

Configurazioni elettroniche dello stato fondamentale

Per ciascun atomo allo **stato fondamentale**, cioè alla minima energia, possiamo determinare la **configurazione elettronica**, ovvero l'occupazione dei diversi orbitali da parte degli elettroni dell'atomo, seguendo alcune regole.

1. **Principio di aufbau (costruzione)**: nello stato fondamentale, i livelli a più bassa energia vengono occupati prima.
2. **Principio di esclusione di Pauli**: due elettroni non possono mai avere tutti 4 i numeri quantici (n, l, m_l, m_s) uguali. Un orbitale può essere occupato da un massimo di due elettroni, con spin opposto (= **elettroni appaiati**). $\downarrow\uparrow$
3. **Regola di Hund**: nel caso di orbitali degeneri (con la stessa energia), gli elettroni si dispongono con la massima molteplicità di spin (= **elettroni paralleli**). $\uparrow\uparrow$

Considerando che per ciascun livello energetico n sono presenti n^2 orbitali, si può calcolare che ciascun livello sia completo con $2n^2$ elettroni.

Per atomi monoelettronici gli orbitali dello stesso guscio sono degeneri; per atomi multielettronici, l'energia degli orbitali dipende sia da n che da l .

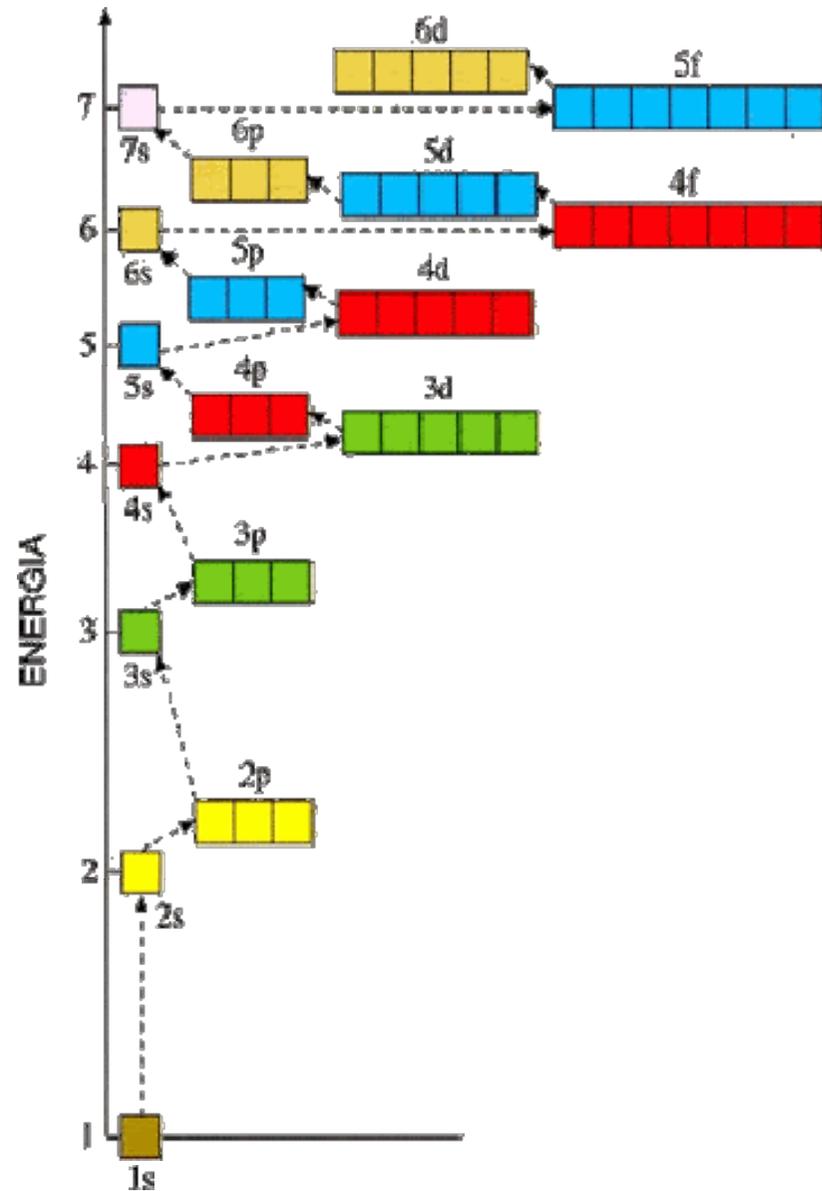
Atomi multielettronici

Nell'equazione di Schrödinger varia il contributo dell'energia potenziale che dipende sia da forze attrattive (nucleo-elettrone) che da forze repulsive (elettrone-elettrone).

- Nello stesso livello energetico (a parità di n), gli orbitali con l maggiore hanno energia maggiore: $3s < 3p < 3d$

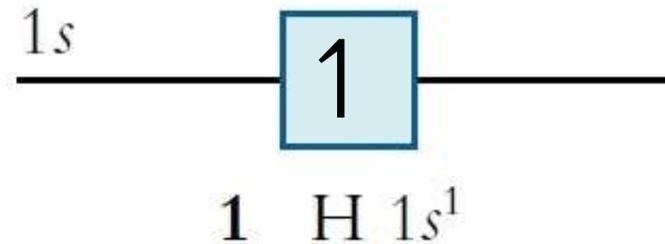
A partire dal terzo livello energetico, sottolivelli appartenenti a livelli diversi cominciano a intersecarsi...

