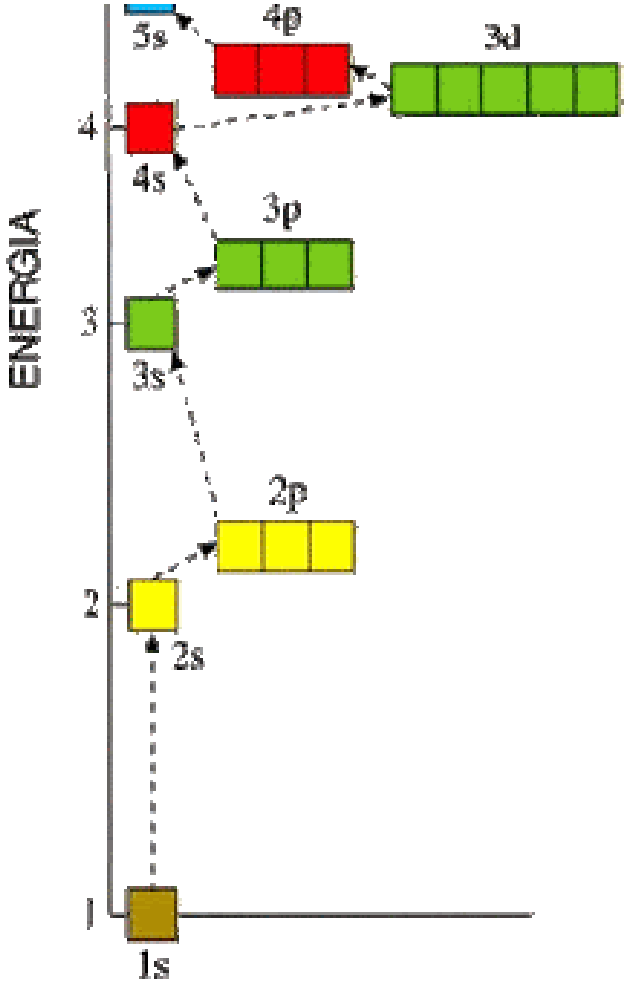
Livelli energetici per atomi multielettronici

Per atomi monoelettronici (atomi idrogenoidi), l'equazione di Schrödinger ha soluzioni esatte. Queste soluzioni $\Psi(r, \theta, \phi)$ definiscono gli orbitali e contengono i numeri quantici come parametri della funzione. L'energia degli elettroni definiti da queste funzioni dipende dal numero quantico principale *n.*

Per atomi multielettronici, non esistono soluzioni esatte per l'equazione di Schrödinger.

Tuttavia, **si possono approssimare le funzioni d'onda calcolate per l'atomo di idrogeno**, tenendo conto che varia *V(x)*: l'energia potenziale dipende sia da forze attrattive (nucleo-elettrone) che da forze repulsive (elettrone-elettrone).

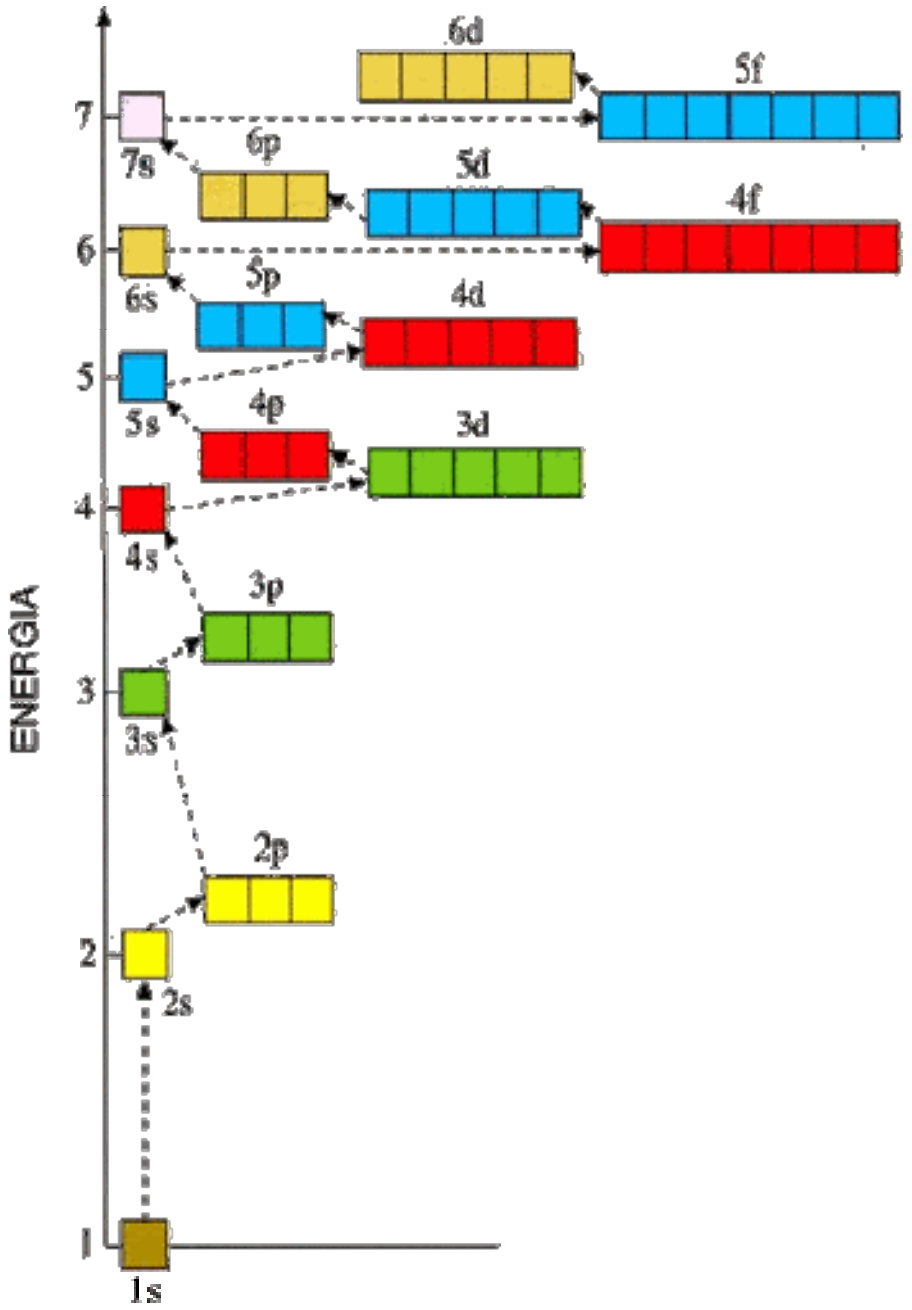
L'energia di queste funzioni non dipende solo dal livello (*n*), ma anche dal sottolivello (*l*).



