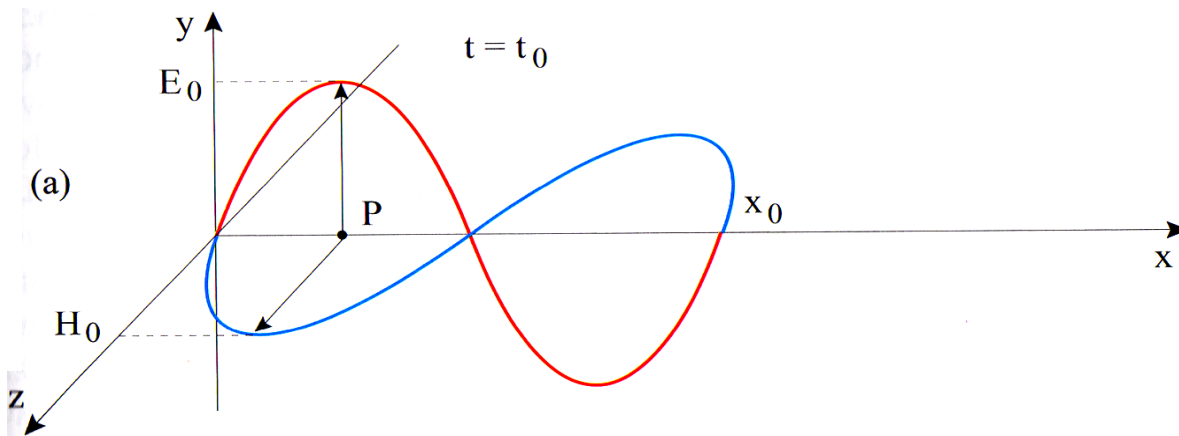


Come sono disposti gli elettroni intorno al nucleo in un atomo?

Si vuole conoscere dove si trovano e che energia hanno gli elettroni all'interno dell'atomo

La natura ondulatoria della radiazione elettromagnetica e della luce

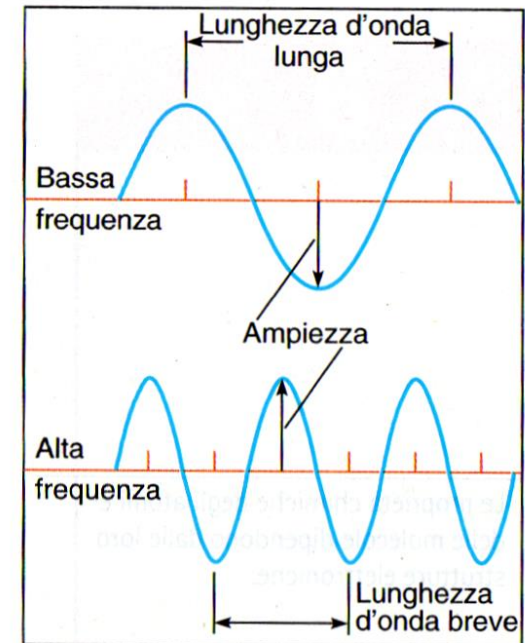
La luce è una radiazione elettromagnetica che si muove nello spazio in maniera ondulatoria ed è caratterizzata da una certa lunghezza d'onda λ e frequenza ν .



$$\lambda \cdot \nu = c \quad c = 2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$$

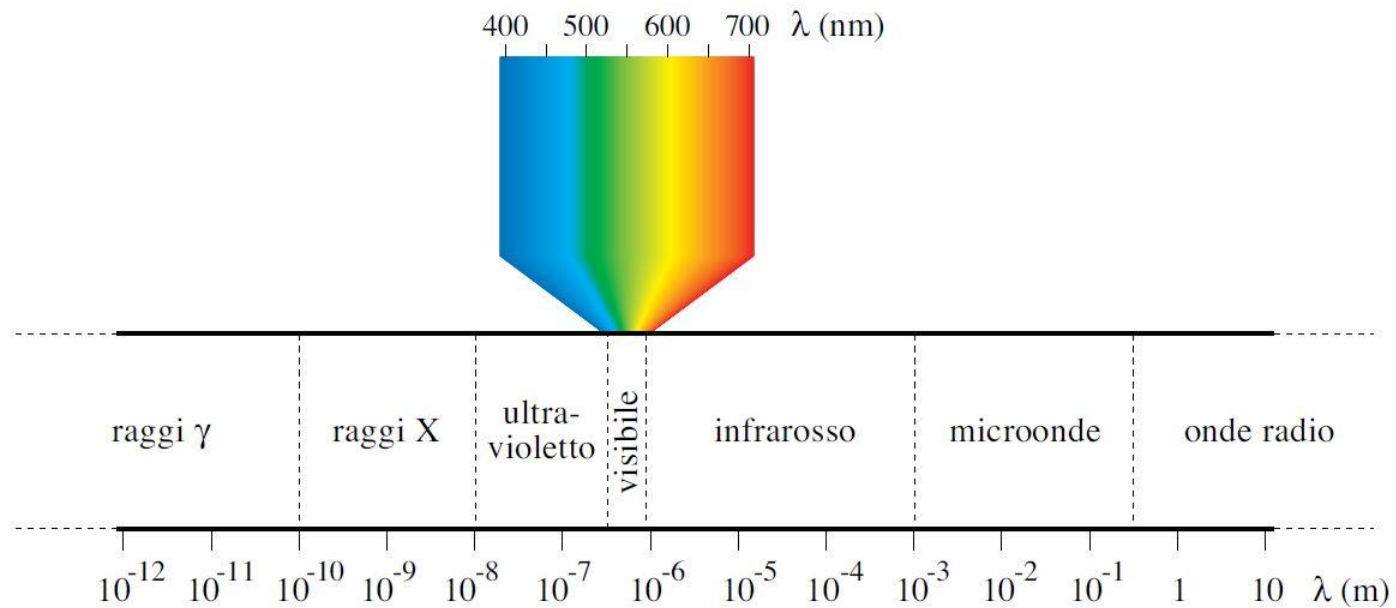
$$\bar{\nu} = 1/\lambda \quad \nu = \bar{\nu} \cdot c$$

La natura ondulatoria spiega bene fenomeni come interferenza e diffrazione.



λ = lunghezza d'onda
 ν = frequenza
 $\bar{\nu}$ = numero d'onda

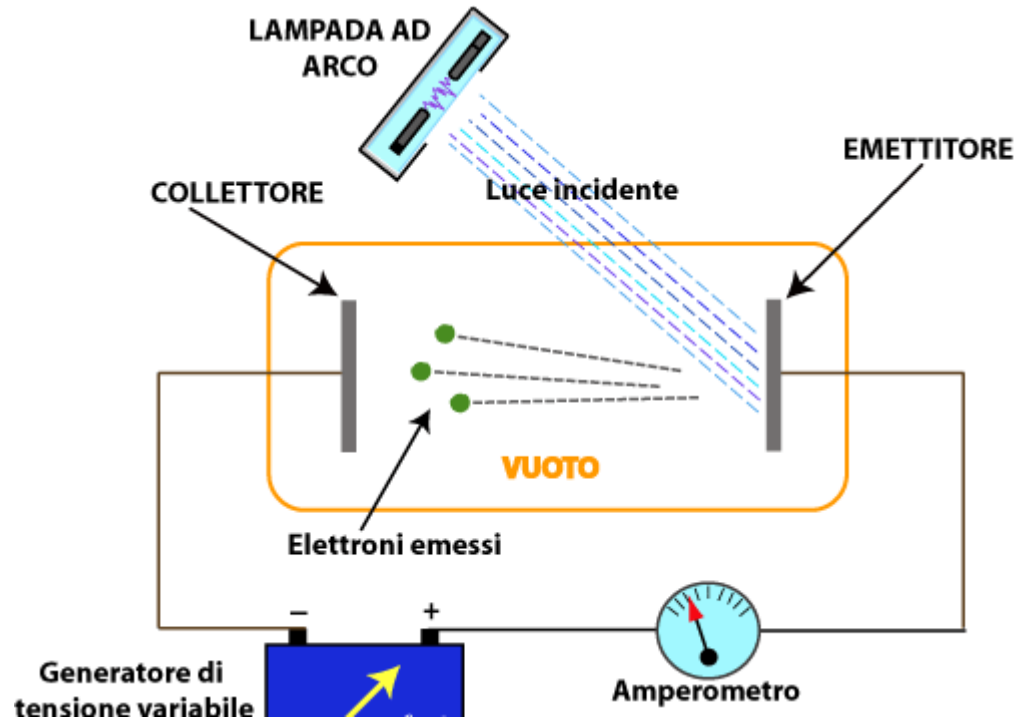
Lo spettro elettromagnetico



La natura ondulatoria delle radiazioni elettromagnetiche non spiega l'effetto fotoelettrico!

Effetto fotoelettrico

Una radiazione elettromagnetica di alta frequenza inviata su una superficie metallica provoca l'emissione di elettroni

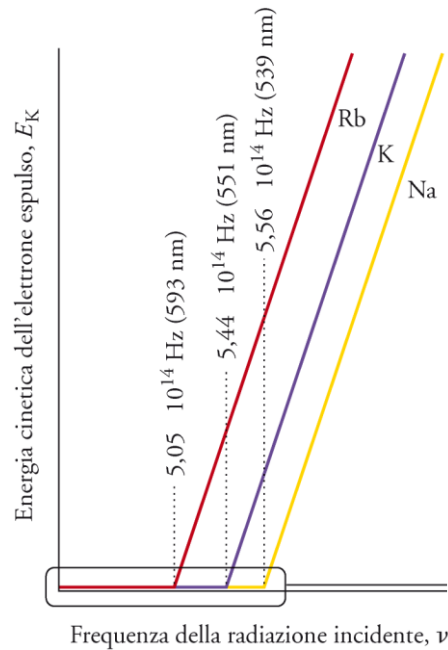


L'emissione di elettroni si verifica solo se la frequenza della radiazione incidente supera un valore minimo di soglia, ν_0 che dipende dal metallo.

I fotoni

La radiazione elettromagnetica può essere vista come la propagazione nello spazio alla velocità c , di un fascio di pacchetti di energia ε di valore $h\nu$ chiamati quanti di energia o fotoni.

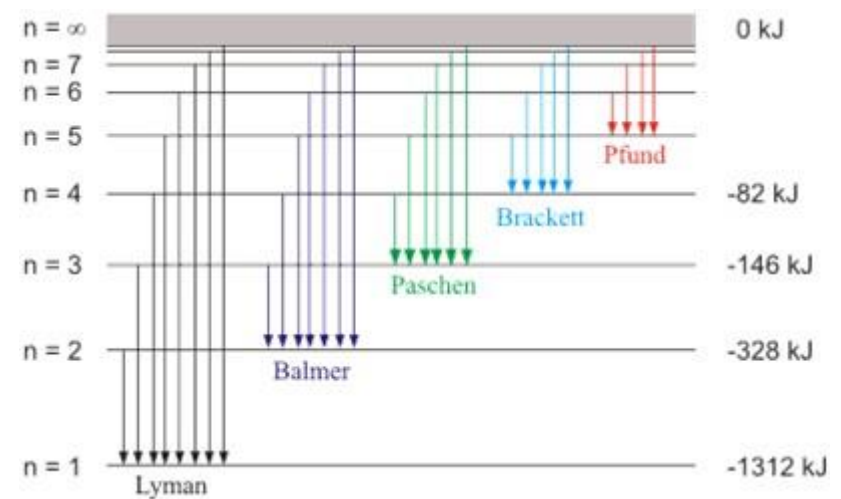
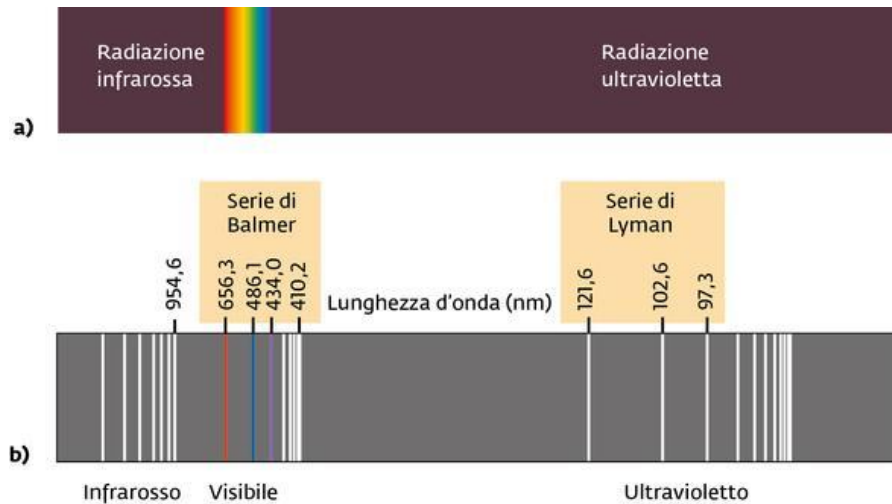
$$\varepsilon = h \nu \quad h = 6.626\,069 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \quad (\text{costante di Planck})$$



$$h \nu = h \nu_0 + \frac{1}{2} m v_{\max}^2$$

$$K_{\max} = \frac{1}{2} m v_{\max}^2 = h (\nu - \nu_0)$$

Lo spettro di emissione dell'idrogeno atomico



Equazione di Rydberg

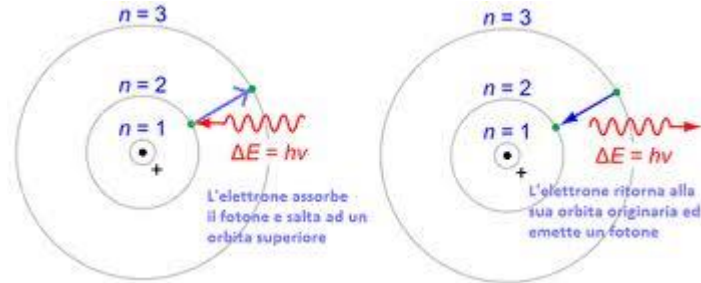
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$n_1 < n_2$$

$$R = 109677,58 \text{ cm}^{-1}$$

Modello atomico di Bohr

Stati stazionari



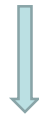
$$F_c = \frac{mv^2}{r}$$

$$F_e = \frac{ke^2}{r^2}$$

$$1) mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

Quantizzazione del momento angolare

$$2) F_c = F_e$$



$$r = n^2 \cdot 0.53 \text{ \AA}$$

$$3) E_T = E_c + E_p$$



$$E_T = - \frac{1}{n^2} \cdot 21.79 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Il modello di Bohr si dimostrò insufficiente per interpretare alcuni fatti sperimentali

- 1) La riga a 6563 Å nello spettro di emissione dell'idrogeno è formata da due righe molto vicine (6563,8 Å e 6562,7 Å) non prevedibili dai valori delle energie degli stati stazionari calcolabili dal modello di Bohr.
- 2) Gli spettri di emissione degli atomi polielettronici sono formati da un insieme di righe molto vicine (multipletti) che non potevano essere interpretati con il modello di Bohr.
- 3) Registrando gli spettri di emissione degli elementi registrati in presenza di campo magnetico esterno, si osserva che ogni riga spettrale si divide in due o più righe (effetto Zeeman).