- Orbitali che hanno $(n+l)$ maggiori, hanno energia maggiore.
- A parità di $(n+l)$ ha energia maggiore l'orbitale che ha valori di n maggiori.

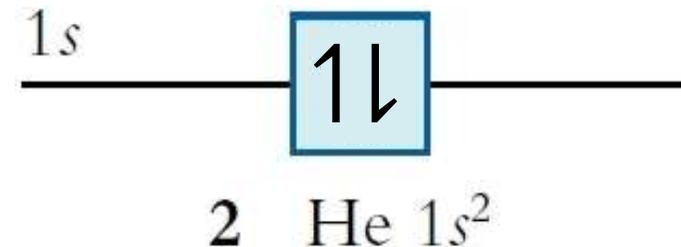


Rappresentazione spettroscopica: ogni orbitale indicato con il numero del proprio livello energetico, la lettera del sottolivello (ed eventualmente un pedice che indica il numero quantico m_l , come $2p_x$). L'esponente indica il numero di elettroni che occupano il livello.

Atomo di idrogeno (1 elettrone):

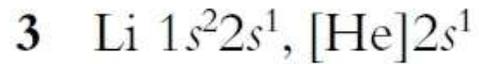
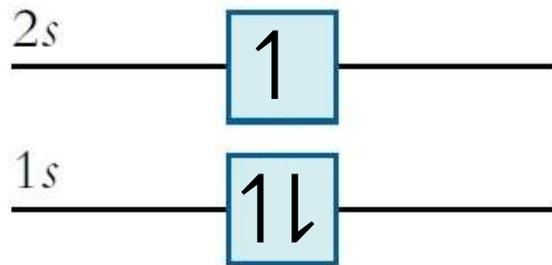


Atomo di elio (2 elettroni):

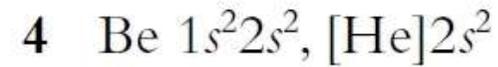
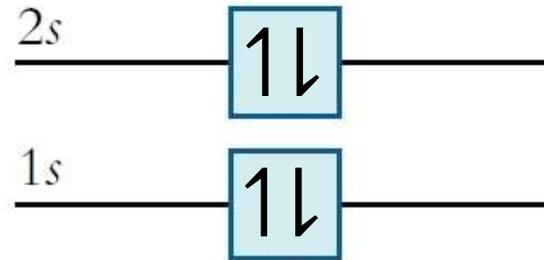


Rappresentazione a scatole: ogni orbitale viene rappresentato come un quadratino, che viene occupato da due elettroni, ciascuno rappresentato come una mezza freccia, in alto o in basso a seconda dello spin. Livelli e sottolivelli degli orbitali devono essere indicati con un'etichetta.

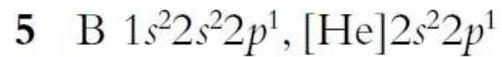
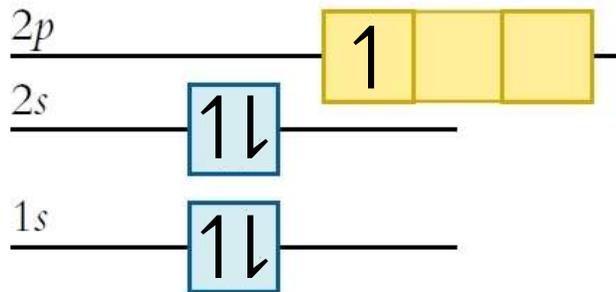
Atomo di litio (3 elettroni):



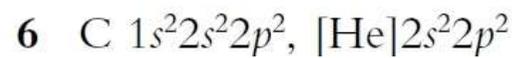
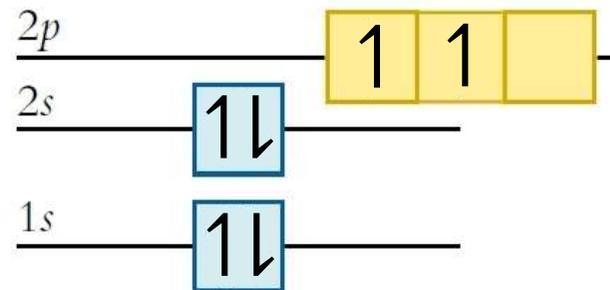
Atomo di berillio (4 elettroni):



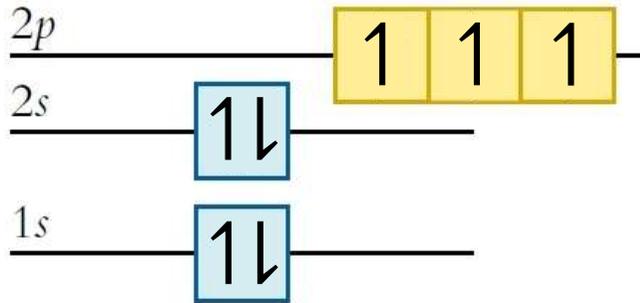
Atomo di boro (5 elettroni):



Atomo di carbonio (6 elettroni):

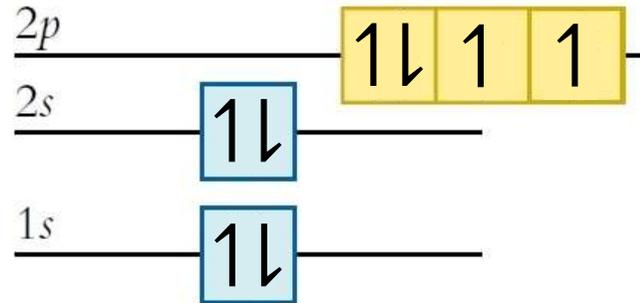


Atomo di azoto (7 elettroni):



