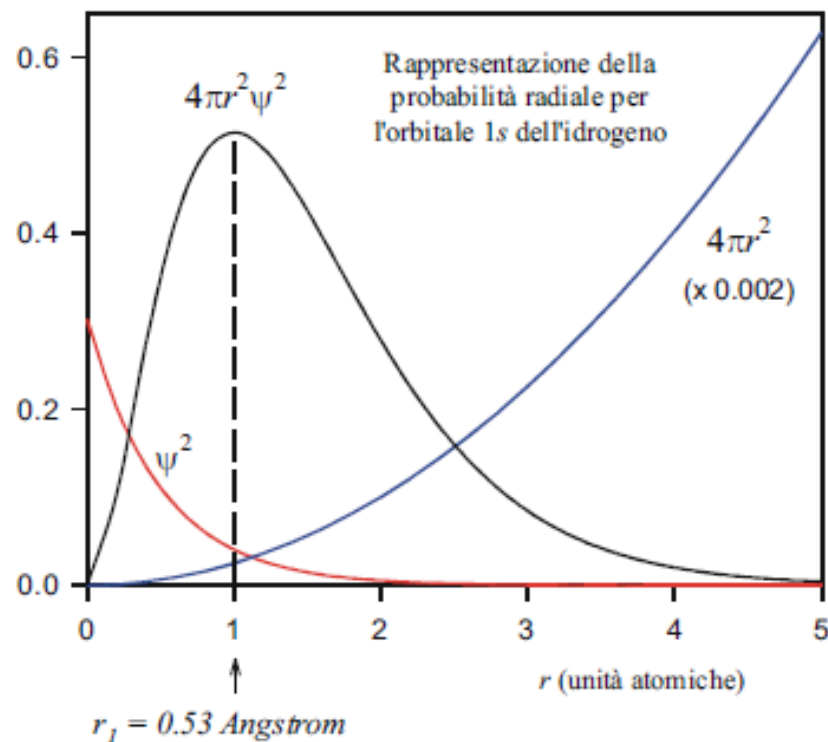


Superficie di contorno
a probabilità costante

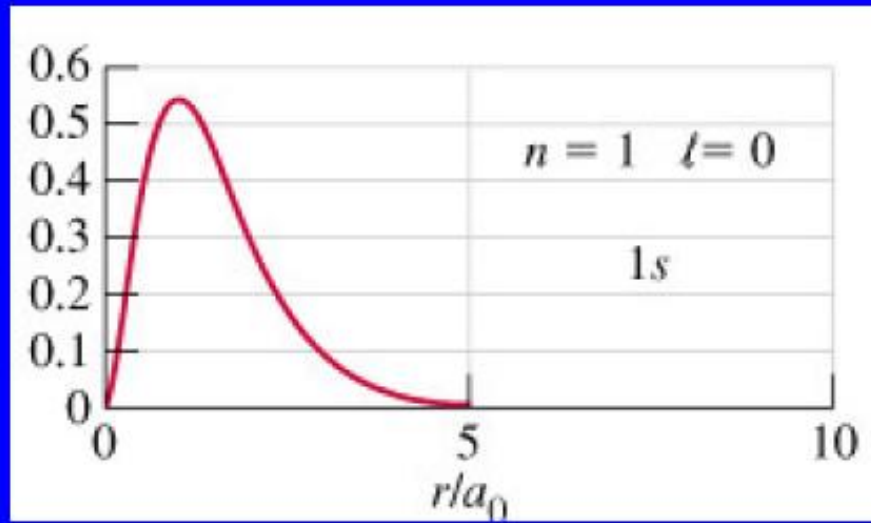
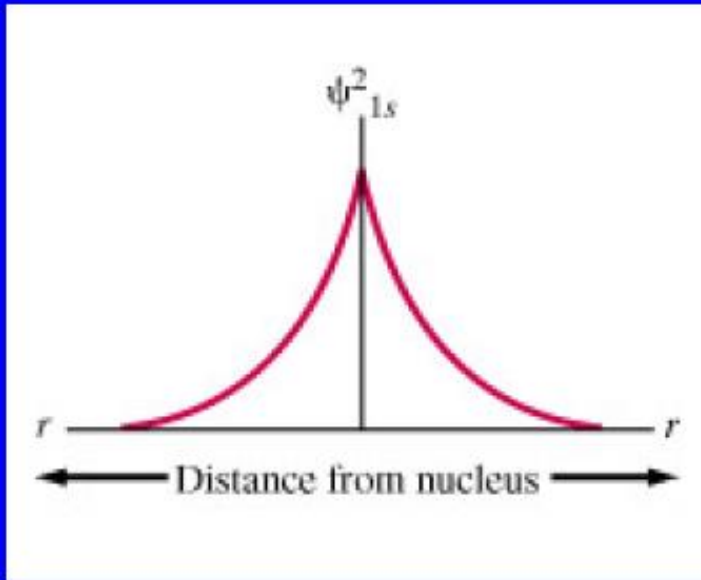
Probabilità radiale

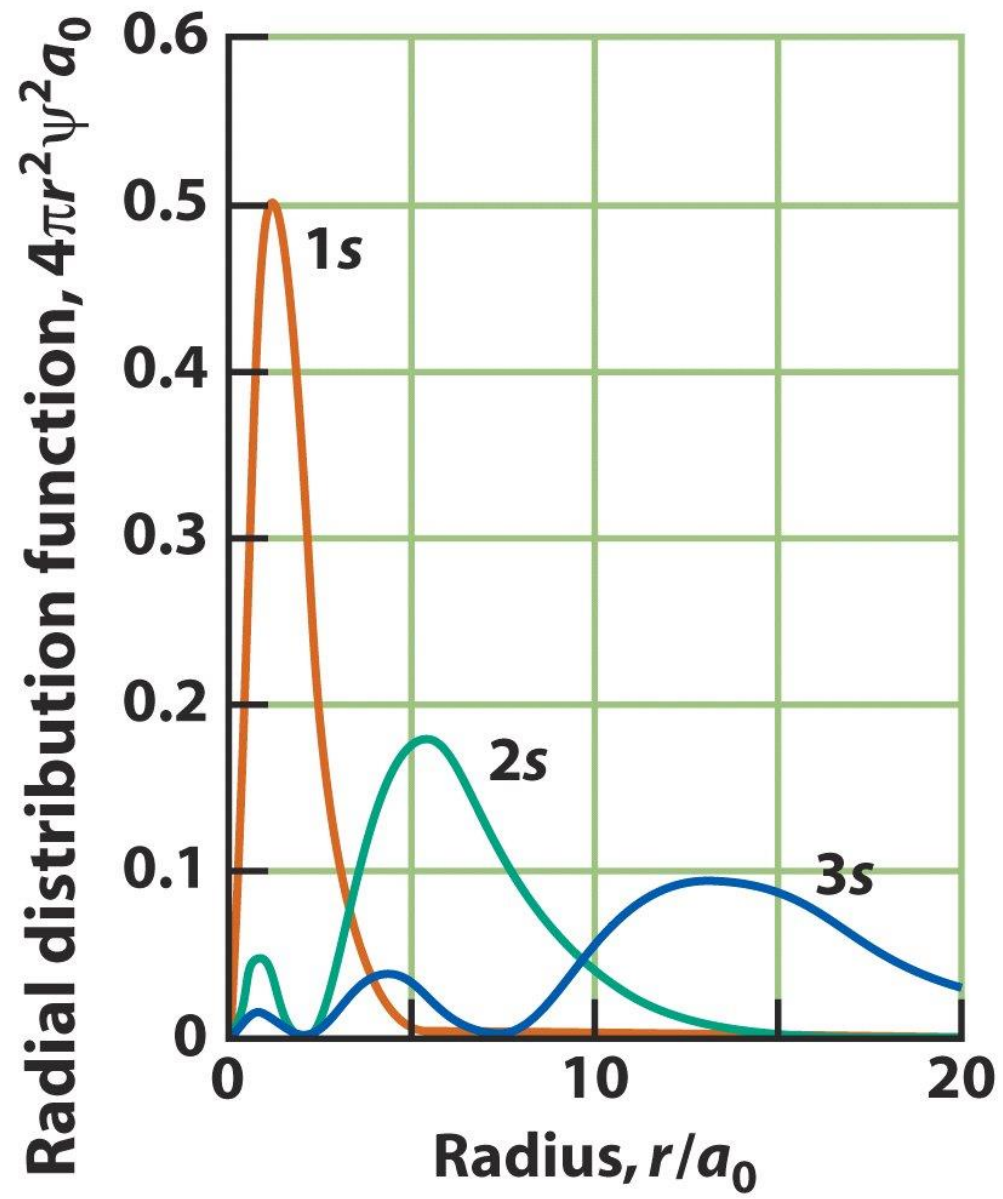
Considerando il nucleo al centro di una sfera di raggio r , la probabilità radiale è la probabilità di trovare l'elettrone nell'intercapedine fra le due sfere di raggio r e $r+\Delta r$

$$\Delta r \rightarrow 0 \quad P_r \propto \psi^2(r) \times 4 \pi r^2$$

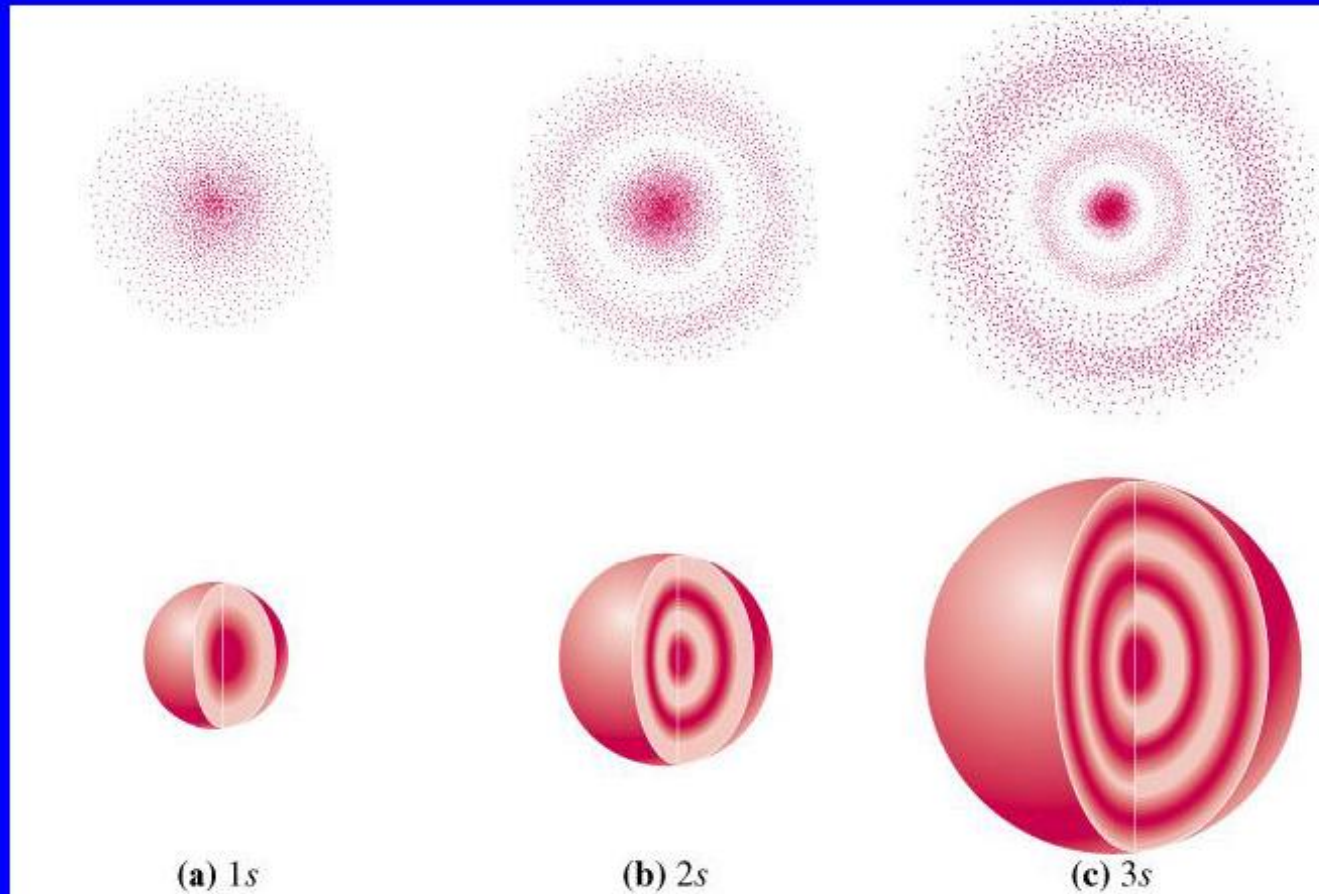


Distribuzione radiale di probabilità





Per orbitali di tipo $1s$, $2s$, $3s$,... la forma è sempre sferica ma le dimensioni della sfera aumentano con n , cioè l'orbitale $2s$ è più grande dell'orbitale $1s$, il $3s$ è più grande del $2s$, ecc..

