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 moderna teoria atomica

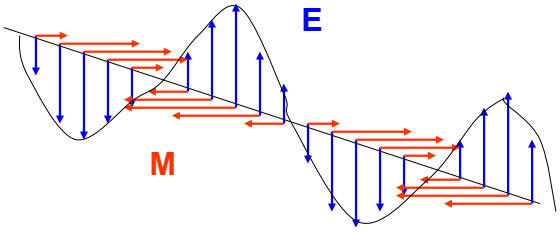
La descrizione dettagliata del sistema nucleo - elettroni non può essere effettuata con gli strumenti della fisica classica. Infatti la fisica classica è in grado di descrivere la realtà solamente ad un livello approssimato. Tale approssimazione è impercettibile quando le dimensioni dei sistemi descritti 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**

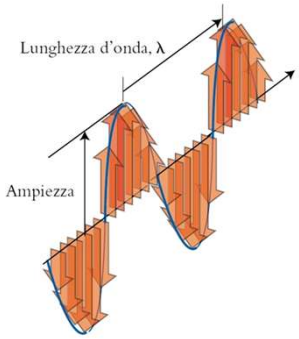
La radiazione elettromagnetica

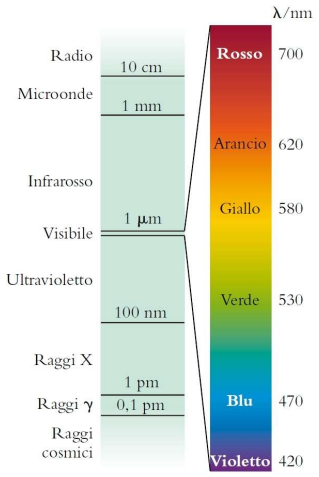
La maggior parte delle informazioni sulla struttura elettronica degli atomi è stata ottenuta dallo studio della luce emessa o assorbita dalle varie sostanze presenti in natura.

La radiazione elettromagnetica trasporta energia nello spazio muovendosi alla velocità di 3.00 x 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





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

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 ν 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 ($6.63\ 10^{-32}$ 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 $2.4\ 10^{-32}$ m

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 e la posizione di una particella lungo l'asse x , vale la seguente relazione:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi}$$

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

$$\mathbf{H\Psi = E\Psi}$$

H è l'operatore Hamiltoniano ed E l'energia totale (cinetica e potenziale) dell'elettrone descritto dalla funzione d'onda ψ

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

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**.

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, $[\psi(x,y,z)]^2$, è direttamente collegato alla **probabilità** che la particella si trovi in un certo punto dello spazio. Più in particolare, la quantità $[y(x,y,z)]^2\ dV$ fornisce la probabilità che la particella si trovi nel volume infinitesimo dV centrato in un punto dello spazio.

La particella in una scatola

Per il caso più semplice di un sistema costituito da una sola particella di massa m in moto unidimensionale lungo x entro uno spazio di dimensione L, l'equazione d'onda è:

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

dove V(x) è 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).

La particella in una scatola

Soluzioni:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi L^2}$$

n Numero quantico INTERO

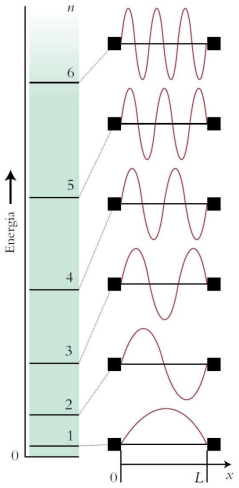


Figura 1C.3 Il sistema noto come «particella nella scatola», nel quale una particella di massa *m* si trova confinata tra due pareti impenetrabili distanti *L*. Si riportano le prime sei funzioni d'onda e le rispettive energie. Le cifre a sinistra sono i valori del numero quantico *n*.

La particella in una scatola

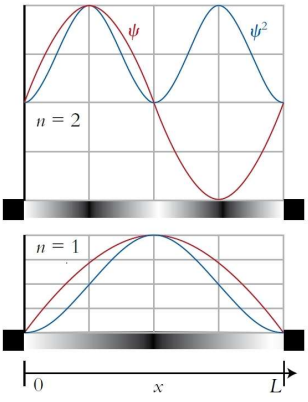
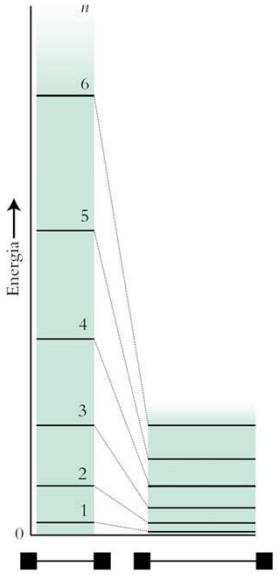


Figura 1C.5 Le due funzioni d'onda (ψ, rosso) di energia più bassa per la particella nella scatola e le densità (ψ^2, blu) corrispondenti. In evidenza anche le densità di probabilità illustrate dal grado di ombreggiatura delle bande sottostanti ciascuna funzione d'onda.



Con L'aumentare della lunghezza della scatola, i livelli energetici si abbassano e si avvicinano.

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.

Gli atomi monoelettronici

$$\mathbf{H\Psi = E\Psi}$$

$$\mathrm{H} = \underbrace{-\frac{h^2}{8\pi^2 \mathrm{m_e}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)}_{\text{Energia cinetiva dell'elettrone}} \underbrace{-\frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{r}}}_{\text{Interazione elettrostatica tra elettrone e nucleo}}$$

$$\mathrm{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 \mathrm{m_e}}\nabla^2 - \frac{\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 \mathrm{r}}$$

Quantizzazione dell'energia

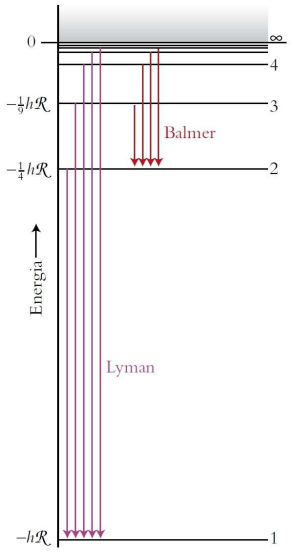
Per quanto riguarda i sistemi idrogenoidi, si trova che i valori di energia permessi sono dati dalla espressione seguente:

$$E_n = -\frac{Z^2 h\mathcal{R}}{n^2} \qquad \text{con} \qquad \mathcal{R} = \frac{m_e e^4}{8h^3 {\varepsilon_0}^2}$$

dove **n** è un numero intero che può assumere tutti i possibili valori positivi: 1, 2, 3, 4, 5, …
n viene detto **numero quantico principale**.