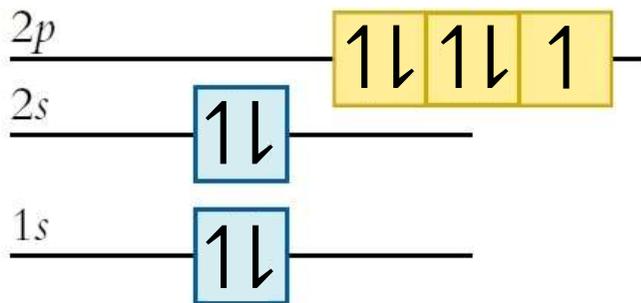
7 N $1s^2 2s^2 2p^3$, [He] $2s^2 2p^3$

Atomo di ossigeno (8 elettroni):



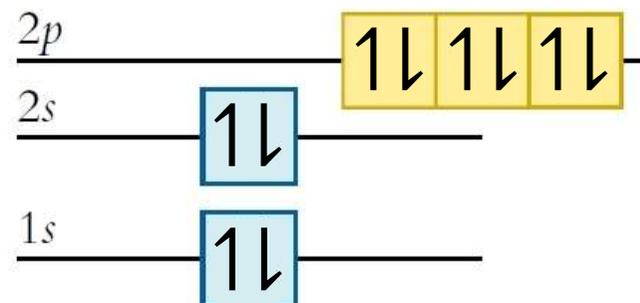
8 O $1s^2 2s^2 2p^4$, [He] $2s^2 2p^4$

Atomo di fluoro (9 elettroni):



9 F $1s^2 2s^2 2p^5$, [He] $2s^2 2p^5$

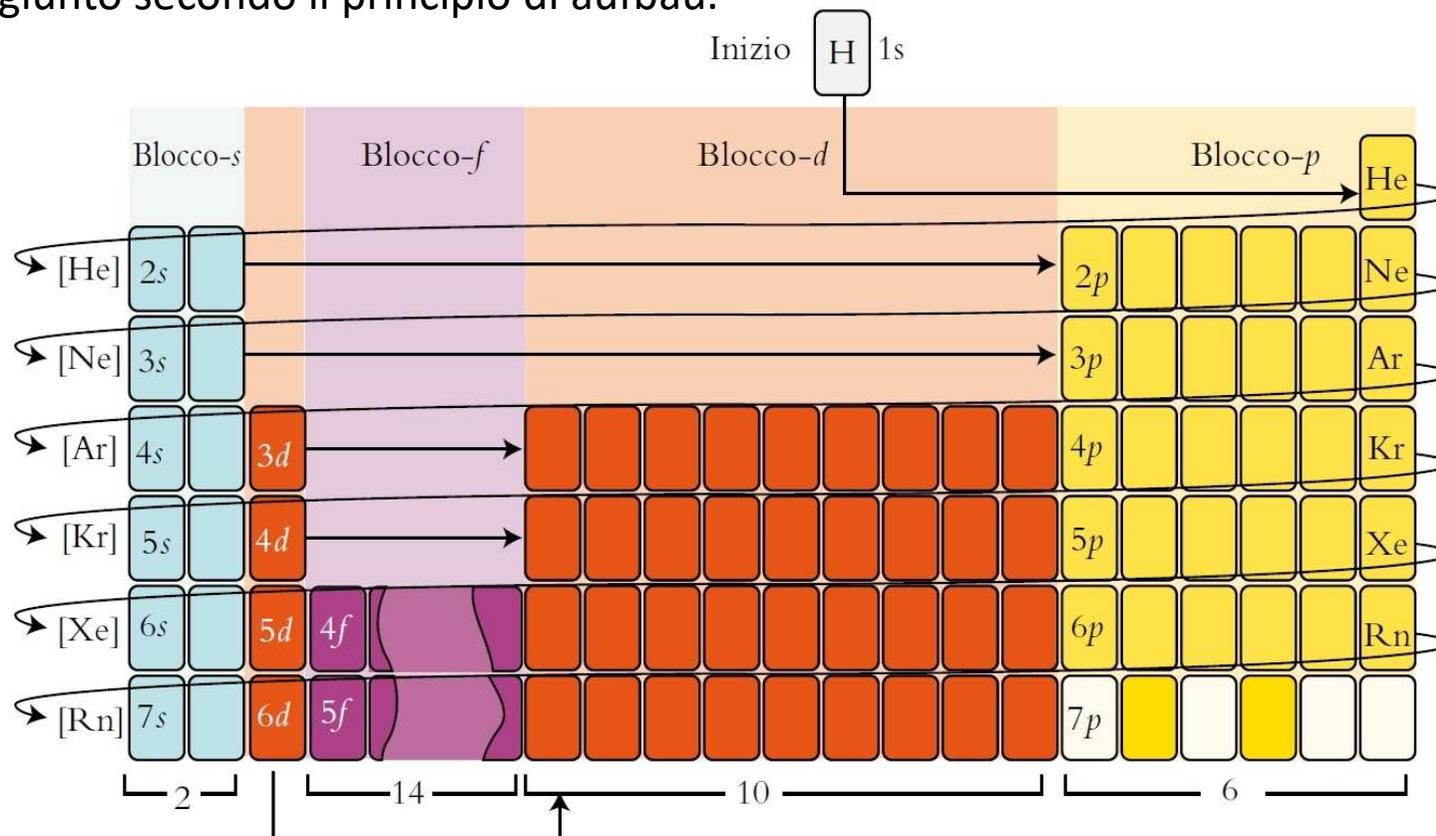
Atomo di neon (10 elettroni):



10 Ne $1s^2 2s^2 2p^6$, [He] $2s^2 2p^6$

Configurazioni elettroniche e Tavola Periodica

Osserviamo che la disposizione degli elementi nella Tavola Periodica richiama la configurazione elettronica e, in particolare, il sottolivello dell'ultimo elettrone aggiunto secondo il principio di aufbau.