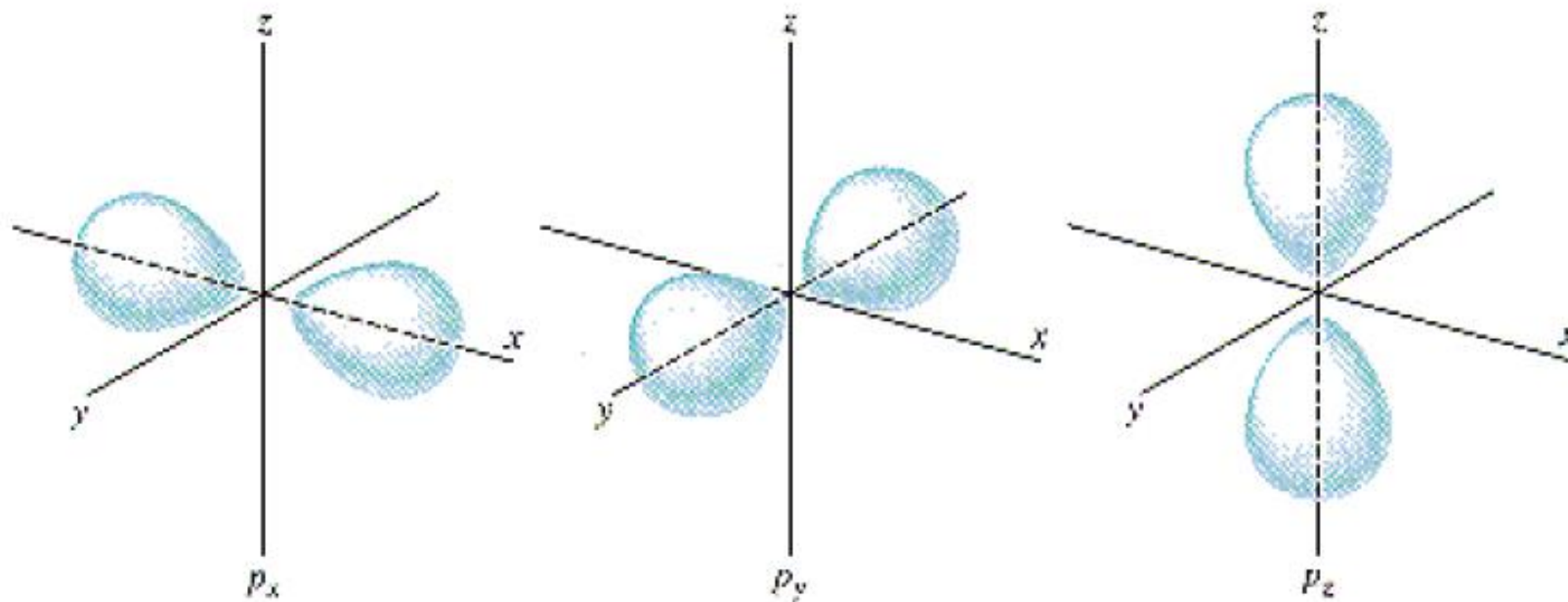


- Orbitali p ($l = 1$)

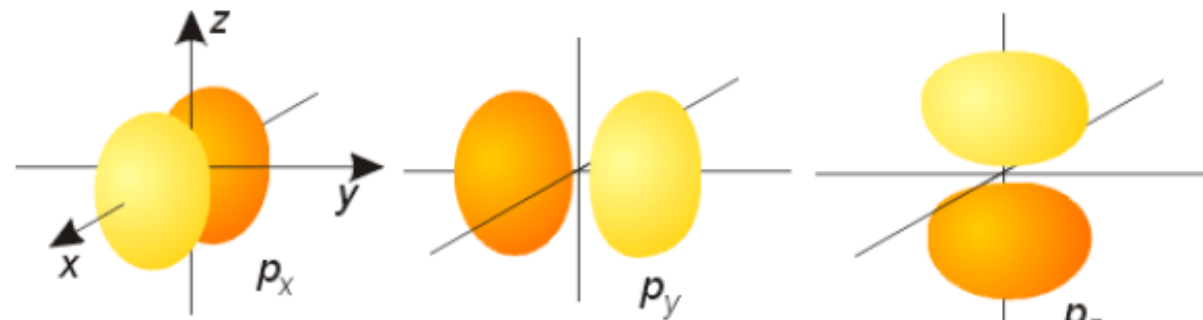
Sono bilobati. Sono caratterizzati dal possedere **piani nodali** che passano per il nucleo il cui numero è sempre pari a $(n-1)$.

Ci sono 3 orbitali p per ogni guscio n ($l = 1$ corrisponde a $m_l = 1, 0, -1$)

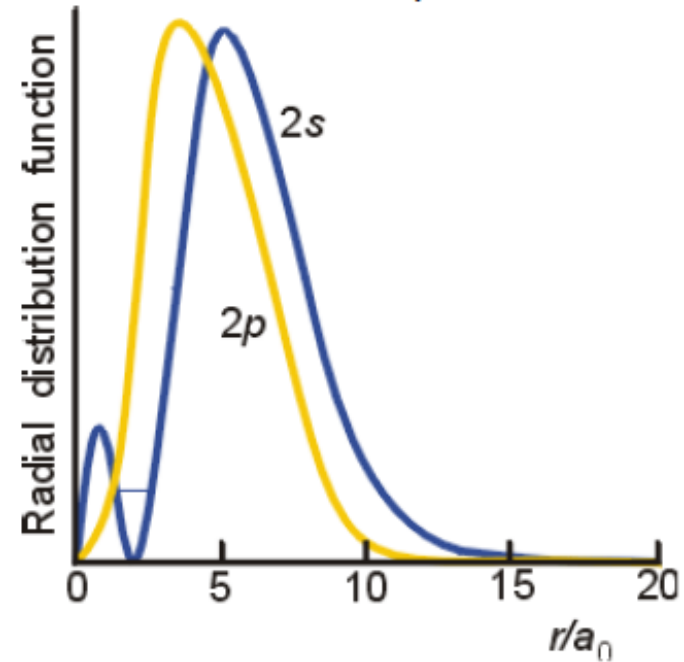
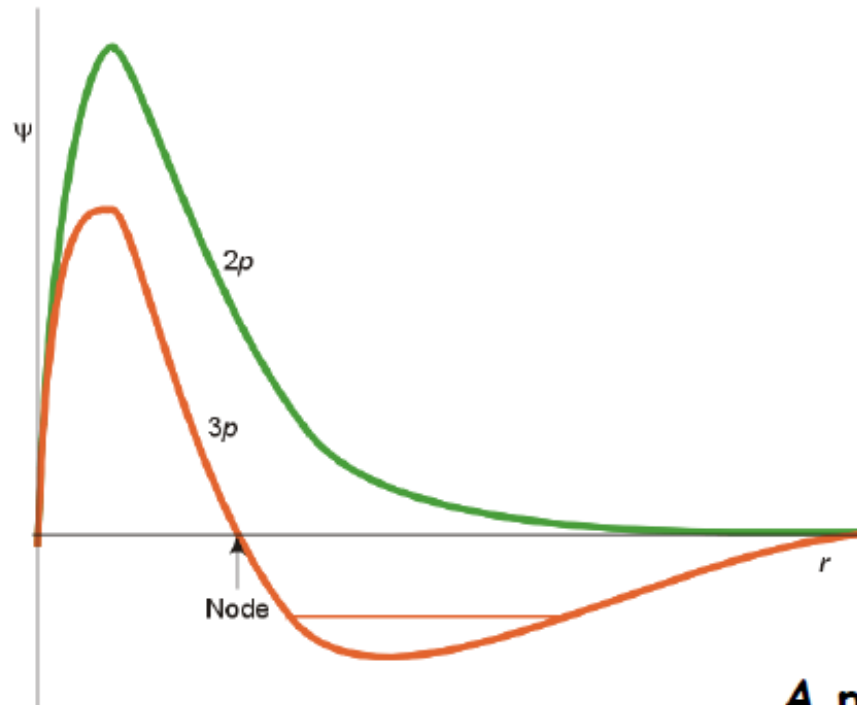
Orbitali 2p



Orbitali p



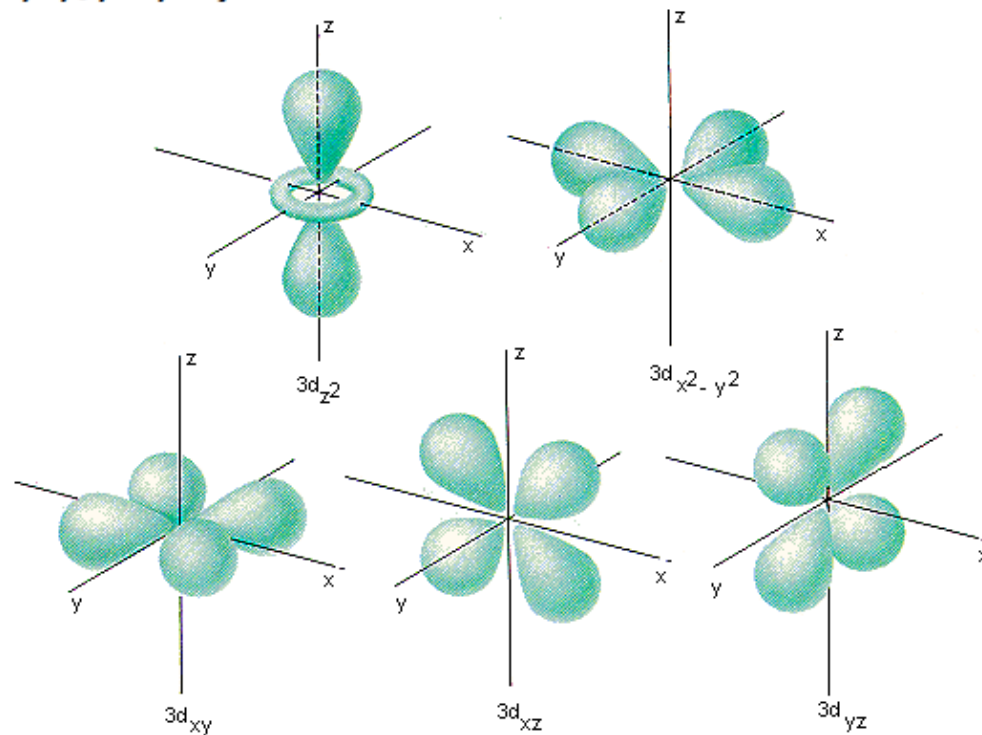
Superficie di contorno di orbitali p



A parità del nr. quantico princ. n , gli orbitali s sono più penetranti dei p

- Orbitali **d** ($l = 2$)