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

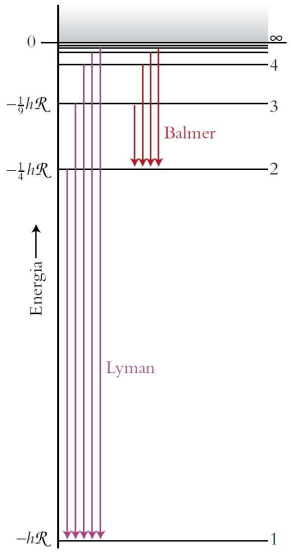
Quantizzazione dell'energia



$$E_n = -\frac{Z^2 h\mathcal{R}}{n^2}$$

- L'elettrone si può trovare solo negli stati energetici permessi
- Tutte le energie sono negative: l'elettrone possiede minore energia quando legato al nucleo rispetto a quando si trova lontano dal nucleo (non legato)
- All'aumentare di n, le energie diventano meno negative
- Maggiore è la carica nucleare, più saldamente l'elettrone sarà legato al nucleo

Quantizzazione dell'energia



$$E_n = -\frac{Z^2 h\mathcal{R}}{n^2}$$

- n = 1: stato FONDAMENTALE
- n > 1: stato ECCITATO

- TRANSIZIONE: l'elettrone passa tra uno stato e l'altro assorbendo o emettendo energia.

Spettro di emissione di H



Gli orbitali atomici

Le funzioni ψ relative all'elettrone sono chiamate **orbitali** e descrivono le zone in cui è possibile trovare un elettrone in un atomo idrogenoide.

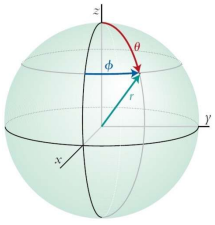


Figura 1D.2 Le coordinate polari sferiche: r è il raggio ed esprime la distanza dal centro, θ è la colatitudine e rappresenta l'angolo intorno all'asse z, e ψ è la «longitudine» e indica l'azimut, ossia l'angolo intorno all'asse x.

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r) \times Y(\theta,\phi)$$

Funzione d'onda RADIALE

Funzione d'onda ANGOLARE

I numeri quantici

Per descrivere un orbitale atomico, servono 3 numeri quantici:

n numero quantico principale

Determina l'energia dell'orbitale (GUSCIO).
Tutti gli orbitali con lo stesso valore di n hanno la stessa energia: DEGENERI

l numero quantico di momento angolare orbitale

Determina la forma dell'orbitale (sottoguscio).
$l = 0, 1, 2 \ldots. n - 1$

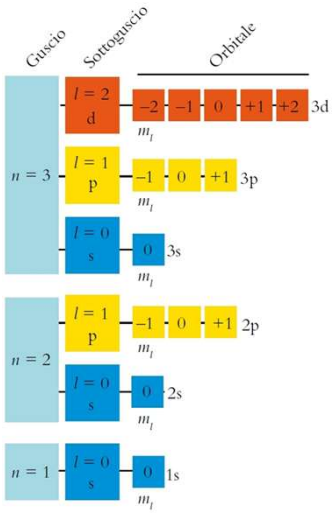
Valore di *l*	0	1	2	3
Tipo di orbitale	*s*	*p*	*d*	*f*

m_l numero quantico magnetico

Determina l'orientazione nello spazio dell'orbitale.
$-l \leq m_l \leq l$

Gli orbitali

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



Gli orbitali degli atomi idrogenoidi

Tabella 1D.1

Funzioni d'onda dell'idrogeno* (orbitali atomici), $\psi = RY$

(a) Funzioni d'onda radiali			(b) Funzioni d'onda angolari		
n	l	$R_{nl}(r)$†	l	m_l‡	$Yl, ml(\theta, \phi)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$	1	x	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \cos\phi$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$	1	y	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$
3	0	$\frac{2}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(3 - \frac{2Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$	1	z	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
3	1	$\frac{2}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)\left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right) e^{-Zr/3a_0}$	2	xy	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta \operatorname{sen} 2\phi$
3	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$	2	yz	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$
			2	zx	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \operatorname{sen}\theta \cos\phi$
			2	$x^2 - y^2$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta \cos 2\phi$
			2	z^2	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$

* Per esempio, un orbitale 2px ($n = 2, l = 1, m_l = x$) dell'idrogeno ($Z = 1$) è

$$\psi(r,\theta,\phi) = R_{21}(r)\,Y_{1,x}(\theta,\phi) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} r\, e^{-r/2a_0} \times \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta\cos\phi$$

$$= \frac{1}{(32\pi a_0^3)^{1/2}}\, r e^{-r/2a_0} \operatorname{sen}\theta\cos\phi$$

e $1/(32\pi a_0^3)^{1/2} = 4{,}9 \times 10^{-16}$ pm$^{-3/2}$.

† Nota: vale sempre $a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$, prossimo a 52,9 pm per l'idrogeno, $Z = 1$.

‡ In tutti i casi, salvo $m_l = 0$, gli orbitali designati come x, y e z sono somme e differenze (combinazioni lineari) di orbitali con valori di m_l uguali e opposti.

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

$$\int_V |\psi(r,\theta,\phi)|^2\, dV = 0.9$$

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

Funzione di distribuzione radiale

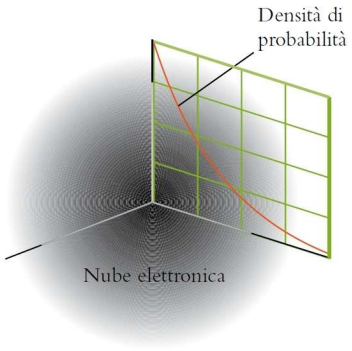
$$P(r) = r^2 R^2(r)$$

Rappresenta la probabilità che un elettrone sia rinvenibile entro un guscio sottile di raggio r e spessore δr, a prescindere dalla direzione (sommata su tutti i valori di θ e ϕ).

$$|\psi(r, \theta, \phi)|^2$$

Rappresenta la probabilità che di trovare un elettrone in un piccolo volume δV in una certa posizione dello spazio (specificata da r, θ e ϕ).