Il dualismo corpuscolare-ondulatorio delle particelle materiali

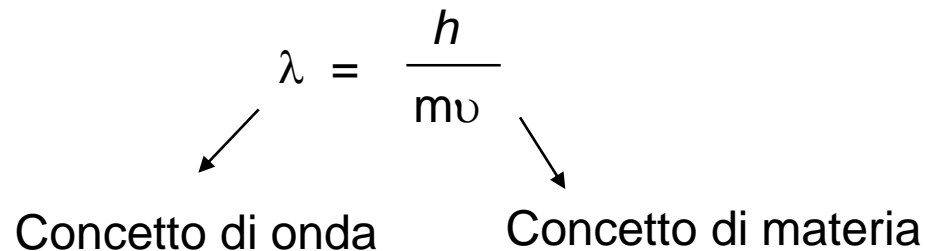
Nel 1927 Davisson e Germer dimostrarono che sottili fogli metallici diffrangono un fascio di elettroni che li attraversa esattamente come diffrangono i raggi X.

Questa osservazione può solo essere spiegata ammettendo che l'elettrone abbia anche un carattere ondulatorio.

Equazione di De Broglie

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

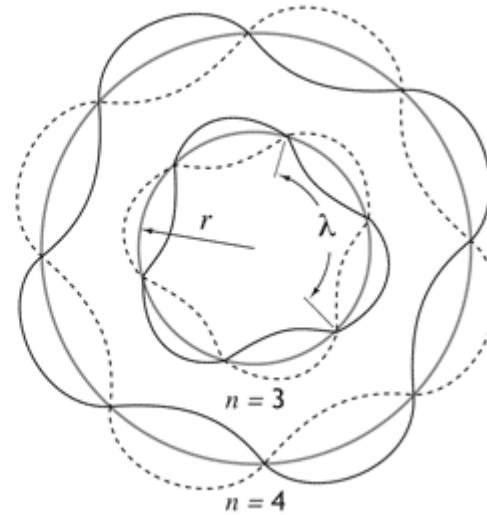
Concetto di onda Concetto di materia



L'elettrone può essere considerato una particella oppure un'onda, a seconda degli studi che si vogliono fare

Conseguenze del dualismo corpuscolare-ondulatorio per l'elettrone

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



Successivamente, Heisenberg dimostrò che è impossibile conoscere contemporaneamente la posizione (x) e la quantità di moto (p) di una particella. L'incertezza sulla posizione e sulla quantità di moto obbediscono alla relazione:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h/2\pi$$

(principio di indeterminazione di Heisenberg)

Per ogni elettrone non possiamo conoscere con precisione energia e posizione intorno al nucleo!!

Esempio

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq h/4\pi \cong 10^{-34} \text{ J s}$$

a) palla da 1.00 Kg, $v = 1.00 \text{ m s}^{-1}$

$mv = 1.00 \text{ Kg m s}^{-1}$; un errore % di $1/10^{10} \Delta(mv) = 10^{-10} \text{ Kg m s}^{-1}$

incertezza su x : $\Delta x \cong 10^{-34} \text{ J s} / 10^{-10} \text{ Kg m s}^{-1} = 10^{-24} \text{ m}$

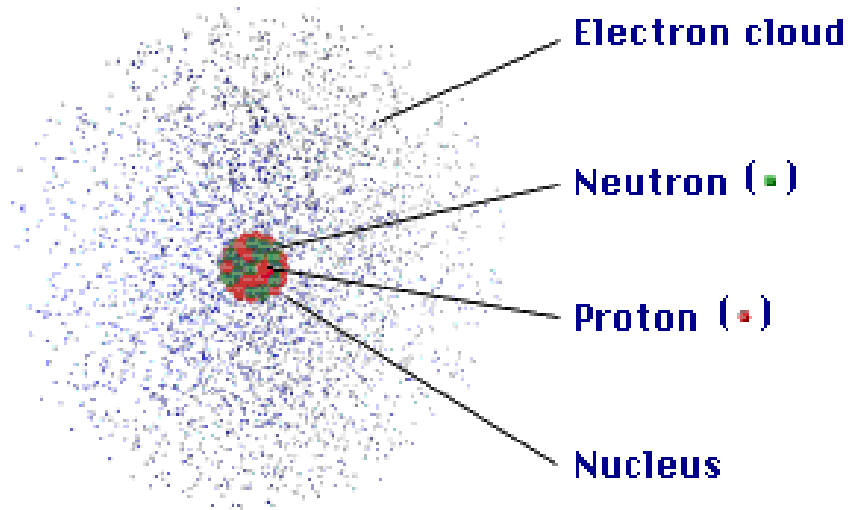
b) elettrone

$v = 1.00 \text{ m s}^{-1}$ (stessa velocità), $mv = 10^{-30} \text{ Kg m s}^{-1}$

stesso errore % sulla quantità di moto: $\Delta(mv) = 10^{-40} \text{ Kg m s}^{-1}$

si ha un'incertezza sulla posizione x :

$\Delta x \cong 10^{-34} \text{ J s} / 10^{-40} \text{ Kg m s}^{-1} = 10^6 \text{ m}$



L'elettrone che è onda e particella assume valori quantizzati di energia nell' atomo.

Se conosciamo i valori dell'energia non possiamo conoscere esattamente la posizione assunta nel tempo dall'elettrone.

Le diverse posizioni assunte nel tempo dall'elettrone disegnano una nube di carica elettrica negativa intorno al nucleo dai contorni non ben definiti.

E' possibile però definire un contorno, una superficie, che al suo interno comprenda una regione di spazio intorno al nucleo in cui l'elettrone ad energia nota e costante si muove.

Questa regione di spazio ricavata matematicamente, in cui vi è un'alta di probabilità di trovare l'elettrone avente una data energia è stata chiamata **orbitale**.

Modello quanto-meccanico dell'atomo

Un elettrone è contemporaneamente particella e onda.

Gli elettroni intorno al nucleo non si muovono lungo orbite prefissate.

Il movimento e lo stato energetico dell'elettrone definiscono le caratteristiche dell'orbitale ad esso relativo.

L'orbitale è la regione dello spazio intorno al nucleo dove la Probabilità, P , di trovare l'elettrone è molto elevata ad esempio il 90%.

Le dimensioni, la forma l'orientazione nello spazio dei vari orbitali possibili e l'energia corrispondente sono il risultato della soluzione di una equazione matematica (equazione di Schroedinger o equazione d'onda) che descrive questo tipo di movimento dell'elettrone intorno al nucleo e che nasce dalla considerazione della natura ondulatoria dell'elettrone.

Equazione di Schroedinger o equazione d'onda

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot (E - V) \psi = 0$$

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

$\psi(x,y,z)$ = funzione d'onda o funzione orbitale che descrive lo stato stazionario (non dipendente dal tempo) dell'elettrone (sostituisce il concetto di **traiettoria** della fisica classica)

E = valore di energia dell'elettrone il cui comportamento è descritto dalla funzione $\psi(x,y,z)$. Non può assumere tutti i valori, è quantizzata.

V = energia potenziale dell'elettrone

L'equazione di Schroedinger ammette infinite soluzioni ma non sono tutte fisicamente accettabili.

Equazione di Schrodinger o equazione d'onda

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot (E - V) \psi = 0$$

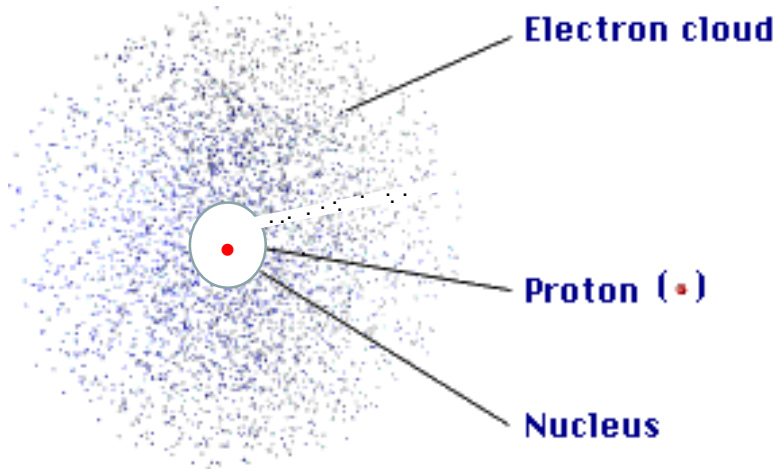
Le soluzioni fisicamente accettabili sono quelle che:

- Sono finite e continue in tutto lo spazio
- Hanno un solo valore in ogni punto dello spazio
- L'integrale del loro quadrato esteso a tutto lo spazio deve avere un valore finito

Le funzioni d'onda che soddisfano queste condizioni sono chiamate autofunzioni e le corrispondenti energie autovalori. La forma di queste funzioni e le corrispondenti energie dipendono da tre parametri detti numeri quantici.

Significato di ψ

La più importante proprietà di ψ è che il suo quadrato è proporzionale alla probabilità di trovare l'elettrone in una data regione. ψ^2 (che ha le dimensioni del reciproco di un volume) rappresenta una densità di probabilità, cioè la probabilità di trovare l'elettrone entro una piccola regione di spazio, diviso il volume di quella regione.



Immaginiamo di aver ottenuto per l'atomo di H questa immagine come sovrapposizione di un numero molto grande di istantanee e proiettandole contemporaneamente su uno schermo. Suddividiamo lo spazio intorno al nucleo in tanti piccole elementi di volume ΔV . Il numero di punti N_i (immagini dell'elettrone) che si trovano all'interno dell' i -esimo elemento di volume diviso il numero di punti totali (numero di istantanee scattate) fornisce la frazione di volte che l'elettrone, nel suo movimento intorno al nucleo, è stato osservato all'interno dell' i -esimo elemento di volume. Questa frazione rappresenta la probabilità di P_i di trovare l'elettrone all'interno dell' i -esimo elemento di volume: $P_i = N_i/N$ (la probabilità è un numero adimensionale). Si ha che $\sum_i P_i = 1$.

Il rapporto $P_i / \Delta V_i$ si definisce densità di probabilità D_i , ha le dimensioni del reciproco di un volume e $\sum_i D_i \Delta V_i = 1$. Considerando elementi infinitesimi di volume, la sommatoria viene sostituita dall'operazione di integrale.

In meccanica quantistica ψ^2 ha lo stesso significato di D_i nell'esperimento immaginario descritto e $P_v = \psi^2 dV$ inoltre $\int \psi^2 dV = 1$. Tutti gli orbitali atomici soddisfano questa condizione.

Funzioni d'onda

I principi della meccanica quantistica (*equazione di Schrödinger*) dicono che è *impossibile* conoscere la traiettoria che gli elettroni descrivono attorno al nucleo. Si può conoscere però **la probabilità** che essi hanno di trovarsi in una regione di spazio intorno al nucleo.

Che significato ha la funzione d'onda Ψ



◆ Ψ^2 : e' la funzione densità di carica o **densità di probabilità**

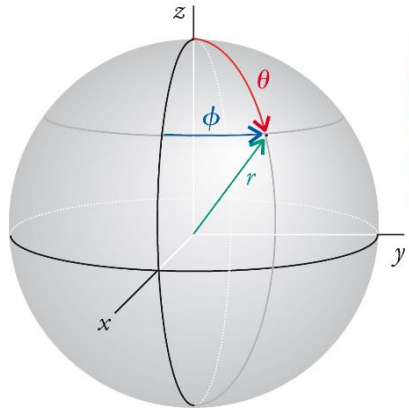


◆ $\Psi^2 dV$: e' la probabilità di trovare l'elettrone nell'elemento di volume dV



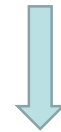
- ◆ E' la funzione soluzione dell'equazione di Schrödinger per il moto di e^-
- ◆ Ha associato un determinato valore di Energia (dell'elettrone)

Equazione di Schrodinger o equazione d'onda

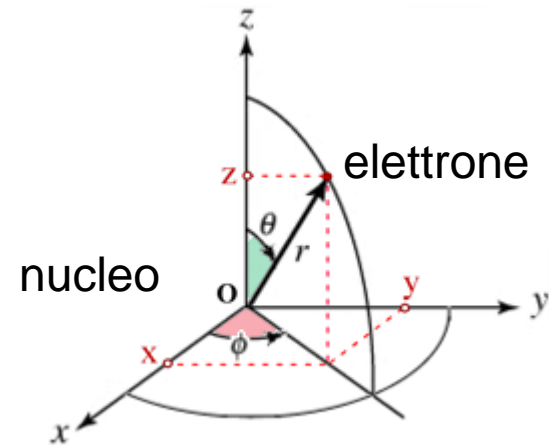


$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot (E - V) \psi = 0$$

$$\Psi_{n,l,m_l}(x,y,z)$$



$$\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$$



Coordinate polari

Ciascun orbitale è caratterizzato da tre numeri quantici:

- **n , numero quantico principale**
- **l , numero quantico momento orbitale o secondario**
- **m_l , numero quantico magnetico**

Parti radiali ed angolari delle funzioni d'onda per atomi mono-elettronici

Parte angolare $Y(\theta, \phi)$

Parte radiale $R_{n\ell}(r)$

$$\ell = 0 \left\{ Y_s = \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2} \right.$$

$$R_{1s} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-\sigma)$$

$$R_{2s} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \sigma) \exp(-\sigma/2)$$

$$R_{3s} = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) \exp(-\sigma/3)$$

$$\ell = 1 \left\{ \begin{array}{l} Y_{p_x} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \phi \\ Y_{p_y} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \sin \phi \\ Y_{p_z} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta \end{array} \right.$$

$$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma \exp(-\sigma/2)$$

$$R_{3p} = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6\sigma - \sigma^2) \exp(-\sigma/3)$$

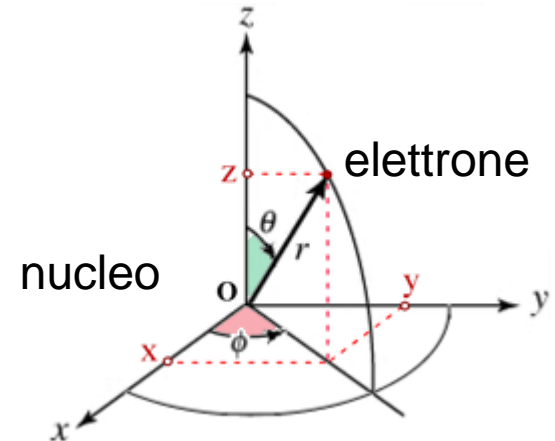
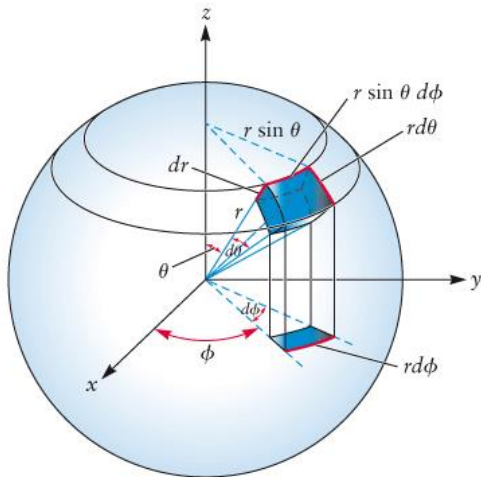
$$\ell = 2 \left\{ \begin{array}{l} Y_{d_{z^2}} = \left(\frac{5}{16\pi} \right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) \\ Y_{d_{xz}} = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \cos \phi \\ Y_{d_{yz}} = \left(\frac{15}{4\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta \sin \phi \\ Y_{d_{xy}} = \left(\frac{15}{16\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta \sin 2\phi \\ Y_{d_{x^2-y^2}} = \left(\frac{15}{16\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos 2\phi \end{array} \right.$$

$$R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \sigma^2 \exp(-\sigma/3)$$

$$\sigma = \frac{Zr}{a_0} \quad a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi e^2 m_e} = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$$

La funzione d'onda in quanto tale descrive, tramite $\psi^2(r,\theta,\phi) dV$, la probabilità di trovare l'elettrone in un piccolo volume dV in una certa posizione specificata da r,θ,ϕ



$$dV = r^2 \sin \theta dr d \theta d \phi \text{ (volume infinitesimo in coordinate polari)}$$

$$P_{dV} = \underbrace{\psi^2(r,\theta,\phi) dV}_{R_{n,l}^2(r) Y_{l,m}^2(\theta,\phi) r^2 \sin \theta dr d \theta d \phi}$$

La funzione di distribuzione radiale descrive, tramite $r^2 R_{n,l}^2(r)$ la probabilità di trovare l'elettrone nel volume dV in corrispondenza di un certo raggio r a prescindere dai valori θ e ϕ .