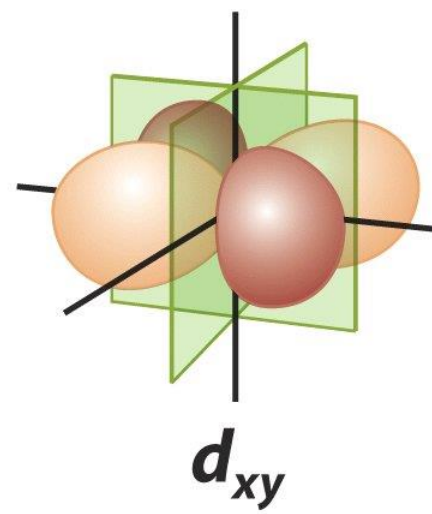
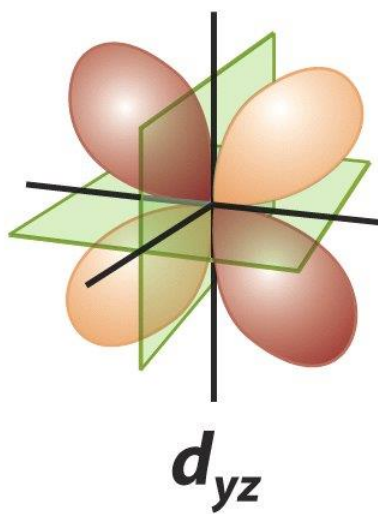
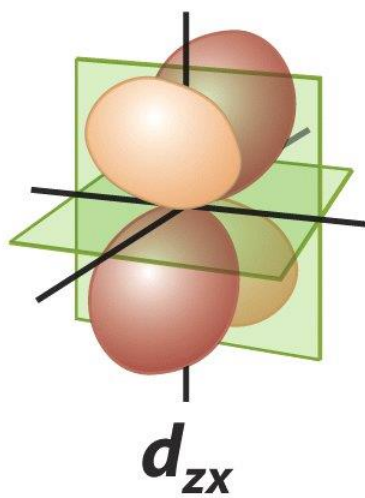
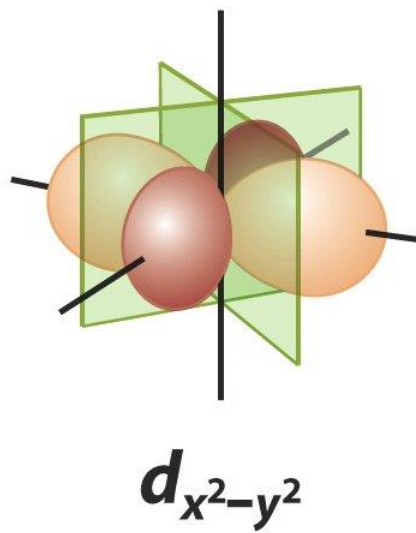
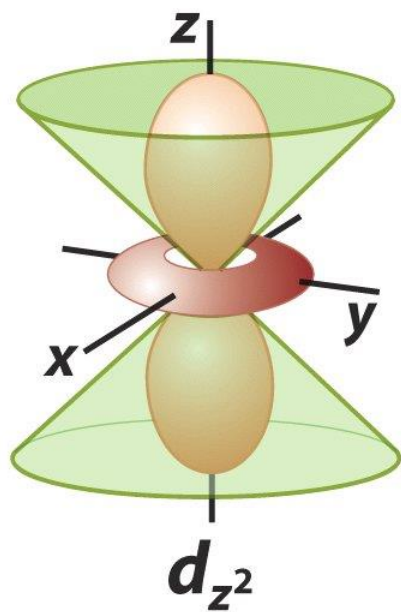
Sono tetralobati. Possiedono più superfici **nodali** (sempre in numero $n-1$) che passano per il nucleo. Ci sono 5 orbitali **d** per ogni guscio n ($l = 2$ corrisponde a $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$)



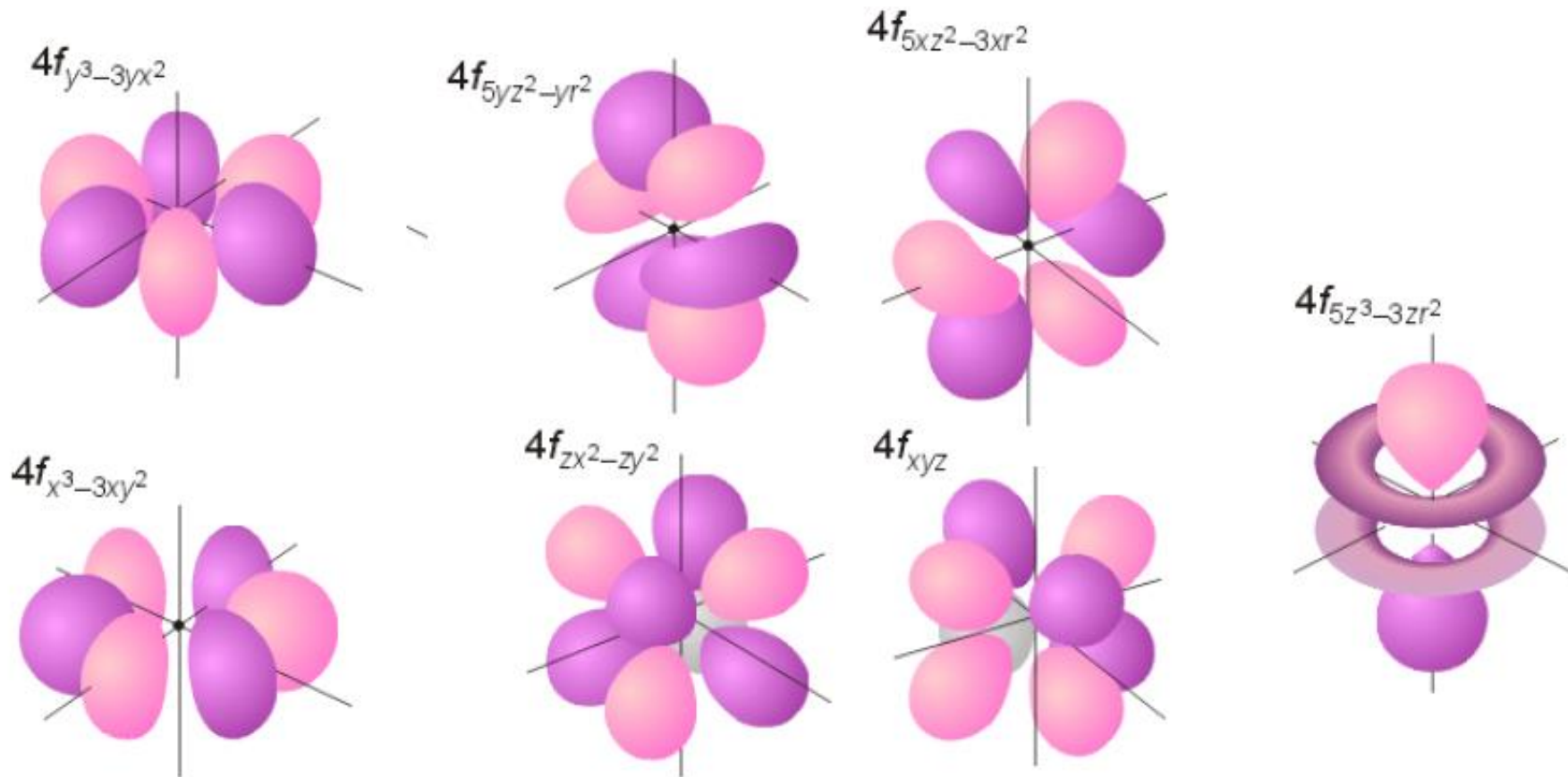
Orbitali 3d

- Orbitali **f** ($l = 3$)

Hanno forme complicate. Ve ne sono 7 per ogni guscio n ($l = 3$ corrisponde a $m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$)



Orbitali f

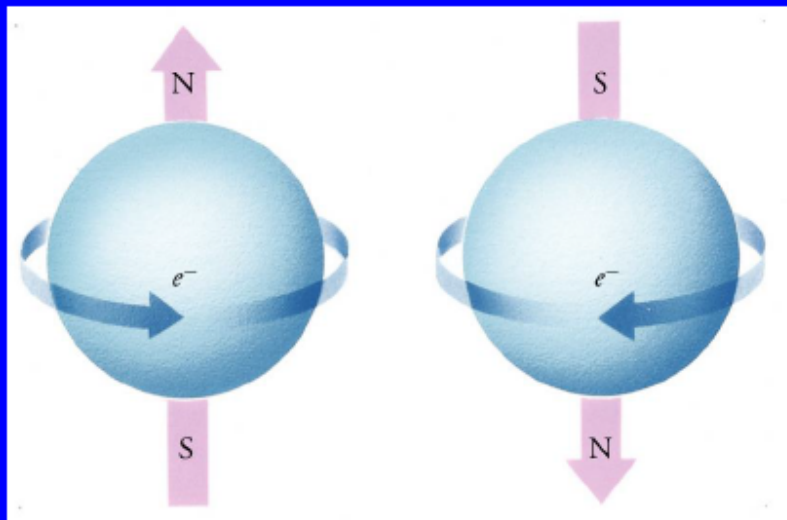


Rappresentazione di superfici di contorno di orbitali f

Spin elettronico

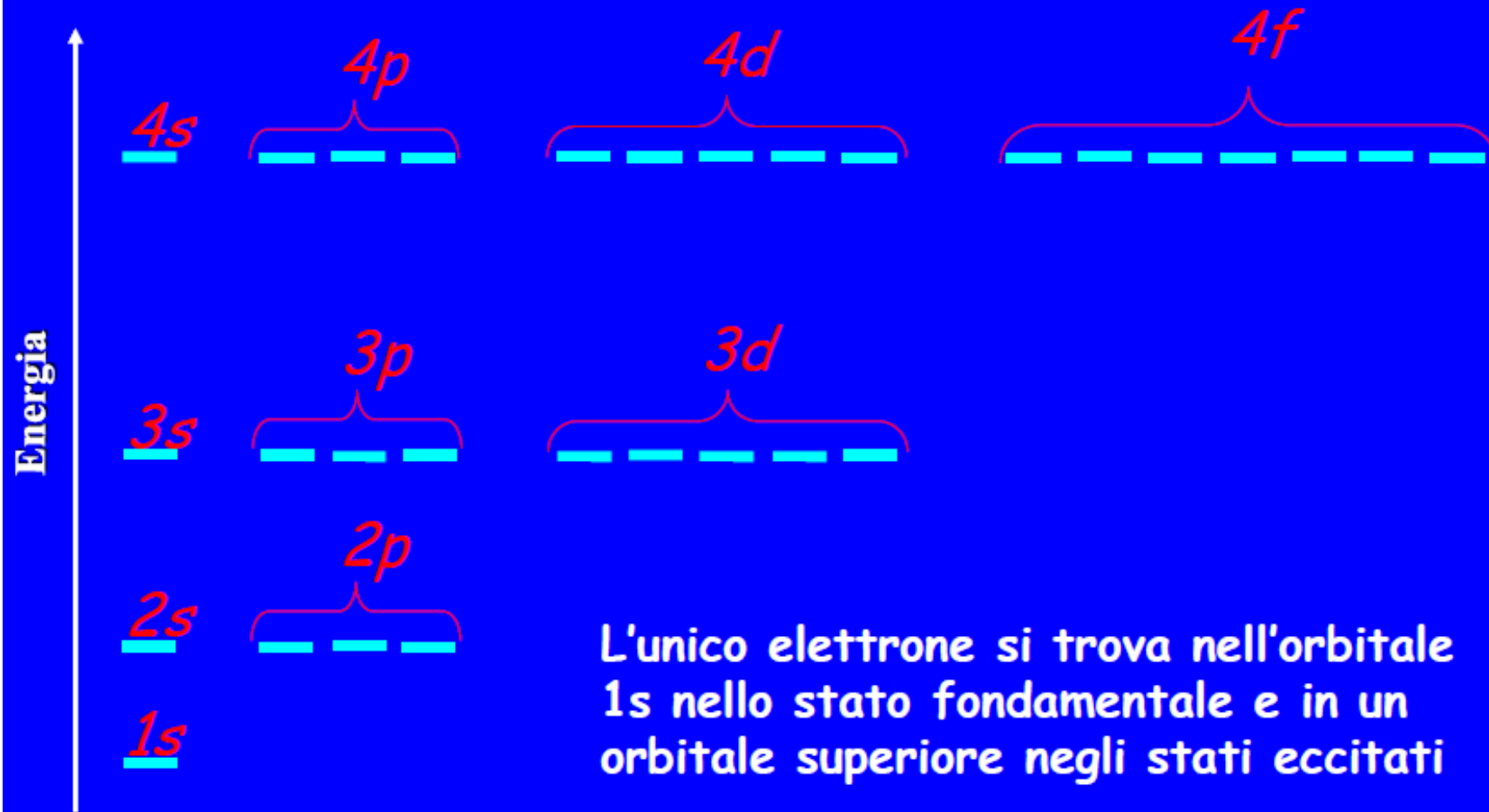
Per spiegare completamente le proprietà atomiche è necessario associare all'elettrone il **numero quantico di spin m_s** che determina i due possibili orientamenti dell'asse di rotazione dell'elettrone corrispondenti a $m_s=+1/2$ e $-1/2$.