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

Perché nel caso di atomi multielettronici E dipende sia da *n* che da *l*?

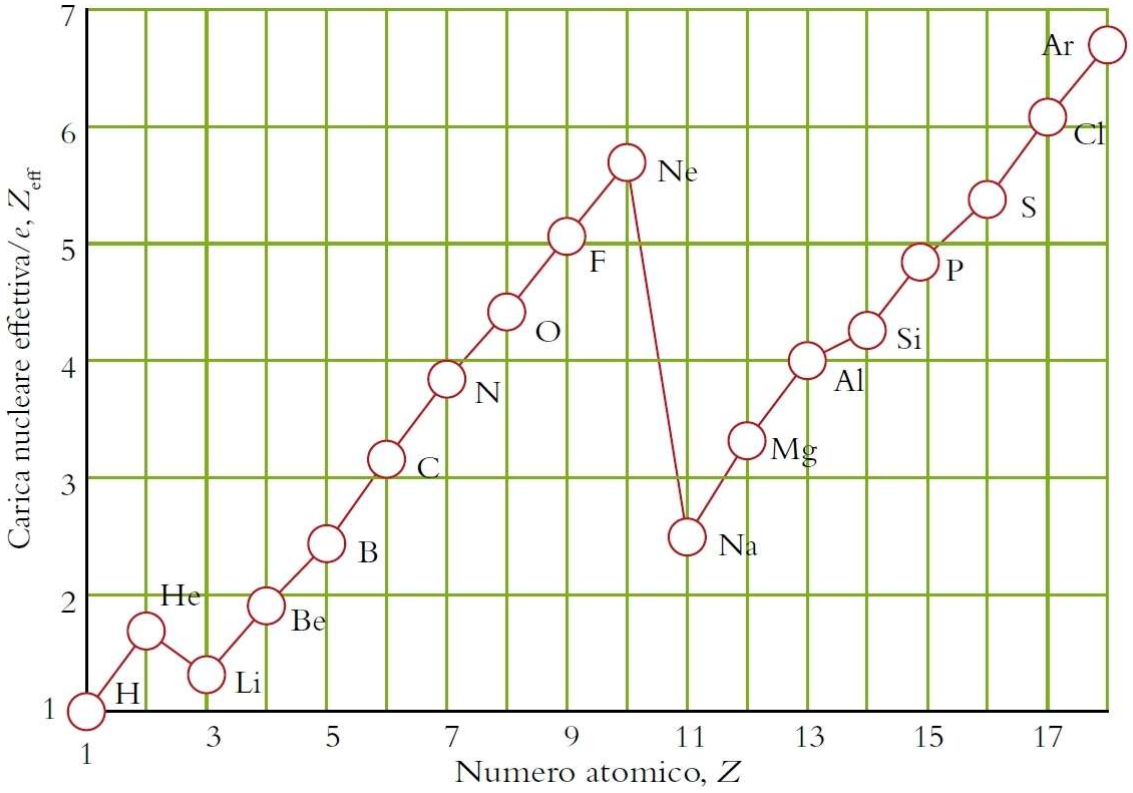
Questo dipende dalla carica nucleare di cui risentono elettroni con numeri quantici diversi. Gli elettroni in orbitali s risentono di più della carica nucleare (la funzione Ψ_s non va a zero in prossimità del nucleo).



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 altri elettroni (**schermatura**). Gli elettroni di livelli energetici inferiori esercitano una schermatura sugli elettroni dei livelli successivi.

$$Z_{eff} = Z - S$$



Carica nucleare effettiva per l'ultimo elettrone presente nel sottolivello occupato a energia maggiore.

Configurazioni elettroniche dello stato fondamentale

Per ciascun atomo, la **configurazione elettronica dello stato fondamentale**, ovvero l'occupazione dei diversi orbitali da parte degli elettroni dell'atomo, viene determinata sperimentalmente. Tuttavia, possiamo prevederla 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**). ⇃↿
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**).

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

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.