Orbitali s



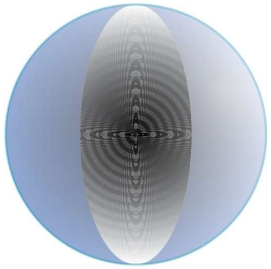
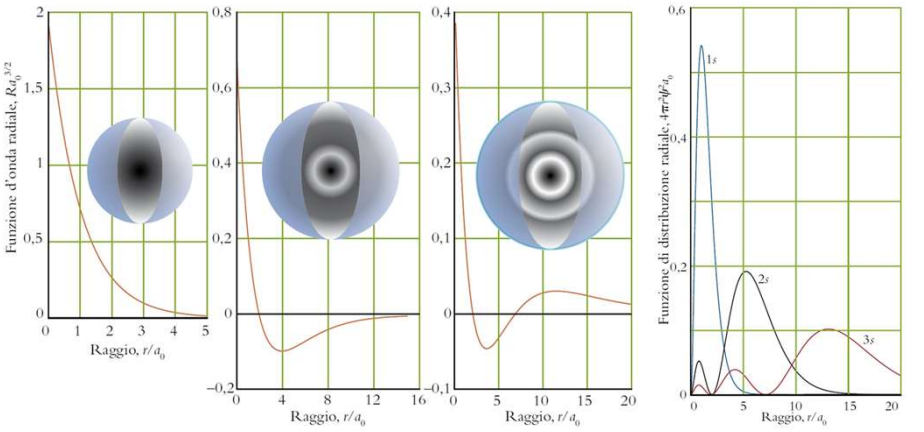


Figura 1D.6 L'orbitale 1s. Il modo più semplice di rappresentare un orbitale atomico è una superficie di contorno, cioè una superficie all'interno della quale vi è un'elevata probabilità (in genere, il 90%) di trovare l'elettrone. Impiegheremo il colore azzurro per indicare gli orbitali *s*, ma tale colore è solo un ausilio per facilitare la loro identificazione. L'ombreggiatura all'interno della superficie di contorno indica in modo approssimativo la densità elettronica in ciascun punto. Quanto più scura è l'ombreggiatura, tanto maggiore è la probabilità di trovare l'elettrone a quella distanza dal nucleo. Animazione 1D.6

Orbitali s

Superfici di contorno $P(r)$



$$P(r) = 4\pi r^2 \psi^2(r)$$

Orbitali p

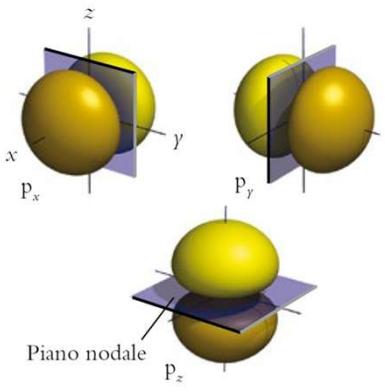


Figura 1D.9 Esistono tre orbitali *p* per ogni data energia, tutti decorrenti lungo gli assi ortogonali. Per indicare gli orbitali *p* faremo uso del colore giallo: le sfumature più scure e più chiare indicano i diversi segni della funzione d'onda. Animazione 1D.9

Orbitali d

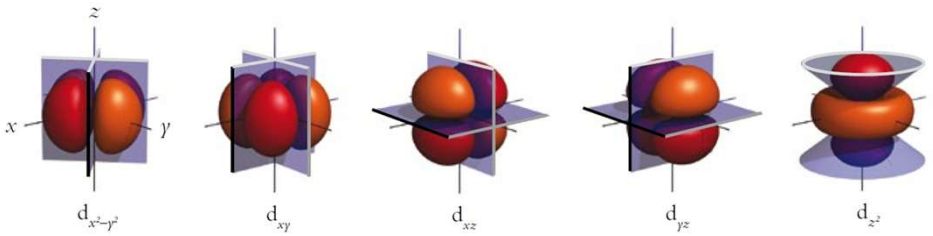


Figura 1D.10 La superficie di contorno degli orbitali *d* è più complicata di quella degli orbitali *s* o *p*. Esistono, infatti, cinque orbitali *d* per ogni energia data; quattro di essi mostrano quattro lobi ciascuno, uno è leggermente differente. In ogni caso un elettrone che occupi un orbitale *d* non verrà mai a trovarsi nel nucleo. Ci serviremo della colorazione arancione per contraddistinguere gli orbitali *d*: le sfumature più scure e più chiare indicano i diversi segni della funzione d'onda. Le superfici blu rappresentano i piani nodali. Animazione 1D.10

Orbitali f

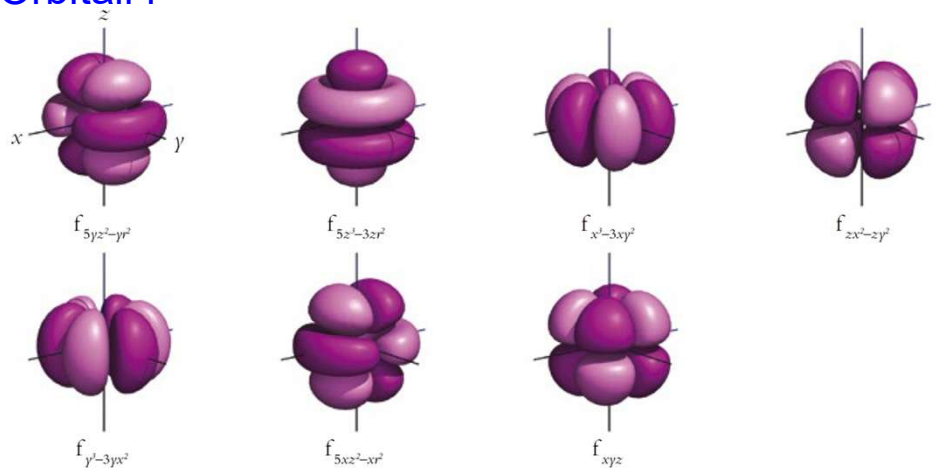
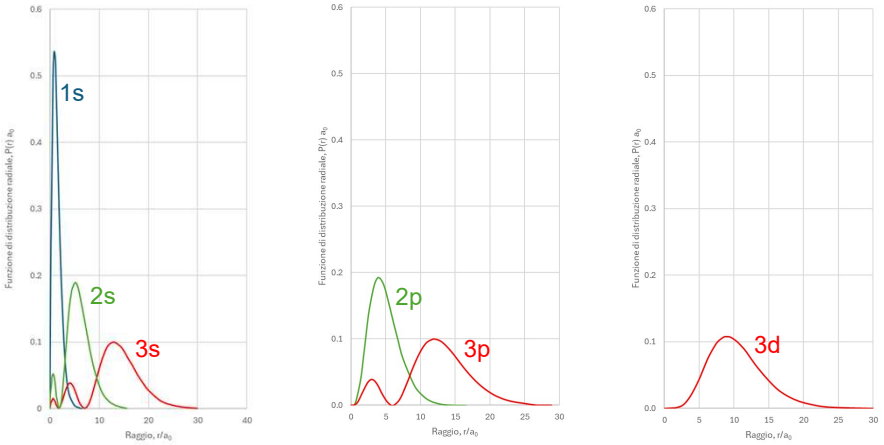


