

La moderna teoria atomica

La descrizione dettagliata del sistema nucleo - elettroni non può essere effettuata con gli strumenti della fisica classica. Infatti la fisica classica è in grado di descrivere la realtà solamente ad un livello approssimato. Tale approssimazione è impercettibile quando le dimensioni dei sistemi descritti sono “ordinarie”, ma diventa inaccettabile quando si cerca di descrivere sistemi aventi dimensioni atomiche o subatomiche.

Questo è il motivo per cui la limitatezza delle leggi della fisica classica è emersa solo in tempi relativamente recenti, dopo che le tecniche sperimentali si sono evolute al punto da consentire lo studio di sistemi microscopici, come gli atomi e le molecole. In seguito alle fondamentali scoperte avvenute negli ultimi cento anni, la meccanica classica ha lasciato il posto alla **meccanica quantistica**

La moderna teoria atomica

La conoscenza della struttura elettronica di una sostanza consente di **comprendere e prevedere** il suo comportamento. Infatti, quando gli atomi reagiscono, è la loro “**parte esterna**”, i loro elettroni, che interagisce.

Numero di elettroni

“Localizzazione”

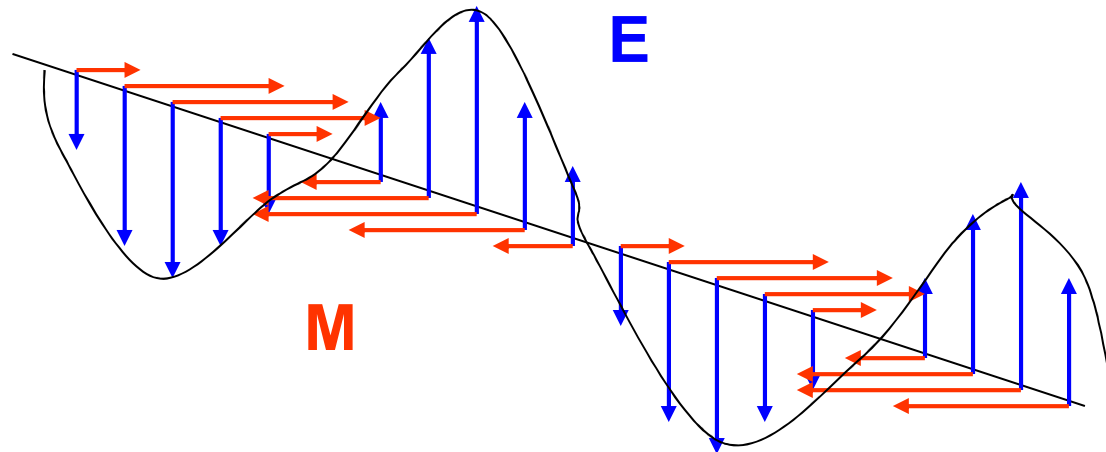
Energia

Attenzione!: gli elettroni non si comportano come le cose che ci sono familiari nel nostro mondo macroscopico.

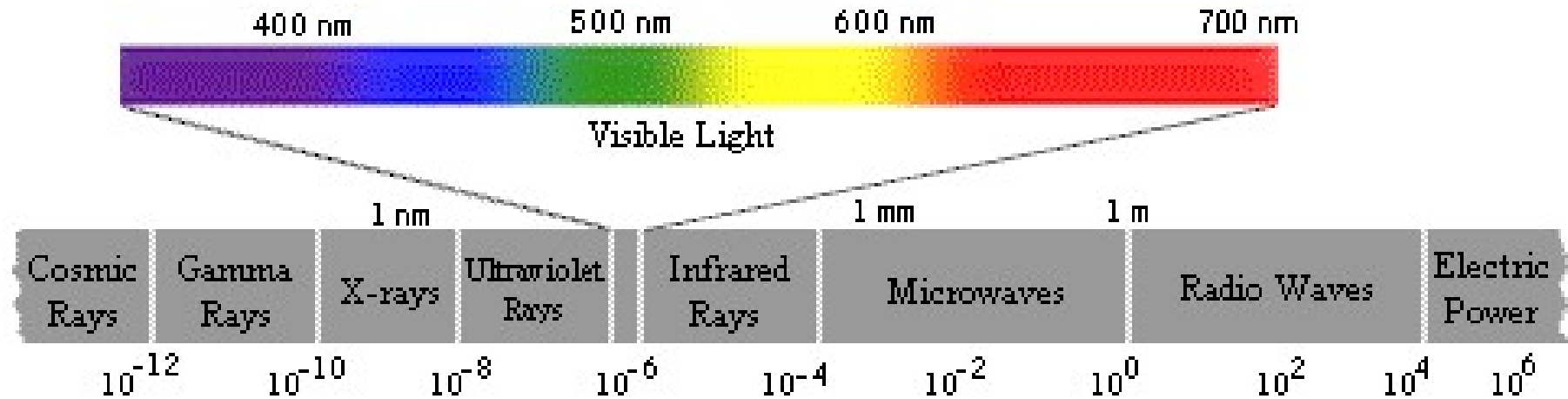
La radiazione elettromagnetica

La maggior parte delle informazioni sulla struttura elettronica degli atomi è stata ottenuta dallo studio della luce emessa o assorbita dalle varie sostanze presenti in natura.

La radiazione elettromagnetica trasporta energia nello spazio muovendosi alla velocità di 3.00×10^8 m/s. Essa ha proprietà elettriche e magnetiche. Le sue proprietà ondulatorie derivano dalle periodiche oscillazioni delle sue due componenti.

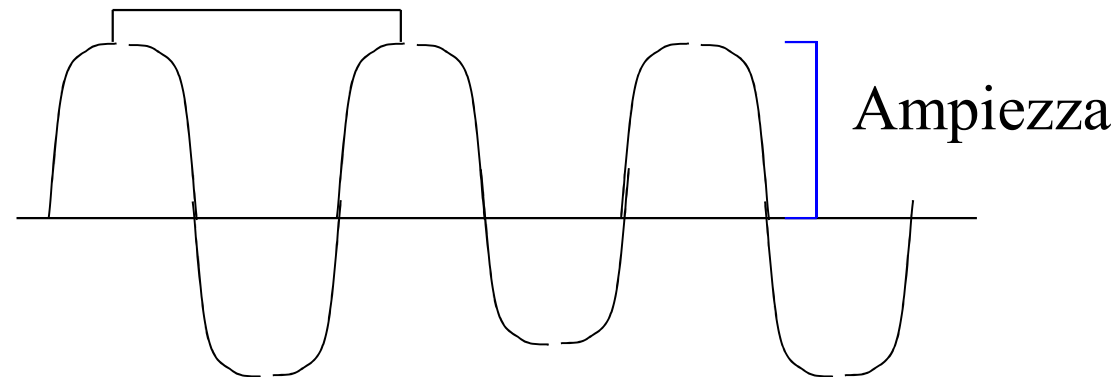


Spettro delle radiazioni elettromagnetiche



λ = lunghezza d'onda

Numero di massimi nell'unità di tempo (s) = ν



ν = frequenza della radiazione = c / λ c = velocità della luce nel vuoto

Spettri di assorbimento atomico

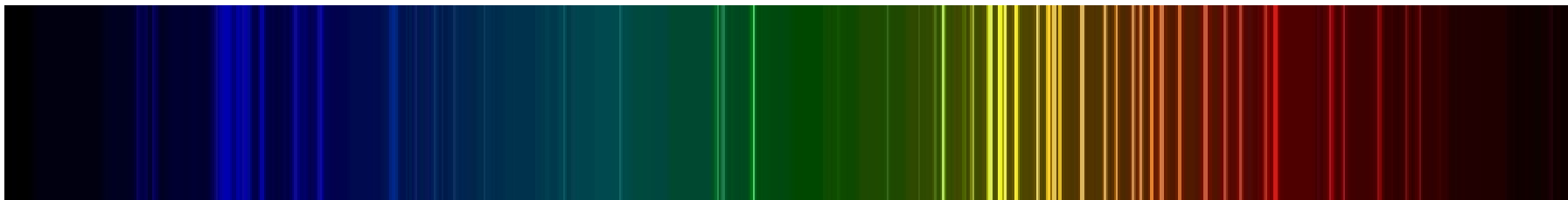
H



He



Ne



Dualismo onda-particella

- In fisica classica esiste una netta separazione fra corpi materiali e onde: alcuni fenomeni, come **l'interferenza**, appartengono solo al mondo delle onde e non hanno nulla a che vedere con le particelle materiali; altri fenomeni, come gli **urti**, hanno senso solo per le particelle e non per le onde.
- Questa separazione cessa di esistere nella meccanica quantistica: una stessa entità fisica (ad esempio un elettrone) può essere descritta come particella o come onda, a seconda del tipo di esperimento in cui viene studiata. Questo dualismo viene formalizzato dalla cosiddetta **relazione di De Broglie**, che associa ad una particella di massa **m** che si muove a velocità **v** un'onda avente lunghezza d'onda:

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

- dove la grandezza $p = mv$ è detta "momento" (lineare) della particella. La quantità h è chiamata **costante di Plank** ed ha un valore estremamente piccolo ($6.63 \cdot 10^{-34}$ J s)

Dualismo onda-particella

Dato il valore della costante di Plank, le onde associate a corpi di dimensioni ordinarie hanno una lunghezza d'onda talmente piccola da non poter essere misurata con alcuno strumento.