L'elettrone si comporta come se fosse una sfera carica in rotazione ed in conseguenza di ciò si comporta come un dipolo magnetico (di fatto un piccolo magnete) nella direzione dell'asse magnetico e con verso determinato con la regola della mano destra.



A causa di restrizioni quantiche sono possibili solo due direzioni del momento magnetico corrispondenti ai numeri quantici di spin $m_s=+1/2$ e $-1/2$.

Per l'atomo di idrogeno e gli ioni monoelettronici l'energia degli orbitali dipende solo da n ($E_n = -R_H/n^2$)



Configurazioni elettroniche di atomi polielettronici

Una configurazione elettronica di un atomo è una particolare distribuzione degli elettroni fra i vari sottostrati ovvero fra i vari orbitali senza la specificazione degli m_ℓ .

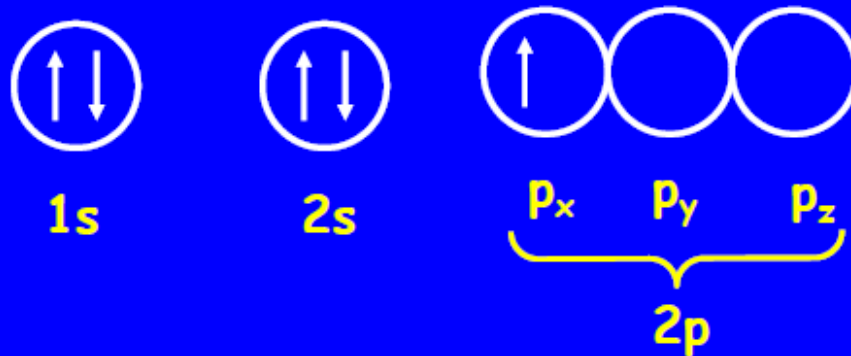
Essa è indicata dalla successione dei simboli dei sottostrati con un indice in alto a destra che indica il numero di elettroni presenti nel sottostrato .

Ad esempio una configurazione per l'atomo di litio ($Z=3$ e quindi 3 elettroni) è



Si fa spesso uso di una rappresentazione grafica in cui ogni orbitale è rappresentato da un cerchio (o da un quadrato) e sono riportati tutti gli orbitali possibili per ogni sottostrato. La presenza di un elettrone in un orbitale è indicata da una freccia che punta verso l'alto per $m_s=+1/2$ e verso il basso per $m_s=-1/2$.

Ad esempio la seguente configurazione elettronica dell'atomo di boro può essere rappresentata



I numeri quantici dei cinque elettroni sono:

$n=1$	$l=0$	$m_l=0$	$m_s=+1/2$
$n=1$	$l=0$	$m_l=0$	$m_s=-1/2$
$n=2$	$l=0$	$m_l=0$	$m_s=+1/2$
$n=2$	$l=0$	$m_l=0$	$m_s=-1/2$
$n=2$	$l=1$	$m_l=-1$	$m_s=+1/2$

Non tutte le possibili configurazioni elettroniche sono fisicamente permesse.

Ciò è regolato dal **principio di esclusioni di Pauli** che afferma che **due elettroni in un atomo non possono avere tutti e quattro i numeri quantici uguali.**

Poiché un elettrone in un dato orbitale ha i numeri quantici n , ℓ e m_ℓ fissati ne segue che il restante numero quantico m_s può assumere solo i valori $m_s=+1/2$ e $m_s=-1/2$, quindi **un dato orbitale può essere occupato al massimo da due elettroni con spin opposto.**

Ad esempio l'orbitale $1s$ è caratterizzato dai numeri quantici $n=1$ $\ell=0$ e $m_\ell=0$ e può contenere solo due elettroni con $m_s=+1/2$ e $m_s=-1/2$.

Ciò può essere rappresentato graficamente da un cerchietto con due frecce con verso opposto



Il numero massimo di elettroni nei vari sottostrati è:

$l=0$	s	2 elettroni
$l=1$	p	6 elettroni
$l=2$	d	10 elettroni
$l=3$	f	14 elettroni

ovvero il doppio dei possibili valori di m_l , cioè $2(2l+1)$

ù

Il principio di esclusione di Pauli

Enunciato da W. Pauli (Nobel per la Fisica nel 1945) nel 1925, sancisce che due elettroni in un dato atomo non possono essere descritti dagli stessi valori dei 4 numeri quantici (n , l , m_l , m_s). In altre parole, questo significa che non possono esistere più di 2 elettroni nello stesso orbitale.

A questo punto la configurazione elettronica di ogni elemento può essere determinata utilizzando il metodo dell'AUFBAU che si basa sul fatto che il riempimento degli orbitali avviene seguendo l'ordine della loro energia...ad essere occupati per primi saranno gli orbitali ad energia inferiore, cioè quelli più vicini al nucleo.

In un atomo monoelettronico (idrogeno e atomi idrogenoidi) tutti gli orbitali all'interno dello stesso guscio hanno la stessa energia (in ogni caso il singolo elettrone si posiziona nell'orbitale $1s$)

Negli atomi multielettronici le interazioni tra gli elettroni determinano una variazione tra i livelli energetici degli orbitali con lo stesso valore di n .

Negli atomi con più di un elettrone, sussistono effetti elettrostatici (effetti dovuti all'attrazione o repulsione tra cariche opposte e uguali, rispettivamente).

- 1. Quando cariche opposte sono lontane, l'energia del sistema è più alta di quando sono più vicine.*
- 2. La repulsione o l'attrazione Coulombiana tra due particelle cariche aumenta quando aumenta l'entità della carica su una delle due particelle.*

A causa delle interazioni elettrostatiche, l'energia di un orbitale dipende non solo dal valore di n , ma in parte anche dal valore di l che determina la forma dell'orbitale.

Configurazioni Elettroniche

- Le configurazioni elettroniche ci dicono in quali orbitali si vanno a localizzare gli elettroni di un elemento.
- **Tre regole:**
 - Gli elettroni riempiono gli orbitali a partire dall' n più basso e al crescere di n ;
 - I due elettroni che possono riempire un orbitale non possono avere lo stesso spin (**Pauli**);
 - per orbitali degeneri (stessa energia), gli elettroni riempiono ogni orbitale singolarmente prima di entrare a coppie appaiate (**Regola di Hund**).

Quest'ultima regola prevede perciò che:

- Per un atomo nella configurazione del suo stato fondamentale, tutti gli elettroni spaiati hanno lo stesso orientamento degli spin.
- Pertanto gli elettroni tendono ad occupare tutti gli orbitali liberi e non ad appaiarsi, per cui i loro spin si sommano producendo un vettore magnetico risultante per l'atomo.

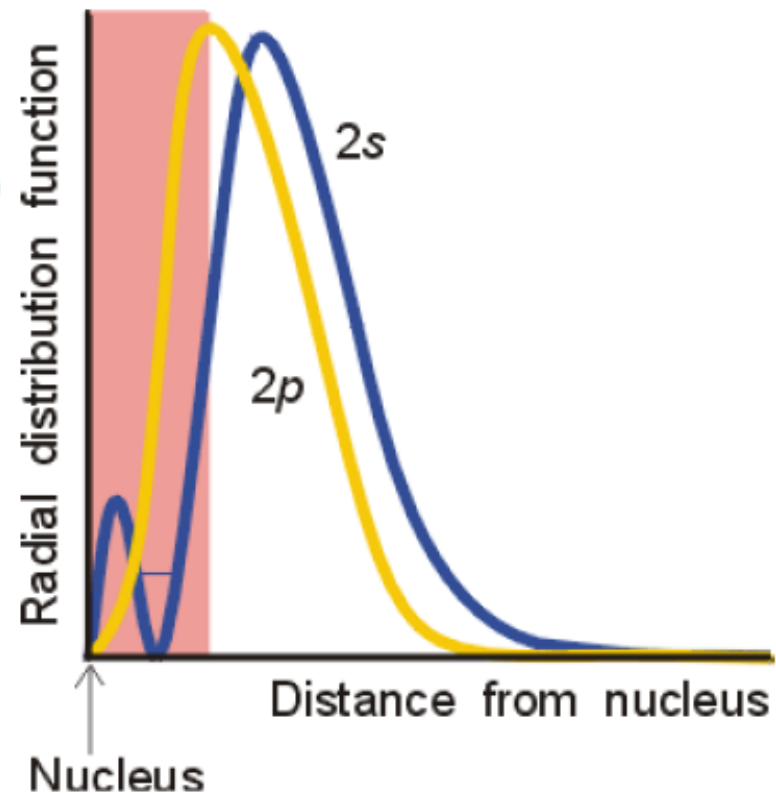
Differente penetrazione

Gli orbitali a parità di n ma diverso l non sono più degeneri

Un elettrone di valenza ns è meno schermato di un np

(penetrazione $s >$ penetrazione p)

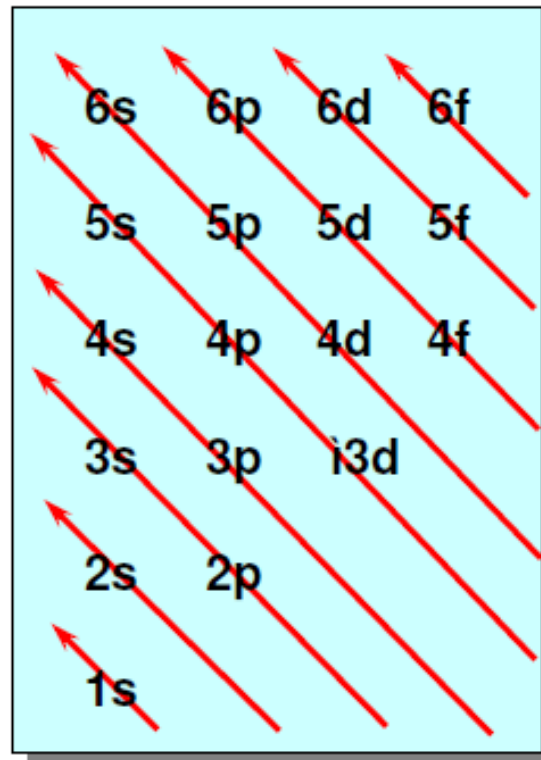
Analogamente np è meno schermato di nd (e di nf)



Sequenza Diagonale nell'Ordine di Riempimento degli Orbitali

L'energia degli orbitali in atomi plurielettronici dipende da $n + l$

Sequenza diagonale dei livelli














L'ordine delle energie dei sottostrati è dunque:

1s 2s 2p 3s 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s

In realtà questo è un particolare ordine di riempimento e quando due sottostrati sono vicini l'ordine delle loro energie può essere invertito.

