

Università di Udine
-Sede di Pordenone-

C.d.L in Ingegneria Meccanica
a.a. 2003/2004

Dispense per il corso di Chimica

(Prof. M.Tolazzi)

M. Tolazzi, A. Melchior

Struttura elettronica degli atomi

1. Modelli della struttura elettronica degli atomi

L'idea che si ha oggi dell'atomo è stata delineata attraverso una serie di esperimenti che hanno portato, attraverso una serie di modelli al modello atomico attualmente conosciuto.

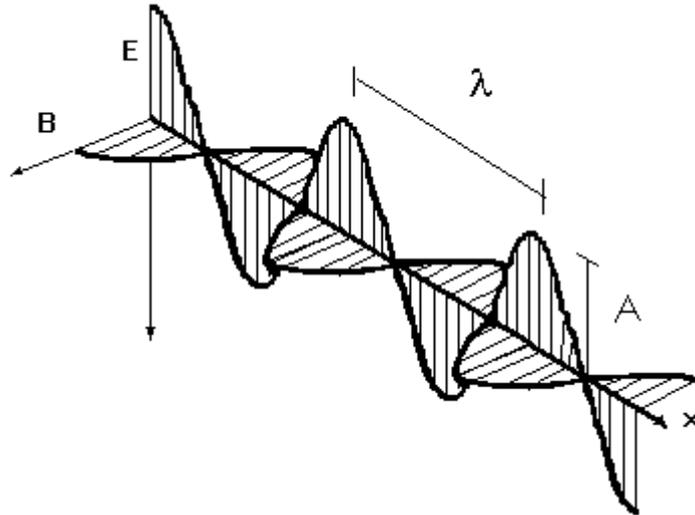
- 1833 Faraday con i suoi esperimenti elettrolisi scoprì che un numero definito di atomi reagisce con una quantità definita di elettricità: ragionevolmente suppose che la carica elettrica avesse una natura discontinua.
- 1874 Shoney suggerì il termine elettrone per la particella elettrica fondamentale.
- 1897 Thomson misurò il rapporto e/m per l'elettrone ($1.7588 \cdot 10^{11} \text{ C Kg}^{-1}$) e sviluppò il modello di atomo in cui la massa e la carica positiva erano distribuiti in modo uniforme per tutto l'atomo e gli elettroni immersi nell'atomo come uva passa in un budino. La repulsione reciproca li teneva lontani separati in modo uniforme.
- 1911 Millikan con l'esperimento della goccia d'olio provò che le cariche elettriche sono multipli di una quantità elementare il cui valore $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Rutherford (1911) in base ai risultati sulla diffrazione di particelle α (nuclei di He) da parte di sottili fogli di oro formulò un modello atomico costituito da un nucleo denso, carico positivamente, circondato da cariche negative che occupavano uno spazio pari a 100.000 volte quello del nucleo e si muovevano su orbite circolari (se fossero stati fermi sarebbero collasati sul nucleo per la forza di attrazione) secondo le leggi della fisica classica. In questo caso però secondo le leggi dell'elettromagnetismo gli elettroni (cariche elettriche in moto) avrebbero dovuto perdere energia sotto forma di onde elettromagnetiche e cadere sul nucleo. Inoltre, in questo modello gli elettroni potevano trovarsi a distanze qualsiasi dal nucleo e variare la loro energia con continuità. Quindi l'atomo di Rutherford avrebbe comunque dovuto essere instabile.

2. Quantizzazione dell'energia

Prima del 1900 era accettato il modello secondo il quale la luce era un'onda elettromagnetica in moto ed era rappresentata come un campo elettromagnetico oscillante che si propagava nello spazio. Secondo la teoria classica dell'elettromagnetismo una radiazione è costituita da un campo elettrico \mathbf{E} e da un campo magnetico \mathbf{B} ortogonali fra loro ed alla direzione di propagazione, i due campi compiono un moto ondulatorio che si propaga lungo x (Fig.1).