Ad esempio, la lunghezza d'onda di un corpo di massa 1 Kg che si muove alla velocità di 10 Km/h è pari a $2.4 \cdot 10^{-32}$ m

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad h = 6.63 \cdot 10^{-32} \text{ Js}$$

Principio di indeterminazione di Heisenberg

In fisica classica, due qualsiasi grandezze possono essere determinate *contemporaneamente* con qualsiasi grado di accuratezza. Ciò non è più vero in meccanica quantistica: il **principio di indeterminazione** stabilisce che *non è possibile determinare contemporaneamente e con una accuratezza arbitrariamente elevata alcune coppie di grandezze fisiche.*

Ad esempio, per il momento p (mv) e la posizione di una particella lungo l'asse x , vale la seguente relazione:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq h/4\pi$$

dove Δp e Δx sono le incertezze su momento e posizione, rispettivamente.

Se si conosce l'energia con poca incertezza allora grande è l'incertezza sulla posizione

L'equazione di Schrödinger

In meccanica quantistica, uno stato (stazionario) di un sistema è completamente descritto da una cosiddetta **funzione di stato** o **funzione d'onda**, dipendente dalle coordinate di tutte le particelle costituenti il sistema

In generale, per un sistema quantistico possono esserci **diversi stati accessibili**, ciascuno descritto da una appropriata funzione di stato. Tutte le possibili funzioni di stato di un sistema sono ricavate come soluzioni di un'equazione differenziale universalmente valida, detta **equazione d'onda** o **equazione di Schrödinger**. Questa equazione, oltre che dalle **coordinate spaziali** di tutte le particelle costituenti il sistema, dipende **dall'energia totale** del sistema stesso e dalle **interazioni reciproche** fra le particelle.

L'equazione di Schrödinger

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

\hat{H} è l'operatore Hamiltoniano , E l'energia totale (cinetica e potenziale) dell'elettrone descritto dalla funzione d'onda ψ

Per il caso piu' semplice di un sistema costituito da una sola particella di massa m in moto unidimensionale lungo x , l'equazione d'onda è:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi(x)}{d^2 x} + V(x) \psi(x) = E \psi(x)$$

dove $V(x)$ e' l'energia potenziale della particella ed E la sua energia totale. In questo caso semplice, le funzioni d'onda ψ che descrivono tutti gli stati accessibili al sistema dipendono da una sola variabile (x).

Significato della funzione d'onda

- L'equazione di Schrödinger ammette generalmente **infinite soluzioni** (funzioni di stato), ciascuna delle quali descrive uno **stato accessibile** al sistema. Ad ogni stato del sistema corrisponde una **determinata energia totale**. Può accadere che a diversi stati accessibili di un sistema corrisponda la stessa energia: si dice allora che questi stati sono **degeneri**.
- **Una funzione d'onda** contiene la **descrizione completa del sistema nello stato ad essa corrispondente**, nel senso che tutte le caratteristiche fisiche del sistema in quello stato sono da essa ricavabili mediante opportune manipolazioni matematiche.

Significato della funzione d'onda

Un'importante proprietà delle funzioni di stato riguarda la localizzazione delle particelle di un sistema. Per il caso più semplice di un sistema costituito da una sola particella, il quadrato del modulo della funzione d'onda corrispondente ad uno stato permesso, $[\psi(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})]^2$, è direttamente collegato alla **probabilità** che la particella si trovi in un certo punto dello spazio. Più in particolare, la quantità $[\psi(\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z})]^2 dV$ fornisce la probabilità che la particella si trovi nel volume infinitesimo dV centrato nel punto di coordinate (x, y, z) .

Gli atomi monoelettronici

- L'atomo di idrogeno è il più semplice sistema atomico possibile, essendo costituito da due sole particelle cariche ($1 p + 1 e$) che interagiscono elettrostaticamente; lo stesso grado di complessità è mostrato da qualsiasi sistema atomico monoelettronico (sistema "idrogenoide"), come ad esempio lo ione He^+ .
- L'equazione d'onda per un sistema idrogenoide può essere risolta **esattamente**: cioè, è possibile ottenere la forma analitica esatta di tutte le funzioni di stato del sistema insieme allo spettro di tutti i possibili valori di energia.

Quantizzazione dell'energia

Per quanto riguarda i sistemi idrogenoidi, si trova che i valori di energia permessi sono dati dalla espressione seguente:

$$E = -\frac{C}{n^2}$$

Dove **n** è un numero intero che può assumere tutti i possibili valori positivi: **1, 2, 3, 4, 5, ...** e **C** è un termine costante che contiene le **masse** e le **cariche elettriche** del nucleo e dell'elettrone. **n** viene detto **numero quantico principale**.

Quantizzazione dell'energia

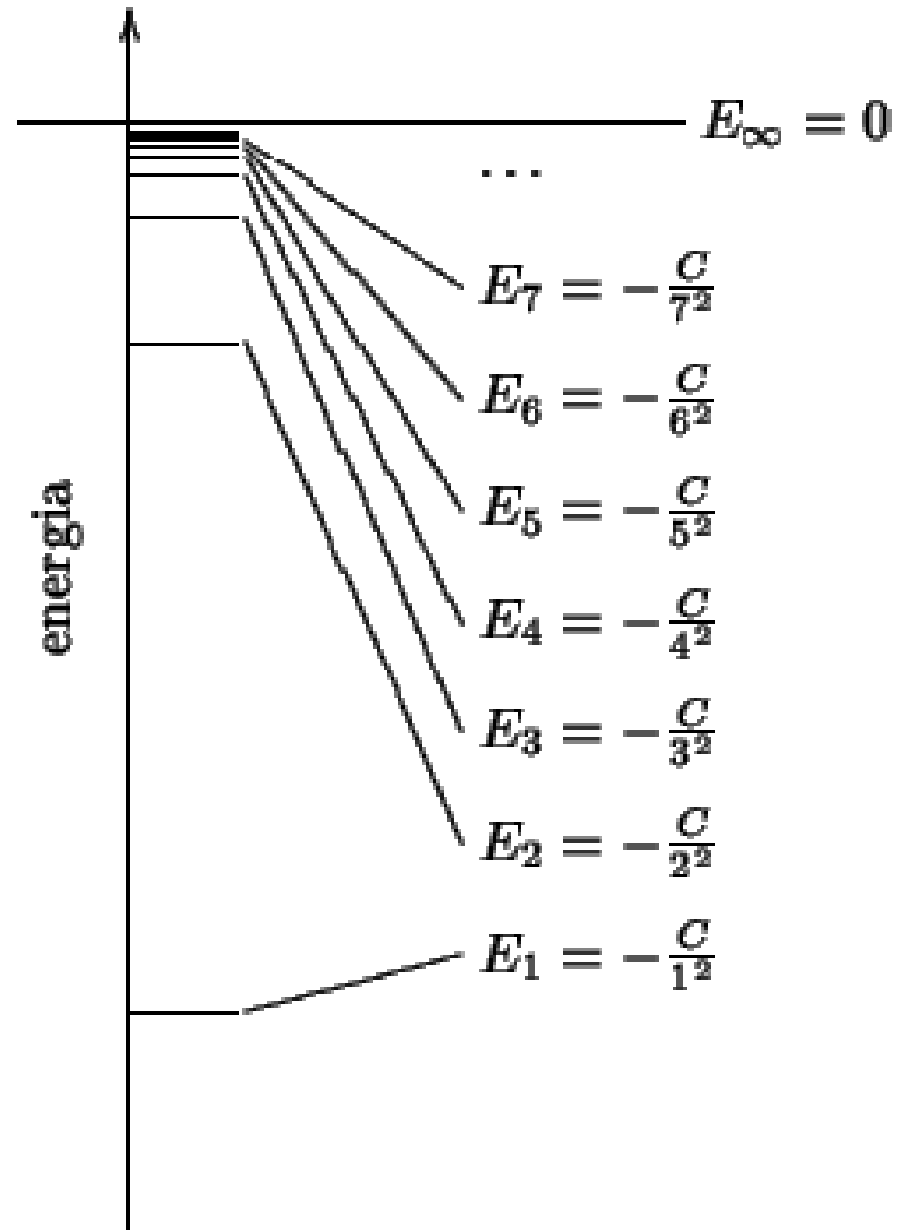
$$E = -\frac{C}{n^2}$$

l'energia di un sistema monoelettronico è **quantizzata**: ciò è una conseguenza del fatto che il numero quantico principale può assumere solo valori interi.