* La Tavola Periodica riporta le configurazioni elettroniche dello **stato fondamentale**. Esistono anche **stati eccitati**, in cui uno o più elettroni vengono promossi ad orbitali a più elevata energia.

Elettroni di valenza

Le proprietà periodiche degli elementi che sono alla base della costruzione della Tavola Periodica sono legate alla **configurazione elettronica del livello di valenza**, che è fondamentale per comprendere le proprietà di reattività degli atomi.

Il **livello di valenza** di un atomo è l'ultimo livello di quell'atomo occupato nello stato fondamentale. Gli elettroni dei livelli sottostanti sono chiamati **elettroni di core**.

Ad esempio: per il sodio il livello di valenza è il terzo, per l'ossigeno il secondo, per il bario il sesto.

La **configurazione elettronica di valenza** è la disposizione degli elettroni negli orbitali dell'ultimo livello.

Ad esempio: per il litio la configurazione elettronica di valenza è $2s^1$, per il sodio $3s^1$, per il potassio $4s^1$... I metalli alcalini hanno tutti configurazione di valenza ns^1 , cioè hanno un solo elettrone di valenza.

Qual è la configurazione di valenza del gruppo 14? $ns^2 np^2$

E quella del gruppo 17? $ns^2 np^5$

E quella del gruppo 18? $ns^2 np^6$

Formazione di ioni e configurazioni stabili

Possiamo anche scrivere la configurazione elettronica degli ioni degli elementi che conosciamo. La configurazione sarà uguale alla configurazione dell'atomo neutro, con tanti elettroni in meno o in più quanti ne indica la carica.

Ad esempio: Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Na⁺: $1s^2 2s^2 2p^6$

Br: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$

Br⁻: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

O: $1s^2 2s^2 2p^4$

O²⁻: $1s^2 2s^2 2p^6$

Ca: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

Ca²⁺: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Come si vede dagli esempi, la maggior parte degli elementi dei gruppi principali (1-2 o IA-IIA, 13-17 o IIIA-VIIA) forma ioni, positivi o negativi, con la stessa configurazione di valenza:



Questa configurazione, anche chiamata **ottetto** perchè ha un numero totale di elettroni di 8 e garantisce allo ione una stabilità simile a quella dei gas nobili. La configurazione dei gas nobili viene anche detta «a guscio chiuso».

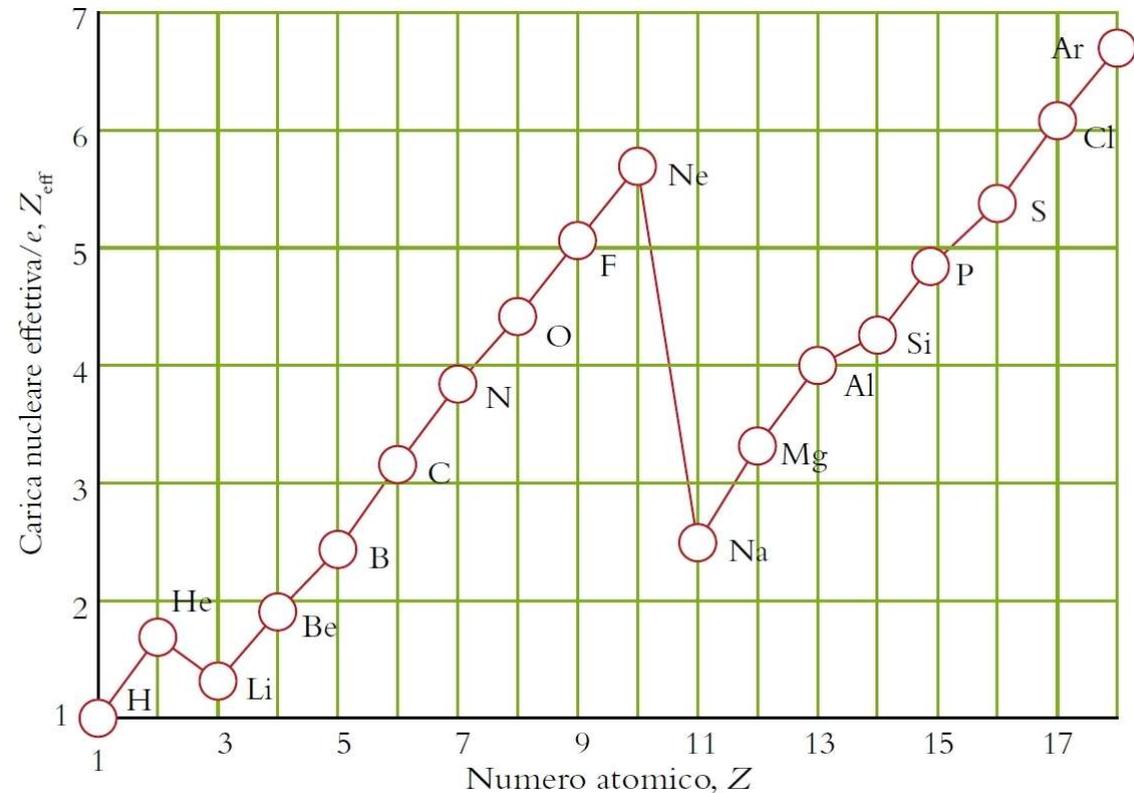
Ulteriori considerazioni:

- ✓ La configurazione elettronica di valenza è una proprietà che gli elementi di un gruppo hanno in comune. Come tale, la configurazione elettronica di valenza è responsabile del comportamento chimico e delle proprietà periodiche degli elementi.
- ✓ Gli elettroni di core generalmente non partecipano alle reazioni chimiche degli atomi. Spesso la configurazione elettronica viene riportata esplicitando solo gli elettroni dell'ultimo livello e riportando quelli dei livelli sottostanti solo come **configurazione del gas nobile** (ovvero la configurazione dell'ottetto precedente):
Na: [Ne] 3s¹ Br: [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p⁵
- ✓ Elementi e ioni si dicono **isoelettronici** quando hanno lo stesso numero di elettroni e quindi la stessa configurazione elettronica. Ad esempio: sono isoelettronici Ne, Na⁺, Mg²⁺, F⁻ e O²⁻; anche S²⁻, Cl⁻, Ar e K⁺ sono isoelettronici.

Carica nucleare effettiva

La carica nucleare effettiva è legata alla forza attrattiva di cui risente un elettrone in un orbitale, considerando sia il contributo positivo dell'attrazione da parte del nucleo, sia quello negativo della repulsione da parte degli elettroni (**schermatura**). Gli elettroni di livelli energetici inferiori esercitano una schermatura sugli elettroni dei livelli successivi.

Carica nucleare effettiva per un elettrone presente nell'ultimo sottolivello occupato.



Proprietà periodiche

Oltre alla reattività, altre proprietà degli elementi possono essere spiegate a partire dalla configurazione elettronica e dalla struttura dell'atomo. Tra queste vedremo:

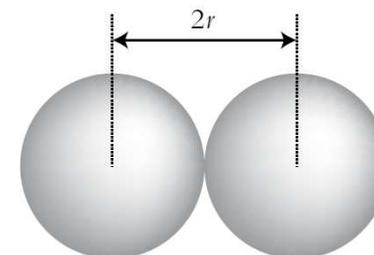
- Raggio atomico
- Raggio ionico
- Energia di ionizzazione
- Affinità elettronica

Raggio atomico

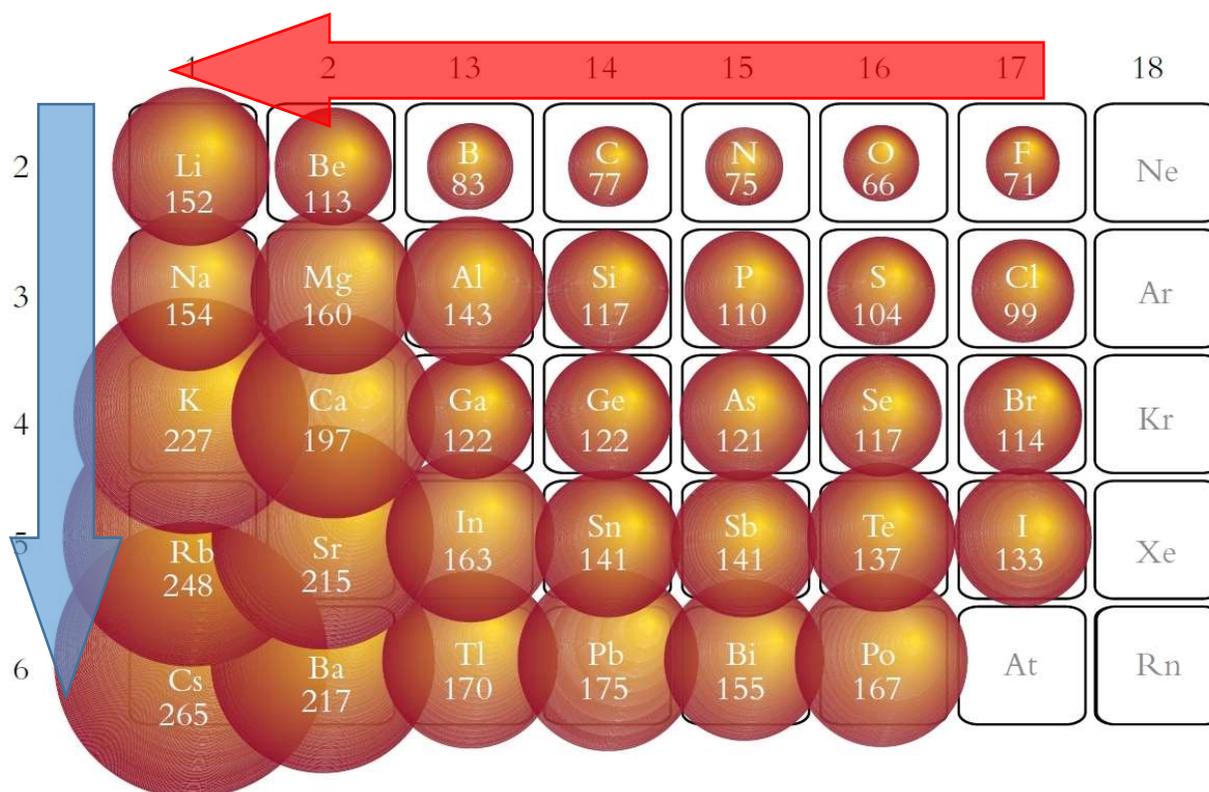
Gli orbitali non hanno un confine definito.