Numeri quantici ed orbitali atomici

Ogni orbitale atomico è una soluzione fisicamente accettabile dell'equazione d'onda solo se alcuni coefficienti che compaiono in queste soluzioni e che vengono simboleggiati con le lettere n , l , m_l ed m_s assumono definiti valori numerici.

n = numero quantico principale (definisce la quasi totalità dell'energia dell'orbitale atomico e la sua dimensione)

l = numero quantico angolare (definisce in parte l'energia dell'orbitale e la sua forma geometrica), può assumere i valori tra 0 ed $n-1$

m_l = numero quantico magnetico (definisce l'orientazione nello spazio dell'orbitale atomico), può assumere tutti i valori interi tra $-l$ e $+l$

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

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

$$m_l = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l$$

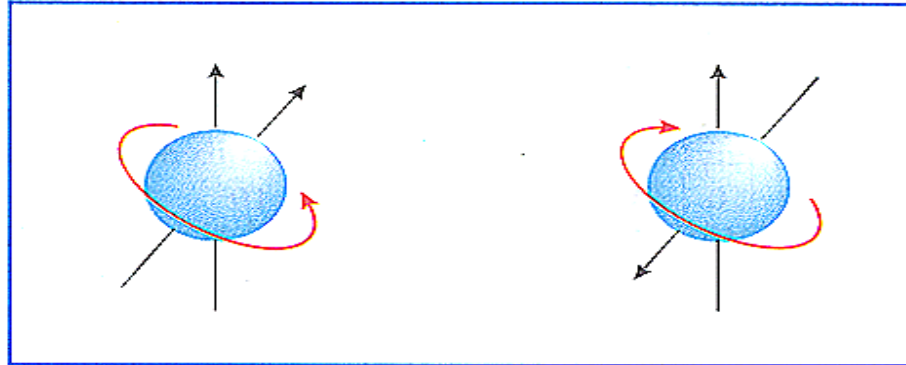
$$l = 0 \rightarrow s$$

$$l = 1 \rightarrow p$$

$$l = 2 \rightarrow d$$

$$l = 3 \rightarrow f$$

Lo spin elettronico



L'asse di rotazione dell'elettrone può assumere, rispetto alla direzione di un campo magnetico (indicata dalla freccia verticale), solo due angolazioni. La prima viene detta *parallela* e la seconda *antiparallela*. L'asse di rotazione non ha una orientazione fissa ma descrive un moto di precessione attorno all'asse z (direzione del campo magnetico).

Lo spin elettronico definisce un quarto numero quantico, il momento di spin (m_s), che può avere valore $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$

Il principio di esclusione di Pauli

Ciascun elettrone è caratterizzato da quattro numeri quantici

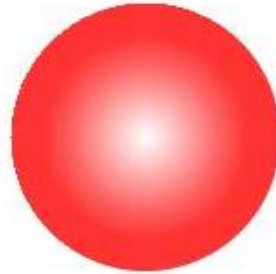
Il principio di esclusione di Pauli afferma che **non posso esistere due elettroni con tutti e quattro i numeri quantici uguali.**

Poiché ogni orbitale è caratterizzato da precisi valori di n , l e m_l , **in ogni orbitale possono trovarsi al massimo due elettroni con spin diverso** (antiparallelo), uno con $m_s +1/2$ e l'altro con $m_s -1/2$,

Orbitali di tipo s ($\ell = 0$)

$$m_\ell = 0$$

$$\Psi_{n, 0, 0} \longrightarrow ns$$



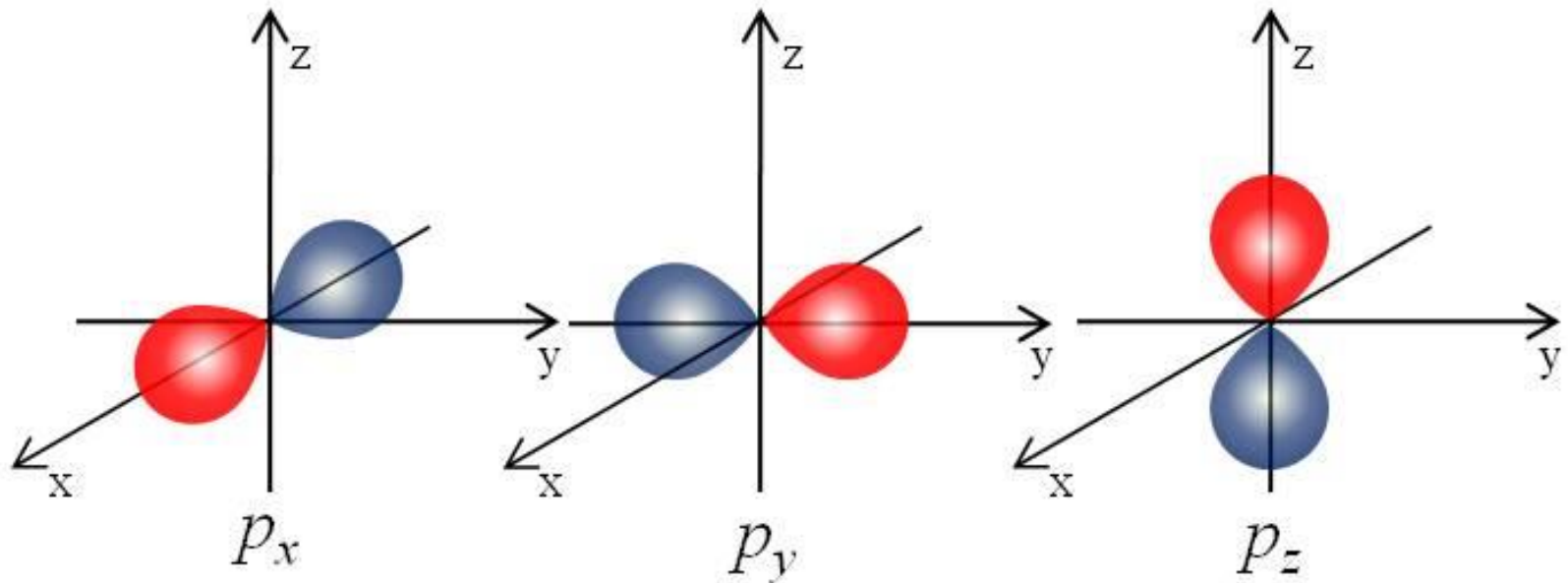
s

Ψ ha valori positivi nella zona colorata in rosso

Orbitali di tipo p ($\ell = 1$)

$m_\ell = -1, 0, 1$ sono 3

$\Psi_{n, 1, -1}; \Psi_{n, 1, 0}; \Psi_{n, 1, 1} \longrightarrow np_x; np_y; np_z;$

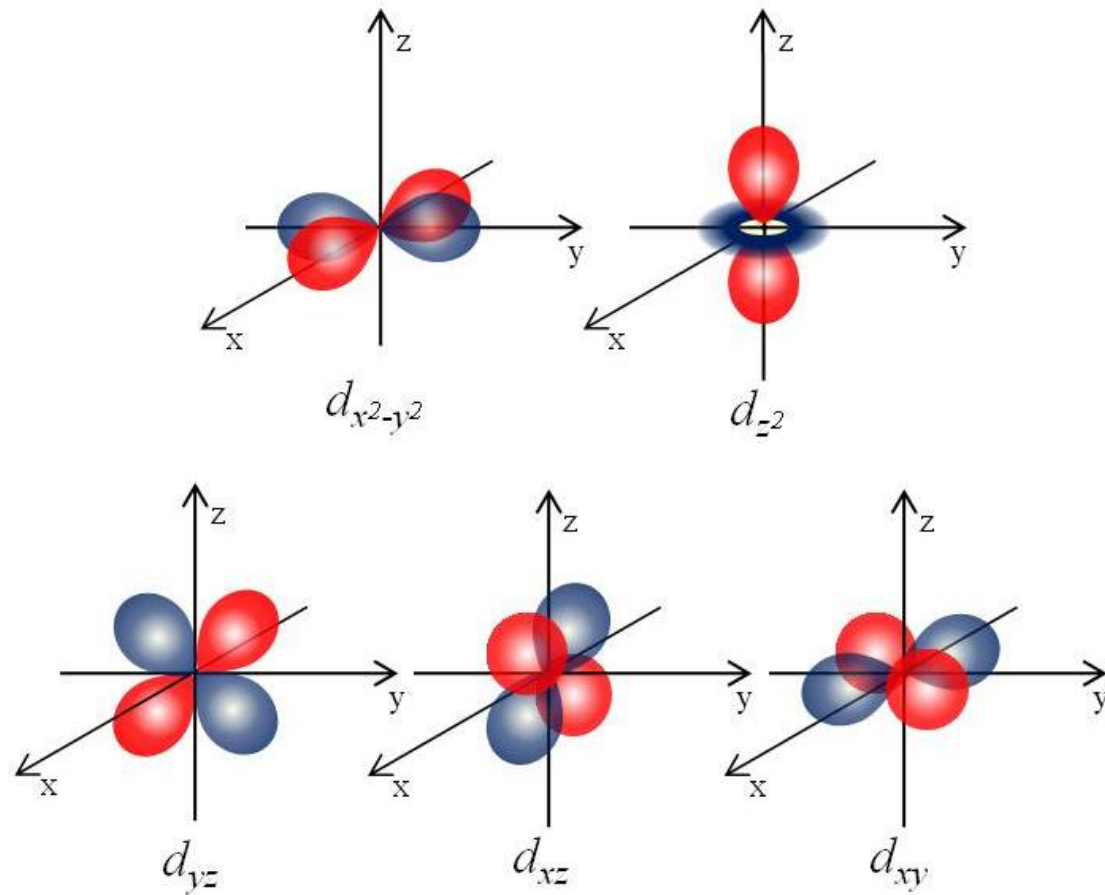


Ψ ha valori positivi nella zona colorata in rosso e negativi in quella blu

Orbitali di tipo d ($\ell = 2$)

$m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2$ sono 5

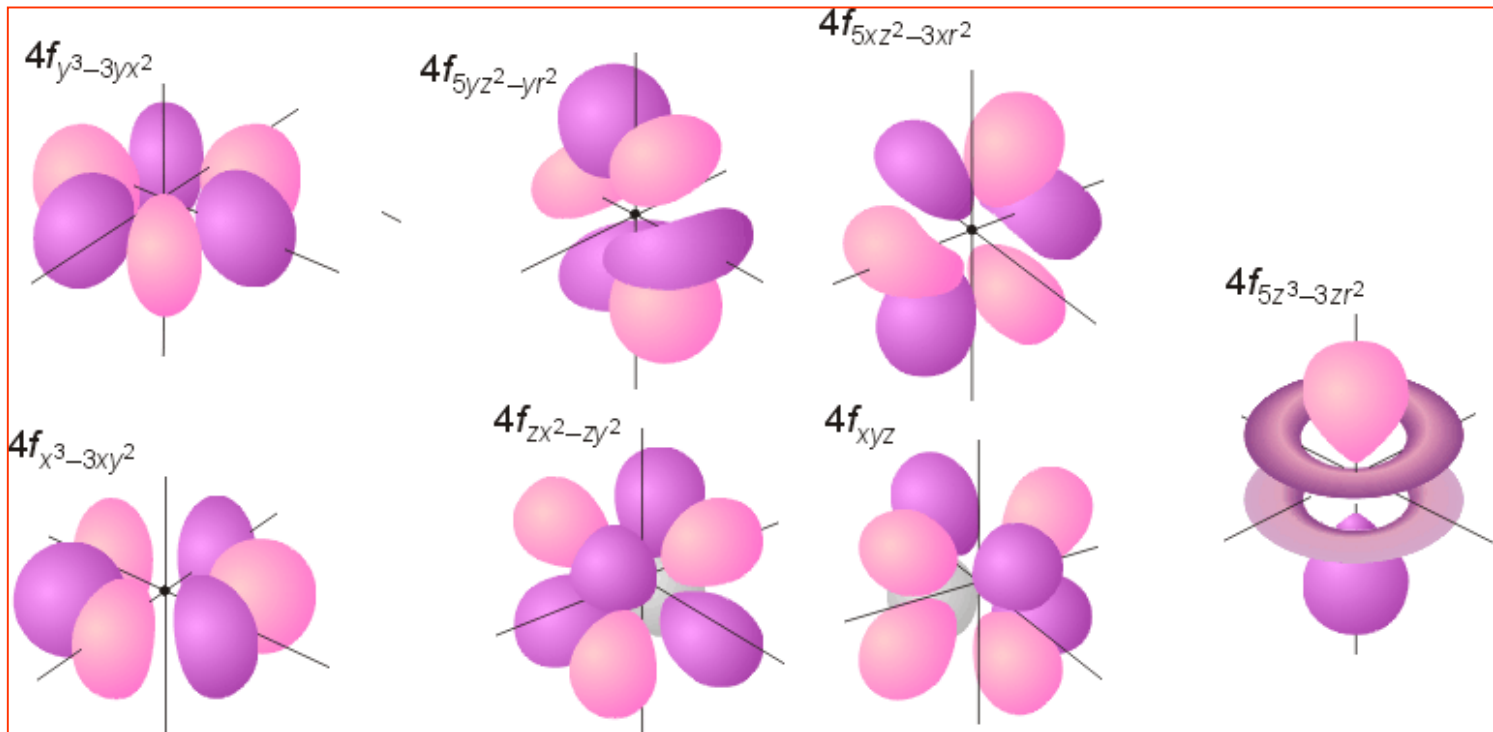
$\Psi_{n, 2, -2}; \Psi_{n, 2, -1}; \Psi_{n, 2, 0}; \Psi_{n, 2, 1}; \Psi_{n, 2, 2}$