Tutti i possibili valori di **energia** del sistema monoelettronico sono **negativi** e tendono a zero quando n tende ad infinito. Lo stato di minima energia, cioè lo **stato fondamentale**, si ottiene per $n = 1$; se l'atomo idrogenoide acquista energia, può passare ad un cosiddetto **stato eccitato**, caratterizzato da **$n > 1$**

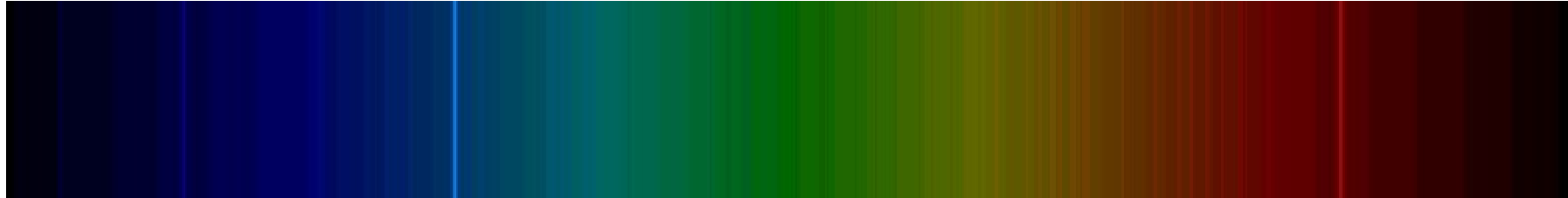
Livelli energetici permessi

E' importante realizzare che ad un certo istante di tempo un atomo di idrogeno si trova in uno solo degli stati permessi, descritto da una corrispondente funzione di stato e avente energia corrispondente ad un certo valore di n : se il sistema perde o acquista energia, può compiere una **transizione** ad un diverso stato, descritto da una diversa funzione di stato e avente energia diversa (ma sempre limitata ad uno dei possibili valori discreti dati dall'espressione vista prima).



Spettri di assorbimento atomico

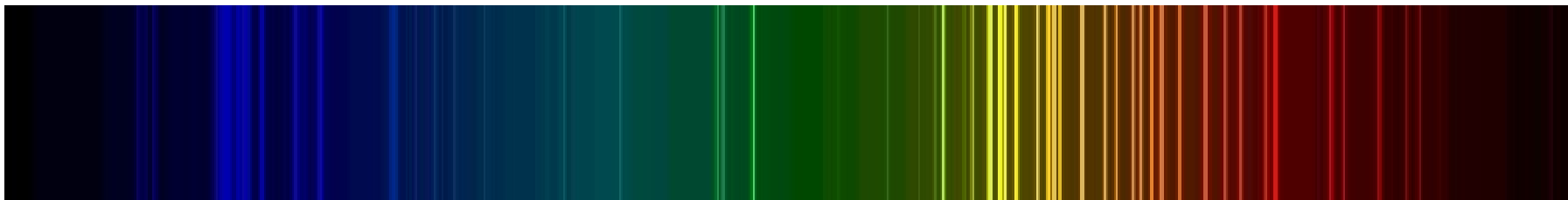
H



He

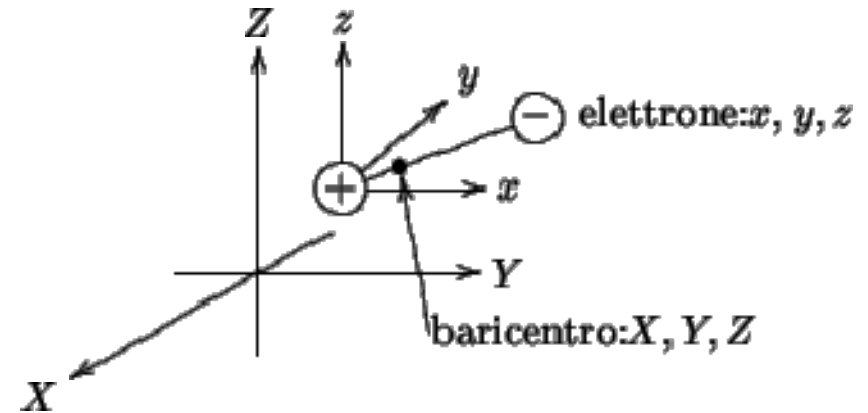


Ne



Le funzioni di stato dell'atomo di idrogeno

Le funzioni di stato soluzioni dell'equazione d'onda per un atomo idrogenoide sono funzioni di 6 variabili (3 coordinate per il nucleo e 3 coordinate per l'elettrone); tuttavia, è possibile scrivere ciascuna di esse come prodotto di due funzioni di 3 variabili, una dipendente dalle sole coordinate $(X; Y; Z)$ del baricentro del sistema e una dipendente dalle sole coordinate (x, y, z) dell'elettrone **rispetto** al nucleo:



$$\Psi = \psi_B(X, Y, Z) \psi_e(x, y, z)$$

Le funzioni $\psi_e(x, y, z)$ dipendenti dalle coordinate relative dell'elettrone rispetto al nucleo sono chiamate **orbitali** e costituiscono la parte più importante della funzione d'onda: esse descrivono gli stati accessibili all'elettrone di un atomo idrogenoide.

I numeri quantici

Si trova che gli orbitali di un sistema **monoelettronico** dipendono dal **numero quantico principale** (cioè quel numero intero che determina i possibili valori dell'energia) e da altri due numeri quantici:

l numero quantico momento angolare. Esso determina i valori permessi del momento angolare dell'elettrone e quindi, intuitivamente, determina la “**forma**” **della regione di spazio accessibile all'elettrone**. I possibili valori di l sono limitati da n . In particolare deve essere $0 \leq l \leq n-1$. Quindi, ad esempio, se $n = 3$, allora $l = 0, 1, 2$. I possibili valori di l vengono comunemente indicati con lettere: $0 = s, 1 = p, 2 = d, 3 = f, \dots$

m_l numero quantico magnetico. E' in relazione con il campo magnetico associato al moto angolare dell'elettrone (che, essendo carico, è assimilabile ad una corrente elettrica). Dipendendo dal moto angolare, m_l dipende da l . In particolare: $-l \leq m_l \leq l$. Cioè, ad esempio, se $l = 2$, allora $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$. Le funzioni d'onda aventi gli stessi valori di n ed l , ma diversi valori di m_l differiscono solamente per la **loro orientazione nello spazio**.

Degenerazione degli orbitali

Abbiamo visto che per un sistema **monoelettronico** l'energia dei vari stati permessi dipende solamente dal numero quantico principale. Ne segue che tutti gli orbitali con lo stesso **valore di n** sono degeneri, cioè descrivono stati che pur essendo diversi fra loro, hanno la medesima energia.

Gli orbitali dell'atomo di idrogeno

- Ciascun orbitale di un atomo idrogenoide è individuato univocamente dai tre numeri quantici n , l ed m_l .

n	l	m_l	totale orbitali: n^2
1	0	0	1
2	0	0	4
	1	-1, 0, 1	
3	0	0	9
	1	-1, 0, 1	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	
4	0	0	16
	1	-1, 0, 1	
	2	-2, -1, 0, 1, 2	
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	
...

Un'orbitale è una funzione di tre variabili (le coordinate spaziali x , y , z dell'elettrone rispetto al nucleo): ciò rende impossibile la sua rappresentazione grafica completa (servirebbe uno spazio a quattro dimensioni). Esistono diversi modi di rappresentare un orbitale mettendo in evidenza una sua caratteristica di interesse.