Fig.1



Queste onde si propagano alla velocità della luce $c=2.998 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$. Sono caratterizzate dalla loro lunghezza d'onda (λ) e ampiezza (A). La frequenza (ν) rappresenta il numero di cicli di un'onda per unità di tempo e nel S.I si misura in Hertz ($\text{Hz} = \text{s}^{-1}$). Frequenza e lunghezza d'onda sono in relazione:

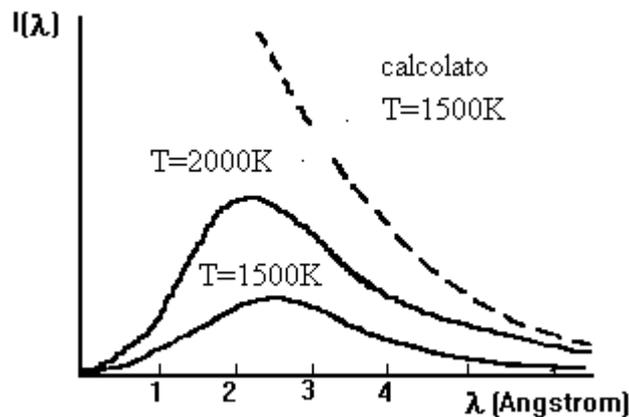
$$c = \nu \cdot \lambda \tag{2}$$

$$\bar{\nu} = \lambda/c \tag{3}$$

Le onde radio, la radiazione visibile, i raggi X, i raggi γ , sono radiazioni a diversa frequenza. Nello spettro della radiazione elettromagnetica la regione visibile è compresa in lunghezze d'onda tra 400nm (blu) e 700nm (rosso). Secondo la teoria classica dell'elettromagnetismo l'energia di un'onda era associata ad A^2 e non a ν o λ .

Questa teoria non spiegava l'esperimento del corpo nero (Fig.2). Il corpo nero è un corpo che assorbe completamente le radiazioni di qualunque lunghezza d'onda e il cui spettro di emissione dipende solo dalla temperatura. Sperimentalmente, può essere realizzato, ad esempio, considerando la piccola imboccatura di una cavità molto vasta (es. un forno). Qualunque radiazione può penetrare nell'imboccatura ma poi, a causa della piccolezza del foro di entrata e della vastità della cavità, è molto difficile che ne riesca.

Fig.2



Un modello matematico di corpo nero si può ottenere con un sistema fatto da un grande numero di oscillatori atomici costituiti ciascuno da due cariche opposte, vincolate tra loro, che vibrano attorno ad un centro comune. Le leggi della fisica classica consentivano di calcolare la distribuzione di energia tra gli oscillatori ad ogni temperatura e quindi lo spettro della radiazione emessa. Però lo spettro calcolato con questo modello differiva notevolmente da quello sperimentale nella zona delle lunghezze d'onda piccole (Fig.2). Il calcolo porterebbe ad un'enorme intensità delle radiazioni a lunghezza d'onda piccola (raggi X), cosa che non viene verificata sperimentalmente.

Max Planck nel 1899 per spiegare questo risultato avanzò un'ipotesi rivoluzionaria, cioè suppose che ogni oscillatore atomico di frequenza ν potesse scambiare (assorbire o emettere) solo quantità discrete (pacchetti) di energia detti *quanti*:

$$E = nh\nu \quad (7)$$

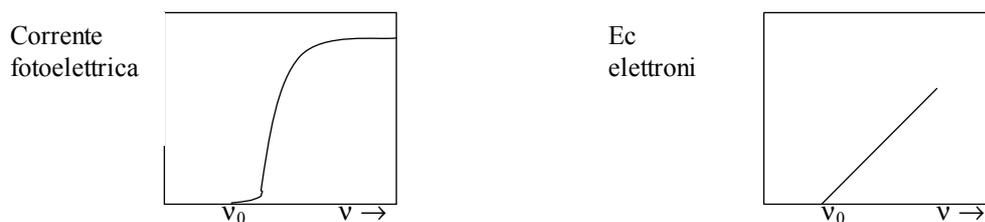
Con $n=1,2,3,4\dots$ e $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js (costante di Planck). Mentre gli oscillatori a ν piccola (bassa frequenza) possono scambiare energia in modo quasi continuo (il prodotto $h\nu$ è molto piccolo e i valori successivi $h\nu, 2h\nu, 3h\nu, 4h\nu\dots$ sono molto vicini tra loro), gli oscillatori a ν grande (alta frequenza) possono scambiare energia solo per pacchetti molto consistenti e questo modifica la distribuzione della energia tra gli oscillatori rispetto a quella prevista dalla fisica classica.

Secondo l'ipotesi di Planck quando la materia interagisce con la luce gli scambi avvengono per quanti di energia. Questa ipotesi si dimostrò vincente per spiegare molti fenomeni fisici come l'effetto fotoelettrico.