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 idrogeno (1 elettrone):

H $1s^1$

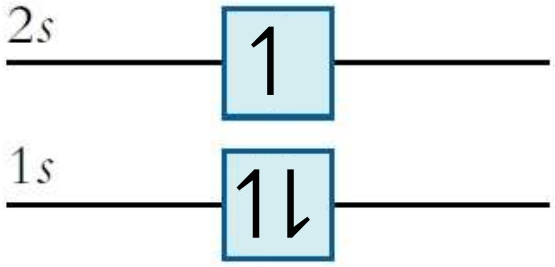


Atomo di elio (2 elettroni):

He $1s^2$

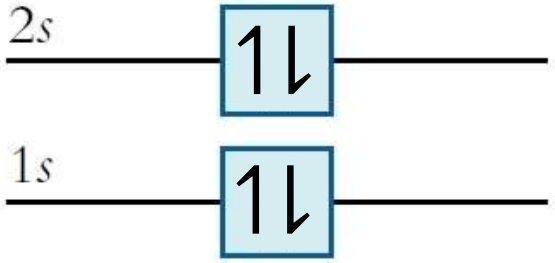


Atomo di litio (3 elettroni):



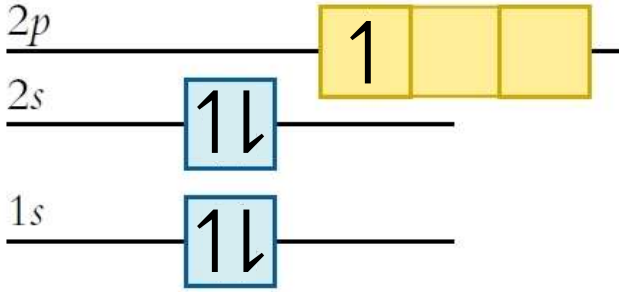
3 Li $1s^2 2s^1$, $[He]2s^1$

Atomo di berillio (4 elettroni):



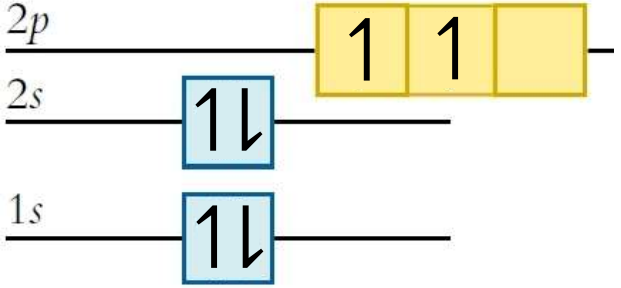
4 Be $1s^2 2s^2$, $[He]2s^2$

Atomo di boro (5 elettroni):



5 B $1s^2 2s^2 2p^1$, $[He]2s^2 2p^1$

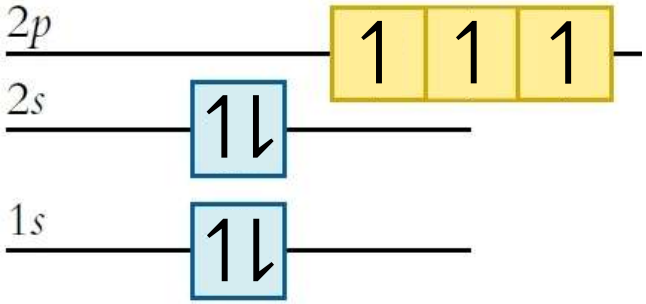
Atomo di carbonio (6 elettroni):



6 C $1s^2 2s^2 2p^2$, $[He]2s^2 2p^2$

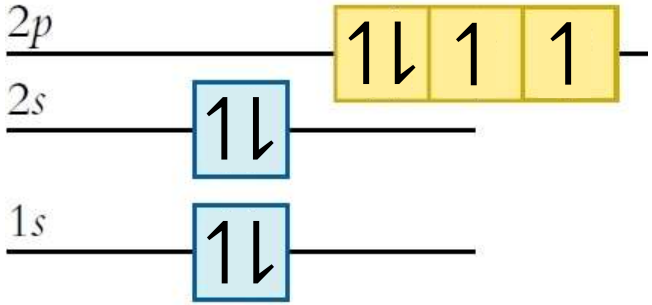
*Questi sono tutti diagrammi per lo stato fondamentale...

Atomo di azoto (7 elettroni):



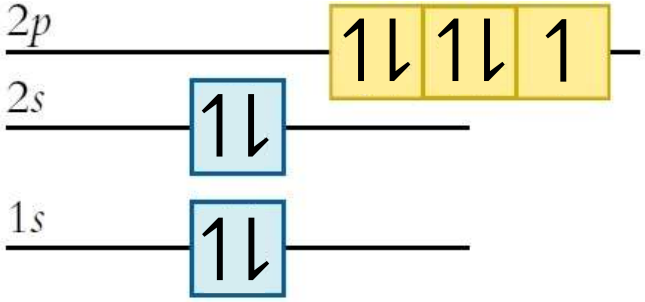
7 N $1s^2 2s^2 2p^3$, [He]$2s^2 2p^3$

Atomo di ossigeno (8 elettroni):



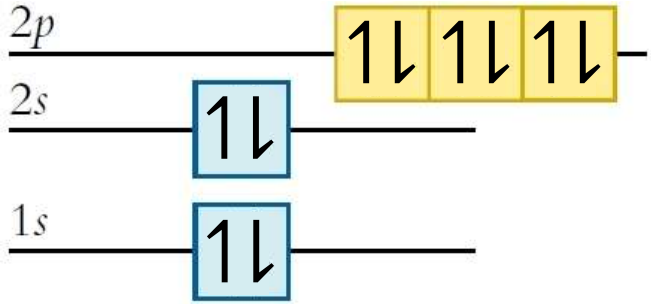
8 O $1s^2 2s^2 2p^4$, [He]$2s^2 2p^4$

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]$2s^2 2p^6$

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.