Le configurazioni degli stati fondamentali dei primi atomi sono

H	Z=1	1s ¹			
			1s		
He	Z=2	1s ²			
			1s		
Li	Z=3	1s ² 2s ¹			
			1s	2s	2p
Be	Z=4	1s ² 2s ²			
			1s	2s	2p
B	Z=5	1s ² 2s ² 2p ¹			
			1s	2s	2p

Quando si passa al carbonio ($Z=6$) si pone il problema di come distribuire i due elettroni fra i tre orbitali del sottostrato 2p.

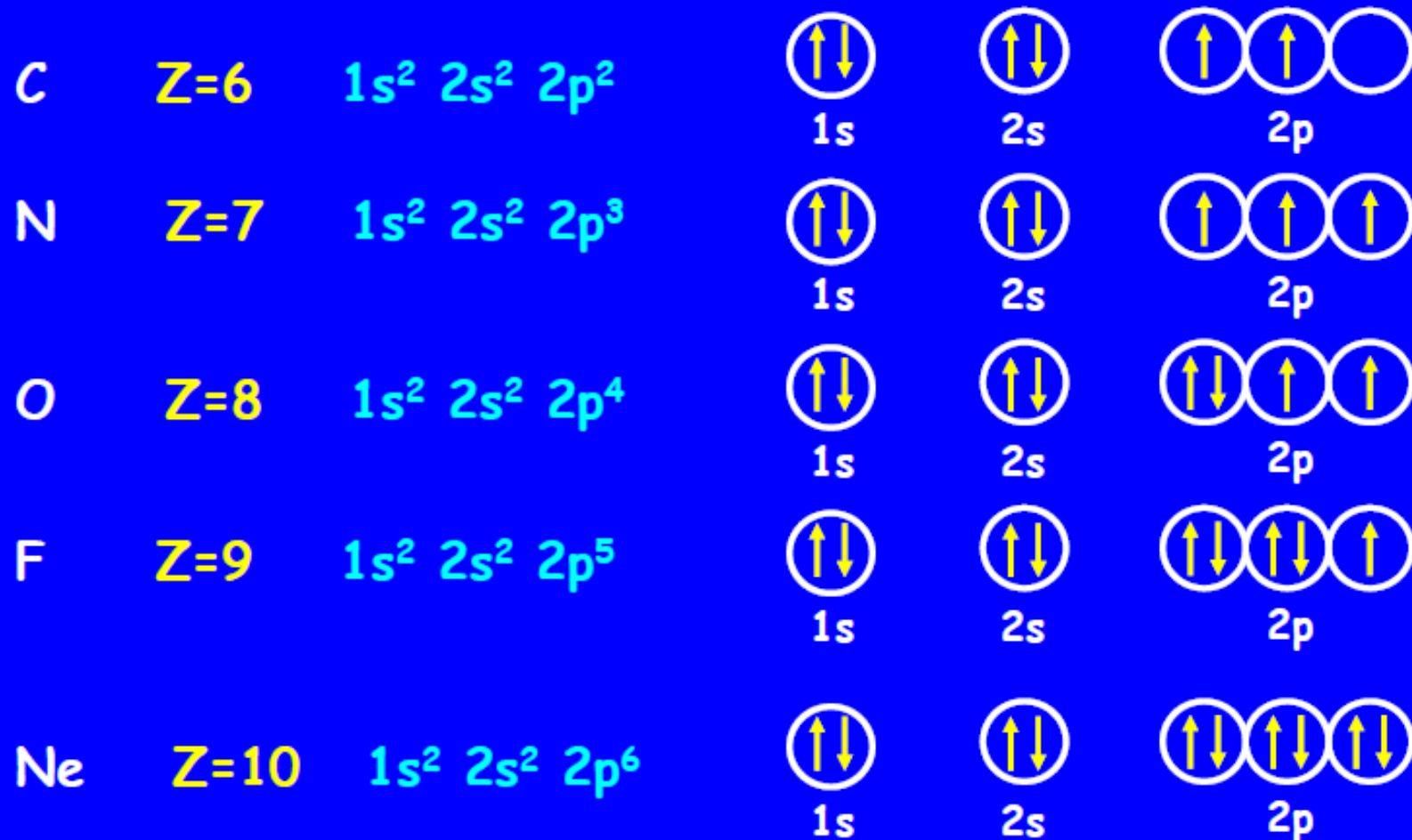
Vi sono tre possibili distribuzioni:

C $Z=6$ $1s^2 2s^2 2p^2$



In queste situazioni si applica la **regola di Hund** che stabilisce che in un sottostrato la disposizione degli elettroni a più bassa energia si ottiene introducendo gli elettroni con gli spin paralleli nei vari orbitali del sottostrato e solo successivamente accoppiando gli altri elettroni.

Per il carbonio e gli atomi successivi del secondo periodo si ha quindi:



Proprietà magnetiche

Le proprietà magnetiche di una sostanza possono fornire informazioni sulla disposizione degli elettroni nell'atomo (o, come vedremo dopo, nella molecola)

Un elettrone in un atomo si comporta come un piccolo magnete e genera un campo magnetico.

Gli effetti dei campi magnetici associati a due elettroni a spin opposto si eliminano a vicenda. Di conseguenza un atomo che ha solo orbitali doppiamente occupati **non** presenta un magnetismo di spin. Al contrario un atomo in cui sono presenti **elettroni spaiati** (cioè che occupano singolarmente un orbitale) mostra un magnetismo di spin.

Nel primo caso la sostanza è **diamagnetica** (non attratta o lievemente respinta da un campo magnetico) mentre nel secondo caso la sostanza è **paramagnetica** (debolmente attratta da un campo magnetico).

Ad esempio sono diamagnetici l'elio e il neon e paramagnetici l'idrogeno e il litio (in forma atomica gassosa, normalmente non è così, ad es. H_2)

Configurazioni elettroniche e tavola periodica

Ritorniamo ora al riempimento successivo dei sottostrati fra gli elementi finora considerati, l'elio He ed il neon Ne hanno gli strati $n=1$ e $n=2$ completi cosa che conferisce a queste configurazioni una particolare stabilità e rende gli elementi non reattivi

He $Z=2$ $1s^2$

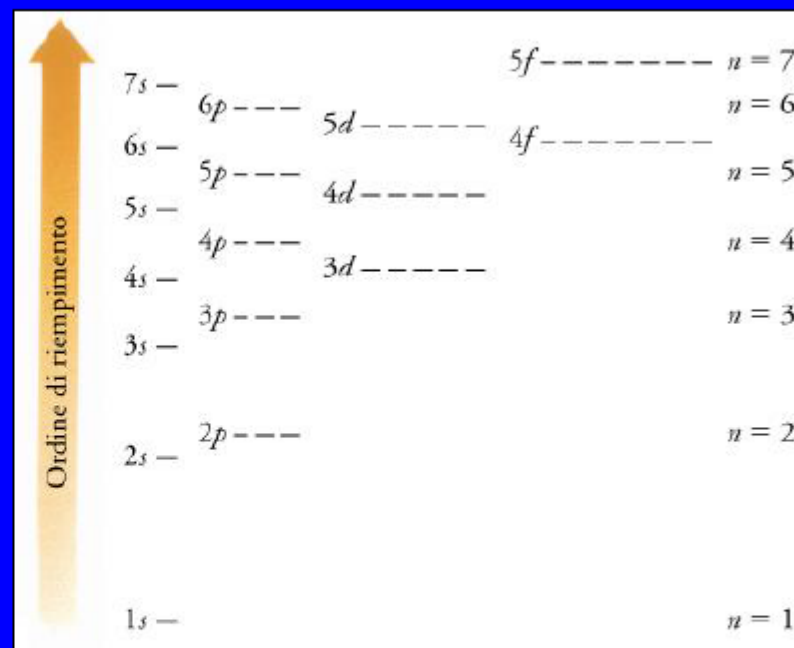
Ne $Z=10$ $1s^2 2s^2 2p^6$

Per semplicità nella configurazione di un atomo si scrive [He] per indicare lo strato $n=1$ mentre si sta riempiendo lo strato $n=2$ o [Ne] per indicare gli strati $n=1$ e $n=2$ mentre si sta riempiendo lo strato $n=3$. Ad esempio:

C $1s^2 2s^2 2p^2$ oppure [He] $2s^2 2p^2$

Lo strato $n=3$ inizia a riempirsi con il sodio

Na	Z=11	[Ne] $3s^1$	oppure	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Mg	Z=12	[Ne] $3s^2$		
Al	Z=13	[Ne] $3s^2 3p^1$		
⋮				
Ar	Z=18	[Ne] $3s^2 3p^6$		



Anche se non si è completato lo strato $n=3$ il sottostrato rimanente, il $3d$, è molto più in alto in energia del $3p$, persino più del $4s$. Pertanto la configurazione con il sottostrato $3p$ riempito è particolarmente stabile e l'argo è un elemento non reattivo.

Successivamente inizia il riempimento dell'orbitale 4s con



A questo punto inizia a riempirsi il sottostrato 3d con i metalli di transizione, 10 elementi perchè sono gli elettroni che possono occupare i cinque orbitali del sottostrato 3d.

1s											1s
2s										2p	
3s										3p	
4s					3d					4p	
5s					4d					5p	
6s					5d					6p	
7s					6d						