3. Effetto fotoelettrico

Sin dal 1902 era noto che illuminando una superficie metallica nel vuoto si causava emissione di elettroni: questo era previsto anche dalla teoria classica della radiazione che tuttavia non spiegava i dati sperimentali. Non si aveva emissione di elettroni se non si usava luce con ν al di sopra di un valore critico ν_0 ; aumentando l'intensità della luce non si aveva un aumento dell'energia (E_c) degli elettroni emessi, ma solo del loro numero (i fotoelettrici) (Fig.3).

Fig.3



La teoria dell'elettromagnetismo non spiegava né la dipendenza dell'energia cinetica degli elettroni dalla frequenza né l'esistenza di una soglia di emissione ν_0 . Nel 1905 Einstein spiegò l'effetto fotoelettrico assumendo che la luce fosse costituita da particelle discrete chiamate *fotoni*, di energia $h\nu$. Un fotone di frequenza ν ed energia $E = h\nu$, incidendo sulla superficie cede la sua energia a un elettrone. Una certa quantità di questa energia ($E_0 = h\nu_0$) viene usata per vincere la forza di attrazione metallo-elettrone, il resto è usato come E_c . Dopo il successo nella spiegazione dell'emissione del corpo nero e dell'effetto fotoelettrico i fisici cominciarono a pensare che la luce abbia una *natura dualistica*: si può comportare sia come particella che come onda elettromagnetica.

4. Spettro dell'atomo di idrogeno

Il modello di Rutherford (dove gli elettroni possono variare la propria energia in maniera continua) contrastava con le scoperte fatte analizzando gli spettri atomici che sono in relazione con le energie degli elettroni presenti negli atomi.

Quando gli atomi vengono opportunamente eccitati (per es. riscaldandoli ad alta temperatura) gli elettroni presenti in essi acquistano energia. Quando tornano allo stato normale restituiscono l'energia sotto forma di radiazione elettromagnetica. Se la radiazione emessa viene analizzata per rifrazione e scomposta nelle sue componenti si ottiene uno *spettro di emissione*. Quando questa radiazione è nel visibile lo spettro è formato da righe di diversi colori (gli atomi di H emettono luce verde). Ogni elemento ha un particolare spettro atomico che ne permette l'identificazione. Se si osserva la Fig.4 vi sono tre distinti gruppi di linee che si addensano a diverse lunghezze d'onda (λ): uno nella regione dell'UV(ultravioletto), uno nel visibile e uno nel vicino infrarosso. I tre gruppi sono stati chiamati con nomi dei loro scopritori: Lyman (82259-109678 cm^{-1}) (UV), Balmer (15233-27420 cm^{-1}) (UV-visibile), Paschen (5332-12186 cm^{-1}) (vicino infrarosso) e corrispondono alle radiazioni emesse (Fig.5).

Balmer provò che i numeri d'onda delle righe dello spettro si possono ricavare dalla seguente formula empirica:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 3, 4, 5 \dots \quad (3)$$

Joannes Rydberg propose una formula empirica che correlava tutte le frequenze di emissione dell'atomo di idrogeno:

$$\bar{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 > n_1 \quad (4)$$

Dove R_H (costante di Rydberg)=109678 cm^{-1} e n_1 ed n_2 sono due numeri naturali.

Le frequenze discrete corrispondono alle possibili transizioni energetiche, per cui è evidente che le energie ammesse per gli elettroni sono solo alcune.

Se tracciamo delle linee orizzontali spaziate di R_H/n^2 a partire da una linea di base, possiamo verificare che ciascuna linea spettrale corrisponde alla distanza nel diagramma tra due linee orizzontali (Fig.5).