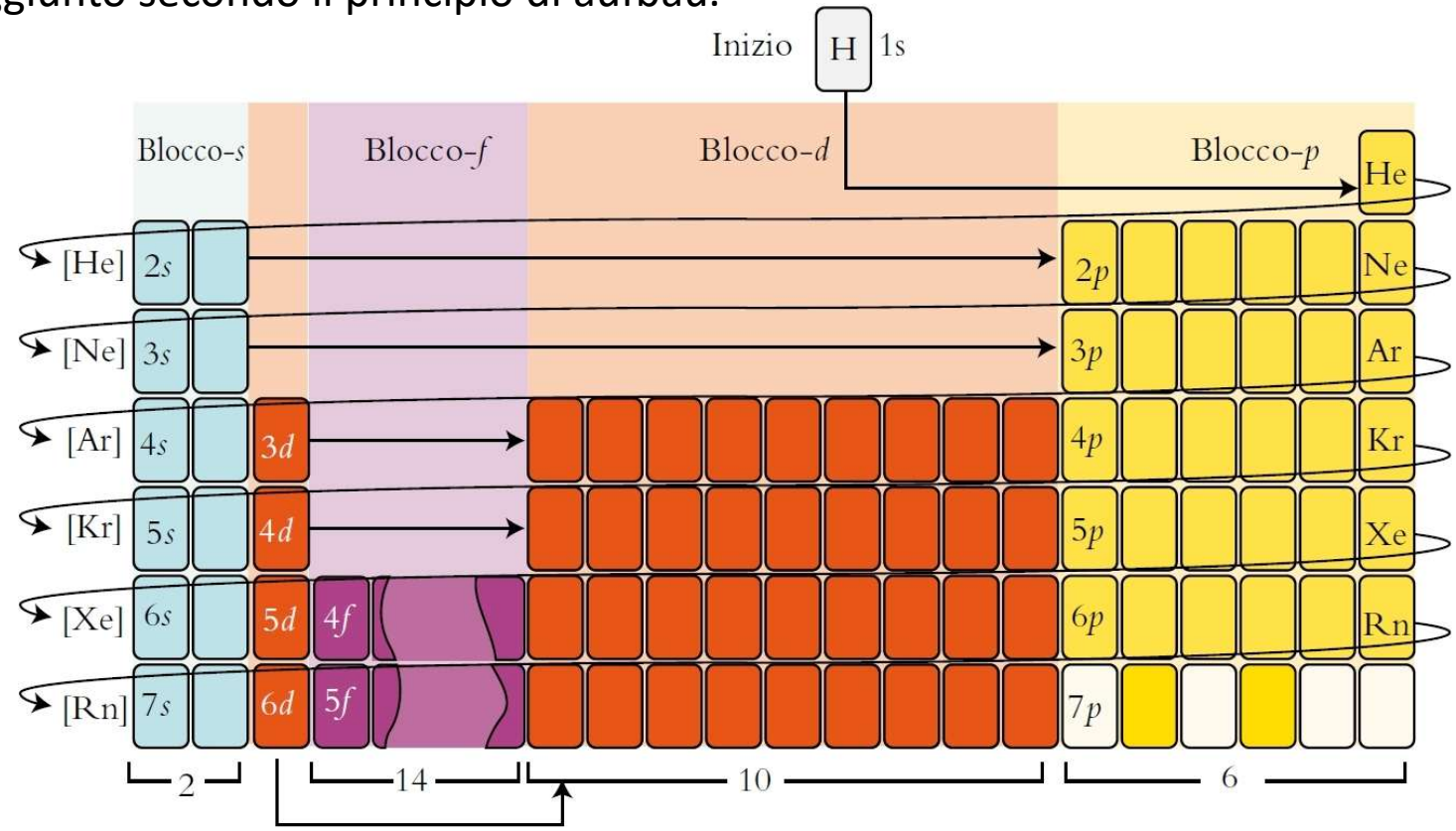
Qual è la configurazione di valenza del gruppo 14? $ns^2\ np^2$

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

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

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**. Negli **stati eccitati** uno o più elettroni vengono promossi ad orbitali a più elevata energia, oppure la regola di Hund viene violata.

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: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ — O^{2-}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

Ca: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$ — Ca^{2+}: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

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:

$ns^2\ np^6$

Questa configurazione, anche chiamata **ottetto** perchè ha un numero totale di elettroni di 8, garantisce allo ione una stabilità simile a quella dei gas nobili. La configurazione dei gas nobili viene anche detta «a guscio chiuso» (= il llivello di valenza è pieno).

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] $3s^1$ Br: [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$

- ✓ 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^+, Mg^{2+}, F^- e O^{2-}; anche S^{2-}, Cl^-, Ar e K^+ sono isolettronici.