Superfici di contorno

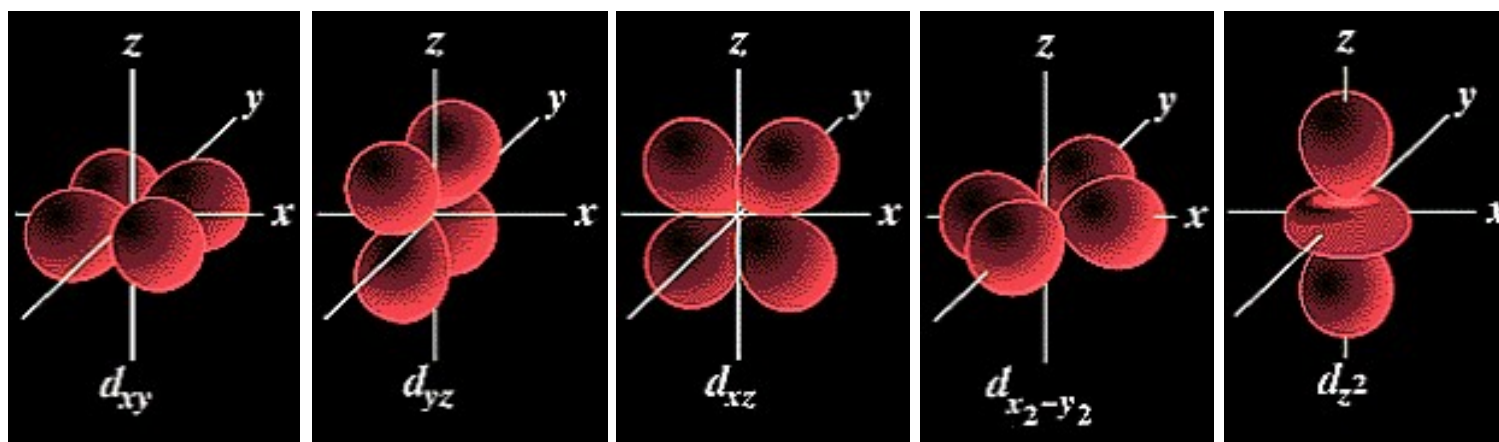
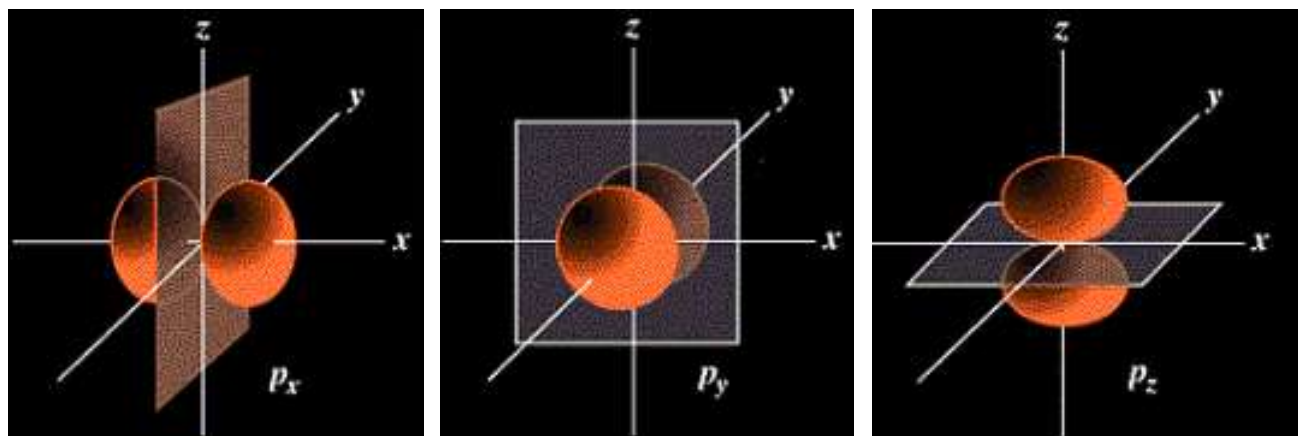
Un' utile modo di rappresentare gli orbitali è quello di tracciare le cosiddette **superfici di contorno**. Per una data funzione orbitale, la superficie di contorno è quella superficie in cui il valore della funzione è costante e tale che la probabilità di trovare l'elettrone al suo interno è pari ad un valore prefissato (ad esempio 90%) (ricordate che la probabilità di trovare l'elettrone in un volume infinitesimo centrato nel punto di coordinate (x, y, z) è data da $[\psi(x,y,z)]^2 dV$; quindi, se indichiamo con V il volume della superficie di contorno, si richiede

$$\int_V |\psi(x, y, z)|^2 dV = 0.9$$

Si ottiene in tal modo una rappresentazione “pittorica” della forma dell'orbitale.

Superfici di contorno

S



Gli atomi polielettronici

Il trattamento quantomeccanico degli atomi a più elettroni è reso estremamente complicato dal fatto che, oltre **all'interazione** di ciascun **elettrone** con il **nucleo**, bisogna tenere conto delle mutue **interazioni repulsive tra gli elettroni**. Ciò fa sì che il problema **NON** possa essere risolto esattamente, ma solo in modo **approssimato**.

Le soluzioni dell'equazione d'onda per un atomo polielettronico costituito da un nucleo ed N elettroni sono delle funzioni di 3N variabili. Un'approssimazione molto usata per trovare una soluzione a questo complicato problema è la cosiddetta **approssimazione orbitalica**, in cui il **nucleo** viene considerato **immobile** (così la funzione di stato del sistema non dipende dalle sue coordinate) e la funzione d'onda viene scritta come una **combinazione** di **orbitali monoelettronici** molto simili a quelli che abbiamo visto per un sistema idrogenoide:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) = F[\psi_1(x_1, y_1, z_1) \psi_2(x_2, y_2, z_2) \dots \psi_N(x_N, y_N, z_N)]$$

Gli atomi polielettronici

Deve essere ben chiaro che questa è solo un'approssimazione alla vera funzione d'onda: quest'ultima, infatti, non è affatto separabile in contributi attribuibili ai singoli elettroni.

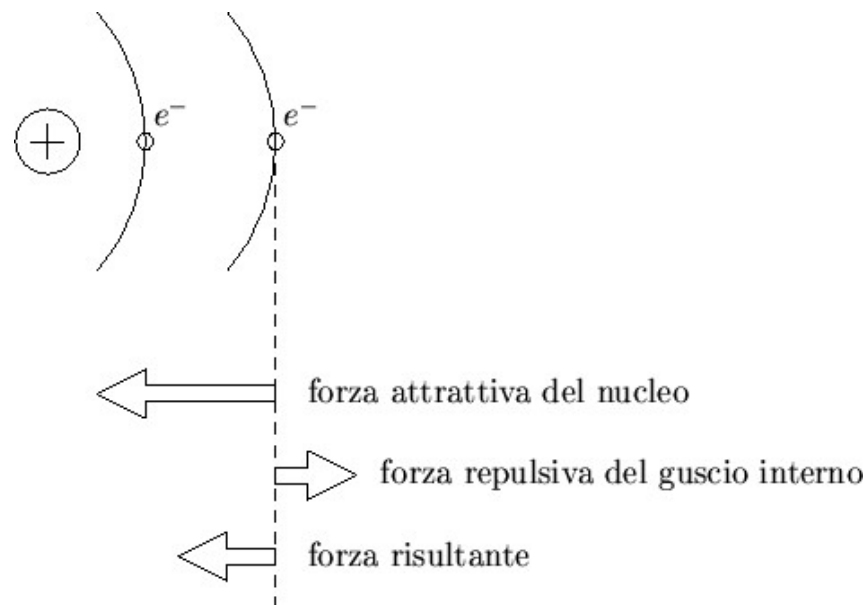
La funzione d'onda ottenuta con l'approssimazione orbitalica consente di stabilire la cosiddetta **configurazione elettronica** di un atomo. Questa consiste nella specifica, per ogni elettrone, dell'orbitale che ne descrive lo stato. Si usa anche dire che la configurazione elettronica di un atomo è l'elenco “**di tutti gli orbitali occupati**” dagli elettroni di quell'atomo, anche se il concetto di orbitale “non occupato” (o orbitale “vuoto”) è sostanzialmente privo di significato: un orbitale è una funzione matematica che descrive lo stato di un elettrone e quindi la sua “esistenza” è subordinata alla presenza di un elettrone descrivibile da essa.

Effetto schermo

Gli orbitali monoelettronici che si ricavano dall'approssimazione orbitalica sono molto simili a quelli visti per i sistemi ad un solo elettrone e dipendono dagli stessi numeri quantici n , l ed m_l che abbiamo visto per i sistemi a un solo elettrone. Tuttavia, diversamente dagli atomi idrogenoidi, **l'energia degli orbitali non dipende** solo dal numero quantico principale n , ma anche dal numero quantico del momento angolare l . Cioè, in un atomo polielettronico, un elettrone descritto da un orbitale $2s$ ha energia diversa da un elettrone di tipo $2p$. Questa minor degenerazione dei livelli energetici negli atomi polielettronici viene generalmente spiegata con il cosiddetto **effetto schermo**. **Nell'atomo idrogenoide si la distanza media dell'elettrone dal nucleo cresce con n** . **Lo stesso vale per gli orbitali che si ottengono con l'approssimazione orbitalica per sistemi polielettronici**. Per questo motivo la struttura di un atomo polielettronico viene descritta in termini di **strati o gusci** elettronici: gli elettroni caratterizzati da $n = 1$ costituiscono il primo strato più interno, quelli con $n = 2$ costituiscono il secondo strato, quelli con $n = 3$ costituiscono il terzo strato e così via, a seconda del numero di elettroni dell'atomo (numero atomico). Lo strato elettronico più esterno (caratterizzato dal massimo valore di n per un certo atomo) viene detto **strato di valenza**.