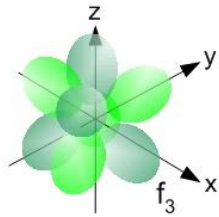
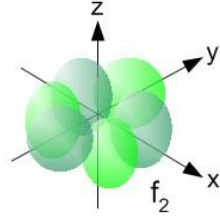
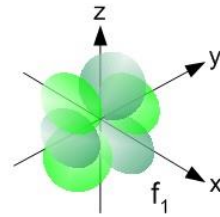
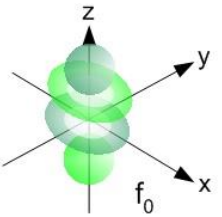
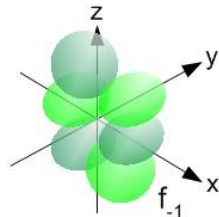
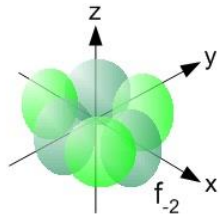
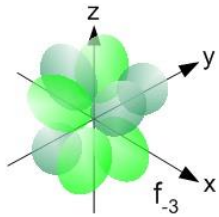
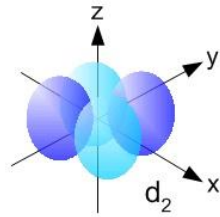
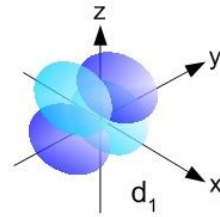
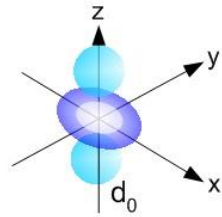
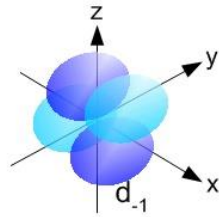
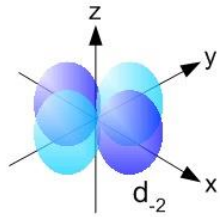
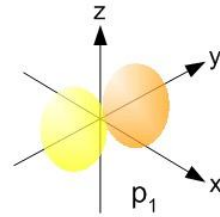
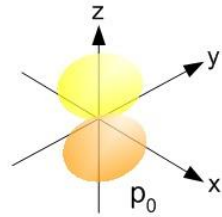
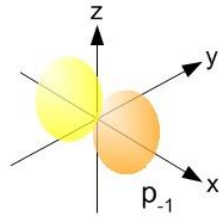
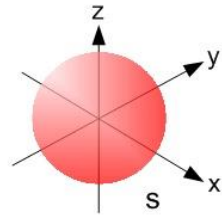
Orbitali di tipo f ($\ell = 3$)

$m_\ell = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ sono 7

$\Psi_{n, 3 -3}; \Psi_{n, 3 -2}; \Psi_{n, 3, -1}; \Psi_{n, 3, 0}; \Psi_{n, 3, 1}; \Psi_{n, 3, 2}; \Psi_{n, 3, 3};$



Orbitali

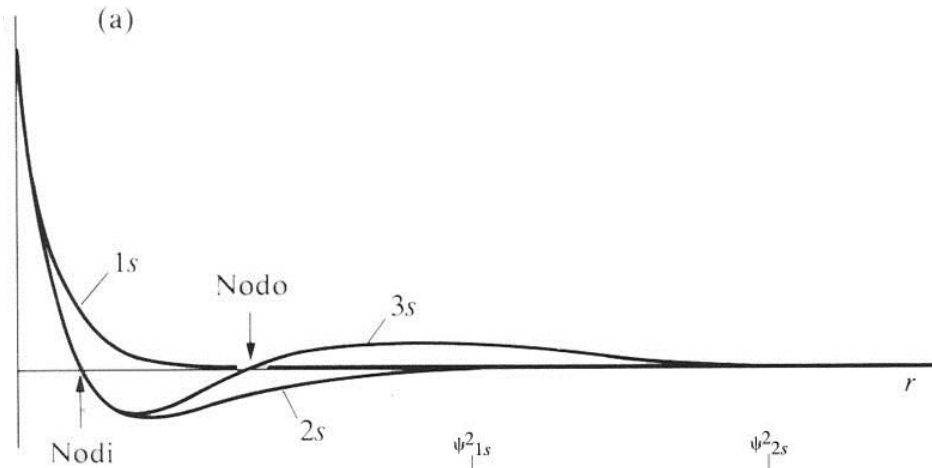


Come sono fatti gli orbitali dell'atomo di idrogeno?

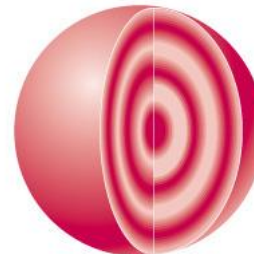
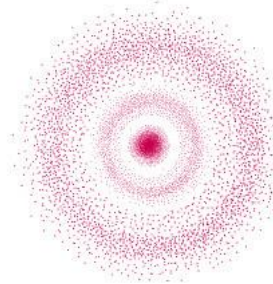
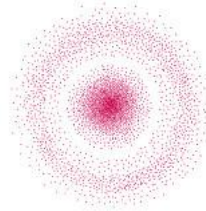
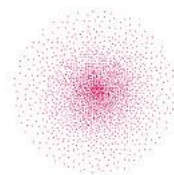
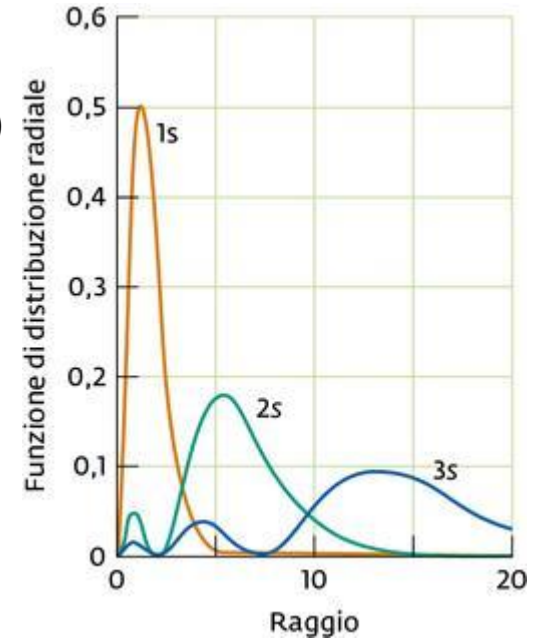
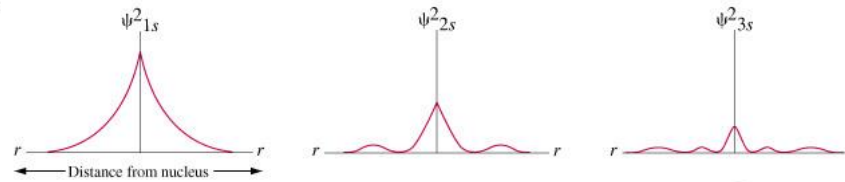
Orbitali s ($l = 0, m_l = 0$)

La superficie di contorno è una sfera

$$\Psi_{R,n}(r)$$



$$r^2 \Psi_{R,n,l}^2(r)$$



(a) 1s

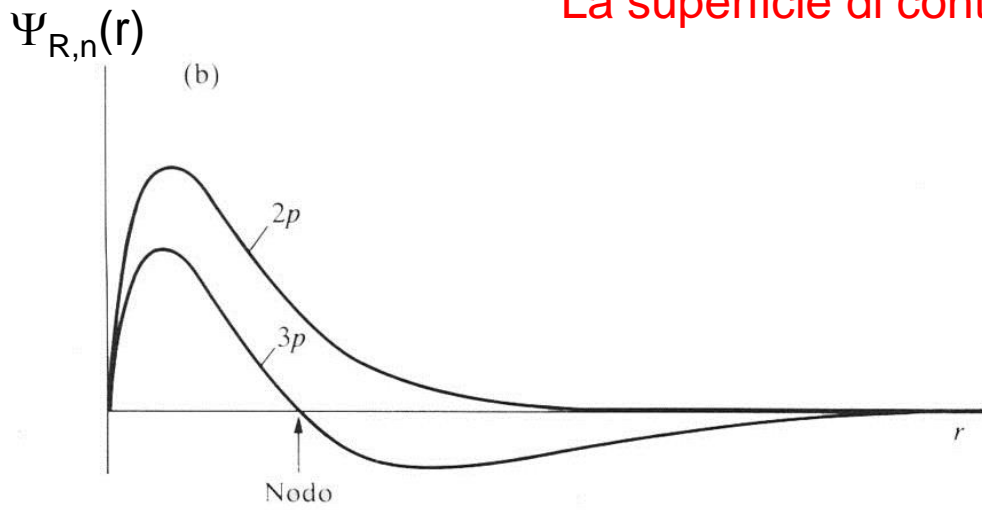
(b) 2s

(c) 3s

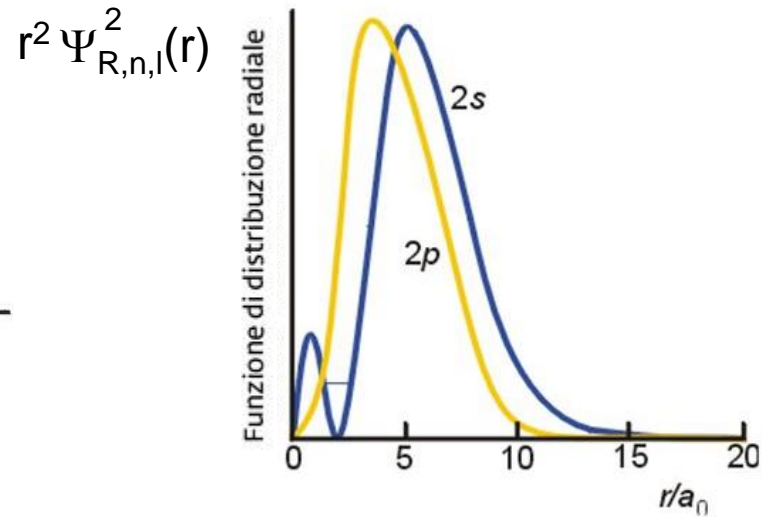
Nodi radiali = $n - 1 - 1$

Orbitali p ($l = 1$)

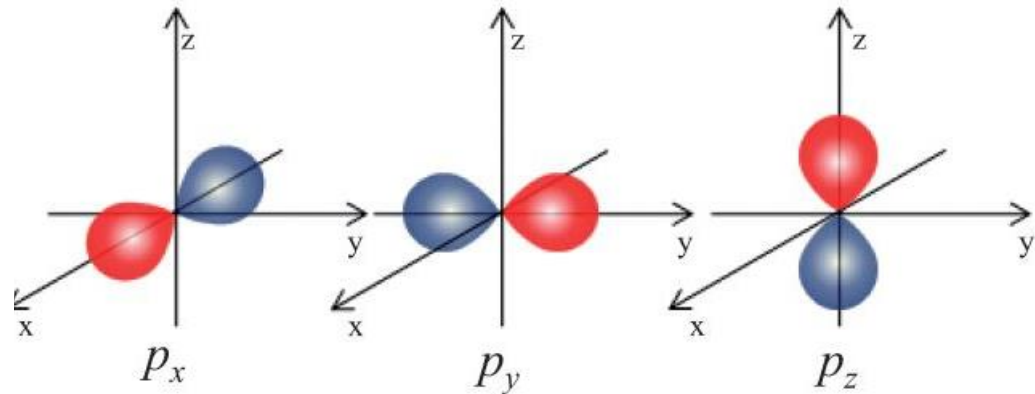
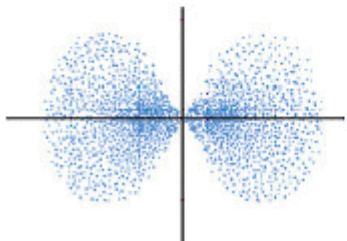
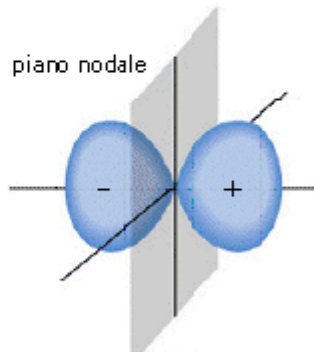
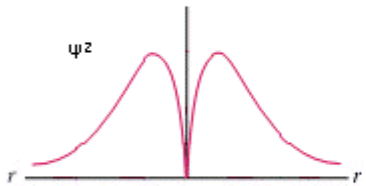
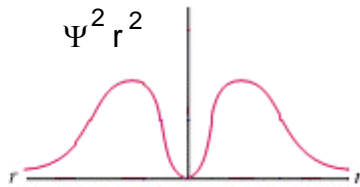
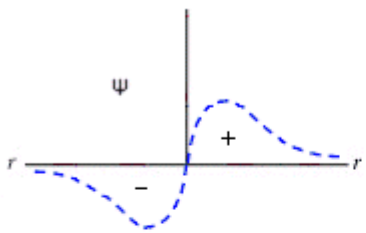
La superficie di contorno ha due lobi



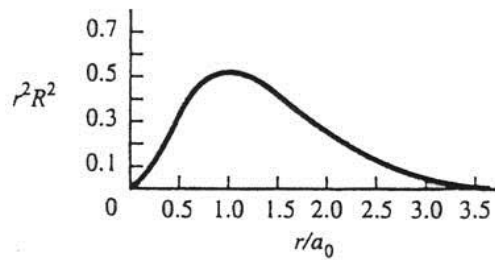
orbitale 2p



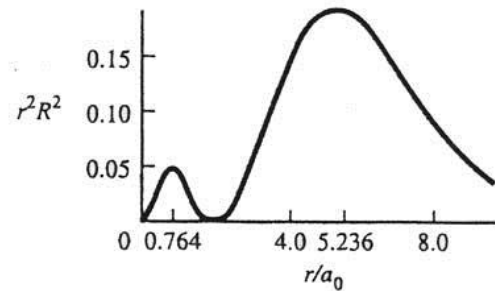
Piani nodali = $n - 1$



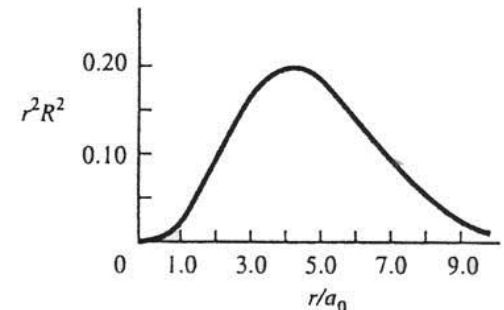
Orbitali d (l = 2)