Sperimentalmente:

- Metalli: raggio atomico = metà della distanza tra nuclei in un campione puro dell'elemento
- Non-metalli: raggio atomico = metà della distanza tra i nuclei nella molecola dell'elemento (raggio covalente)



Andamento del raggio atomico nella Tavola Periodica:



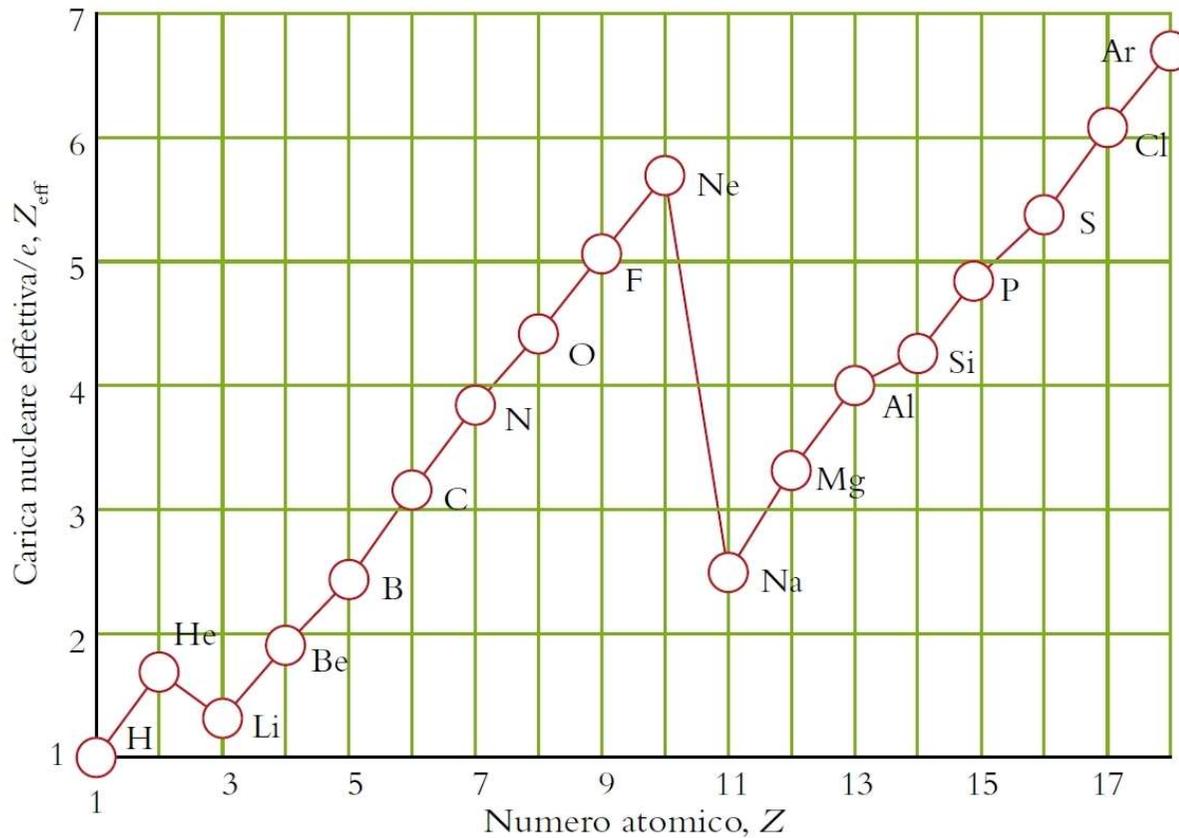
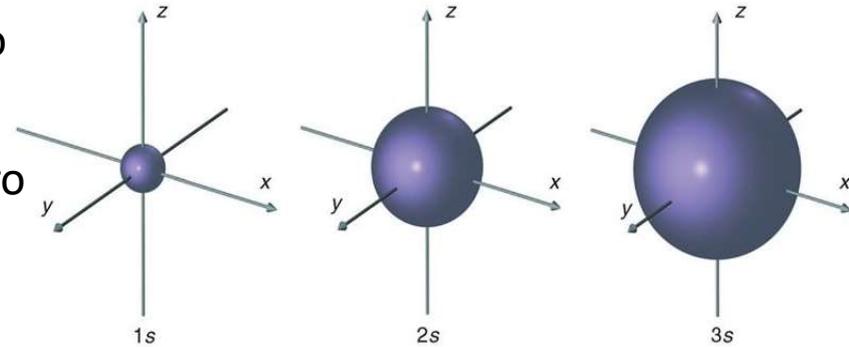
Raggi atomici in **pm**

Aumento del
raggio atomico
lungo il gruppo.

Diminuzione del
raggio atomico nel
periodo.