Effetto schermo

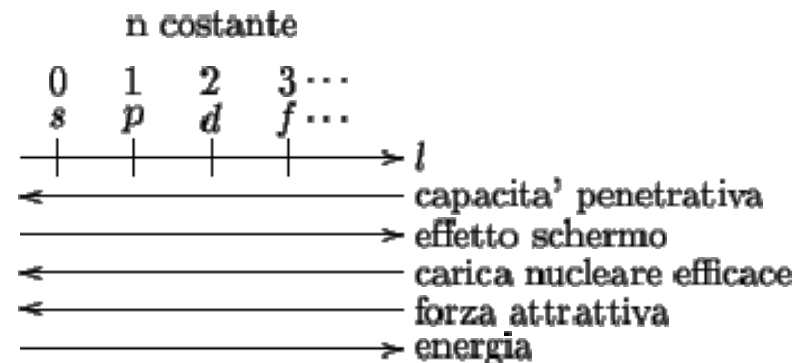
Nell'ambito di questa rappresentazione a strati, un dato guscio elettronico non percepisce solo l'attrazione della carica nucleare, ma anche la **repulsione** dei gusci elettronici più interni. In pratica, dal punto di vista del guscio elettronico considerato, è come se la carica nucleare fosse, per l'appunto, **schermata**; **l'effetto schermo fa sì che la carica nucleare effettivamente percepita dal guscio elettronico in questione sia minore di quanto si potrebbe prevedere sulla base del numero atomico**: tale carica ridotta viene detta **carica nucleare efficace**.



Effetto schermo

La carica nucleare efficace varia al variare del numero quantico momento angolare l . Infatti, la capacità penetrativa degli elettroni verso il nucleo aumenta al diminuire di l , fissato n . In pratica, siccome un elettrone descritto da una funzione d'onda di tipo s riesce ad avvicinarsi al nucleo più di un elettrone di tipo p avente lo stesso valore di n , l'effetto schermo sull'elettrone s sarà minore di quello sull'elettrone p , ovvero, equivalentemente, la carica nucleare efficace percepita dall'elettrone s sarà maggiore di quella percepita dall'elettrone p .

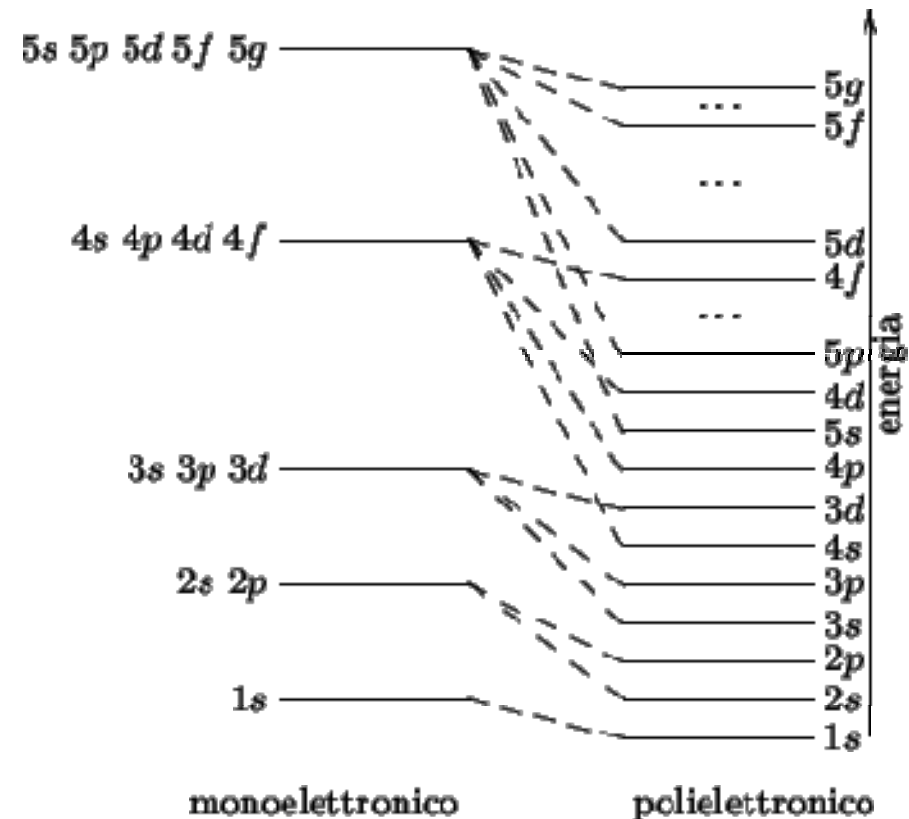
Lo stesso ragionamento vale per il confronto tra elettroni p e d (aventi lo stesso valore di n) e così via: ne segue che la carica nucleare efficace percepita dagli elettroni aventi un dato valore di n avrà l'andamento $s > p > d > f > \dots$



Come ricavare le sequenze delle energie

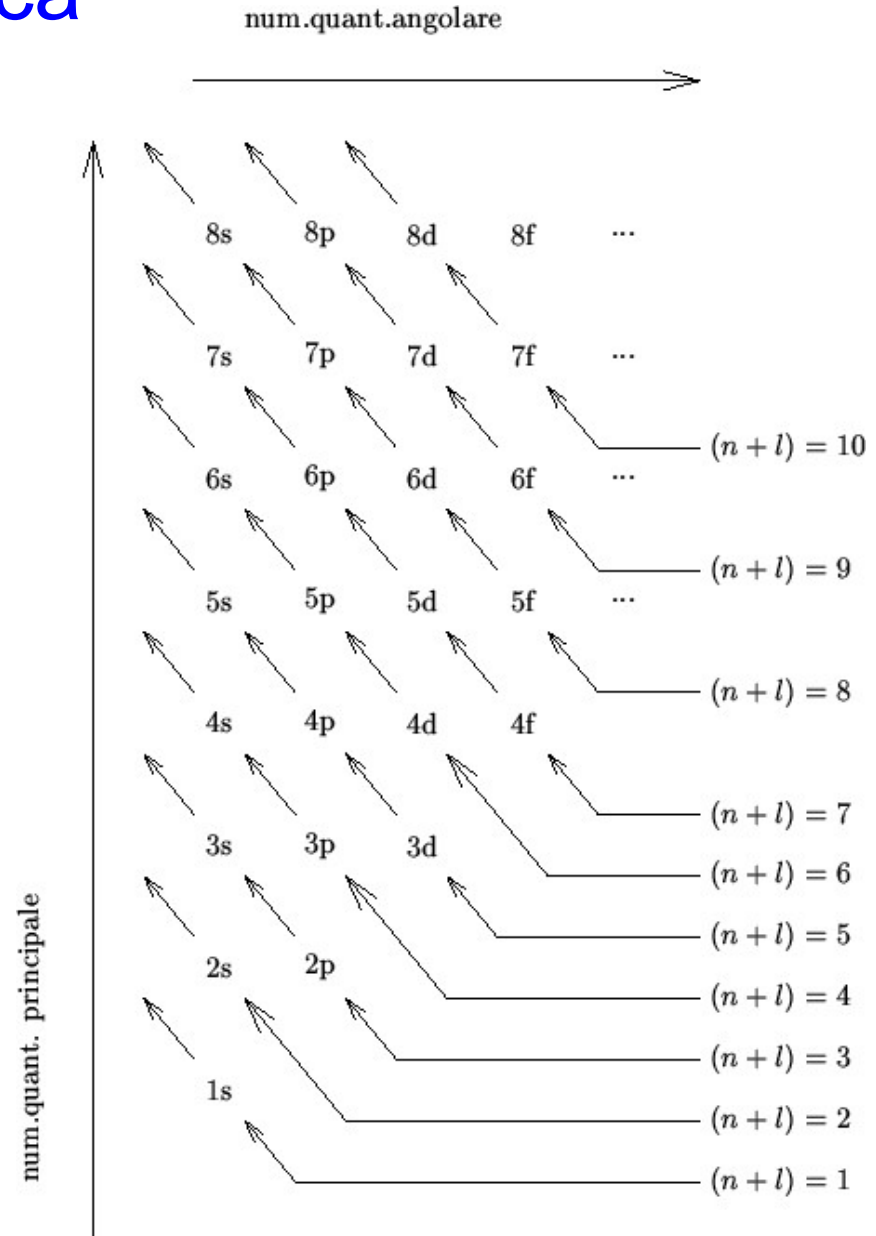
Nel passare dall'atomo di idrogeno ad un sistema polielettronico l'aumento della carica nucleare provoca un generale abbassamento dell'energia di tutti gli orbitali. Tuttavia, per quanto appena visto, orbitali con lo stesso valore di n ma con diverso valore di l verranno stabilizzati in misura diversa in conseguenza della diversa carica nucleare efficace percepita.

A causa dell'aumento dell'energia degli orbitali all'aumentare di l , orbitali aventi un certo numero quantico principale n ed un elevato valore del numero quantico angolare l possono avere energia maggiore di orbitali aventi numero quantico angolare basso e numero quantico principale $(n+1)$. E' questo il caso, ad esempio, degli orbitali $3d$ e $4s$: nell'atomo idrogenoide l'energia degli orbitali $4s$ è maggiore di quella degli orbitali $3d$; negli atomi polielettronici questo ordine viene invertito a causa dell'effetto schermo.