Proprietà periodiche

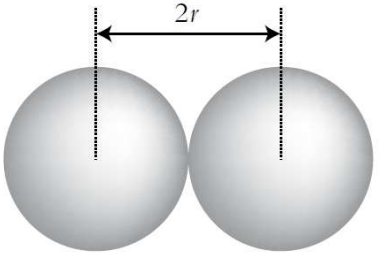
Oltre alla reattività, altre proprietà degli elementi possono essere spiegate a partire dalla configurazione elettronica e dalla struttura dell'atomo. Tra queste vedremo:

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

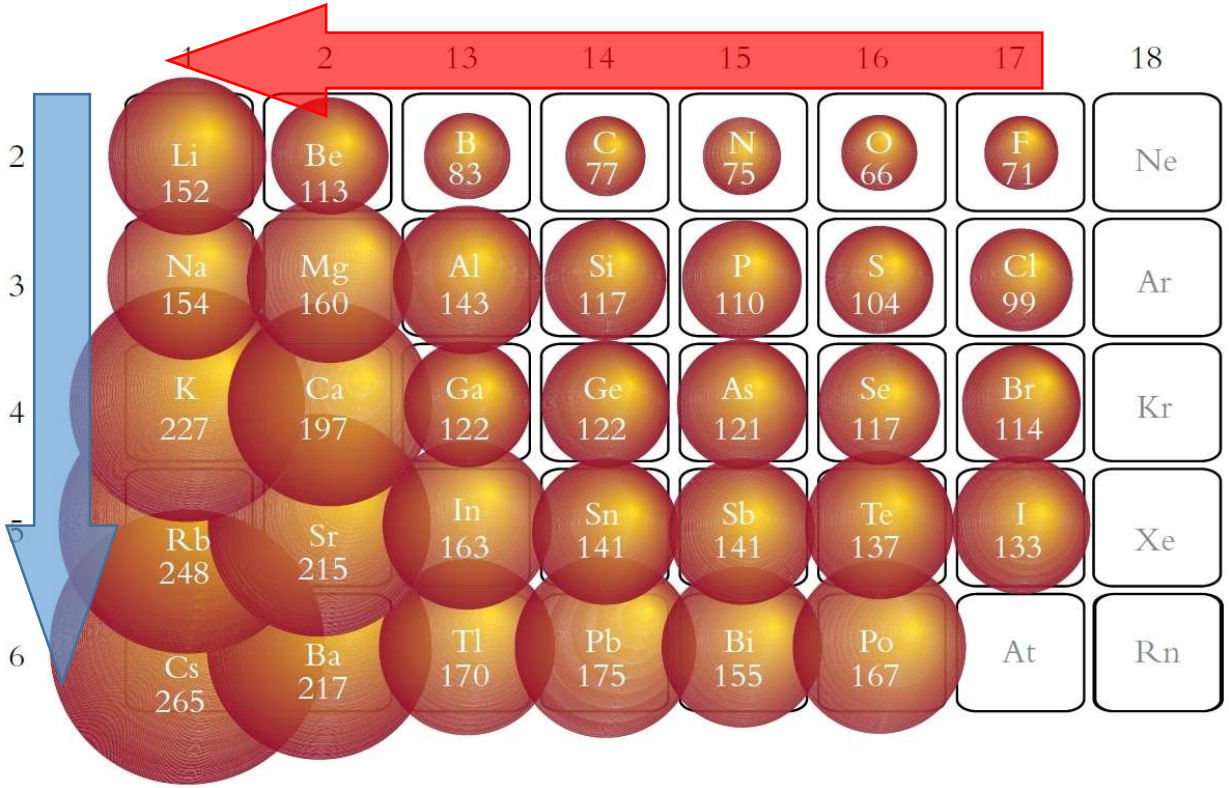
Raggio atomico

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 di legame di un legame singolo tra i nuclei dell'elemento (raggio covalente)



Andamento del raggio atomico nella Tavola Periodica:



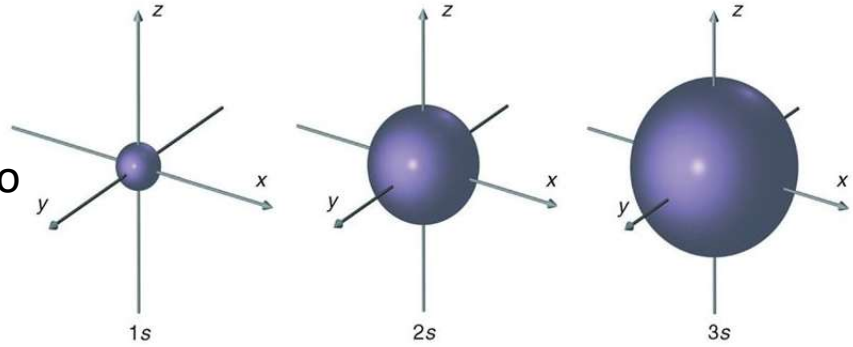
Raggi atomici riportati in **pm**

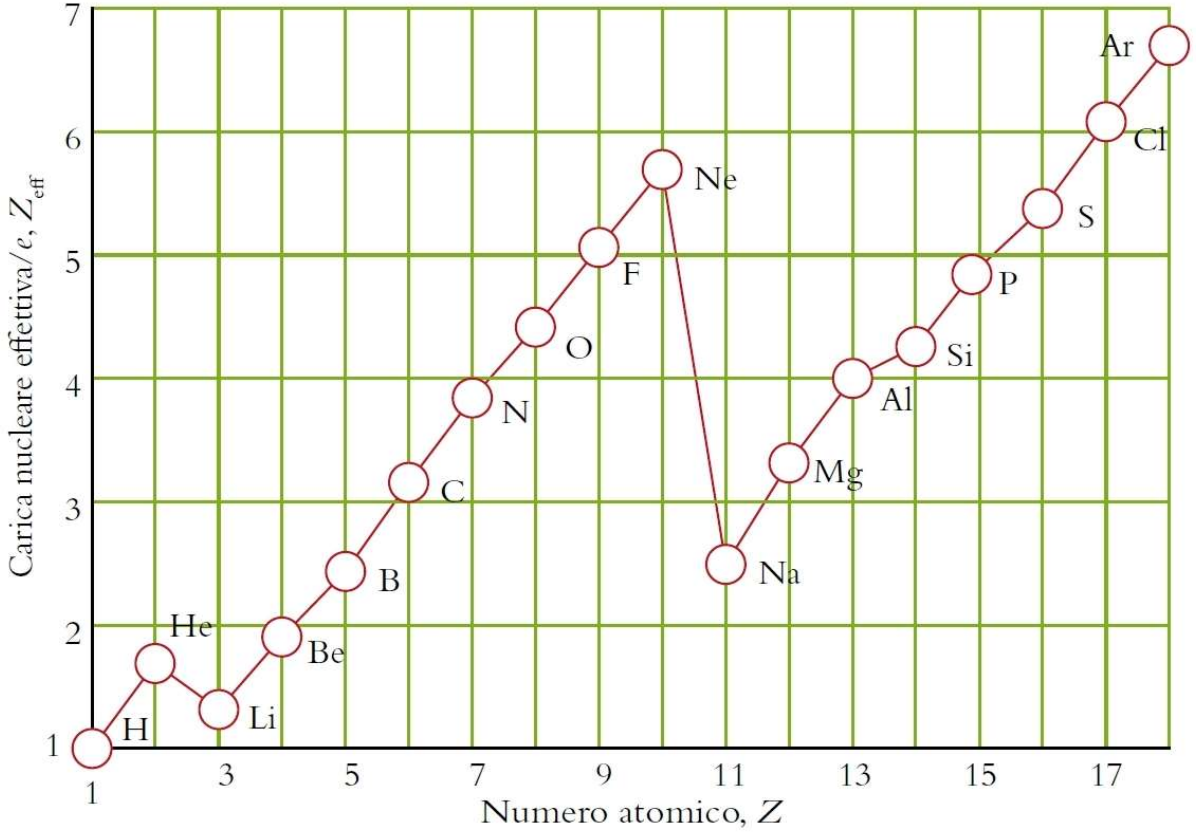
Aumento del raggio atomico lungo il gruppo.

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.

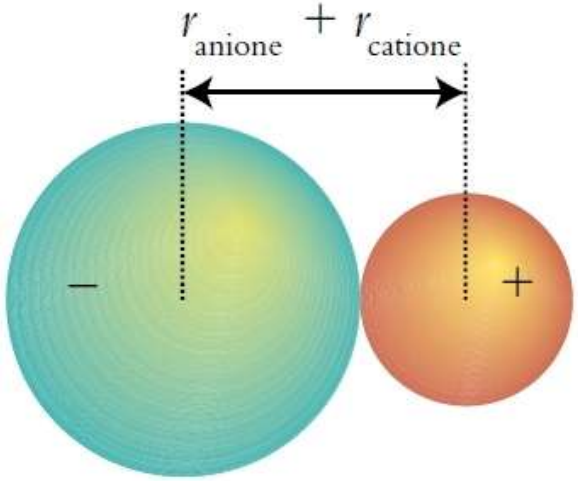




Diminuzione del raggio atomico nel periodo:

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.

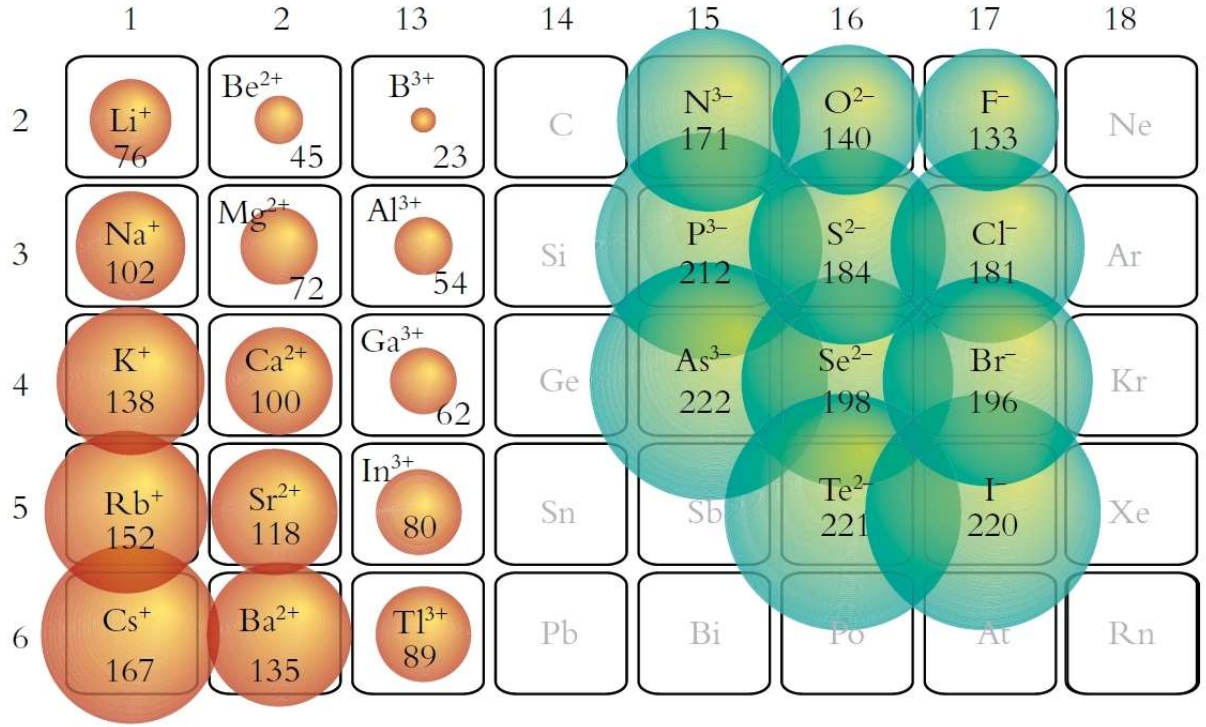
L'aggiunta di elettroni (anioni) aumenta le dimensioni dell'atomo (raggio ionico), rispetto al raggio atomico.