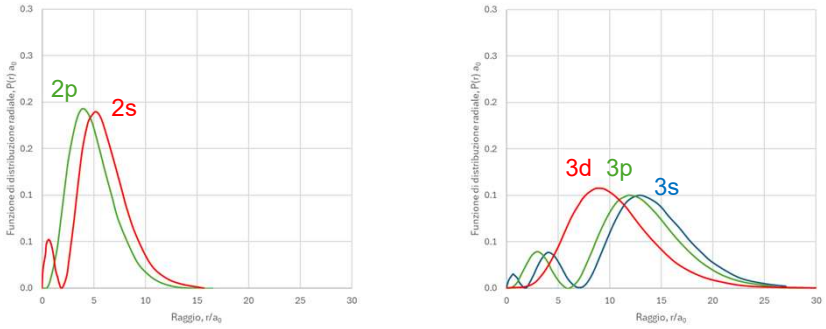
Figura 1D.11 I sette orbitali *f* di un guscio ($l = 3$) hanno aspetto molto complesso, e nel testo non ne riproporremo la forma specifica; però la loro esistenza è importante per capire la tavola periodica, la presenza dei lantanoidi e degli attinoidi (i «lantanidi» e gli «attinidi») e le proprietà degli ultimi elementi del blocco *d*. Le sfumature più scure e più chiare indicano i diversi segni della funzione d'onda.

Funzione di distribuzione radiale



- All'aumentare di n, aumenta il volume occupato da un orbitale
- All'aumentare di l, diminuisce la probabilità di trovare un elettrone vicino al nucleo.

Funzione di distribuzione radiale



- All'aumentare di n, aumenta il volume occupato da un orbitale
- All'aumentare di l, diminuisce la probabilità di trovare un elettrone vicino al nucleo.

https://people.chem.ucsb.edu/laverman/leroy/GauchoSpace/visualizations.html

https://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/

Lo spin

L'elettrone può essre considerato come una sfera in rotazione sul suo asse.

La proprietà di spin viene identificata con il numero quantico magnetico di spin m_s.

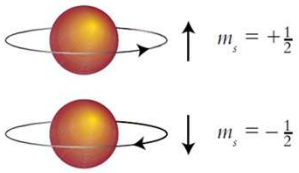


Figura 1D.13 I due stati di spin possono essere rappresentati con una rotazione oraria o antioraria intorno a un asse passante per l'elettrone. Sono identificati dal numero quantico m_s e, visivamente, dalle frecce disegnate sulla destra.

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**.

Ad esempio, nel caso di He (Z = 2):

$$V \propto -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Gli atomi polielettronici

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.

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.

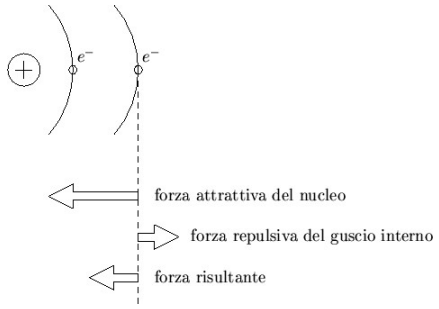
La funzione d'onda ottenuta con l'approssimazione orbitalica consente di stabilire la cosiddetta **configurazione elettronica** di un atomo. Questa consiste nella specifica, per ogni elettrone, dell'orbitale che ne descrive lo stato. Si usa anche dire che la configurazione elettronica di un atomo è l'elenco "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.

Struttura a strati (guscio)

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**.

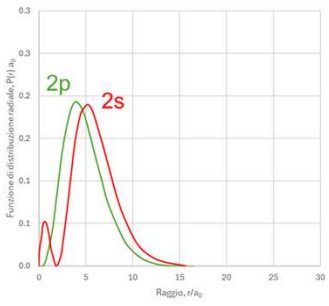
Effetto schermo

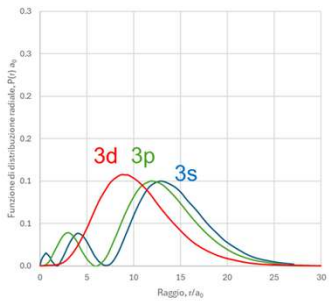
Nell'ambito di questa rappresentazione a strati, un dato guscio elettronico non percepisce solo l'attrazione della carica nucleare, ma anche la **repulsione** dei gusci elettronici più interni. In pratica, dal punto di vista del guscio elettronico considerato, è come se la carica nucleare fosse, per 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 Z_{eff}.**



Effetto schermo

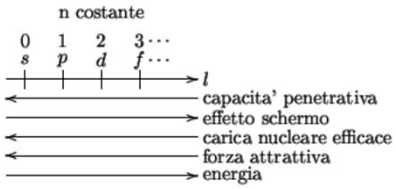
La carica nucleare efficace varia al variare del numero quantico momento angolare l . Infatti, la capacità penetrativa degli elettroni verso il nucleo aumenta al diminuire di l, fissato n. In pratica, siccome un elettrone descritto da una funzione d'onda di tipo s riesce ad avvicinarsi al nucleo più 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 .





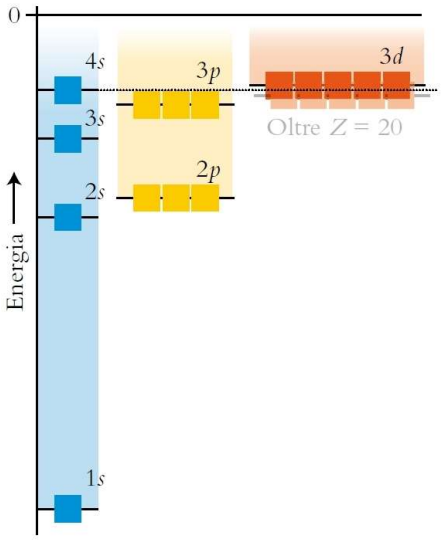
Effetto schermo

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 >…



Sequenza in energia degli orbitali

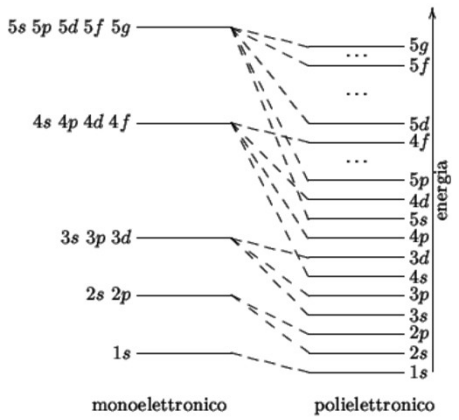
$$E_n = -\frac{Z_{eff}{}^2 h\mathcal{R}}{n^2}$$