Configurazione elettronica

In pratica si trova che, per gli atomi polielettronici, l'ordine dell'energia degli orbitali è determinata in generale dalla somma $(n+l)$ e, a parità di tale valore, da n . In altre parole hanno energia minore gli orbitali cui corrisponde un valore minore di $(n+l)$; se due orbitali hanno lo stesso valore di $(n+l)$ avrà energia minore quello dei due che ha il minor valore del numero quantico principale. La sequenza completa delle energie degli orbitali si ricava dal seguente schema:



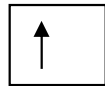
Il principio di esclusione di Pauli

- Il principio di esclusione afferma che:
- Un orbitale può contenere al massimo due elettroni con spin opposto (m_s)
- Chiaramente, il principio di esclusione impedisce di descrivere tutti gli elettroni di un atomo con un orbitale di un solo tipo. Ad esempio, l'orbitale 1s, cioè la funzione (soluzione dell'equazione d'onda) $\Psi_{1,0,0}$, può descrivere (o “contenere”) al massimo due elettroni, uno con spin α e uno con spin β . Per atomi con più di due elettroni, gli elettroni successivi devono per forza “occupare” altri orbitali.

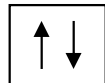
Processo di “costruzione” delle configurazioni elettroniche

Tenendo presente il principio di Pauli, la configurazione elettronica dello stato fondamentale di un atomo può essere ricavata assegnando i suoi elettroni ai vari orbitali, **a partire da quelli ad energia più bassa (principio dell’ “Aufbau”)**

Il primo elemento della tavola periodica è l'idrogeno, che ha numero atomico $Z = 1$, cioè possiede un solo elettrone. Tale elettrone sarà assegnato all'orbitale più stabile, cioè l'orbitale $1s$. La configurazione elettronica dell'idrogeno si indica con $1s^1$ o con una notazione grafica a caselle:



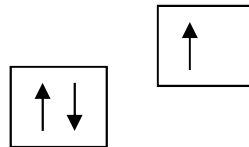
L'elemento successivo all'idrogeno è l'elio, $Z = 2$. Entrambi gli elettroni dell'elio possono essere assegnati all'orbitale $1s$, con spin antiparalleli per rispettare il principio di Pauli. La configurazione elettronica dell'elio è così : $1s^2$.



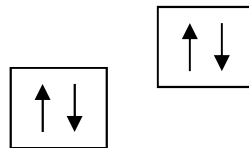
L'elio completa tutte le possibilità con $n = 1$. I prossimi elettroni (Li, Be,...) devono per forza avere $n = 2$ (per il principio di Pauli).

Processo di “costruzione” delle configurazioni elettroniche

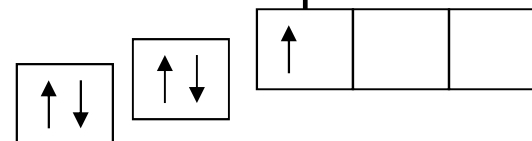
Il Li ha numero atomico $Z = 3$. Due dei suoi tre elettroni andranno ad occupare l'orbitale $1s$, come già visto per l'elio; il terzo elettrone deve necessariamente occupare l'orbitale successivo a più bassa energia disponibile. Tale orbitale è il $2s$, per cui la configurazione elettronica del Li è: $1s^2 2s^1$ ovvero



La configurazione elettronica dell'elemento successivo (Be), sarà chiaramente: $1s^2 2s^2$

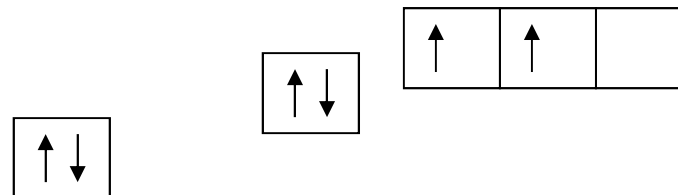


Un elettrone in più (B) dovrà ora occupare un altro orbitale (per il principio di Pauli). I livelli energetici disponibili a più bassa energia sono ora quelli corrispondenti agli orbitali $2p$. Ci sono tre orbitali $2p$ che hanno la stessa energia, ma differente orientazione $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ (in corrispondenza ai valori di $m_l = -1, 0, 1$): il quinto elettrone del boro verrà assegnato a uno qualsiasi di essi. La configurazione elettronica del boro sarà perciò: $1s^2 2s^2 2p^1$,



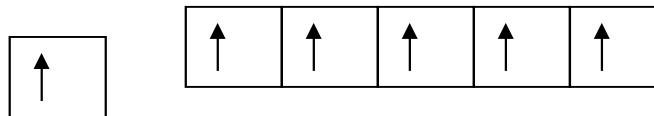
Regola di Hund (massima molteplicità)

Con il carbonio ci si trova di fronte a due diverse possibilità per gli ultimi due elettroni (i primi quattro occupano ovviamente gli orbitali 1s e 2s): possiamo accoppiarli (con spin antiparalleli) nello stesso orbitale 2p, oppure possiamo assegnare ciascuno ad un diverso orbitale 2p (ad esempio uno al $2p_x$ ed uno al $2p_y$). In realtà le due scelte non sono equivalenti, nel senso che una produce un'energia maggiore dell'altra. Intuitivamente, l'accoppiamento dei due elettroni nello stesso orbitale comporta un'interazione repulsiva fra di essi, che aumenta l'energia totale del sistema rispetto alla situazione che vede i due elettroni spaiati (cioè occupanti due orbitali diversi). Questo concetto è formalizzato dalla cosiddetta **regola di Hund**: **La configurazione più stabile è quella caratterizzata dal maggior numero possibile di elettroni spaiati con spin parallelo**. In base a ciò, la configurazione elettronica del carbonio sarà $1s^2 2s^2 2p^2$, dove è sottinteso che i due elettroni occupano orbitali diversi con spin parallelo (cioè, più in dettaglio, si potrebbe scrivere $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$). La notazione a caselle è ancora più esplicita:



Elementi diamagnetici e paramagnetici

Con lo scandio, l'orbitale 4s viene completato e gli orbitali a più bassa energia disponibili sono i cinque orbitali 3d: questi possono accomodare un totale di 10 elettroni e si ha così la prima serie di metalli di transizione (Sc...Zn). (In realtà, la differenza di energia tra i livelli 4s e 3d è molto piccola, per cui l'ordine di assegnazione ora descritto può essere invertito in qualche caso: ad esempio la configurazione elettronica del **cromo** è $3d^54s^1$, e non $3d^44s^2$)



Se la configurazione elettronica prevede **almeno un elettrone spaiato** si hanno elementi **paramagnetici**, se non ve ne sono si chiamano **diamagnetici**. Gli elementi paramagnetici vengono attratti dal campo magnetico, mentre quelli diamagnetici vengono debolmente respinti.

Elettroni di valenza ed interni

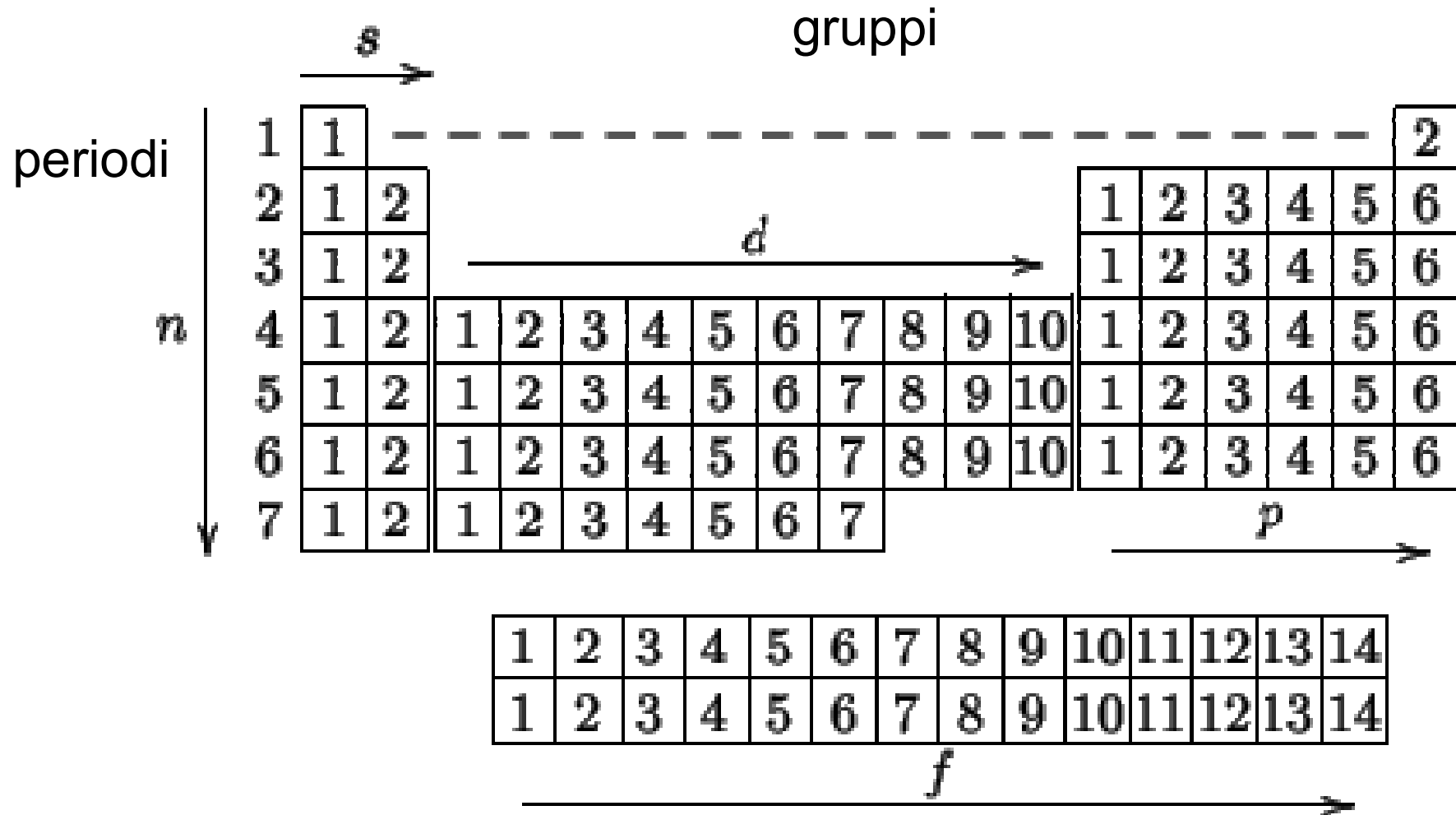
Gli elettroni contenuti nel **guscio elettronico più esterno** sono chiamati **elettroni di valenza**.