Fig.4 Spettro dell'atomo di idrogeno

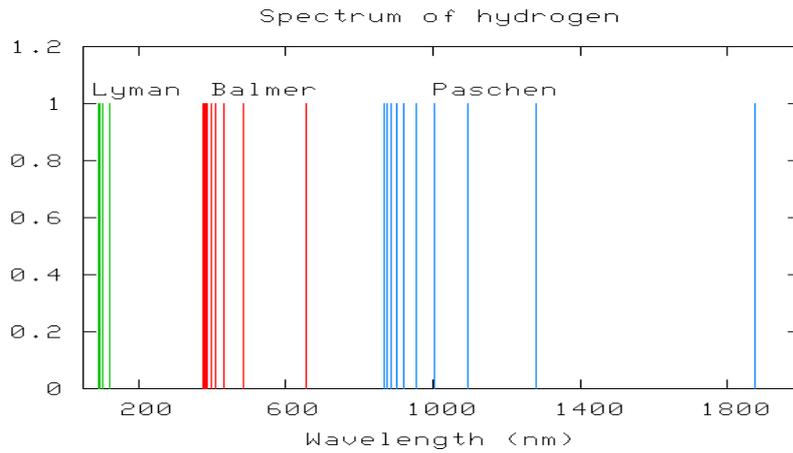
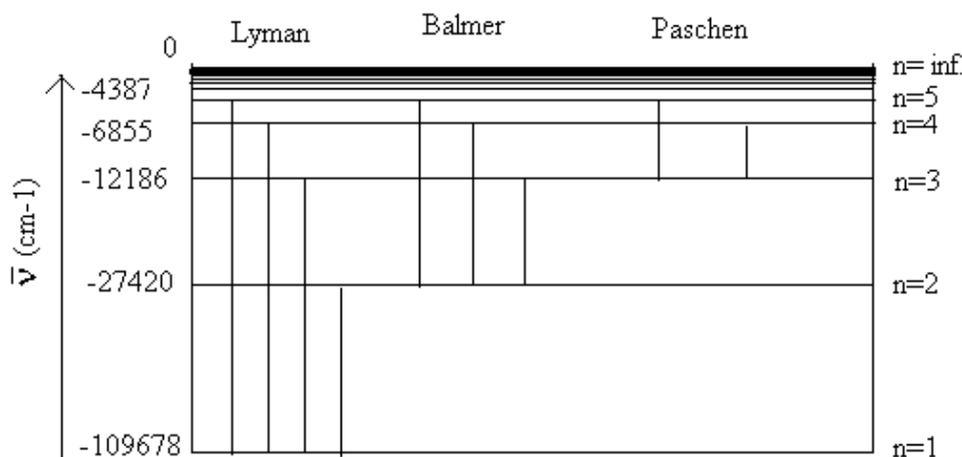


Fig.5



5. Atomo di Bohr

Nel 1913 Bohr propose, facendo uso della meccanica classica, un modello atomico per l'idrogeno che permise di spiegare perché le ν emesse seguissero una legge tanto semplice. Si basò sui seguenti postulati:

1. l'elettrone si muove attorno al nucleo solo su determinate orbite circolari, ciascuna delle quali corrisponde a un valore definito di energia (stato stazionario);
2. in ognuno di questi stati l'elettrone si muove su un'orbita circolare attorno al nucleo;
3. il momento angolare dell'elettrone ($m \cdot v \cdot r$) è un multiplo di $h/2\pi$.
4. l'assorbimento ed emissione di energia avvengono quando un elettrone passa da uno stato all'altro.

La forza di attrazione del nucleo deve bilanciare la forza centrifuga:

$$\frac{Z \cdot e^2}{r^2} = \frac{m \cdot v^2}{r} \quad (5)$$

dato che $m \cdot v \cdot r = n \frac{h}{2\pi}$ ho che:

$$\frac{Z \cdot e^2}{r^2} = \frac{m}{r} \cdot \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m^2 r^2}, \quad (6)$$

da cui ricavo r:

$$r = \frac{n^2}{Z} \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = \frac{n^2}{Z} a_0 \quad (7)$$

a_0 è il prima orbita di Bohr e vale 0.529 \AA (unità atomica).

$$E_{\text{tot}} = E_c + V = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{Z e^2}{r} = \frac{1}{2} \frac{Z e^2}{r} - \frac{Z e^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{Z e^2}{r} \quad (8)$$

Se sostituisco la (7) ottengo:

$$E_{\text{tot}} = \left\{ -\frac{2Z^2 e^4 m_e \pi^2}{h^2} \right\} \cdot \frac{1}{n^2} = K \cdot \frac{1}{n^2} \quad (9)$$

La quantità tra parentesi è $K=13.595 \text{ eV}$ ($1\text{eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$). L'energia di un elettrone è quantizzata, cioè definita dai valori di n , detto anche *numero quantico*. Quando n tende ad infinito (atomo ionizzato) l'energia tende a 0, quando c'è attrazione essa è negativa.