Come ricavare le sequenze delle energie

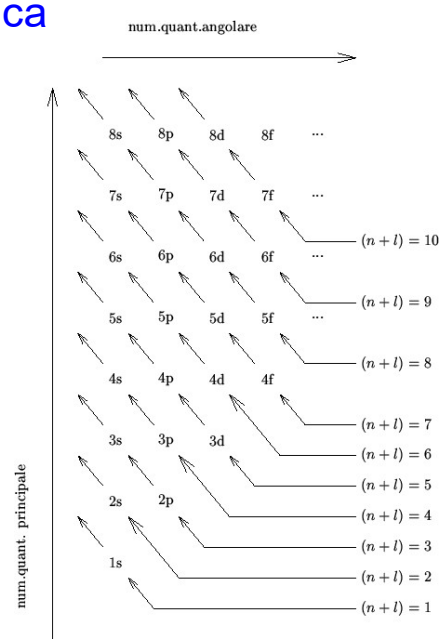
Nel passare dall'atomo di idrogeno ad un sistema polielettronico l'aumento della carica nucleare provoca un generale abbassamento dell'energia di tutti gli orbitali. Tuttavia, per quanto appena visto, orbitali con lo stesso valore di *n* ma con diverso valore di *l* verranno stabilizzati in misura diversa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

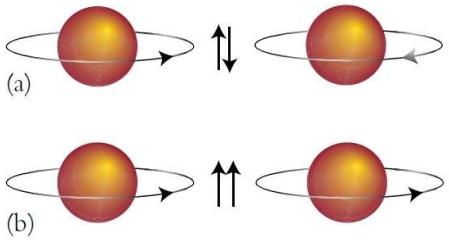
In pratica si trova che, per gli atomi polielettronici, l'ordine dell'energia degli orbitali è determinata in generale dalla somma ($n + l$) e, a parità di tale valore, da n. In altre parole hanno energia minore gli orbitali cui corrisponde un valore minore di ($n + l$) ; se due orbitali hanno lo stesso 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 non può essere occupato da più di due elettroni e, se questi occupano lo stesso orbitale, i loro spin devono appaiarsi.



Appaiati

Paralleli

Due elettroni non possono essere descritti dalla stessa quaterna di numeri quantici.

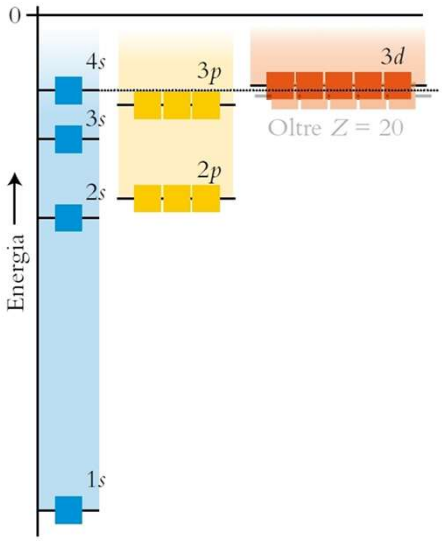
Principio di Aufbau

Regole per la «costruzione» della configurazione elettronica

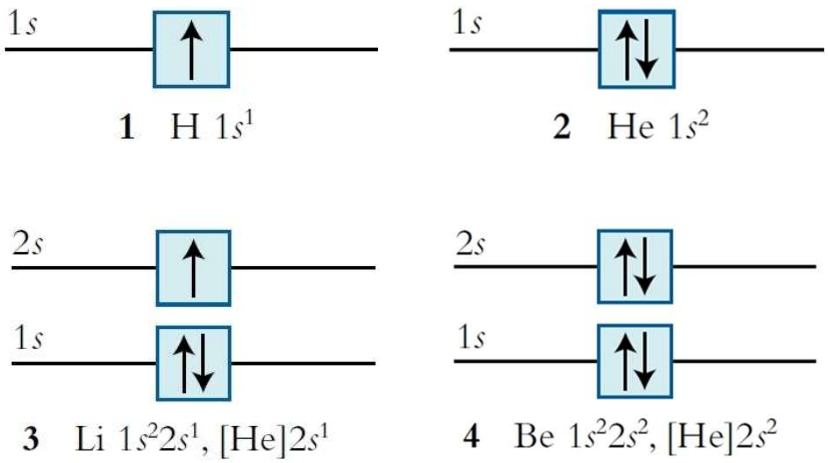
Gli elettroni si associano, uno dopo l'altro, a partire dall'orbitale disponibile a minore energia, senza mai superare il numero di 2 elettroni per orbitale.

Regola di Hund: La configurazione più stabile è quella caratterizzata dal maggior numero possibile di elettroni spaiati con spin parallelo

Processo di “costruzione” delle configurazioni elettroniche



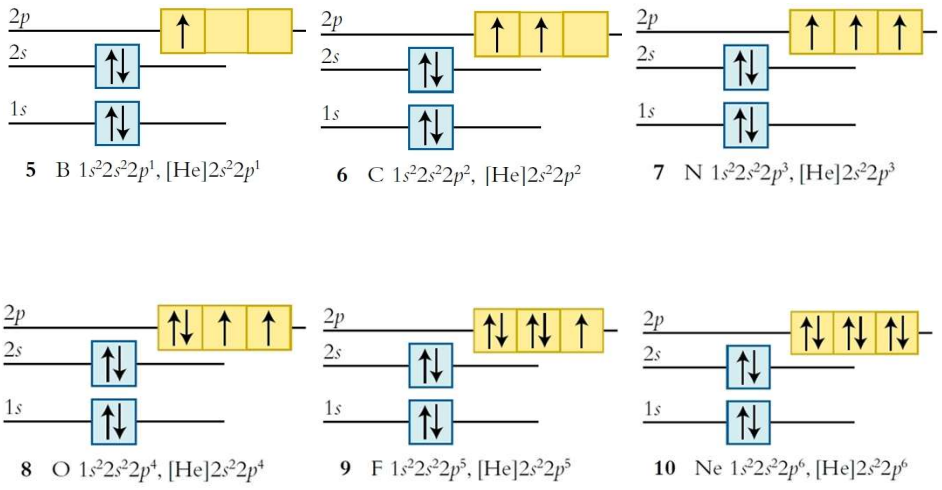
Processo di “costruzione” delle configurazioni elettroniche