Gli elettroni che si trovano nei gusci sottostanti a quello di valenza sono chiamati **elettroni interni**.

Gli elettroni di valenza sono quelli che si trovano a più alta energia e pertanto sono quelli che entrano in gioco durante le reazioni chimiche.



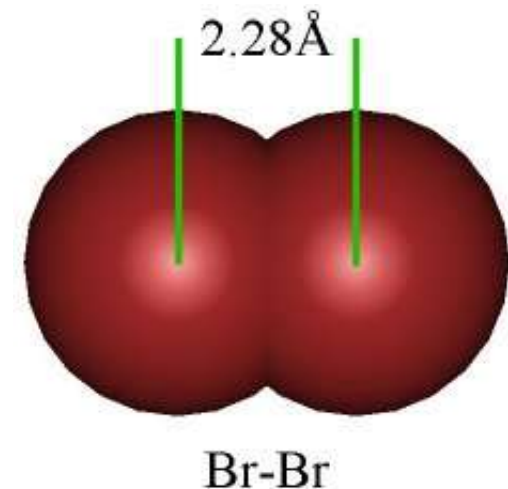
La tavola periodica



Raggio atomico

Molte delle proprietà chimiche degli elementi variano periodicamente lungo la tavola periodica (che si chiamerà “periodica” per qualche motivo!)

La definizione di raggio atomico non è banale, visto che gli elettroni sono descritti da funzioni d'onda che si estendono teoricamente all'infinito. Tuttavia, per molecole biatomiche omonucleari gassose (es. H_2 , O_2 , N_2 , Br) è possibile determinare sperimentalmente la distanza tra i due nuclei: il raggio atomico viene quindi preso come la metà di tale distanza; i raggi atomici così determinati possono essere usati per assegnare il raggio atomico ad altri elementi. Ad esempio, è possibile misurare la distanza internucleare tra carbonio e idrogeno nel metano CH_4 : sottraendo da tale valore il raggio atomico dell'idrogeno precedentemente determinato, si ottiene il valore del raggio atomico del carbonio.

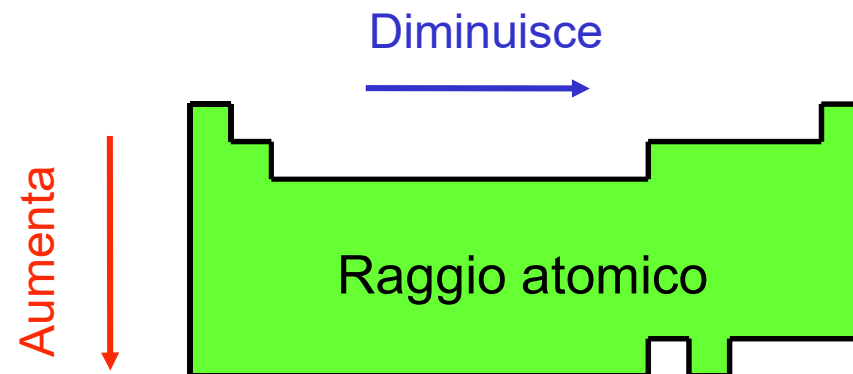
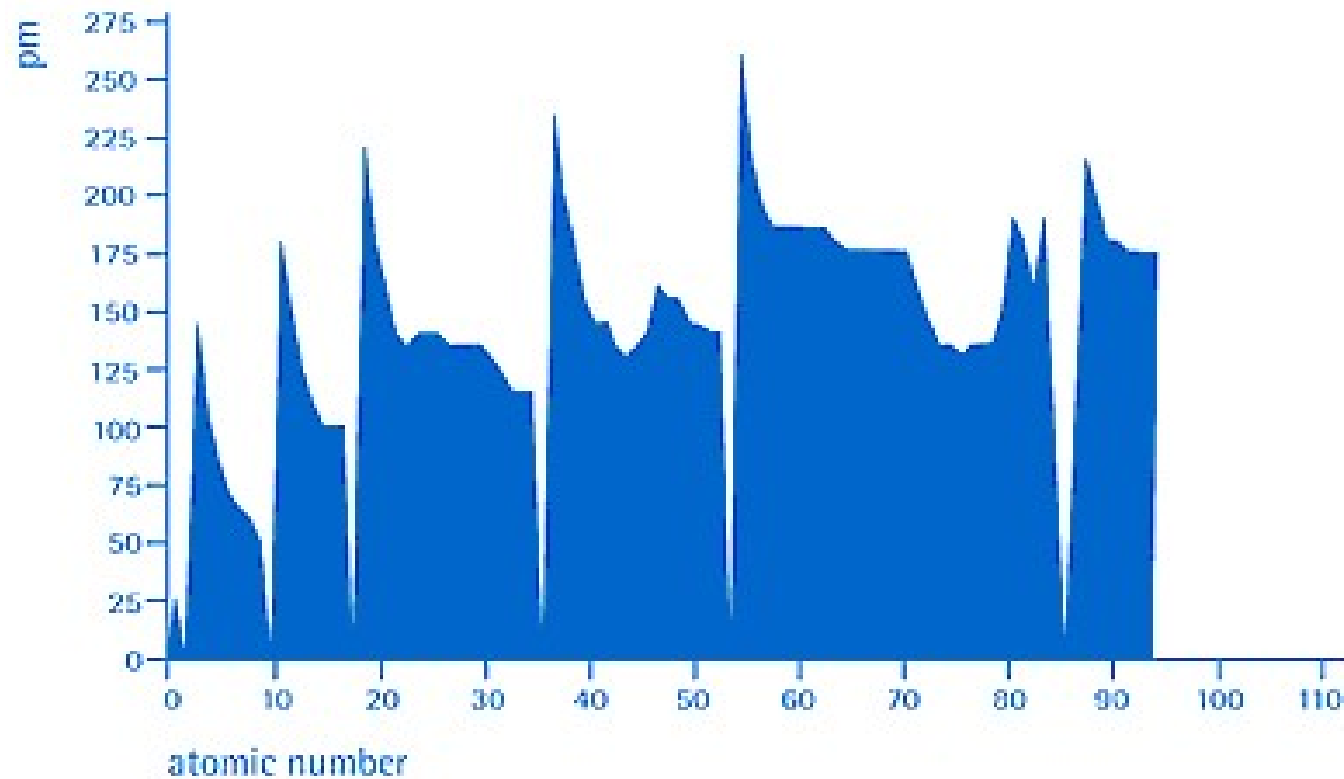


La distanza Br-Br in Br_2 è 2.28Å quindi il raggio atomico di Br è 1.14 Å

Proprietà periodiche: raggio atomico

Dall'analisi dell'andamento del **raggio atomico** in funzione del numero atomico, si può vedere che esso **diminuisce lungo un periodo e aumenta scendendo in un gruppo**. Tale andamento può essere razionalizzato sulla base dei concetti finora appresi. Spostandosi da sinistra verso destra lungo un periodo, si aggiungono protoni al nucleo ed elettroni allo strato esterno dell'atomo. I protoni aggiunti determinano un aumento della carica nucleare “nominale”, ma i corrispondenti elettroni addizionali non operano un effetto di schermatura così efficace come quello realizzato dagli elettroni degli strati interni (che sono più vicini al nucleo): la conseguenza è che la carica nucleare **efficace** aumenta, provocando una contrazione delle dimensioni atomiche. Scendendo lungo un gruppo, la configurazione elettronica rimane la stessa, a parte un incremento del numero quantico principale n : un incremento di n comporta una maggiore distanza media degli elettroni dal nucleo. Tale maggiore distanza elettroni-nucleo non viene compensata dall'aumento della carica nucleare e il risultato è una generale espansione del volume atomico.