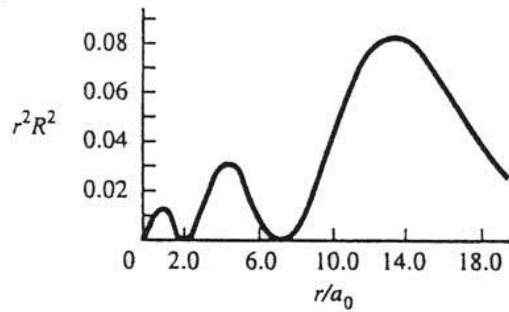
(a) 1s



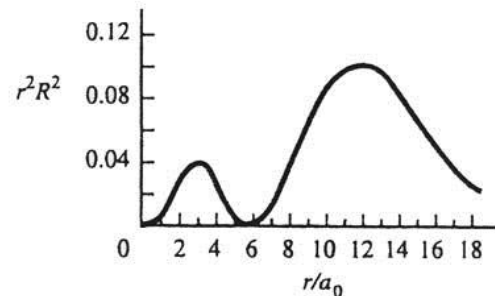
(b) 2s



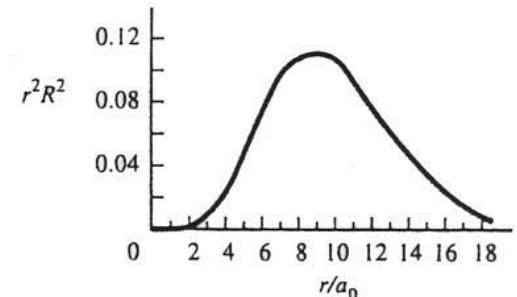
(c) 2p



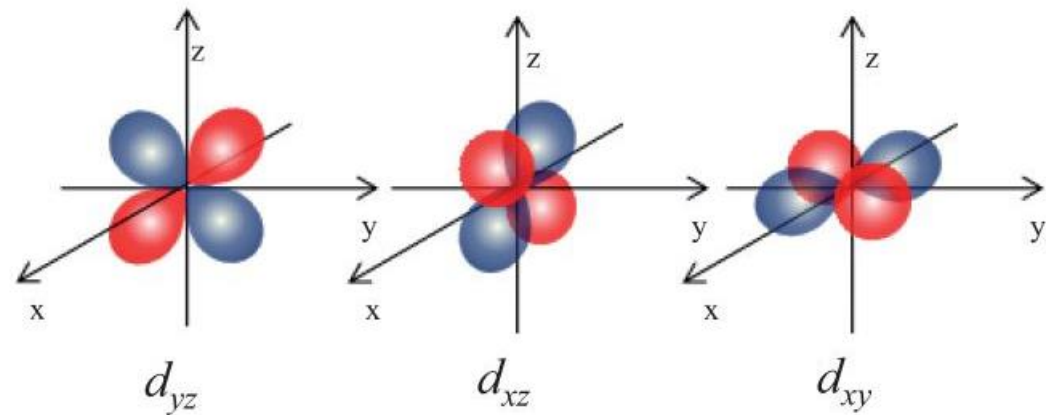
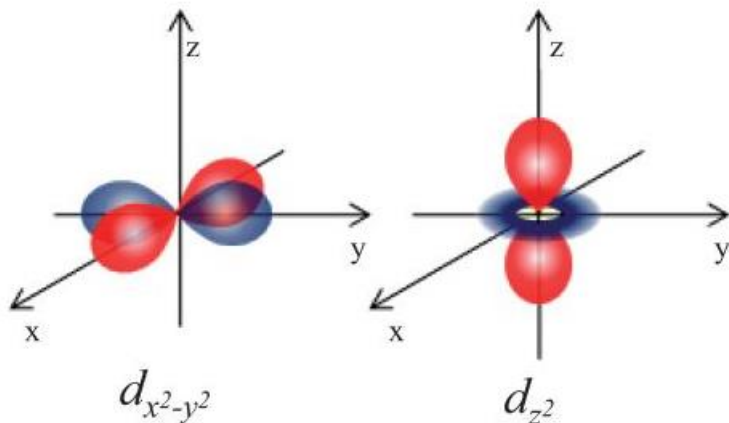
(d) 3s



(e) 3p



(f) 3d

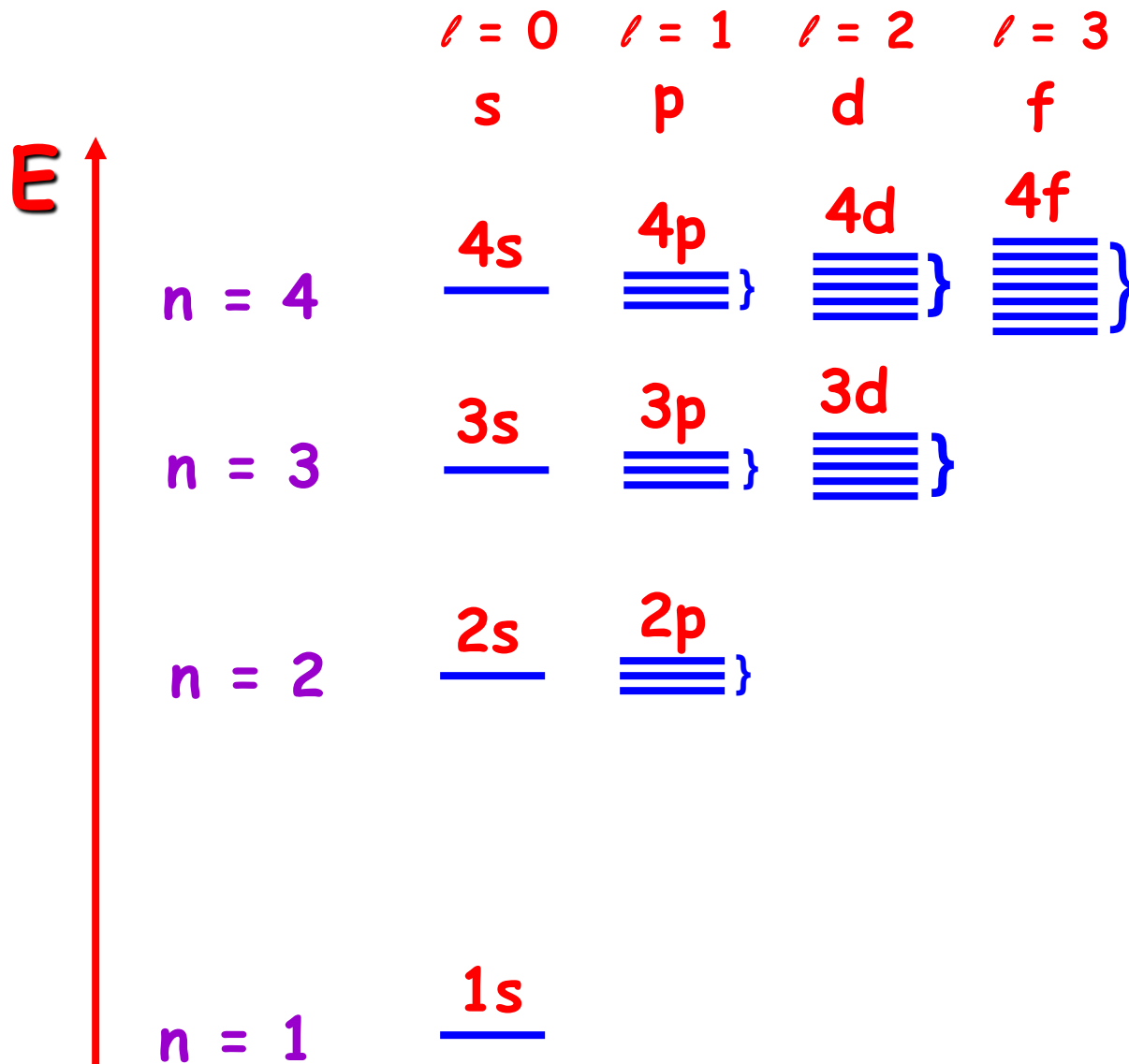


L'atomo di idrogeno

L'equazione di Schroedinger può essere risolta esattamente solo per l'atomo di idrogeno

Il numero quantico principale n definisce uno strato o livello, mentre il numero quantico secondario caratterizza un sottostrato o sottolivello

Livello (n)	$\psi [n, l m_l]$	Orbitali	Energia
K ($n = 1$)	$\psi [1,0,0]$	1s (1 orbitale)	E_1
L ($n = 2$)	$\psi [2,0,0]$	2s (1 orbitale)	E_2
	$\psi[2,1,1]; \psi[2,1,0]; \psi[2,1,-1]$	2p (3 orbitali)	
M ($n = 3$)	$\psi [3,0,0]$	3s (1 orbitale)	E_3
	$\psi[3,1,1]; \psi[3,1,0]; \psi[3,1,-1]$	3p (3 orbitali)	
	$\psi[3,2,2]; \psi[3,2,1]; \psi[3,2,0]; \psi[3,2,-1]; \psi[3,2,-2]$	3d (5 orbitali)	
N ($n = 4$)	$\psi [4,0,0]$	4s (1 orbitale)	E_4
	$\psi[4,1,1]; \psi[4,1,0]; \psi[4,1,-1]$	4p (3 orbitali)	
	$\psi[4,2,2]; \psi[4,2,1]; \psi[4,2,0]; \psi[4,2,-1]; \psi[4,2,-2]$	4d (5 orbitali)	
	$\psi[4,3,3]; \psi[4,3,2]; \psi[4,3,1]; \psi[4,3,0]; \psi[4,3,-1]; \psi[4,3,-2]; \psi[4,3,-3]$	4f (7 orbitali)	



Gli orbitali che hanno la stessa energia si dicono degeneri

Livello	n	l	m_l	Sottolivello	Capienza elettronica
primo	1	0	0	1s (1 orbitale)	2
secondo	2	0	0	2s (1 orbitale)	2
	2	1	-1	2p (3 orbitali)	6
	2	1	0		
	2	1	1		
terzo	3	0	0	3s (1 orbitale)	2
	3	1	-1	3p (3 orbitali)	6
	3	1	0		
	3	1	1		
	3	2	-2	3d (5 orbitali)	10
	3	2	-1		
	3	2	0		
	3	2	1		
3	2	2			

Numero di orbitali in un livello (n) = n^2

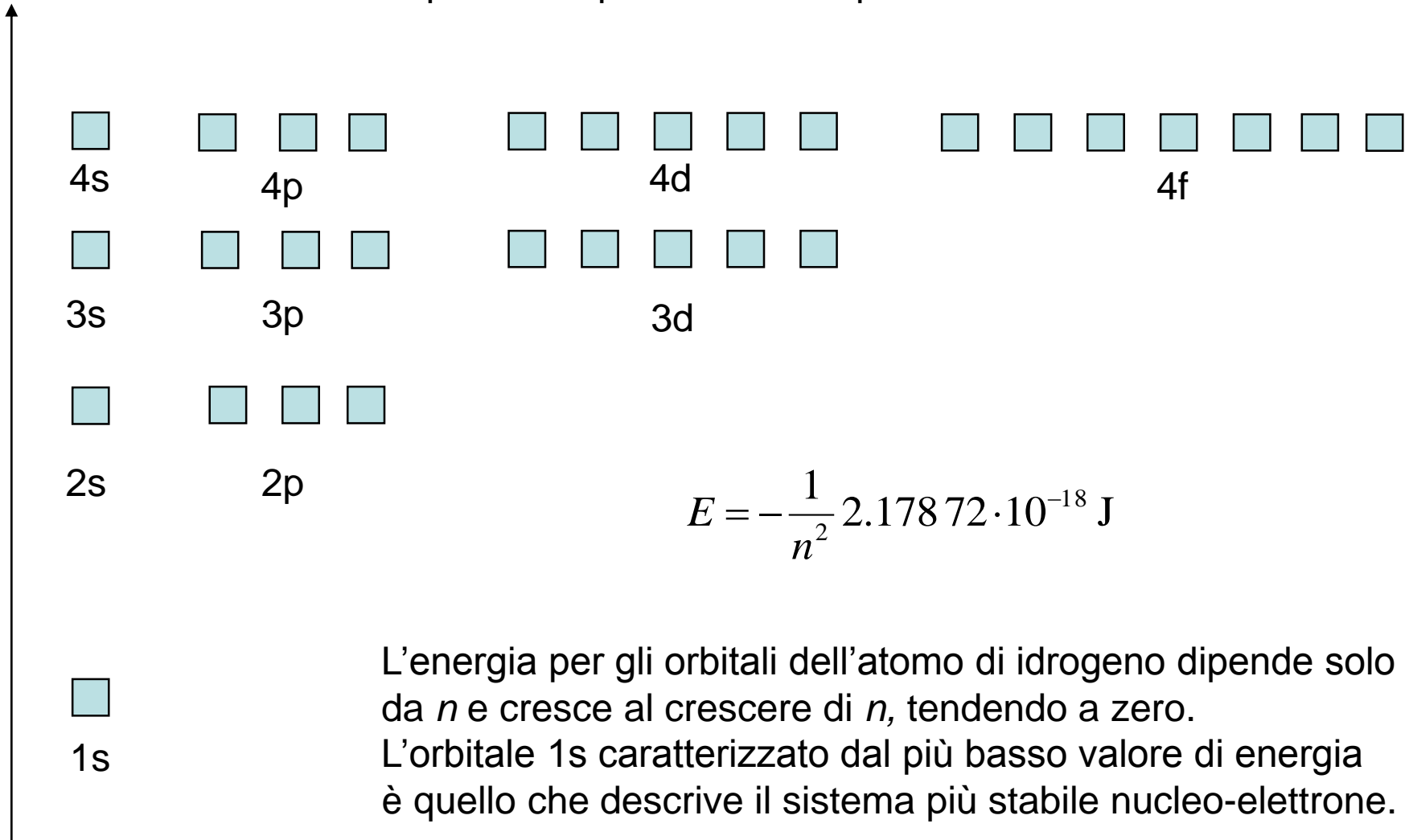
Numero di orbitali in un sottostrato = $2l+1$

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$$

Numero elettroni in un livello = $2 n^2$

I livelli energetici dell'atomo di idrogeno

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s$$



$$E = -\frac{1}{n^2} 2.178\,72 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

L'energia per gli orbitali dell'atomo di idrogeno dipende solo da n e cresce al crescere di n , tendendo a zero.

L'orbitale 1s caratterizzato dal più basso valore di energia è quello che descrive il sistema più stabile nucleo-elettrone.

Atomi polielettronici

Nel caso di atomi polielettronici l'equazione di Schroedinger non si può risolvere esattamente.

Sono stati usati dei metodi approssimati che portano all'elaborazione di un'equazione simile a quella dell'atomo di idrogeno con la differenza che al posto della carica nucleare $+Ze$ si utilizza una carica più bassa $+Z_{\text{eff}}e$ nota come carica nucleare efficace.

Il valore di questa carica tiene conto del fatto che gli elettroni presenti in un atomo polielettronico risentono di una carica nucleare inferiore per via dall'azione di schermo esercitata dagli altri elettroni.