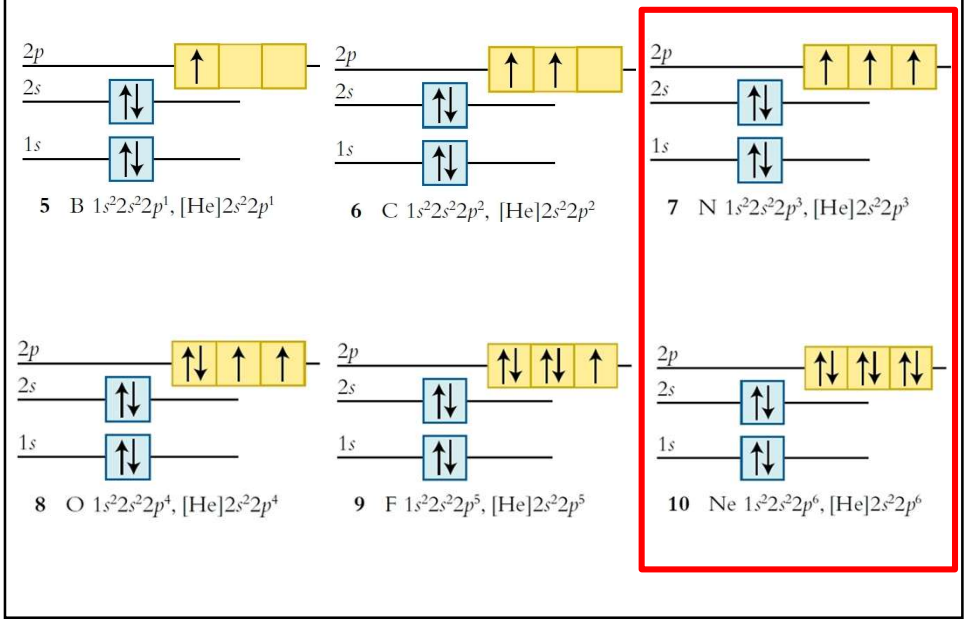
1 H $1s^1$ **2** He $1s^2$

3 Li $1s^2 2s^1$, [He]$2s^1$ **4** Be $1s^2 2s^2$, [He]$2s^2$

Processo di “costruzione” delle configurazioni elettroniche



Processo di “costruzione” delle configurazioni elettroniche



Elementi diamagneici 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 $3d^5 4s^1$, e non $3d^4 4s^2$.



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 Il guscio elettronico più esterno sono chiamati elettroni di valenza.

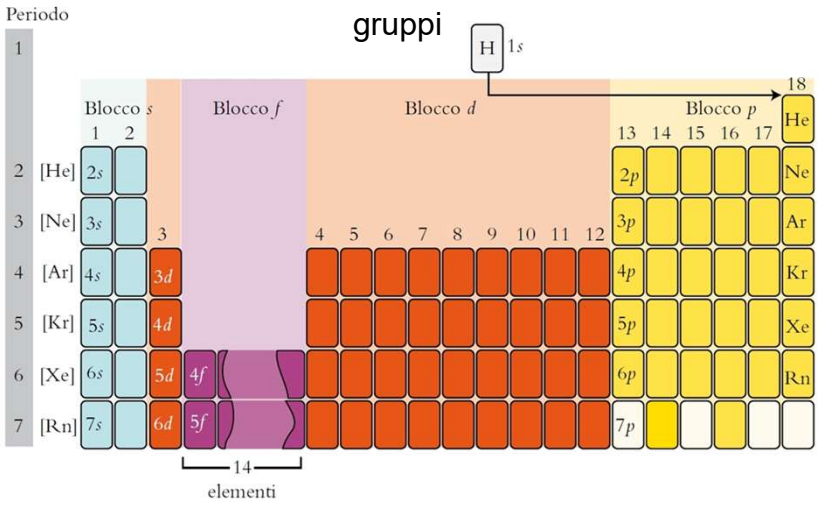
Gli elettroni che si trovano nei gusci sottostanti a quello di valenza sono chiamati elettroni interni.

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.

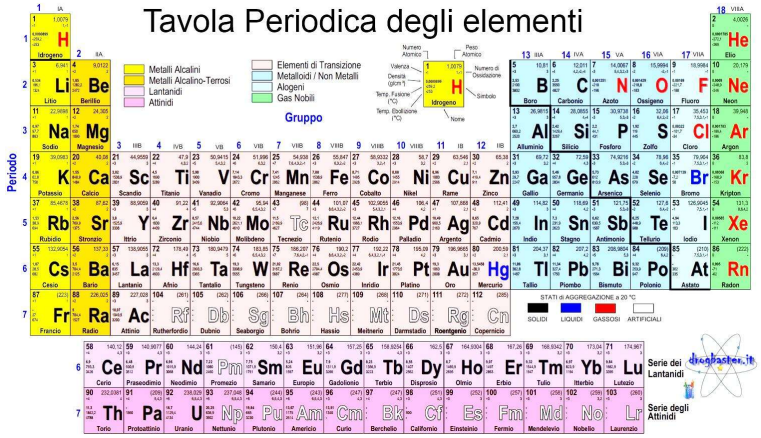
Cr $\underbrace{1s^2\ 2s^2 2p^6\ 3s^2\ 3p^6}_{\text{Elettroni interni}}$ $\underbrace{3d^5 4s^1}_{\text{Elettroni di valenza}}$ oppure $[Ne]\ 3d^5 4s^1$

La tavola periodica

periodi



Esercizi



Prevedere la configurazione elettronica del vanadio e del piombo

Proprietà periodiche

Molte proprietà chimico-fisiche degli elementi hanno un andamento periodico lungo gruppi e periodi.

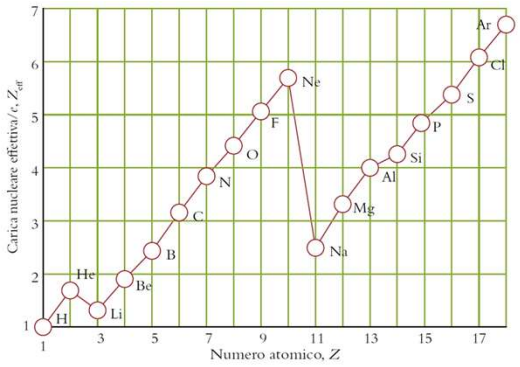
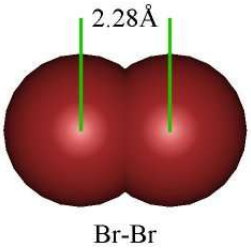


Figura 1F.3 La variazione della carica nucleare effettiva per l'elettrone di valenza più esterno al variare del numero atomico. Essa aumenta da sinistra verso destra lungo i periodi, ma si abbassa nel momento in cui gli elettroni più esterni vanno a occupare un nuovo guscio. (La carica nucleare effettiva è in realtà $Z_{eff}e$, ma comunemente ci si riferisce a Z_{eff} in quanto tale come alla carica.)