Proprietà periodiche: raggio atomico



Energia di ionizzazione

L'energia di ionizzazione è la variazione di energia per il processo di espulsione di un elettrone da un atomo allo stato gassoso:



In generale, la variazione energetica per un sistema che compie un processo qualsiasi viene calcolata come:

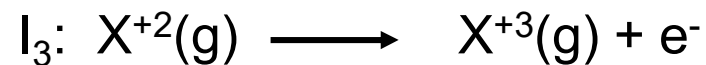
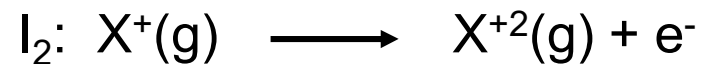
$$\Delta E = \boxed{\text{Energia dello stato finale}} - \boxed{\text{Energia dello stato iniziale}}$$

$\Delta E > 0$ significa che lo stato finale ha energia più elevata (è meno stabile) dello stato iniziale e si parla in questo caso di processo **energeticamente sfavorito**; $\Delta E < 0$ significa che lo stato finale ha energia minore (è più stabile) dello stato iniziale e il processo si definisce **energeticamente favorito**. Nel caso specifico si ha:

$$\Delta E = \boxed{\text{Energia del sistema } [X^+(g) + e^-]} - \boxed{\text{Energia del sistema } [X(g)]}$$

Energia di ionizzazione

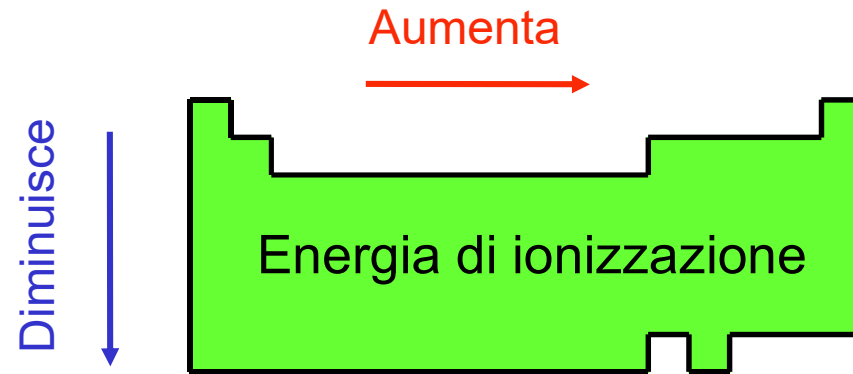
Si possono definire energie di ionizzazione successive: l'energia di prima ionizzazione (indicata con I_1) si riferisce alla formazione di uno ione monopositivo (cioè con carica +1) a partire dall'atomo neutro, l'energia di seconda ionizzazione (I_2) si riferisce alla formazione di uno ione con carica +2 a partire dallo ione con carica +1, e così via:



.....

Proprietà periodiche: energia di ionizzazione

Riportando in grafico l'andamento della prima energia di ionizzazione (I_1) in funzione del numero atomico, si osserva un aumento all'interno di ciascun periodo e una diminuzione lungo ciascun gruppo.



La razionalizzazione dell'aumento lungo un periodo si basa sempre sull'aumento della carica nucleare efficace, che lega più fortemente gli elettroni aggiunti, richiedendo maggiore energia per l'espulsione di uno di essi. Scendendo lungo un gruppo, invece, l'elettrone espulso è descritto da un numero quantico principale sempre maggiore: ciò significa che si trova via via più lontano dal nucleo e risente dell'effetto di schermatura da parte dei gusci più interni; questi due effetti sovracomprendono l'aumento della carica nucleare col risultato che l'elettrone è meno fortemente legato al nucleo.

Proprietà periodiche: energia di ionizzazione

E' interessante analizzare le energie di ionizzazione successive per uno stesso elemento. Ciò che si osserva è un generale aumento nell'ordine $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$. Ciò è facilmente giustificabile, se si pensa che gli elettroni successivi vengono espulsi da uno ione con carica positiva via via maggiore. Si osserva inoltre un cospicuo incremento dell'energia di ionizzazione quando si passa dalla ionizzazione di un elettrone del guscio di valenza a quella di un elettrone interno. Ad esempio, per il magnesio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) si ha $I_1 = 735$ KJ/mol , $I_2 = 1445$ KJ/mol , $I_3 = 7730$ KJ/mol. L'espulsione dei due elettroni di valenza ($n = 3$), richiede molta meno energia rispetto a quella necessaria per l'espulsione dell'elettrone interno 2p, che, essendo caratterizzato da $n=2$ è molto più vicino al nucleo e quindi è da esso più fortemente legato. Questo spiega, ad esempio, perché i metalli alcalini formino solo ioni con carica +1 e quelli alcalino terrosi formino solo ioni con carica +2 (cationi con carica maggiore implicherebbero la perdita di elettroni interni).

Affinità elettronica

L'affinità elettronica è definita come la variazione di energia, cambiata di segno, che si ha quando un atomo neutro allo stato gassoso acquista un elettrone diventando ione negativo:



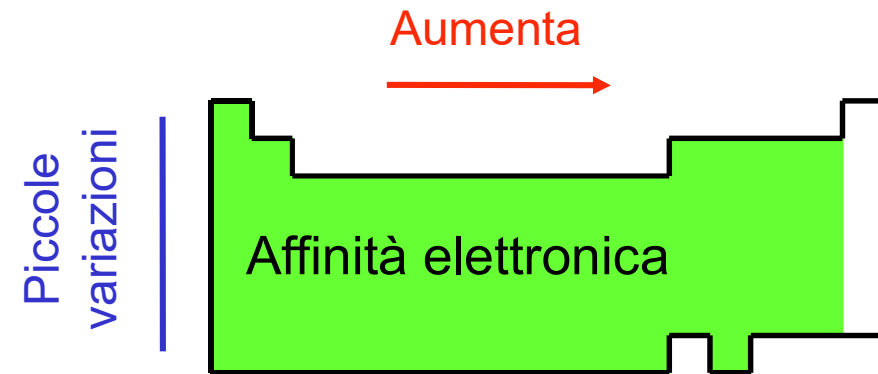
$$\Delta E = \boxed{\text{Energia del sistema } [X^-(g)]} - \boxed{\text{Energia del sistema } [X(g) + e^-]}$$

$$\text{Affinità elettronica} = - \Delta E$$

Con questa definizione, un grande valore di affinità elettronica significa un valore molto negativo di ΔE , cioè l'energia dello ione negativo è molto più bassa di quella del sistema costituito dall'atomo neutro e dall'elettrone separati: quindi, un alto valore di affinità elettronica significa che il processo di formazione dello ione negativo (acquisto di un elettrone) è energeticamente favorito. Viceversa, un basso valore di affinità elettronica significa che l'elemento ha scarsa tendenza ad acquistare un elettrone addizionale.

Proprietà periodiche: affinità elettronica

In linea di massima, l'affinità elettronica aumenta (cioè l'acquisto di un elettrone è sempre più energeticamente favorito) spostandosi da sinistra verso destra lungo un periodo, a causa dell'aumento della **carica nucleare efficace**, che lega più fortemente l'elettrone addizionale.



L'andamento lungo un gruppo è meno definito, ma ci si aspetterebbe una diminuzione dell'affinità elettronica (cioè una tendenza ad acquistare un elettrone in più via via minore) col numero atomico, visto che l'elettrone addizionale dovrebbe essere sistemato in un orbitale con numero quantico principale via via crescente.

Gli elementi con i valori maggiori di affinità elettronica (cioè quelli che hanno la maggiore tendenza ad acquistare un elettrone per dare ioni negativi) sono quelli della parte destra della tavola periodica e in particolare gli **alogeni**.

Elettronegatività

La tendenza di un atomo ad attrarre verso di sé gli elettroni (di legame) durante una reazione chimica è espressa quantitativamente dall'**elettronegatività** (simbolo χ): i valori di elettronegatività di tutti gli elementi possono essere ricavati da quello dell'energia di ionizzazione e dell'affinità elettronica.

$$\chi \propto 1/2 (EI + AE)$$

Mulliken

L'elettronegatività cresce da sinistra a destra lungo un periodo e diminuisce dall'alto in basso lungo un gruppo. L'elemento più elettronegativo è il fluoro, quello meno elettronegativo è il francio.