Quando un elettrone passa da un livello n_2 a un livello n_1 , la differenza di energia è:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -K \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (10)$$

ma $\Delta E = h\nu = hc \bar{\nu}$, per cui:

$$\bar{\nu} = \frac{K}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = 109768 \text{ cm}^{-1} = R_H$$

La rappresentazione grafica dell'equazione di Rydberg rappresenta un diagramma di livelli di energia dei possibili stati quantici dell'atomo di idrogeno. La teoria di Bohr era però limitata perché spiegava solo il comportamento dell'atomo di idrogeno e dei nuclei a un solo elettrone (He^+ , Li^{2+} ...). Già le linee di emissione dello spettro del Li^{2+} si potevano spiegare ammettendo che ciascuno dei livelli di Bohr dopo il primo era un insieme di linee di diversa energia.

6. Ipotesi di De Broglie

All'inizio del XX secolo era ritenuto che la materia fosse costituita da particelle discrete, mentre la luce si pensava avesse una natura ondulatoria, con proprietà continue. Tuttavia, come visto nei paragrafi precedenti, si evidenziò che la luce in certe condizioni dava origine ad effetti che ne evidenziavano una natura particellare (fotoni).

De Broglie postulò nel 1924 che la materia (elettroni, per esempio), come la radiazione elettromagnetica, possiede una natura ondulatoria a cui si può associare una lunghezza d'onda:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (11)$$

Se questa ipotesi era vera sarebbe stato possibile osservare per particelle come gli elettroni fenomeni ondulatori (rifrazione, diffrazione, interferenza) e fu proprio un esperimento dove gli elettroni (analogamente ai raggi X) venivano diffratti da una lamina metallica a provarla. Successivamente questa doppia natura fu provata anche per altre particelle, come i neutroni.

Qual è la lunghezza d'onda di un elettrone che si muove alla velocità di $3 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ (~1% di c)?

$$\lambda = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 3 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}} = 2.43 \cdot 10^{-10} \text{ m (zona dei raggi X)}$$

Qual è la lunghezza d'onda di un pallone da calcio ($m=0.5 \text{ kg}$) che si muove alla velocità di 72 km h^{-1} ?

$$\lambda = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{0.5 \text{ kg} \cdot 2 \text{ ms}^{-1}} = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ m (lunghezza d'onda senza senso)}$$

7. Il principio di indeterminazione di Heisenberg

Nel 1927 Werner Heisenberg ha formulato il così detto principio di indeterminazione secondo cui non si possono misurare contemporaneamente e con assoluta precisione le componenti della posizione e della velocità (quantità di moto) di una particella lungo una direzione.

Questo principio si basa sul fatto che se vogliamo determinare sperimentalmente la posizione di una particella dobbiamo perturbare il sistema studiato con la più piccola perturbazione possibile. Per osservare un elettrone, per esempio, dobbiamo inviare un fotone che lo urta e ne indica la posizione. Per conoscere la velocità dell'elettrone è necessario un secondo urto, dopo un certo intervallo Δt , infatti $v = \Delta x / \Delta t$ e quindi devo conoscere una seconda posizione dell'elettrone nella ipotesi che il primo urto non sia avvenuto. Ma la posizione dell'elettrone è influenzata dal primo urto per cui non possiamo conoscere la traiettoria imperturbata.

Si potrebbe pensare di ridurre la quantità di moto del fotone aumentandone la lunghezza d'onda in modo che l'urto non perturbi eccessivamente il moto dell'elettrone, ma in questo caso si ridurrebbe la precisione nella determinazione della posizione dell'urto poiché questa è dell'ordine della lunghezza d'onda impiegata. Per cui l'incertezza Δx nel determinare la posizione di una particella e quella nel determinare la sua quantità di moto, Δmv , sono grandezze correlate dall'espressione (che non ricaviamo):

$$\Delta x \Delta mv \geq \frac{h}{4\pi} \quad (12)$$

Tanto maggiore è la precisione con cui conosciamo la posizione della particella osservata, tanto maggiore è l'errore sulla sua quantità di moto e viceversa. Se gli oggetti osservati hanno massa sufficientemente grande queste incertezze diventano molto piccole. Perde quindi significato, alla luce del principio di indeterminazione, il modello atomico di Bohr che prevede orbite (e quindi posizione e velocità) degli elettroni ben definite.