Sc Z=21 [Ar] 4s² 3d¹

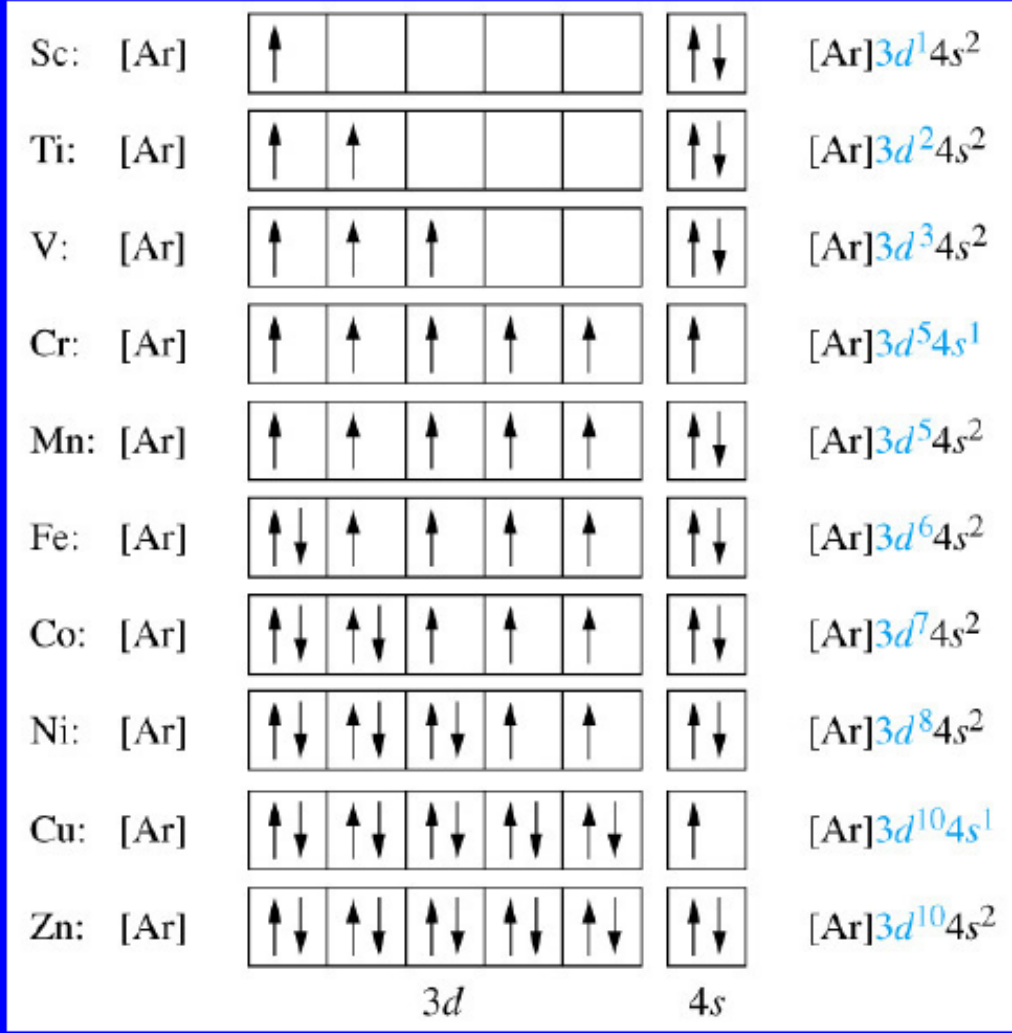
Ti Z=22 [Ar] 4s² 3d²

V Z=23 [Ar] 4s² 3d³

Cr Z=24 non [Ar] 4s² 3d⁴
ma [Ar] 4s¹ 3d⁵

⋮

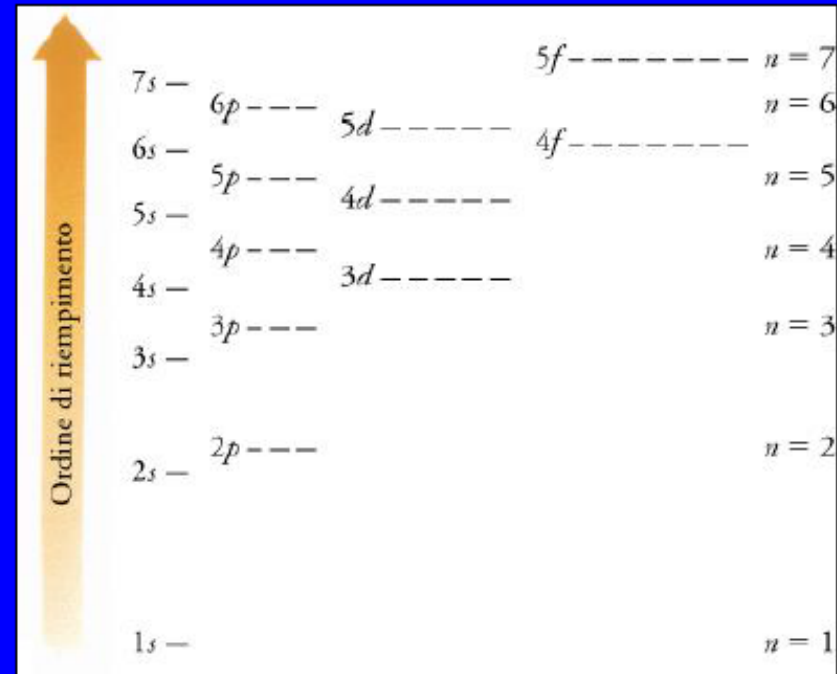
Zn Z=30 [Ar] 4s² 3d¹⁰



Successivamente si riempie il sottostrato 4p che è poco più alto del 3d con gli elementi



⋮



Il riempimento del sottostrato 4p conduce di nuovo ad una configurazione stabile (il 4d è molto più alto in energia, perfino più del 5s) e ad un elemento poco reattivo (il kripto)

Gli elementi del gruppo più a destra corrispondono al riempimento completo di un sottostrato p (eccetto l'He), che è molto più basso in energia del sottostrato successivo, e quindi ad una configurazione molto stabile.

Tali elementi

He	elio	$1s^2$
Ne	neon	$1s^2 2s^2 2p^6$
Ar	argon	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Kr	kripton	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

sono quindi non reattivi e noti come **gas nobili** e costituiscono il gruppo VIII A della tavola periodica

Elementi dello stesso gruppo (colonna) della tavola periodica hanno configurazioni elettroniche di valenza analoghe. Le proprietà e il comportamento chimico di un atomo dipendono proprio dalla configurazione elettronica di valenza.

Ad esempio gli elementi del gruppo IA hanno configurazioni:

H	idrogeno	$1s^1$	(eccezione)
Li	litio	$[\text{He}] 2s^1$	
Na	sodio	$[\text{Ne}] 3s^1$	
K	potassio	$[\text{Ar}] 4s^1$	

hanno tutti un solo elettrone di valenza ed una configurazione ns^1

Essi sono noti come **metalli alcalini** (eccetto H) ed hanno proprietà chimiche molto simili; ad esempio formano facilmente ioni Li^+ , Na^+ , K^+ , ciò perchè sono solo gli elettroni di valenza ad essere coinvolti nelle reazioni chimiche per cui **configurazioni degli elettroni di valenza simili implicano proprietà chimiche simili.**

Uno dei maggiori successi della meccanica quantistica è proprio la capacità di spiegare gli andamenti periodici scoperti dai chimici con l'introduzione della tavola periodica

Consideriamo gli elementi del gruppo IIA:

Be	berillio	[He] $2s^2$
Mg	magnesio	[Ne] $3s^2$
Ca	calcio	[Ar] $4s^2$
Sr	stronzio	[Kr] $5s^2$

Essi sono noti come **metalli alcalino-terrosi** ed hanno tutti una configurazione degli elettroni di valenza ns^2 e proprietà chimiche simili

La somiglianza tra le configurazioni degli elettroni di valenza spiegano la somiglianza tra le proprietà chimiche all'interno dei gruppi. In molti casi è sufficiente solo conoscere la configurazione di valenza che si può ricavare dal numero del gruppo.

Configurazioni Elettroniche, K-Zn

- K [Ar] 4s¹
- Ca [Ar] 4s²
- Sc [Ar] 4s² 3d¹
- Ti [Ar] 4s² 3d²
- V [Ar] 4s² 3d³
- **Cr [Ar] 4s¹ 3d⁵**
- Mn [Ar] 4s² 3d⁵
- Fe [Ar] 4s² 3d⁶
- Co [Ar] 4s² 3d⁷
- Ni [Ar] 4s² 3d⁸
- **Cu [Ar] 4s¹ 3d¹⁰**
- Zn [Ar] 4s² 3d¹⁰

Ordine di
Riempimento
Anomalo

Ordine di
Riempimento
Anomalo

Diagrammi Orbitalici IV: Sc → Zn

			4s			3d			
Scandio	Sc	[Ar] 4s ² 3d ¹							
Titanio	Ti	[Ar] 4s ² 3d ²							
Vanadio	V	[Ar] 4s ² 3d ³							
Cromo	Cr	[Ar] 4s ¹ 3d ⁵							
Manganese	Mn	[Ar] 4s ² 3d ⁵							
Ferro	Fe	[Ar] 4s ² 3d ⁶							
Cobalto	Co	[Ar] 4s ² 3d ⁷							
Nichel	Ni	[Ar] 4s ² 3d ⁸							
Rame	Cu	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰							
Zinco	Zn	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰							

Configurazioni Elettroniche, K - Kr

N. Atomico	Elemento	Simbolo	Configurazione Elettronica			
19	POTASSIO	K	Ar	4s ¹		
20	CALCIO	Ca	Ar	4s ²		
21	SCANDIO	Sc	Ar	4d ¹	4s ²	
22	TITANIO	Ti	Ar	4d ²	4s ²	
23	VANADIO	V	Ar	4d ³	4s ²	
24	CROMO	Cr	Ar	4d ⁵	4s ¹	
25	MANGANESE	Mn	Ar	4d ⁵	4s ²	
26	FERRO	Fe	Ar	4d ⁶	4s ²	
27	COBALTO	Co	Ar	4d ⁷	4s ²	
28	NICHEL	Ni	Ar	4d ⁸	4s ²	
29	RAME	Cu	Ar	4d ¹⁰	4s ¹	
30	ZINCO	Zn	Ar	4d ¹⁰	4s ²	
31	GALLIO	Ga	Ar	3d ¹⁰	4s ²	4p ¹
32	GERMANIO	Ge	Ar	3d ¹⁰	4s ²	4p ²
33	ARSENICO	As	Ar	3d ¹⁰	4s ²	4p ³
34	SELENIO	Se	Ar	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁴
35	BROMO	Br	Ar	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁵
36	KRIPTON	Kr	Ar	3d ¹⁰	4s ²	4p ⁶

18

2

10

6

Tabella Periodica degli Elementi - Anomalie nel Riempimento Elettronico

59

H 1																	He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac** 89	Af 104	Ha 105													

*	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
**	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

Raggio atomico

Un atomo non ha una grandezza definita in quanto la distribuzione statistica degli elettroni non termina bruscamente ad una certa distanza ma diminuisce gradualmente con la distanza dal nucleo. Di conseguenza le dimensioni di un atomo sono definite in maniera alquanto arbitraria e diverse definizioni di raggi atomici sono possibili. La più comune si riferisce ai raggi covalenti, ricavati dalla distanza fra i nuclei in composti molecolari H_2 , Cl_2 , ecc.

I raggi atomici seguono il seguente andamento:

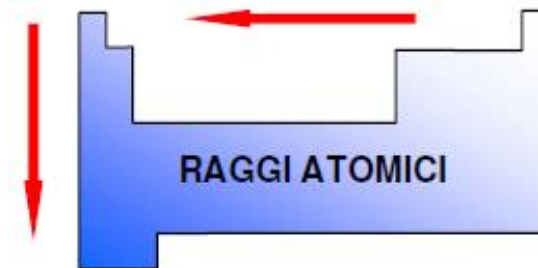
- **diminuiscono da sinistra a destra lungo un periodo**
- **aumentano scendendo lungo il gruppo**



Raggi Atomici degli Elementi s e p

H 0.37								He 0.5
Li 1.52	Be 1.11	B 0.88	C 0.77	N 0.70	O 0.66	F 0.84	Ne 0.70	
Na 1.86	Mg 1.60	Al 1.43	Si 1.17	P 1.10	S 1.04	Cl 0.99	Ar 0.94	
Na 2.31	Ca 1.97	Ga 1.22	Ge 1.22	As 1.21	Se 1-17	Se 1.14	Kr 1.09	
Rb 2.44	Sr 2.15	In 1.62	Sn 1.40	Sb 1.41	Te 1-37	I 1.33	Xe 1.30	
Rb 2.62	Ba 2.17	Tl 1.71	Pb 1.75	Bi 1.46	Po 1-5	As 1.4	Rn 1.4	