Raggio atomico

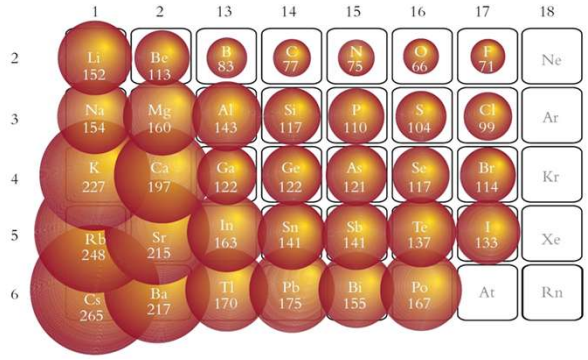
Molte delle proprietà chimiche degli elementi variano periodicamente lungo la tavola periodica (che si chiamerà "periodica"' per qualche motivo!)

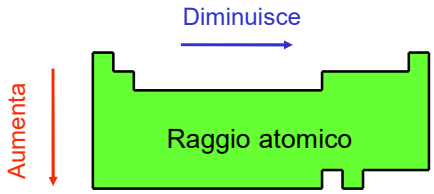
La definizione di raggio atomico non è banale, visto che gli elettroni sono descritti da funzioni d'onda che si estendono teoricamente all'infinito. Tuttavia, per molecole biatomiche omonucleari gassose (es. H_2, O_2, N_2, Br) è possibile determinare sperimentalmente la distanza tra i due nuclei: il 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





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 ionico

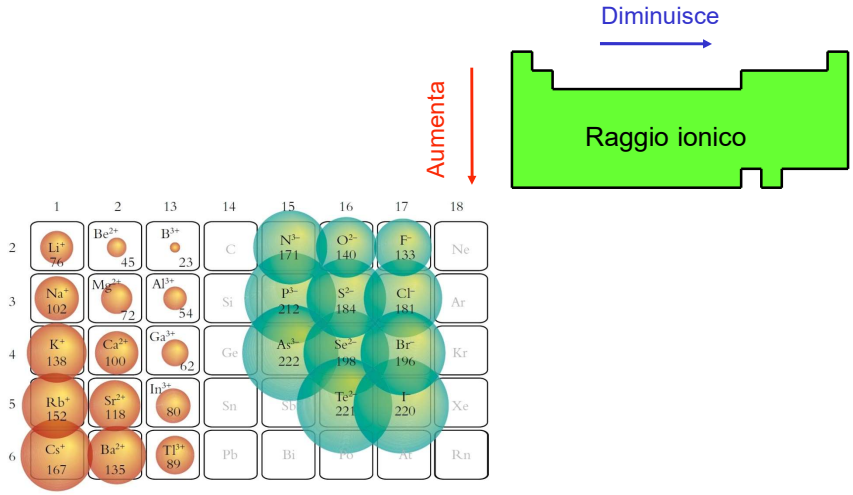


Figura 1F.6 Il raggio ionico (in picometri) degli ioni degli elementi dei gruppi principali. I cationi sono di norma più piccoli degli anioni, mentre gli anioni sono più grandi, in alcuni casi di molto.

Proprietà periodiche: raggio ionico

Dall'analisi dell'andamento del raggio ionico 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 con lo stesso ragionamento già visto per il raggio atomico. Va osservato che cationi hanno raggio molto più piccolo degli atomi neutri di partenza mentre per gli anioni hanno raggio molto più grande.

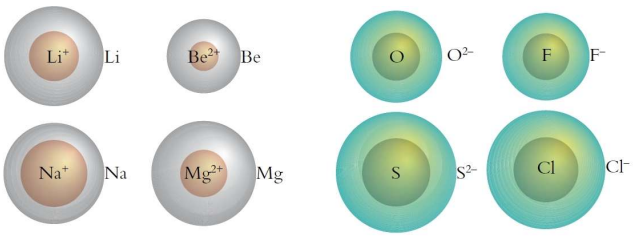


Figura 1F.7 Le dimensioni relative di alcuni cationi e anioni in confronto con quelle degli atomi progenitori. Si noti che i cationi (in beige) sono più piccoli degli atomi dai quali derivano (in grigio), mentre gli anioni (in verde) sono più grandi.

Energia di ionizzazione

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

$$X(g) \longrightarrow X^+(g) + e^-$$

ΔE = Energia del sistema $[X^+(g) + e^-]$ - Energia del sistema $[X(g)]$

$\Delta E > 0$ 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.

Proprietà periodiche: energia di ionizzazione

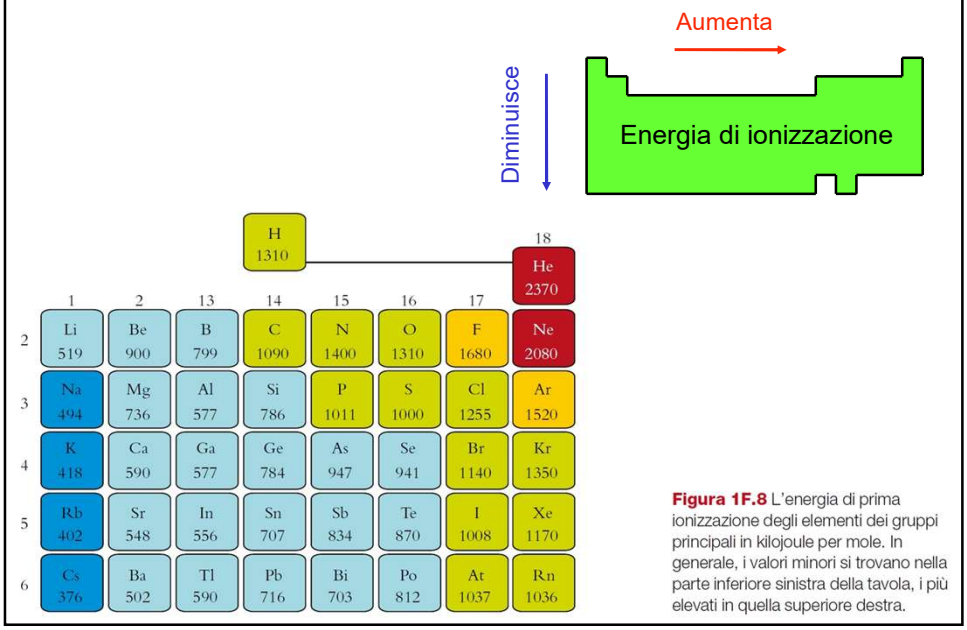
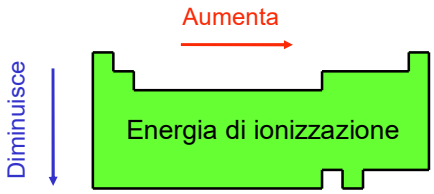


Figura 1F.8 L'energia di prima ionizzazione degli elementi dei gruppi principali in kilojoule per mole. In generale, i valori minori si trovano nella parte inferiore sinistra della tavola, i più elevati in quella superiore destra.