8. Meccanica quantistica – L'equazione di Schrödinger –

Nel 1926 Erwin Schrödinger, partendo dall'osservazione che se l'elettrone si comporta come un'onda deve soddisfare a un'equazione di propagazione (equazione delle onde) e tenendo conto delle osservazioni di De Broglie e Heisenberg propose un'equazione che descrive il comportamento di un elettrone, considerato come un'onda mediante l'equazione d'onda o *equazione di Schrödinger*.

La meccanica quantistica descrive le proprietà ondulatorie delle particelle quali l'elettrone e differisce per vari motivi dalla meccanica classica:

1. E' possibile ottenere informazioni su una particella risolvendo le equazioni per un'onda;
2. L'informazione che si ottiene non è la sua posizione, ma la probabilità di trovarla in una regione di spazio;

Lo stato di un elettrone è descritto dalla *funzione d'onda* $\psi(x,y,z)$ (e non dalla sua posizione e dalla sua velocità), definita alle coordinate x,y,z .

La funzione $\psi(x) = A \sin(\frac{2\pi}{\lambda} x)$, questa è soluzione della equazione differenziale delle onde:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (12)$$

Se inseriamo l'equazione di De Broglie: $\lambda = h / mv$ otteniamo:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi \quad (13)$$

e quindi:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{1}{2} mv^2 \psi = E_{cin} \psi \quad (14)$$

L'energia cinetica della particella il cui stato è descritto dalla $\psi(x)$, data sopra, è ben definita e non è data in termini probabilistici.

In tre dimensioni :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E_{cin} \psi \quad (15)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 \psi = E_{cin} \psi$$

Dove ∇^2 è l'operatore Laplaciano. L'operatore energia cinetica è: $-\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2$: applicandolo alla funzione d'onda otteniamo il valore dell'energia cinetica. (n.b. un operatore non va a moltiplicare una funzione, ma le applica una serie di operazioni: per esempio la differenza rispetto alle coordinate.)

Un elettrone possiede sia energia cinetica che energia potenziale, classicamente:

$$E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} = E_{\text{tot}}$$

in meccanica quantistica (ricordando l'eq. 14) si ha:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2\psi(x,y,z) + V(x,y,z)\psi(x,y,z) = E_{\text{tot}}\psi(x,y,z) \quad (16)$$

La (16) è detta anche equazione di Schrödinger, il primo termine è l'operatore energia cinetica mentre il secondo è l'operatore energia potenziale, il risultato è l'energia totale dell'elettrone moltiplicata per la sua funzione d'onda.

L'operatore complessivo che dà l'energia totale dell'elettrone si chiama *operatore Hamiltoniano* e si indica anche con **H**

$$\mathbf{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x,y,z)$$

La soluzione di questa equazione differenziale è una funzione $\psi(x,y,z)$ che, applicato l'operatore H, dà, in qualunque punto x,y,z, lo stesso risultato (E_{tot}) moltiplicato per il valore della funzione stessa in quel punto .

Più compattamente l'equazione di Schrödinger diventa:

$$\mathbf{H}\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \quad (17)$$

Il significato fisico della funzione d'onda sta nel suo quadrato ψ^2 : esso è la *densità di probabilità* di trovare l'elettrone nel volume infinitesimo a coordinate x,y,z .

$$dP = \psi^2(x,y,z)dV \quad (18)$$

Integrando la (18) su tutto lo spazio abbiamo che:

$$\int_V \psi^2(x,y,z)dV = 1 \quad (19)$$

cioè che abbiamo la certezza di trovare l'elettrone da qualche parte nello spazio.

Si può descrivere il comportamento di un elettrone attorno ad un nucleo mediante la risoluzione dell'equazione di Schrödinger dove l'energia potenziale è quella esercitata da una carica positiva e localizzata sull'origine (nucleo). Il sistema più semplice è l'atomo di idrogeno che contiene un solo elettrone ed è l'unico sistema per cui l'equazione di Schrödinger può essere risolta esattamente. Le soluzioni accettabili devono rappresentare stati stazionari e la funzione d'onda deve tendere a zero nell'allontanarsi dal nucleo, cioè devono dare una probabilità che tende a zero al crescere indefinito di r.