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:

$r_{anione} > r_{atomo} > r_{catione}$

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



Esempi:

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

  $O < C < Si$

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

  $K^{+} < Cl^{-} < S^{2-}$

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:** $\mathbf{A_{(g)} \rightarrow A^{+}_{(g)} + e^{-}}$

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.

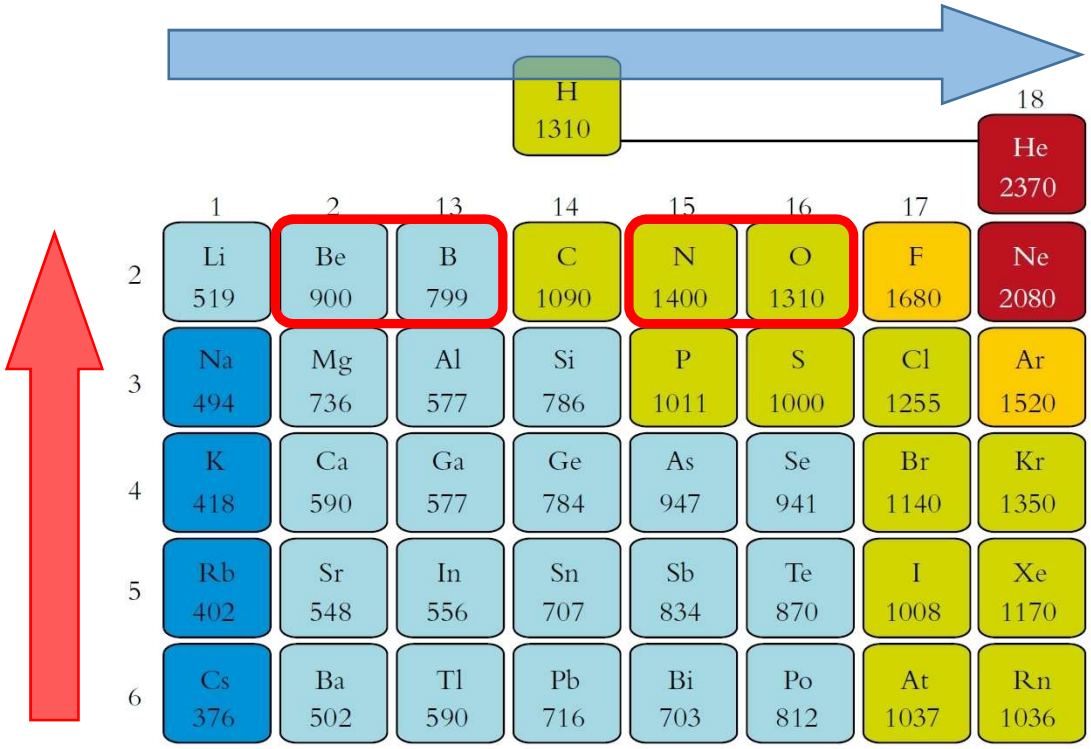
E' possibile misurare anche le energie di seconda, terza, ... ionizzazione, che sono le energie associate alle successive reazioni di ionizzazione:

$A^{+}_{(g)} \rightarrow A^{2+}_{(g)} + e^{-}$ (energia di seconda ionizzazione)

$A^{2+}_{(g)} \rightarrow A^{3+}_{(g)} + e^{-}$ (energia di terza 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



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 rispetto agli elettroni presenti.

Aumento dell'energia di prima ionizzazione nel periodo:

Nel periodo, gli elettroni più esterni dell'atomo di 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.