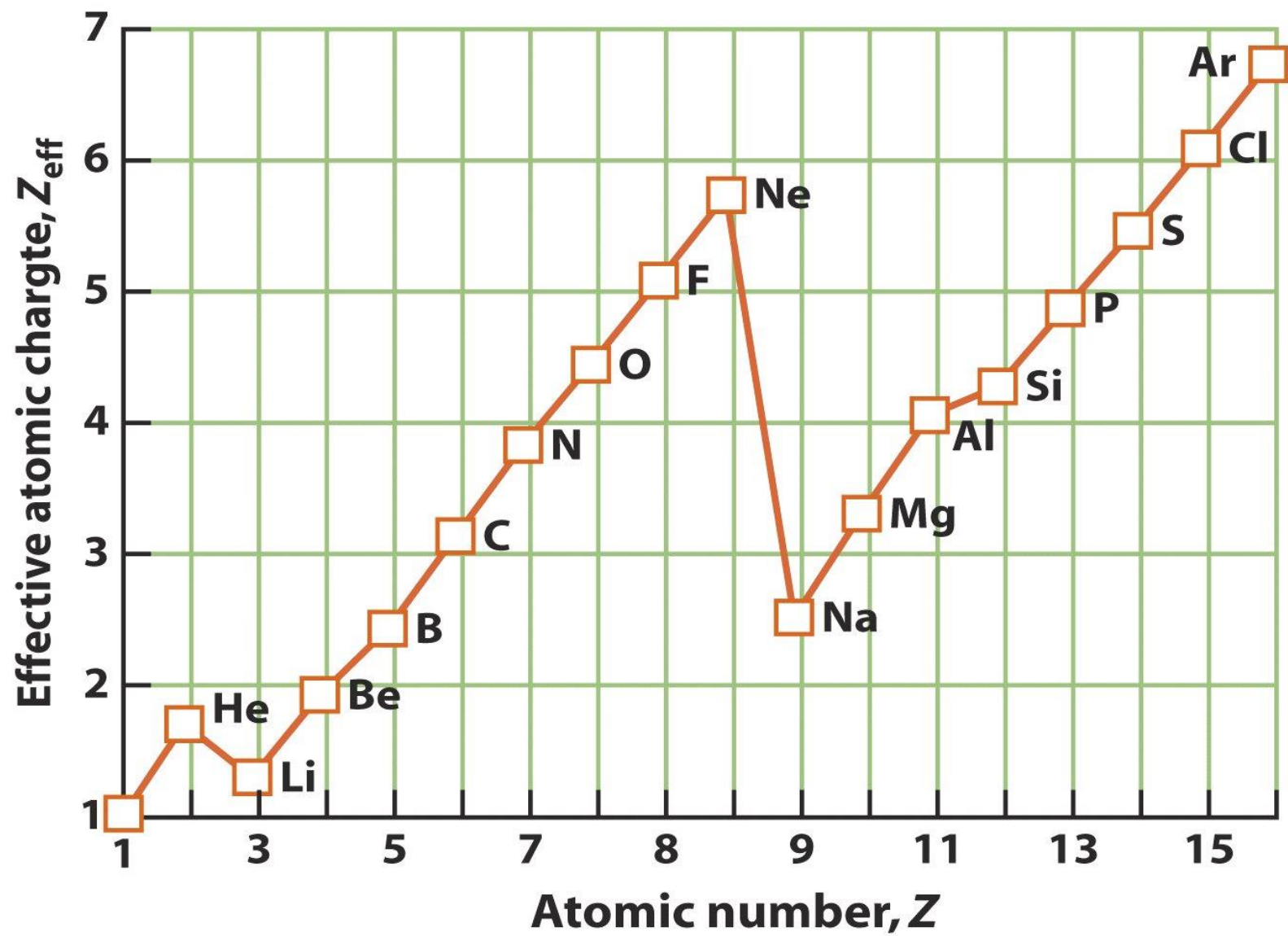
Andamenti Periodici



In una certa serie, n non varia, ma Z^* aumenta bruscamente.

Li = 1.3, Be = 1.95, B = 2.6, C = 3.25, N = 3.90, O = 4.55, F = 5.20, Ne = 5.85

Poiché lo schermo è poco efficace, si ha un brusco calo del raggio.



Questo andamento può essere spiegato sulla base dei fattori che influenzano le dimensioni dell'orbitale più esterno:

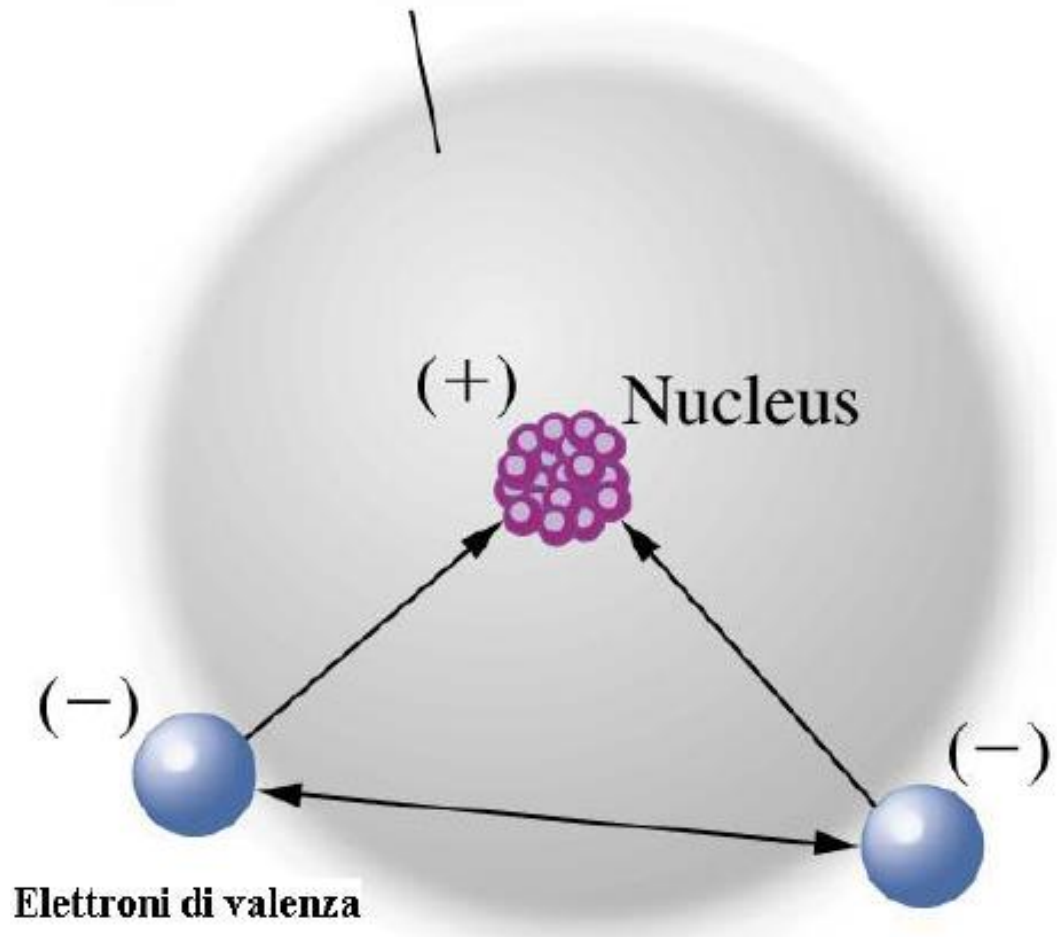
1. maggiore è il numero quantico n più grande è l'orbitale
2. maggiore è la carica nucleare efficace più piccolo è l'orbitale

La **carica nucleare efficace** è la carica positiva netta di cui un elettrone risente tenendo conto dell'azione di schermo degli elettroni più interni.

Li litio $1s^2 2s^1$ $Z=3$ $Z_{\text{eff}}=3-2=1$ per l'elettrone $2s$

La carica nucleare efficace aumenta lungo un periodo perchè aumenta Z ma non gli elettroni del core.

Schermo alla carica nucleare da parte degli elettroni di core



Energia di ionizzazione

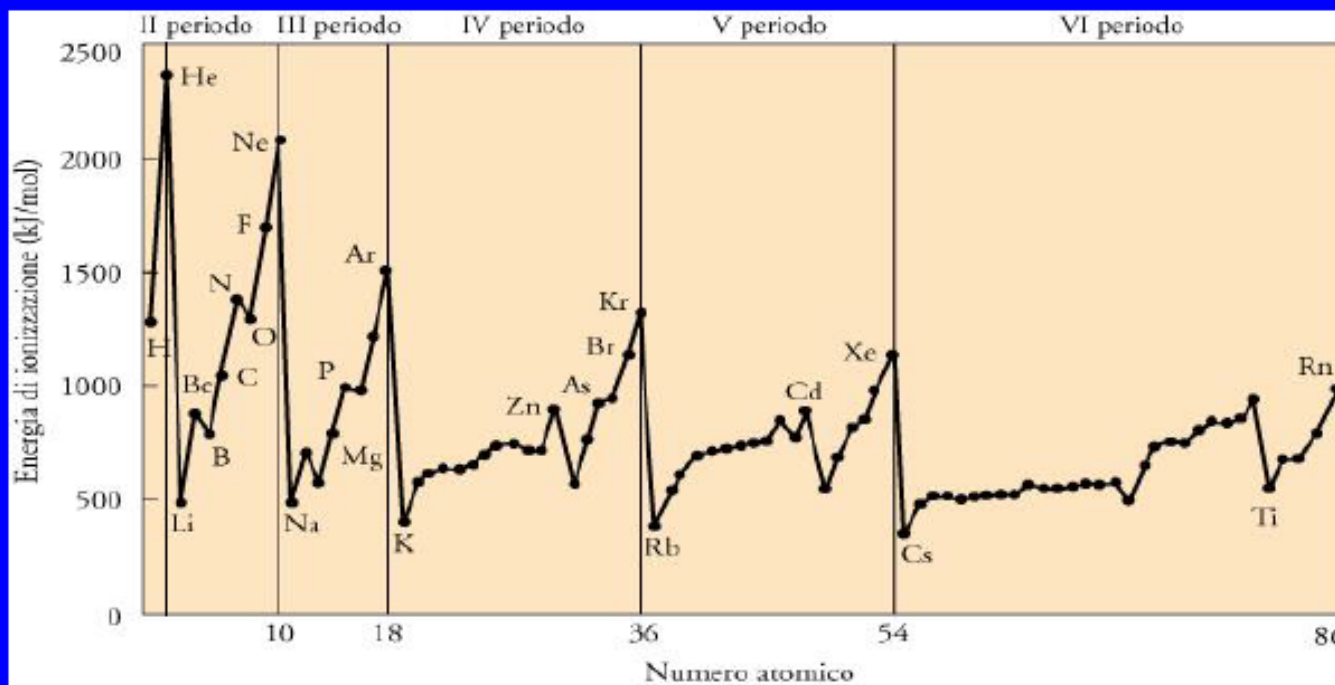
L'energia (o potenziale) di prima ionizzazione è l'energia minima necessaria per rimuovere l'elettrone più esterno di un atomo neutro allo stato gassoso.

Ad esempio per l'atomo di litio:

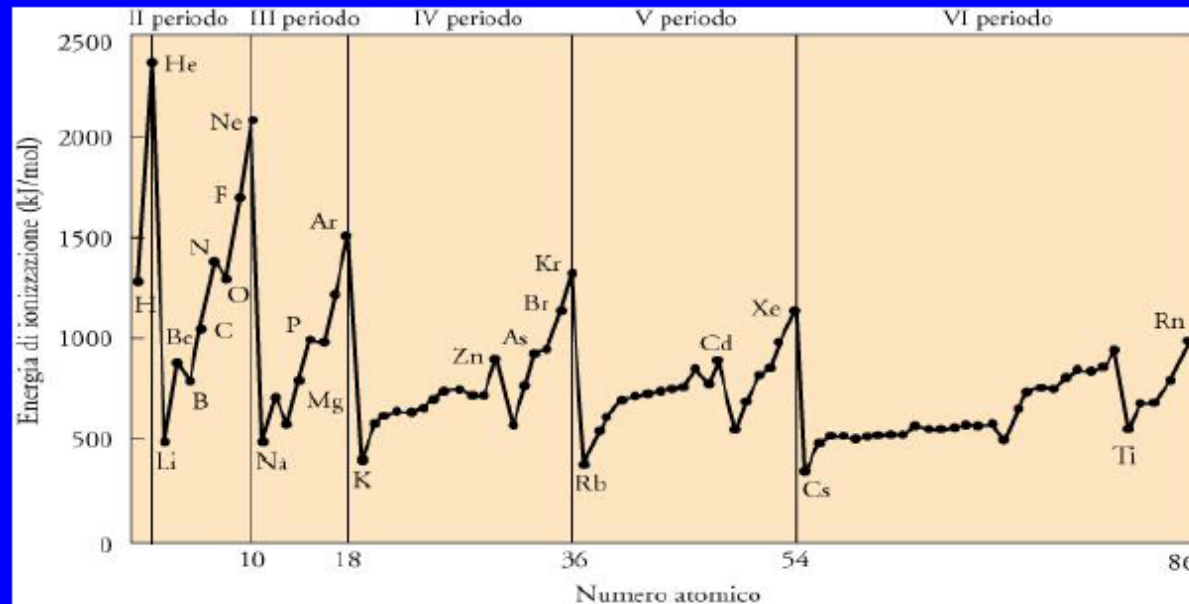


Le energie di ionizzazione sono in genere riferite ad una mole di atomi e riportate in kJ/mol. Talvolta esse sono riportate in elettronvolt (eV) che è l'energia acquistata da un elettrone quando è accelerato da una differenza di potenziale di 1 volt.