La relazione che fornisce l'energia dell'elettrone è analoga a quella relativa all'atomo di idrogeno con la differenza che contiene Z_{eff}

$$E = -\frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2} 2.17872 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$Z_{\text{eff}} = Z - S \quad S = \text{costante di schermo}$$

Gli elettroni in orbitali interni (n basso) hanno un effetto schermante pressochè totale.

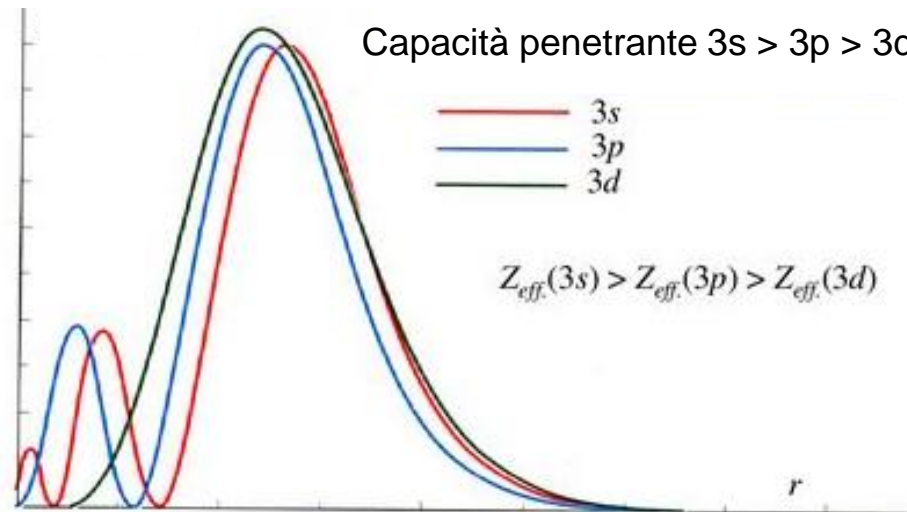
Per un dato valore di n gli elettroni ns sentono la più alta carica Z_{eff} e quindi sono i meno schermati e stabilizzati. Seguono gli orbitali np, nd e nf sui quali l'effetto schermante degli elettroni interni è pressochè totale

La più importante conseguenza della presenza di più elettroni in un atomo è che le energie degli orbitali che vengono via via occupati dagli elettroni non dipendono dal solo numero quantico n bensì crescono al crescere della somma $n+l$ e che per orbitali con uguale valore di $n+l$ il più stabile è quello con numero quantico principale più basso.

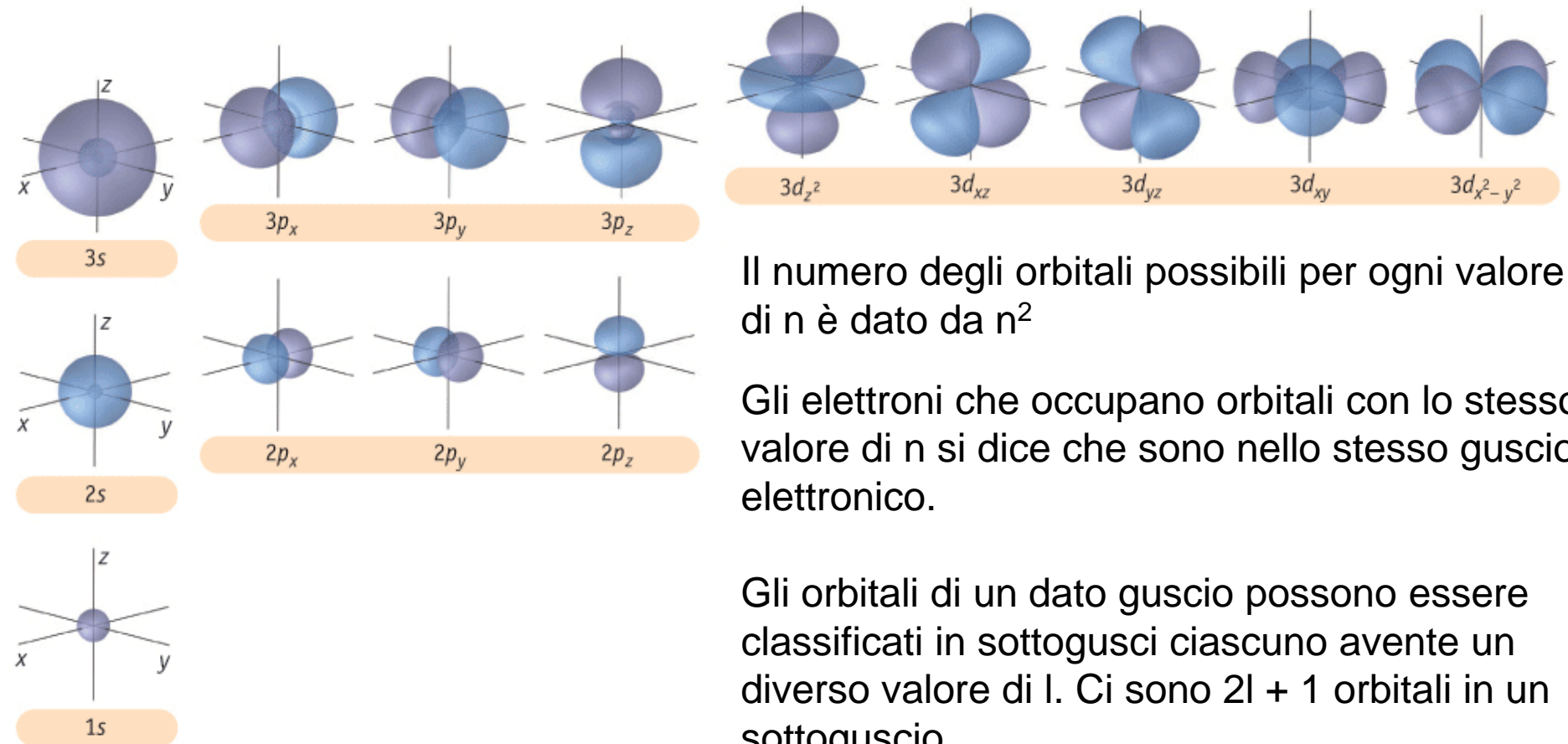
Gli orbitali all'interno di un sottostrato non hanno più la stessa energia ma l'energia segue l'ordine $s < p < d$

Z_{eff} per alcuni atomi

	H(1)							He(2)
1s	1,00							1,69
	Li(3)	Be(4)	B(5)	C(6)	N(7)	O(8)	F(9)	Ne(10)
1s	2,69	3,68	4,68	5,67	6,66	7,66	8,65	9,64
2s	1,28	1,91	2,58	3,22	3,85	4,49	5,13	5,76
2p			2,42	3,14	3,83	4,45	5,10	5,76



Forma degli orbitali



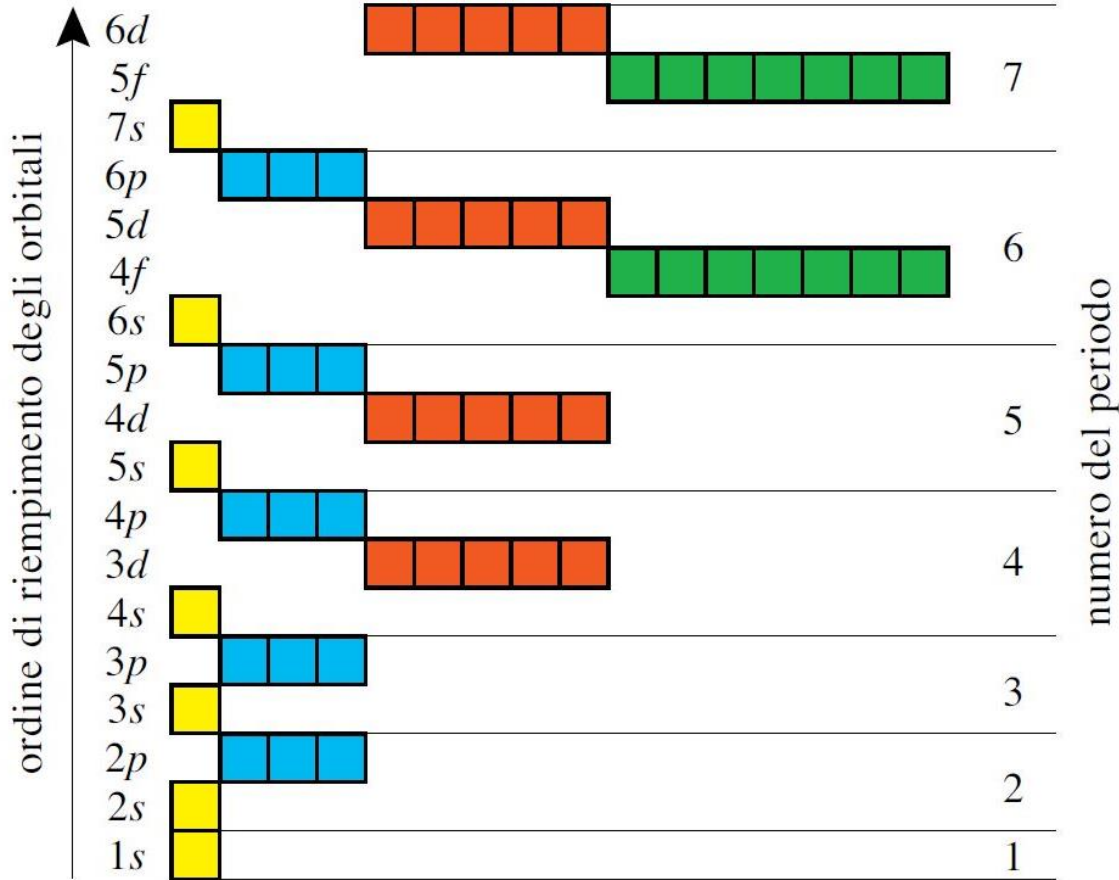
Il numero degli orbitali possibili per ogni valore di n è dato da n^2

Gli elettroni che occupano orbitali con lo stesso valore di n si dice che sono nello stesso guscio elettronico.

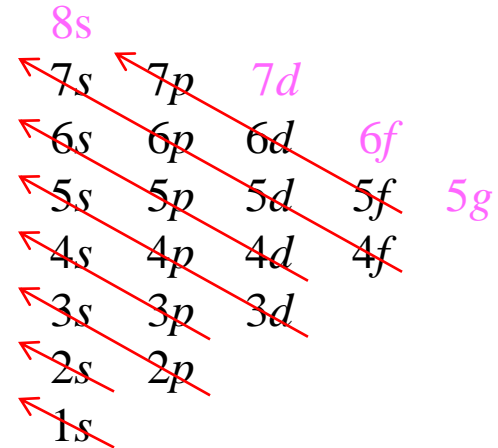
Gli orbitali di un dato guscio possono essere classificati in sottogusci ciascuno avente un diverso valore di l . Ci sono $2l + 1$ orbitali in un sottoguscio.

In un orbitale non ci possono essere più di 2 elettroni e se ci sono devono avere m_s opposto.

L'energia degli orbitali atomici



Si seguano le frecce da destra in basso a sinistra in alto: l'ordine ottenuto riproduce quello che è stato descritto precedentemente. Si possono fare anche previsioni su futuri sviluppi dell'Aufbau.



L'energia degli orbitali aumenta all'aumentare di n ed l , a parità di n aumenta secondo l'ordine s, p, d, f .

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s \dots$

A Parità di n ed l gli orbitali sono isoenergetici.

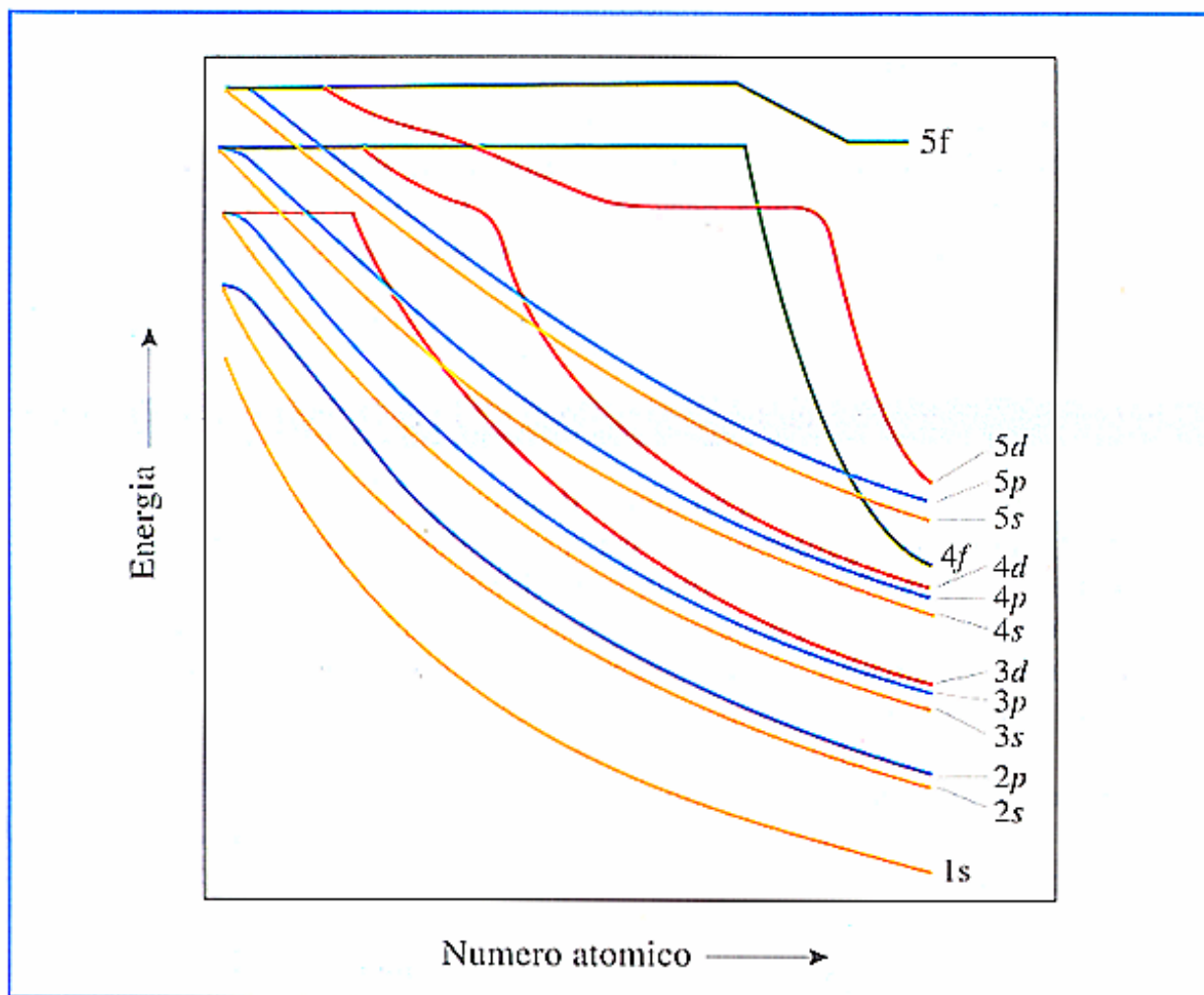


Diagramma (approssimato) dell'energia degli orbitali atomici in funzione del numero atomico Z .