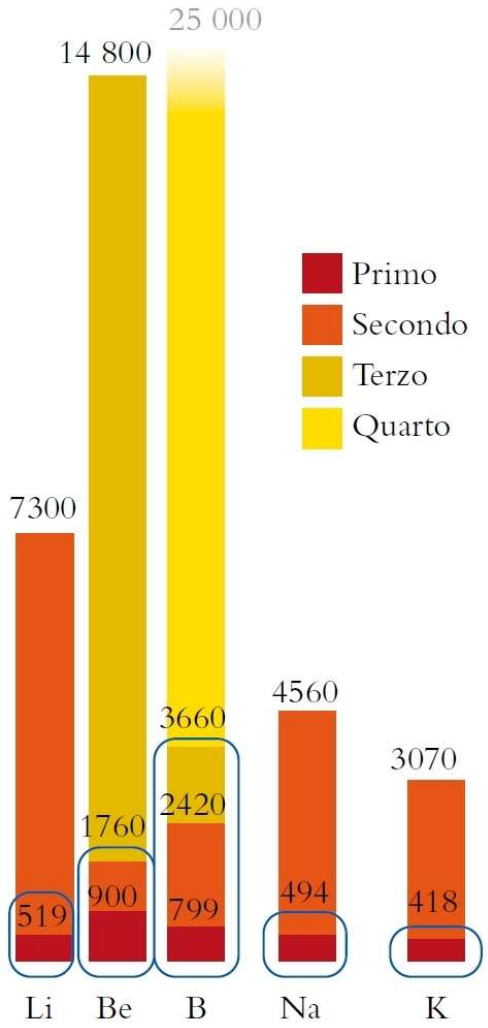
Ad esempio, per Li ($1s^2\ 2s^1$):

- *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.*



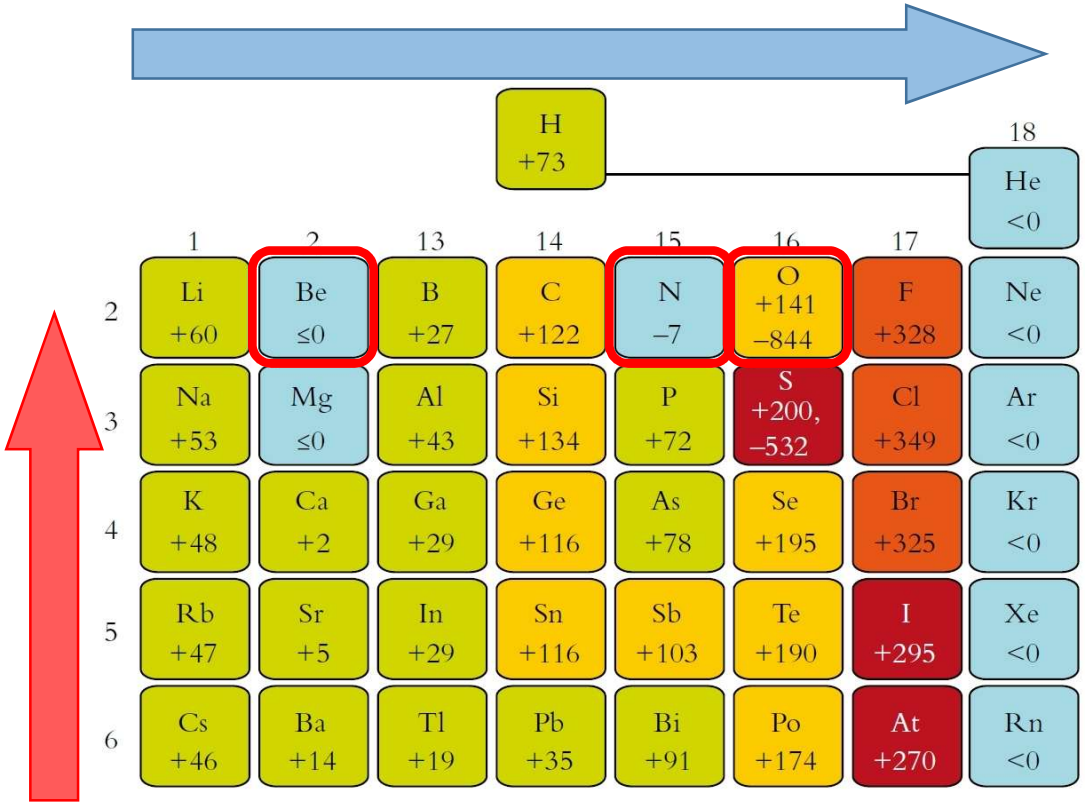
Energia in kJ/mol

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 (energia liberata) o negativa (energia assorbita).



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.

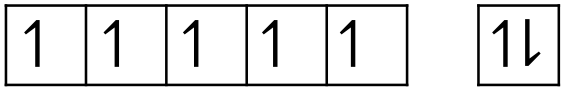
Proprietà magnetiche

Per proprietà magnetiche di una specie chimica si intende il modo in cui reagisce quando posta in un campo magnetico.

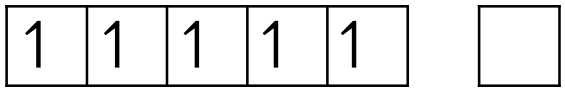
In alcuni casi la sostanza (in questo caso allo stato elementare) viene debolmente respinta dal campo magnetico. In questi casi parliamo di **sostanza diamagnetica**. Le sostanze diamagnetiche non hanno elettroni spaiati.

In altri casi, quando sono presenti elettroni spaiati, la sostanza viene attratta dal campo magnetico. In questo caso si parla di **sostanza paramagnetica**. Le sostanze paramagnetiche hanno elettroni spaiati.

Na *[Ne] $3s^1$* → *paramagnetico* *Na^+* *$2s^2\ 2p^6$* → *diamagnetico*

Mn *[Ar]* 

3d *4s* → *paramagnetico*

Mn^{2+} *[Ar]* 

3d *4s* → *paramagnetico*