Aumento del raggio atomico lungo il gruppo:

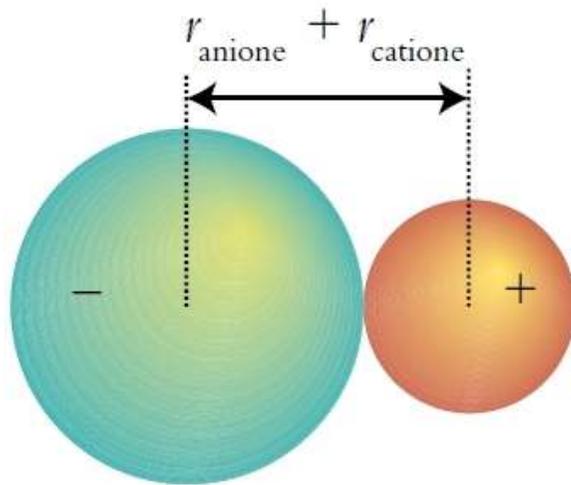
Lungo il gruppo aumenta il numero quantico principale e all'aumentare del numero quantico principale aumenta anche il numero di elettroni negli orbitali di core e le repulsioni che questi creano.



Diminuzione del raggio atomico nel periodo:

Lungo il periodo, considerando l'aumento della **carica nucleare effettiva** di cui gli elettroni più esterni risentono, gli elettroni più esterni sono più attratti verso il nucleo e il raggio atomico diminuisce.

Raggio ionico



Il raggio ionico è misurato a partire dalla distanza tra gli ioni in composti ionici.

L'aggiunta di elettroni (anioni) aumenta le dimensioni dell'atomo (raggio ionico), rispetto al raggio atomico.

La perdita di elettroni (cationi) provoca la diminuzione delle dimensioni, a causa della maggiore carica effettiva e dei minori effetti repulsivi tra elettroni.

Per un elemento:

raggio anione

>

raggio atomo

>

raggio catione

All'aumentare della carica aumenta anche l'effetto sul raggio.

	1	2	13	14	15	16	17	18
2	Li ⁺ 76	Be ²⁺ 45	B ³⁺ 23	C	N ³⁻ 171	O ²⁻ 140	F ⁻ 133	Ne
3	Na ⁺ 102	Mg ²⁺ 72	Al ³⁺ 54	Si	P ³⁻ 212	S ²⁻ 184	Cl ⁻ 181	Ar
4	K ⁺ 138	Ca ²⁺ 100	Ga ³⁺ 62	Ge	As ³⁻ 222	Se ²⁻ 198	Br ⁻ 196	Kr
5	Rb ⁺ 152	Sr ²⁺ 118	In ³⁺ 80	Sn	Sb	Te ²⁻ 221	I ⁻ 220	Xe
6	Cs ⁺ 167	Ba ²⁺ 135	Tl ³⁺ 89	Pb	Bi	Po	At	Rn

Esempi:

- *Ordinare secondo il raggio atomico crescente i seguenti atomi: C, O, Si:*



- *Ordinare secondo raggio ionico crescente gli ioni isoelettronici: S^{2-} , K^+ , Cl^- :*



Energia di ionizzazione

Si definisce **energia di prima ionizzazione** l'energia che deve essere impiegata per allontanare un elettrone dalla sua posizione in un atomo neutro allo stato gassoso e portarlo a distanza infinita dal nucleo:



Questa energia è misurabile sperimentalmente ed è anche un parametro molto utile per indagare le energie dei livelli elettronici di un atomo. L'energia di ionizzazione viene generalmente espressa in kJ/mol.

E' possibile misurare anche le energie di seconda, terza, ... ionizzazione, che sono le energie associate alle successive reazioni di ionizzazione:



Le energie di ionizzazione **hanno sempre valori positivi**, perché bisogna sempre spendere energia per contrastare la forza elettrostatica che tiene assieme un elettrone al proprio nucleo (l'energia di Bohr ha sempre segno negativo).

Energia di prima ionizzazione (in kJ/mol) per i gruppi principali

	1	2	13	14	15	16	17	18
				H 1310				He 2370
2	Li 519	Be 900	B 799	C 1090	N 1400	O 1310	F 1680	Ne 2080
3	Na 494	Mg 736	Al 577	Si 786	P 1011	S 1000	Cl 1255	Ar 1520
4	K 418	Ca 590	Ga 577	Ge 784	As 947	Se 941	Br 1140	Kr 1350
5	Rb 402	Sr 548	In 556	Sn 707	Sb 834	Te 870	I 1008	Xe 1170
6	Cs 376	Ba 502	Tl 590	Pb 716	Bi 703	Po 812	At 1037	Rn 1036

Diminuzione dell'energia di prima ionizzazione nel gruppo:

All'aumentare delle dimensioni dell'atomo, l'energia di prima ionizzazione diminuisce, perché la distanza dal nucleo positivo aumenta, diminuisce la forza elettrostatica che attrae l'elettrone e diminuisce la carica effettiva del nucleo.

Aumento dell'energia di prima ionizzazione nel periodo:

Nel periodo, gli elettroni più esterni dell'atomo si trovano nello stesso livello energetico, ma risentono via via di una carica effettiva crescente. L'energia per portare l'elettrone a distanza infinita sarà superiore per gli elementi a destra rispetto agli elementi a sinistra.

Il valore delle energie di seconda, terza... ionizzazione dipendono dalla configurazione elettronica dell'atomo.