Struttura elettronica degli atomi

AUFBAU:

Le regole dell'AUFBAU ossia i principi che determinano come si riempiono i diversi orbitali atomici e le configurazioni elettroniche degli atomi

Principio della minima energia: gli elettroni occupano per primi gli orbitali a energia più bassa

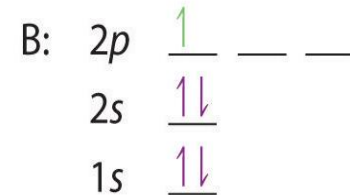
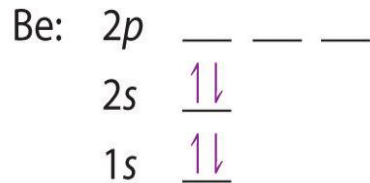
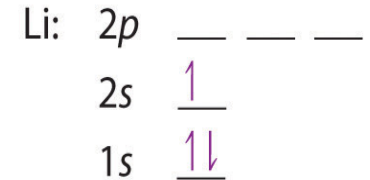
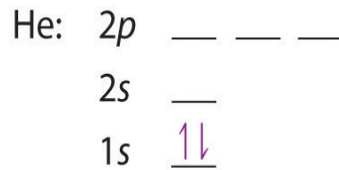
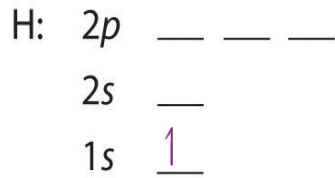
Principio di esclusione di Pauli: in un atomo non possono esistere elettroni con tutti e quattro i numeri quantici uguali (ogni orbitale può essere occupato al massimo da due elettroni con spin antiparallelo)

Regola di Hund: elettroni che occupano orbitali degeneri si dispongono con spin parallelo, finché è possibile, in orbitali differenti, in maniera tale da realizzare la massima molteplicità di spin.

L'ordine di riempimento degli orbitali

Ogni elettrone va ad occupare l'orbitale che ha energia minore tra quelli non completi. Ogni orbitale può contenere al massimo due elettroni.

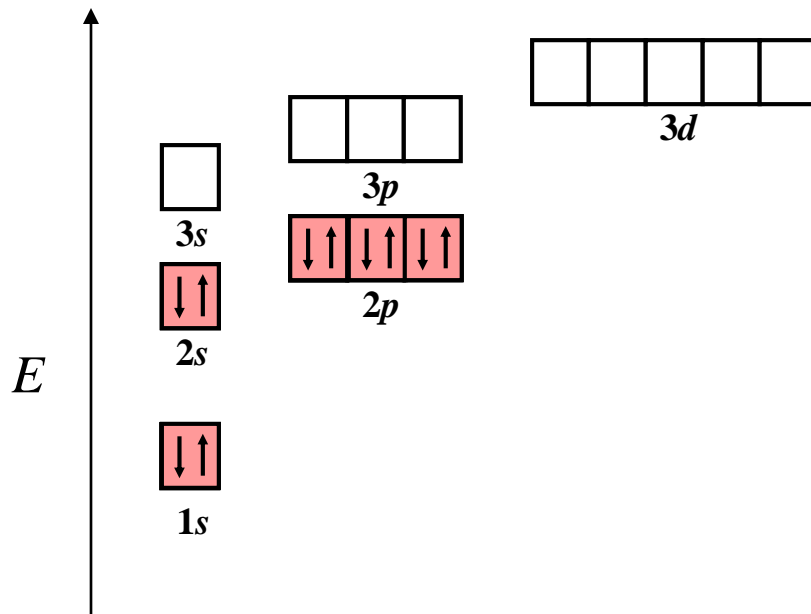
Nel completamento degli atomi isoenergetici, gli elettroni occupano con spin parallelo tra loro, il maggior numero possibile di quelli vuoti



La serie di numeri, lettere ed esponenti che indica in quali orbitali sono presenti gli elettroni è detta configurazione elettronica totale dell'elemento

Struttura elettronica degli atomi

Primo e secondo periodo



H: $1s^1$

He: $1s^2$

Li: $1s^2 2s^1$

Be: $1s^2 2s^2$

B: $1s^2 2s^2 2p^1$

C: $1s^2 2s^2 2p^2$

N: $1s^2 2s^2 2p^3$

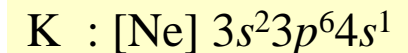
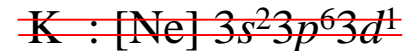
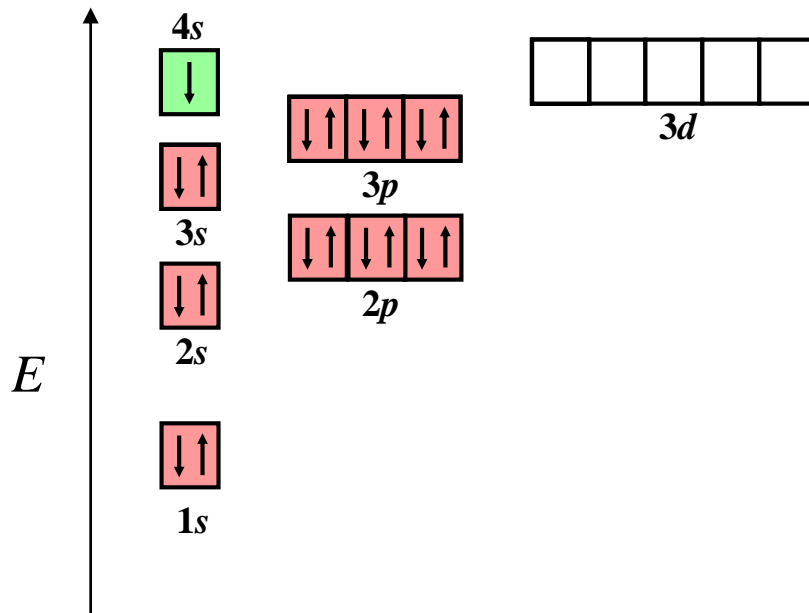
O: $1s^2 2s^2 2p^4$

F: $1s^2 2s^2 2p^5$

Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

Struttura elettronica degli atomi

Terzo periodo

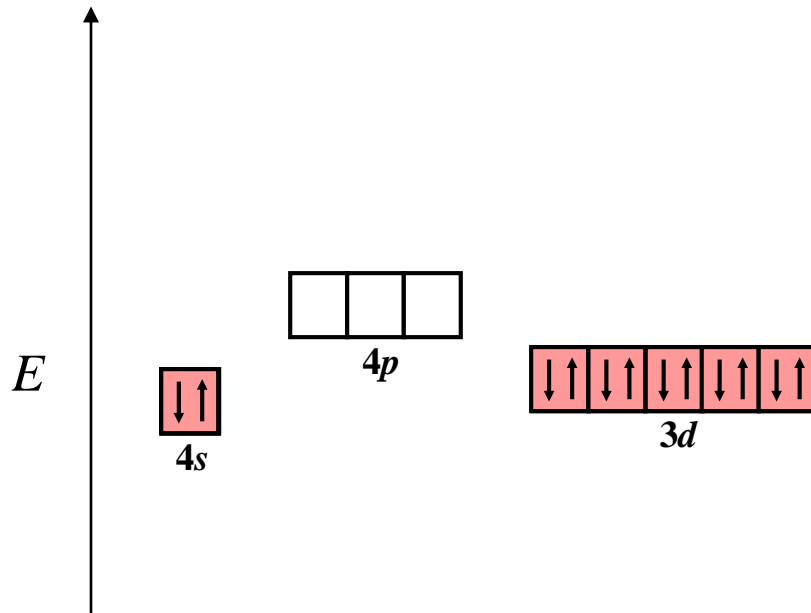


No!

L'elettrone esterno va a collocarsi nel sottolivello $4s$, che possiede, in questa particolare situazione, minore energia rispetto al sottolivello $3d$. Infatti, negli atomi polielettronici, anche il numero quantico secondario l porta un suo contributo all'energia del sottolivello.

Struttura elettronica degli atomi

Quarto periodo e prima serie di transizione



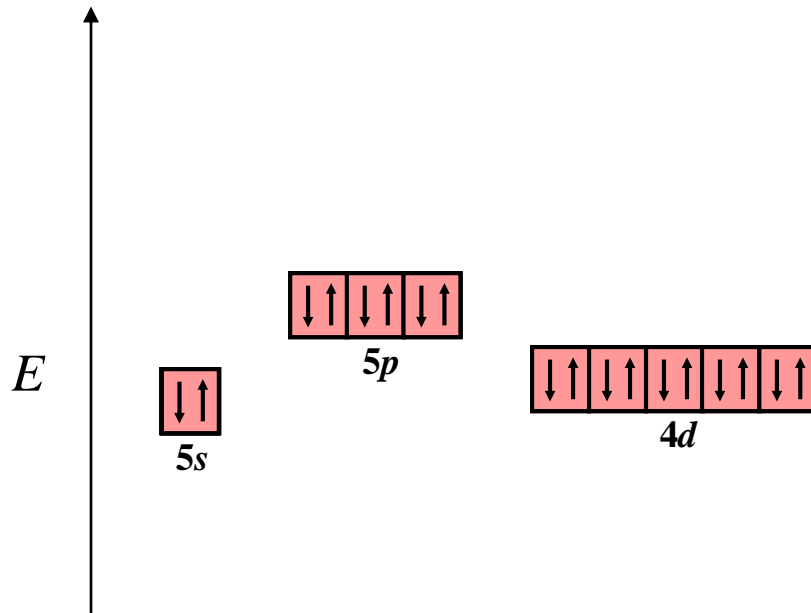
Struttura elettronica degli atomi

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca						

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

Struttura elettronica degli atomi

Quinto periodo e seconda serie di transizione

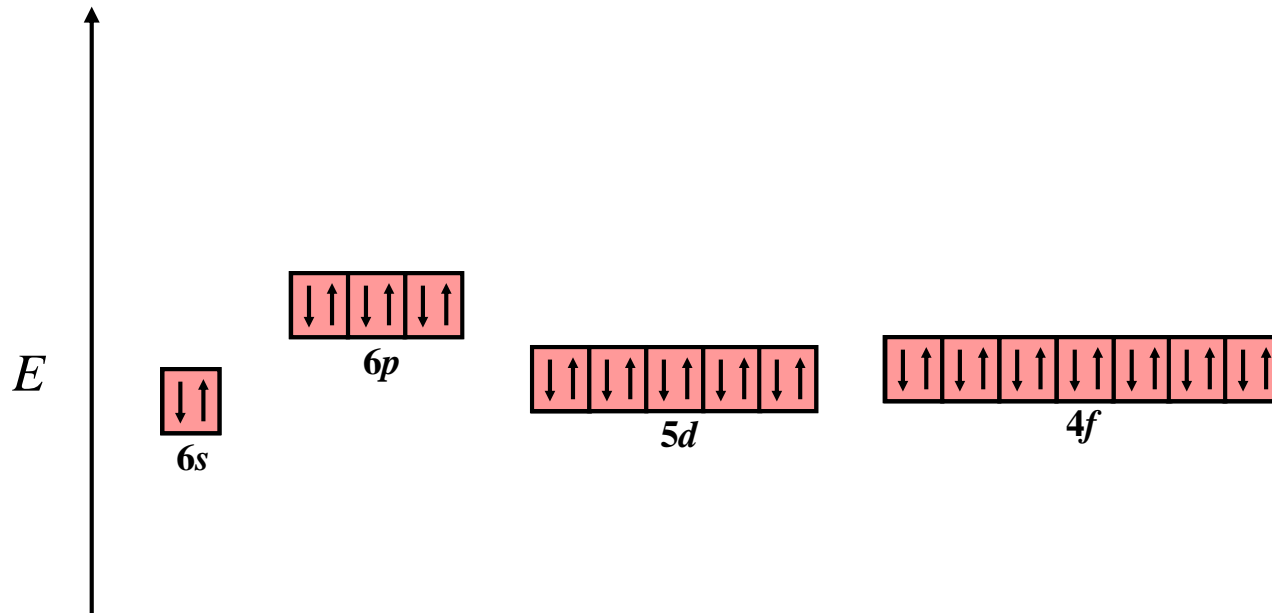


....



Struttura elettronica degli atomi

Sesto periodo: lantanidi e terza serie di transizione



....



....



....



Configurazione elettronica e sistema periodico degli elementi

I	II	GRUPPO						III	IV	V	VI	VII	VIII
ns		$(n-1)d$ ORBITALI						np					
s^1	s^2	CONFIGURAZIONE ELETTRONICA ESTERNA						s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6

PERIODO	1	1	H																	2	He																					
	2	3	Li	4	Be															5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne											
	3	11	Na	12	Mg															13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar											
	4	19	K	20	Ca	ELEMENTI DI TRANSIZIONE					21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
	5	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe					
	6	55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	76	Re	77	Os	78	Ir	79	Pt	80	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn					
	7	87	Fr	88	Ra	89	Ac	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg																			

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

1s	Orbitali che si riempiono nel periodo
2s2p	
3s3p	
4s (3d) 4p	
5s (4d) 5p	
6s (4f) (5d) 6p	
7s (5f) (6d)	

Stato fisico a condizioni normali (0 °C; 1,013 bar)

- Liquido
- Aeriforme
- Elementi preparati artificialmente

Configurazione elettronica degli elementi e proprietà degli elementi

Gli elementi dello stesso gruppo hanno la stessa configurazione elettronica esterna.