In un gruppo principale (I-VIIIA) le energie di ionizzazione diminuiscono procedendo verso il basso: ciò perchè scendendo lungo il gruppo le dimensioni atomiche aumentano e l'elettrone più esterno è più facile da rimuovere.



All'interno di un periodo l'energia di prima ionizzazione aumenta con il numero atomico: essa è quindi minima per i metalli alcalini e massima per i gas nobili.



Nel primo caso si ha un elettrone esterno ad una configurazione con sottogruppo p completo e che può essere perso facilmente. Nel secondo caso si deve togliere un elettrone da una configurazione con sottogruppo p completo, molto stabile, e ciò richiede notevole energia.

Affinità elettronica

L'affinità elettronica è la variazione di energia per il processo di addizione di un elettrone ad un atomo neutro allo stato gassoso per dare uno ione negativo.



Se lo ione negativo è stabile la variazione di energia ha un valore negativo. Le affinità elettroniche sono in genere riferite ad una mole di atomi e riportate in kJ/mol.

Grandi valori negativi indicano uno ione molto stabile, mentre valori positivi indicano uno ione instabile rispetto alla dissociazione in un elettrone e l'atomo neutro.

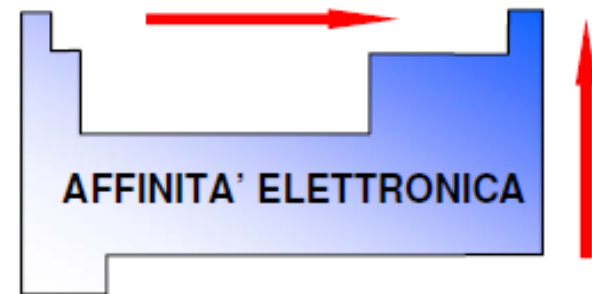
Affinità Elettroniche degli Elementi dei Gruppi Principali

1A (1)							8A (18)
H - 72.8	2A (2)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	He (+ 21)
Li - 59.6	Be (+241)	B - 26.7	C - 122	N 0	O . 141	F - 328	Ne (+ 29)
Na - 52.9	Mg (+230)	Al - 42.5	Si - 134	P - 72.0	S - 200	Cl - 349	Ar (+ 34)
K - 48.4	Ca (+156)	Ga - 28.9	Ge - 119	As - 78.2	Se - 195	Br - 325	Kr (+ 39)
Rb - 46.9	Sr (+167)	In - 28.9	Sn - 107	Sb - 103	Te - 190	I - 295	Xe (+ 40)
Cs - 45.5	Ba (+52)	Tl - 19.3	Pb - 35.1	Bi 91.3	Po - 183	At - 270	Rn (+ 41)

Andamenti dell'Affinità Elettronica

- Nel periodo tende a crescere (verso il fondo)
- Nel gruppo le variazioni sono meno prevedibili. (EA è dominata da effetti di riempimento di strato e dall'energia di appaiamento).

Andamenti Periodici



- L'acquisizione di elettroni può essere sia endotermica ($- EA$) che esotermica ($+ EA$).

Gli elementi dei gruppi VIA-VIIA hanno le più alte e negative affinità elettroniche e formano anioni con carica -2 e -1 in modo da conseguire la configurazione elettronica a gas nobile



Malgrado le affinità elettroniche più basse i non metalli del gruppo V, azoto e fosforo, possono acquistare tre elettroni per dare trianioni, quali N^{3-} e P^{3-} , con la configurazione elettronica di gas nobile.



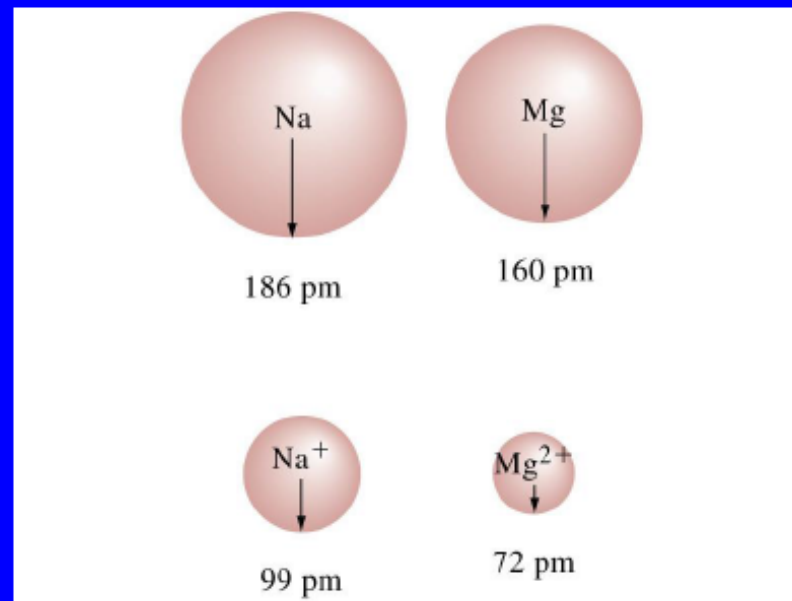
Solo il carbonio, nel gruppo IV, può formare un tetranione, C^{4-} , particolarmente instabile e reattivo.



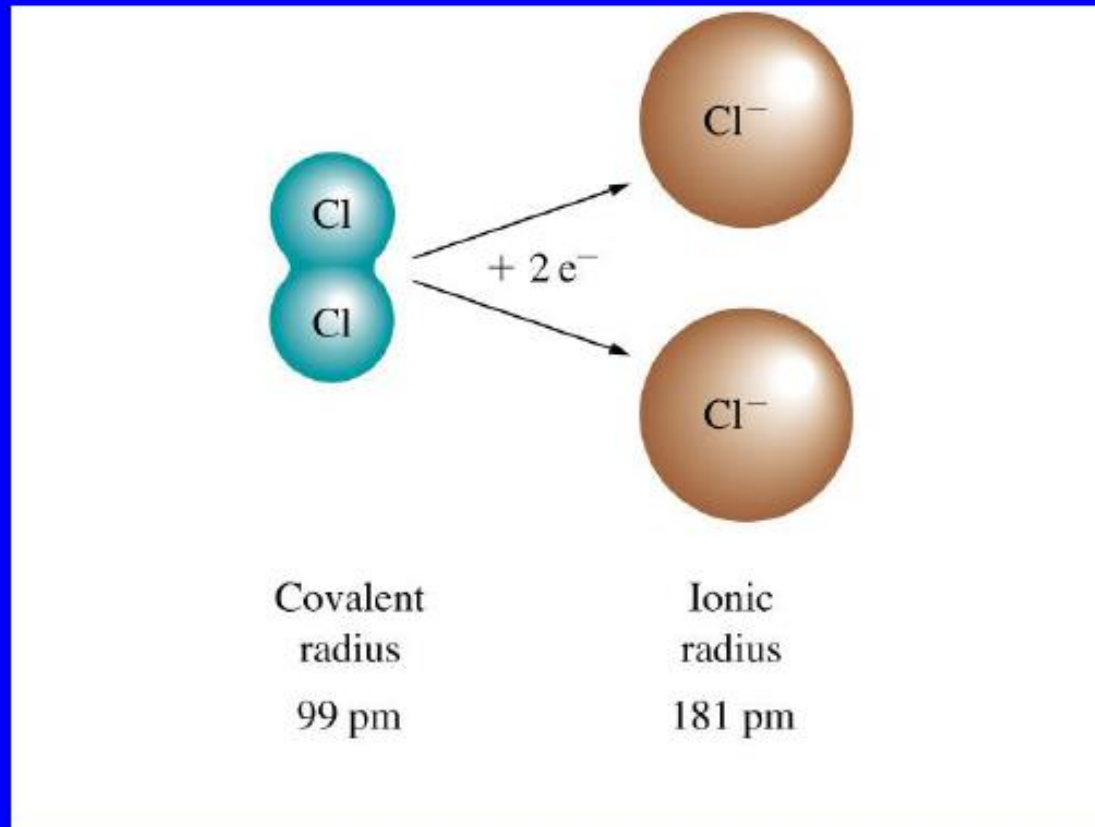
Raggi ionici

Sono riferiti alla regione sferica attorno al nucleo dello ione entro la quale è più probabile trovare l'elettrone. La definizione è in qualche modo arbitraria come per i raggi atomici (es. distanze tra i nuclei dei cristalli, diffrazione ai raggi X).

Un catione è più piccolo del corrispettivo atomo neutro perché ha perso gli elettroni di valenza o parte di essi. $R_{\text{catione}} < R_{\text{atomo}}$



Al contrario un anione è più grande del corrispettivo atomo neutro perchè ha acquistato degli elettroni. $R_{\text{anione}} > R_{\text{atomo}}$



I raggi ionici aumentano scendendo lungo un gruppo a causa dell'aumento del numero di elettroni.

I raggi ionici diminuiscono lungo un periodo (cationi ed anioni vanno considerati separatamente)



Ione
raggio (Å)

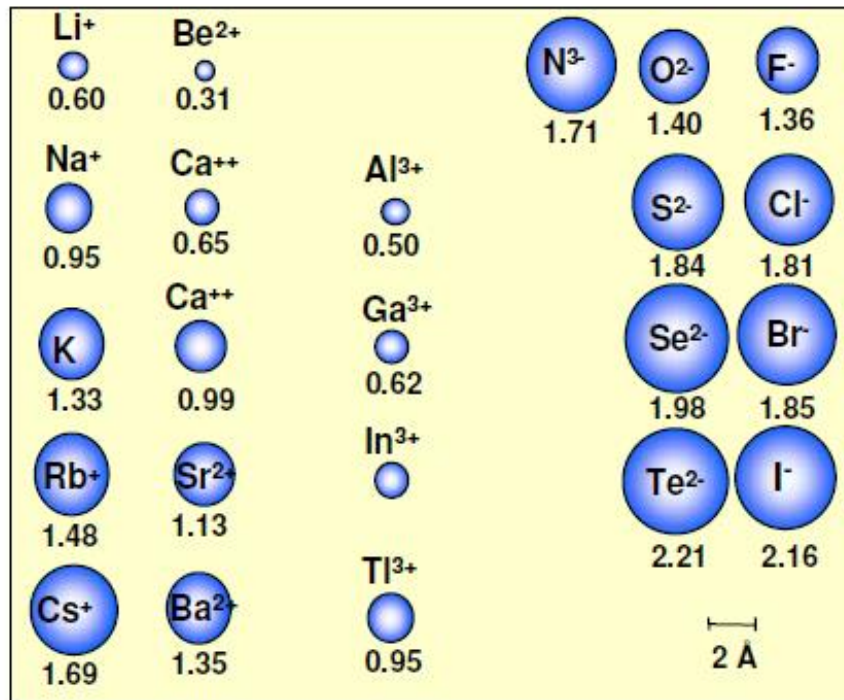
Na^+ 0,95
 Mg^{2+} 0,65
 Al^{3+} 0,50

S^{2-} 1,84
 Cl^- 1,81

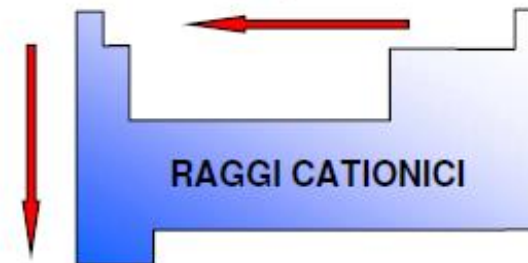
Isoelettronici con Ne

Isoelettronici con Ar

Raggi Ionici



Andamenti Periodici



- La carica è il fattore dominante che determina la dimensione degli ioni.
- La geometria, il numero di coordinazione, e lo stato di spin contribuiscono ma in misura inferiore.

Serie isoelettronica
n = 10