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 sovracompensano l'aumento della carica nucleare col risultato che l'elettrone è meno fortemente legato al nucleo.

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:

I_1: $X(g) \longrightarrow X^+(g) + e^-$

I_2: $X^+(g) \longrightarrow X^{+2}(g) + e^-$

I_3: $X^{+2}(g) \longrightarrow X^{+3}(g) + e^-$

……..

Energia di ionizzazione

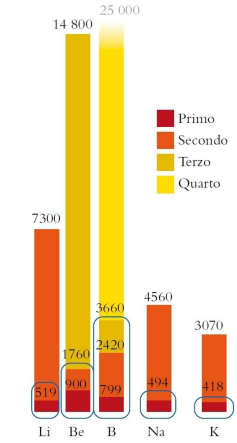


Figura 1F.10 I valori di energia relativi alle ionizzazioni successive per alcuni elementi dei gruppi principali. Si noti il grande aumento di energia necessario per allontanare un elettrone da un guscio interno. In ogni caso, le linee blu indicano la ionizzazione dal guscio di valenza.

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 $I_1<I_2<I_3<\ldots$. 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 isolato allo stato gassoso acquista un elettrone diventando ione negativo:

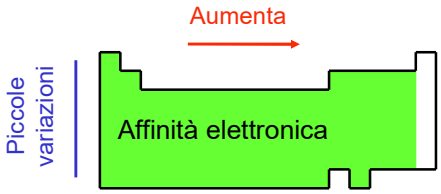
$$X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g)$$

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

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

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.

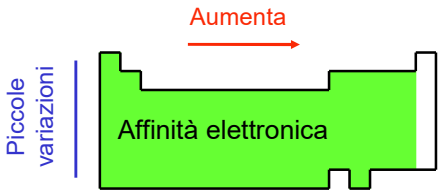
Proprietà periodiche: affinità elettronica



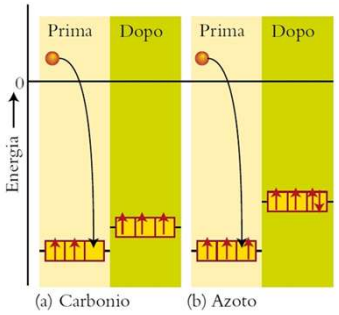
	1	2	13	14	15	16	17	18
	H +73							He <0
2	Li +60	Be ≤0	B +27	C +122	N –7	O +141 –844	F +328	Ne <0
3	Na +53	Mg ≤0	Al +43	Si +134	P +72	S +200, –532	Cl +349	Ar <0
4	K +48	Ca +2	Ga +29	Ge +116	As +78	Se +195	Br +325	Kr <0
5	Rb +47	Sr +5	In +29	Sn +116	Sb +103	Te +190	I +295	Xe <0
6	Cs +46	Ba +14	Tl +19	Pb +35	Bi +91	Po +174	At +270	Rn <0

Figura 1F.12 La variazione dell'affinità elettronica (in kilojoule per mole) degli elementi dei gruppi principali. Dove sono forniti due valori, il primo si riferisce alla formazione di un anione a carica unitaria, il secondo all'ulteriore energia necessaria per formare l'anione di carica doppia. Il segno negativo del secondo valore indica che per caricare ulteriormente un anione a carica singola occorre fornire energia. La variazione è meno sistematica di quella dell'energia di ionizzazione, ma i valori elevati tendono a collocarsi vicino al fluoro (con l'eccezione dei gas nobili).

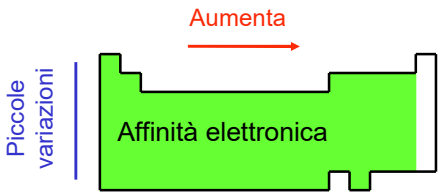
Proprietà periodiche: affinità elettronica



	1	2	13	14	15	16	17	18
	H +73							He <0
2	Li +60	Be ≤0	B +27	C +122	N –7	O +141 –844	F +328	Ne <0
3	Na +53	Mg ≤0	Al +43	Si +134	P +72	S +200, –532	Cl +349	Ar <0
4	K +48	Ca +2	Ga +29	Ge +116	As +78	Se +195	Br +325	Kr <0
5	Rb +47	Sr +5	In +29	Sn +116	Sb +103	Te +190	I +295	Xe <0
6	Cs +46	Ba +14	Tl +19	Pb +35	Bi +91	Po +174	At +270	Rn <0



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.

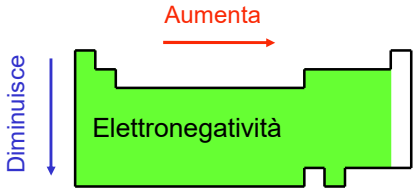
Elettronegatività

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.

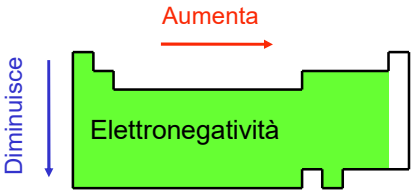
$\chi \propto \frac{1}{2}(\mathrm{EI} + \mathrm{AE})$ Mulliken

$\chi = \left\{D(A-B) - \frac{1}{2}[D(A-A) - D(B-B)]\right\}^{1/2}$ Pauling

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.



Elettronegatività



	1	2	13	14	15	16	17	18
	H 2,20							He
2	Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne
3	Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar
4	K 0,82	Ca 1,00	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr
5	Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe
6	Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At	Rn

Figura 2D.2 La variazione dell'elettronegatività tra gli elementi dei gruppi principali (eccettuati i gas nobili). L'elettronegatività tende a essere elevata in vicinanza del vertice superiore destro della tavola periodica, bassa in corrispondenza del vertice inferiore sinistro. Gli elementi con bassa elettronegatività (per esempio, i metalli del blocco *s*) spesso sono detti «elettropositivi». In questo testo ci riferiremo sempre ai valori di Pauling riportati in questa figura.

Esercizi

1. Le energie di ionizzazione di un determinato elemento sono:

   E1 = 550 kJ/mol
   E2 = 1230 kJ/mol
   E3 = 1590 kJ/mol
   E4 = 8640 kJ/mol
   E5 = 11400 kJ/mol

   Suggerire a quale gruppo appartiene l'elemento dato e giustificare la risposta.

2. Scrivere la configurazione elettronica del selenio e prevedere gli stati di ossidazione più stabili per questo elemento.