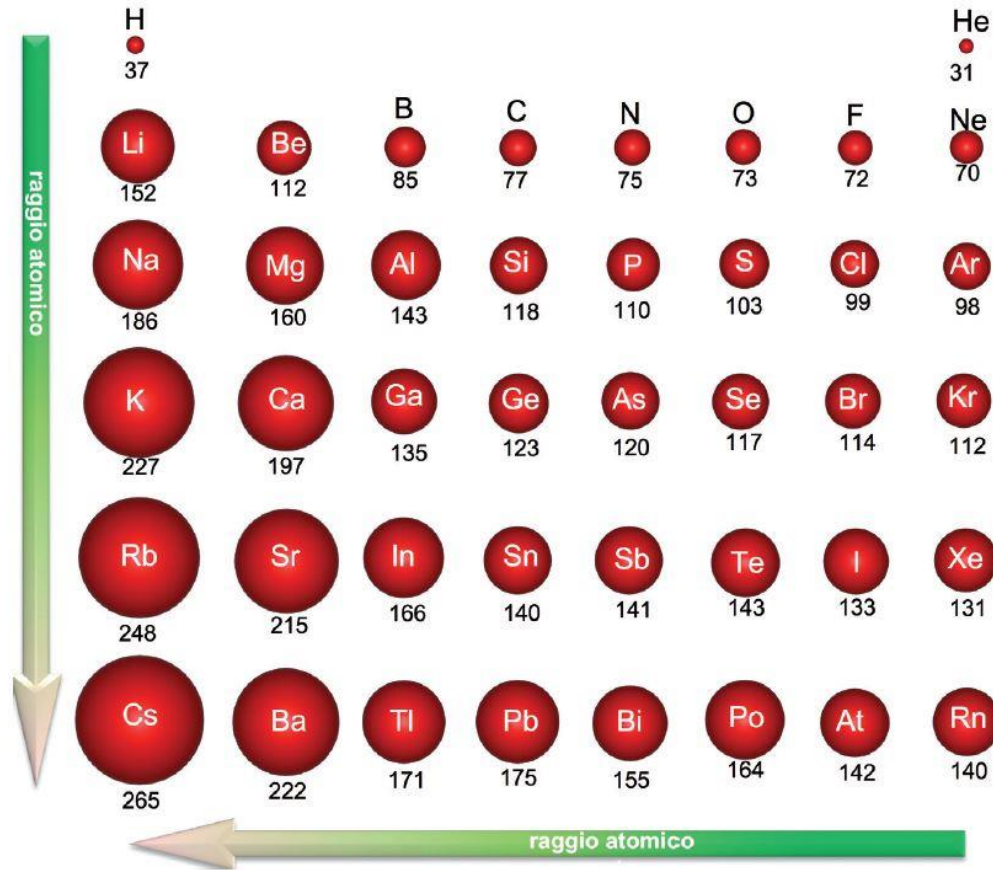
Le proprietà chimiche degli elementi dello stesso gruppo, aventi la stessa configurazione elettronica esterna, sono simili.

Gli elementi dell'ultimo gruppo hanno configurazione esterna s^2p^6 definita **ottetto** e sono inerti chimicamente (gas nobili).

Gli elettroni implicati nella formazione di un legame tra gli atomi sono gli elettroni esterni.

Un elemento chimico dei gruppi principali, nel corso delle reazioni in cui è coinvolto, tende a raggiungere la configurazione elettronica esterna di ottetto del gas nobile che lo precede o che lo segue.

Proprietà periodiche degli elementi (raggio atomico)

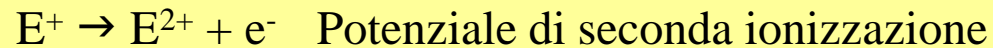
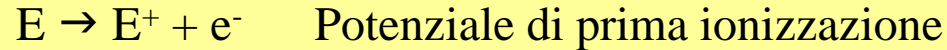


Raggio atomico degli elementi dei gruppi 1, 2 e 13-18; i valori sono riportati in pm.

Il Volume atomico e il raggio atomico aumentano scendendo nel gruppo e diminuiscono andando verso destra nel periodo

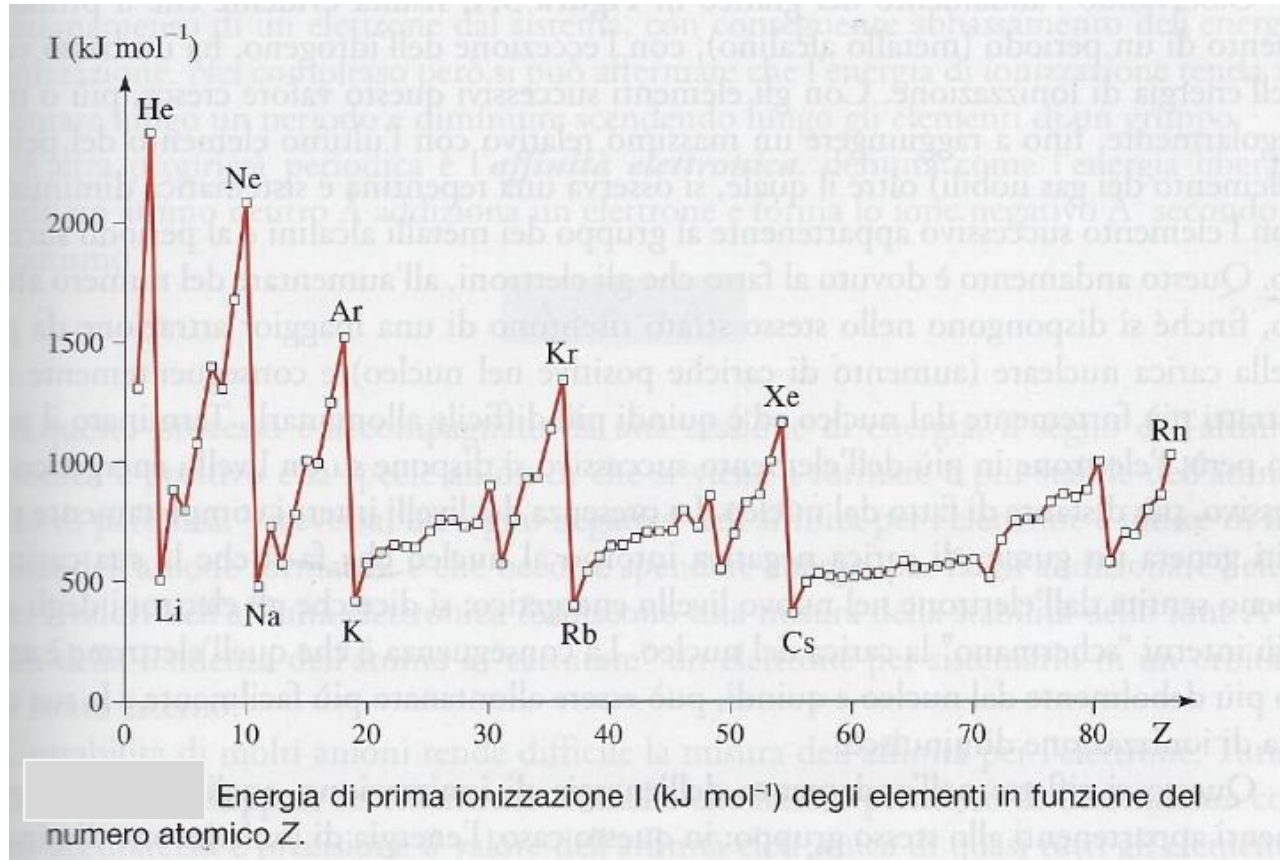
Proprietà periodiche degli elementi (potenziale di ionizzazione)

Il potenziale, o energia, di ionizzazione (I), è l'energia necessaria per allontanare da un atomo isolato un elettrone, portandolo a distanza infinita:

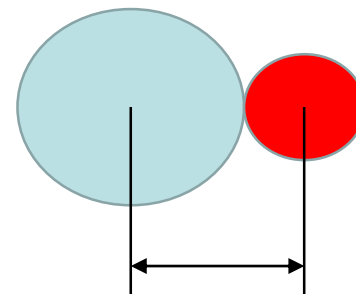
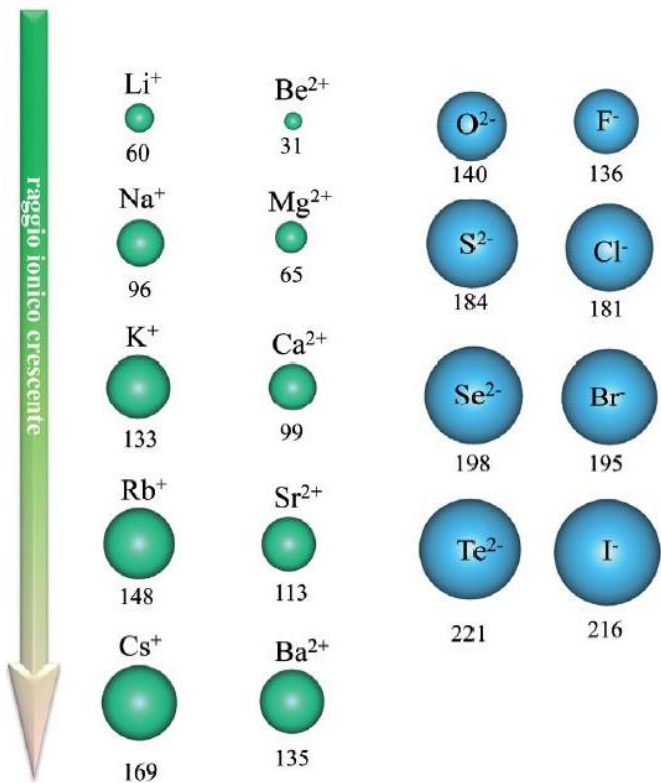


Il potenziale di I prima ionizzazione è una proprietà periodica, ossia dipende dalla posizione in cui un atomo si trova nella tabella periodica

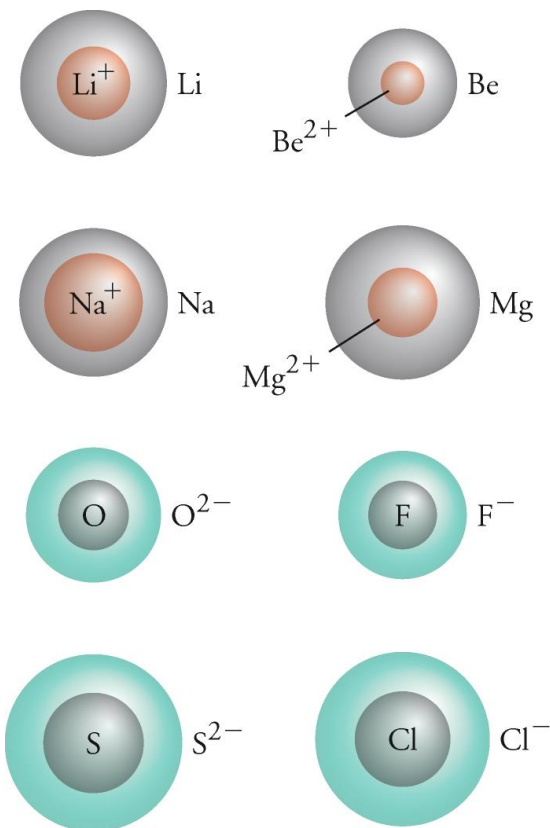
Proprietà periodiche degli elementi (potenziale di ionizzazione, kJ/mol)



Raggio ionico



$$r_{\text{catione}} + r_{\text{anione}}$$

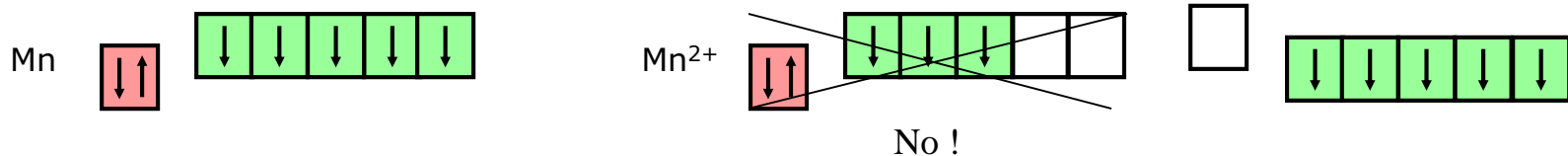


Raggio ionico degli elementi dei gruppi 1, 2, 16 e 17; i valori sono riportati in pm.

Configurazione elettronica di cationi di metalli di transizione

Bisogna tener presente che l'energia degli elettroni esterni di un atomo varia in funzione del suo stato di ionizzazione. È intuitivo che gli elettroni esterni siano più tenacemente trattenuti in uno ione positivo rispetto ad un atomo neutro o uno ione negativo.

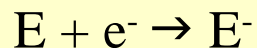
Nel caso di metalli di transizione, in cui è piccola la differenza di energia fra i sottolivelli s già riempiti e quelli d in fase di riempimento, lo stato di ionizzazione può influire anche sull'ordine relativo delle energie dei sottolivelli. Ad esempio, nel caso del manganese, la cui configurazione elettronica esterna nello stato fondamentale è $3d^5 4s^2$, lo ione Mn^{2+} presenta una configurazione $3d^5$ e non $3d^3 4s^2$.



Come regola generale, nella formazione di cationi dei metalli di transizione i primi elettroni ad essere persi sono quelli dei sottolivelli s e soltanto dopo vengono eventualmente allontanati elettroni d.

Proprietà periodiche degli elementi (affinità elettronica, kJ/mol)

L'affinità elettronica (A) è l'energia che viene liberata quando un atomo isolato addiziona un elettrone:



L'affinità elettronica può avere segno negativo se il processo assorbe energia o positivo se rilascia energia. L'affinità elettronica misura la tendenza di un atomo ad acquistare un elettrone ed è anch'essa una proprietà periodica.

$A > 0$	si libera energia	E^{-} stabile
$A < 0$	assorbe energia	E^{-} instabile

Affinità Elettronica

H 384,6																He neg.	
Li 59,6	Be neg.											B 26,7	C 121,9	N neg.	O 141,0	F 328,2	Ne neg.
Na 52,9	Mg neg.											Al 42,5	Si 133,6	P 72,0	S 200,4	Cl 348,6	Ar neg.
K 48,4	Ca 1,8	Sc 18,1	Ti 7,6	V 50,7	Cr 64,3	Mn neg.	Fe 14,6	Co 63,9	Ni 111,5	Cu 119,2	Zn neg.	Ga (30)	Ge 119,0	As 7,8	Se 195,0	Br 324,5	Kr neg.
Rb 46,9	Sr (10)	Y 39,6	Zr 41,1	Nb 86,2	Mo 72,0	Tc 5,3	Ru 101	Rh 109,7	Pd 53,7	Ag 125,6	Cd neg.	In (30)	Sn 107,3	Sb 103	Te 190,2	I 295,2	Xe neg.
Cs 45,5	Ba 14	La (50)	Hf ~ 0	Ta 31,1	W 78,6	Re 14	Os (105)	Ir 151,0	Pt 205,3	Au 222,7	Hg neg.	Tl (20)	Pb 35,1	Bi 91,3	Po (180)	At (270)	Rn neg.

Proprietà periodiche degli elementi (potenziale di ionizzazione e affinità elettronica)

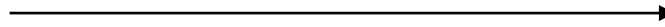
Il potenziale di ionizzazione e l'affinità elettronica hanno gli stessi andamenti periodici: diminuiscono scendendo nel gruppo ed aumentano verso destra nel periodo.

Gli elementi con bassi potenziali di ionizzazione sono denominati **metalli** ed hanno tendenza a perdere elettroni nei processi chimici, al contrario quelli con alti potenziali di ionizzazione (**non metalli**) tendono ad acquistare elettroni nei processi chimici e nella formazione di legami con altri elementi

Carattere metallico e Tavola Periodica

Periodo

Diminuzione del carattere metallico



Aumento del carattere non metallico

Gruppo



Diminuzione
del carattere
non metallico

Aumento del
carattere
metallico

Obiettivi minimi

- 1) Comprendere la relazione tra i quattro numeri quantici e la struttura dell'atomo
- 2) Scrivere la configurazione elettronica per gli atomi e gli ioni monoatomici
- 3) Comprendere l'andamento delle dimensioni degli atomi e degli ioni, dell'energia di ionizzazione e dell'affinità elettronica.