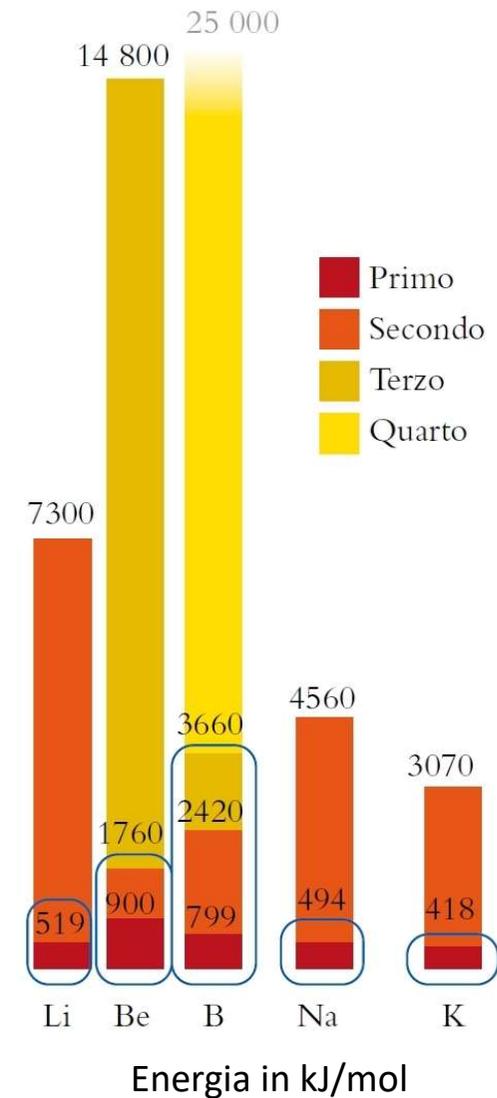
Ad esempio, per Li ($1s^2 2s^1$):

- *Prima ionizzazione: energia relativamente bassa (519 kJ/mol), perchè Li^+ ($1s^2$) è stabile*
- *Seconda ionizzazione: energia molto alta (7300 kJ/mol), perchè l'elettrone viene tolto ad una configurazione isoelettronica al gas nobile elio.*

Na ($[Ne] 3s^1$) e K ($[Ar] 4s^1$) hanno comportamento simile.

Per Be ($[He] 2s^2$):

- *Prima ionizzazione: energia relativamente bassa (900 kJ/mol), formazione di Be^+ ($[He] 2s^1$)*
- *Seconda ionizzazione: energia simile (1760 kJ/mol), perchè Be^{2+} è isoelettronico a He.*
- *Terza ionizzazione: energia molto alta (14800 kJ/mol), rimozione di un elettrone da una configurazione stabile.*

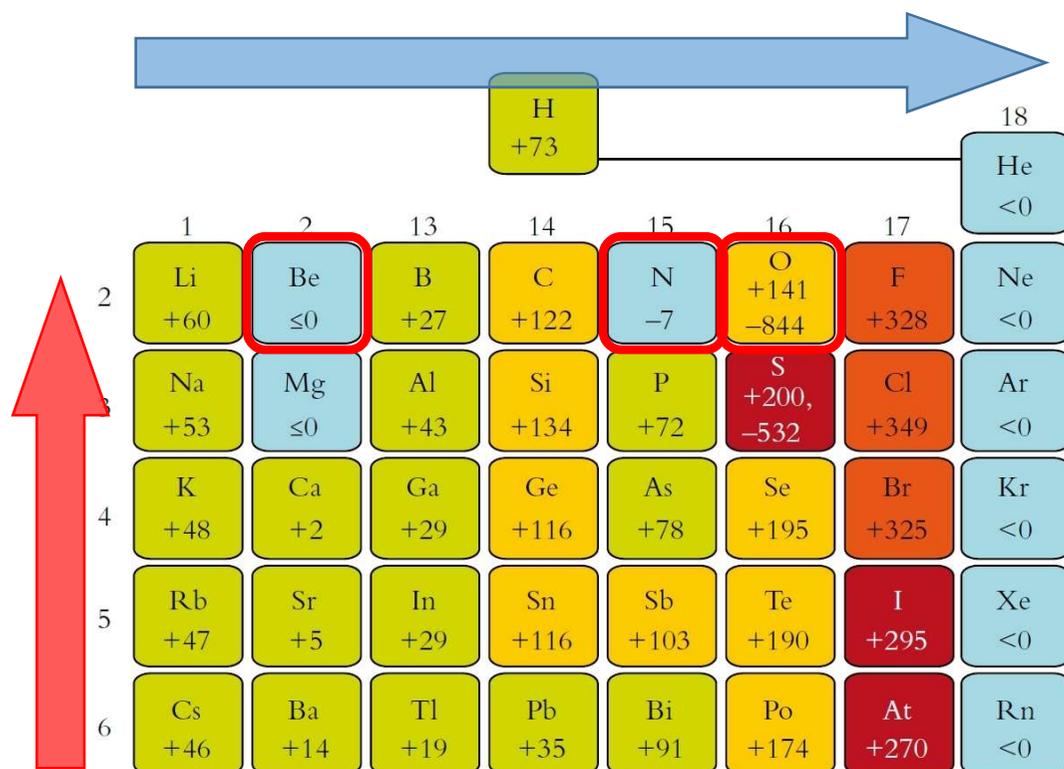


E per B?

Affinità elettronica

L'affinità elettronica è l'energia liberata nella reazione di acquisizione di un elettrone da parte di un atomo allo stato gassoso: $A_{(g)} + e^- \rightarrow A^-_{(g)}$

Anche questa è una misura sperimentale, ma può essere positiva o negativa (energia ceduta o acquisita).



Energia in kJ/mol relativa al processo: $A^-_{(g)} \rightarrow A_{(g)} + e^-$

Aumento dell'affinità elettronica lungo il periodo: L'acquisizione di un elettrone è favorita dall'aumento della carica effettiva del nucleo di cui risentono gli elettroni esterni

Diminuzione dell'affinità elettronica lungo il gruppo: Scendendo nel gruppo l'elettrone risente meno dell'attrazione del nucleo.