Mediante trattamento matematico si può esprimere la funzione d'onda come prodotto di una parte radiale ($R(r)$) che dipende solo dalla distanza dal nucleo e di una angolare ($\Theta(\theta)$ e $\Phi(\phi)$) (in coordinate polari)

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (20)$$

Le soluzioni della equazione di Schrödinger definita per un atomo che hanno significato fisico si chiamano *orbitali*. La forma analitica di queste funzioni dipende dai valori assunti da tre numeri interi detti *numeri quantici*.

- **n** Numero quantico principale. Esso può assumere i valori $1, 2, 3, \dots, \infty$: determina l'energia totale dell'elettrone nell'orbitale, il suo valore influisce sulla parte radiale dell'orbitale.
- **l** Numero quantico di momento angolare (o azimutale). Esso può assumere i valori $0, 1, 2, \dots, n-1$: è quindi limitato dal valore assunto da n . Più è alto l più alto è il momento angolare dell'elettrone: è legato alla forma dell'orbitale e ha influenza sull'energia dell'elettrone.
- **m_l** Numero quantico magnetico. Esso assume i valori: $-l, -l+1, -l+2, \dots, < m_l < \dots, l-1, l$. In presenza dunque di un campo magnetico esterno, orbitali caratterizzati da diversi valori di m_l differiscono in energia. Descrive l'orientazione dell'orbitale nello spazio.
- **m_s** Numero quantico di spin. Può assumere solo due valori, $m_s = \pm 1/2$, legati alle due possibili proiezioni, lungo la direzione di un campo magnetico esterno, del momento magnetico *intrinseco* dell'elettrone. Si parla di momento magnetico intrinseco, intuitivamente associabile ad un moto di rotazione attorno al proprio asse che può essere in senso orario o antiorario.

Si hanno vari tipi di orbitali possibili a seconda dei valori che assumono n e l . Ai valori numerici di l sono state sostituite delle lettere: gli elettroni con $l = 0$ sono detti elettroni *s*, con $l = 1$ sono detti *p*, con $l = 2$ sono *d*.

Per $n = 2$ posso avere

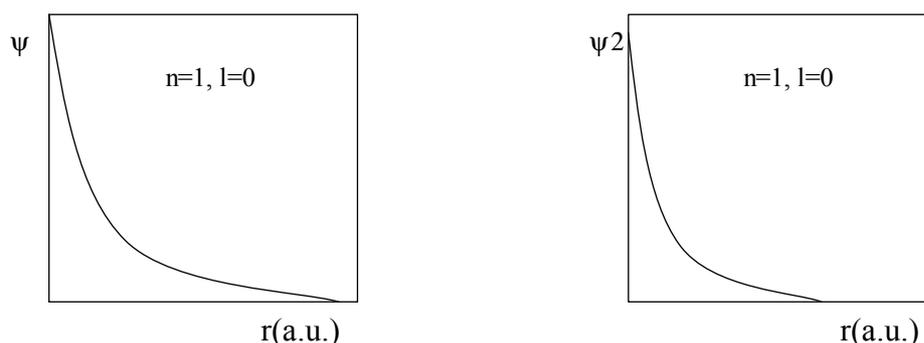
$l = 0, m = 0 \rightarrow$ orbitale 2S

$l = 1, m = 1, 0, -1 \rightarrow$ orbitali 2P

Il numero di possibili numeri quantici per un dato valore di n è $2n^2$.

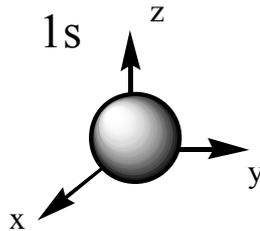
Il valore di ψ^2 rappresenta la distribuzione di probabilità di trovare l'elettrone dello spazio. Le funzioni + semplici, per $l=0$, cioè gli orbitali *s*, sono sfericamente simmetriche: la probabilità di trovare l'elettrone è la stessa in tutte le direzioni, ma varia solo con la distanza dal nucleo (Fig.6).

Fig. 6.



Benché l'elettrone si possa trovare dovunque, la sfera attorno al nucleo in cui si ha il 99.9% di probabilità di trovare l'elettrone è di soli 4.2 u.a (2.2Å).L'elettrone non si muove più in un orbita di Bohr che ha caratteristiche ben determinate, ma in un orbitale, il cui quadrato ha carattere probabilistico. Gli orbitali atomici vengono spesso rappresentati graficamente come delle 'nuvole di probabilità' di trovare l'elettrone. Per esempio, l'orbitale 1s è rappresentato in Fig.7.

Fig.7

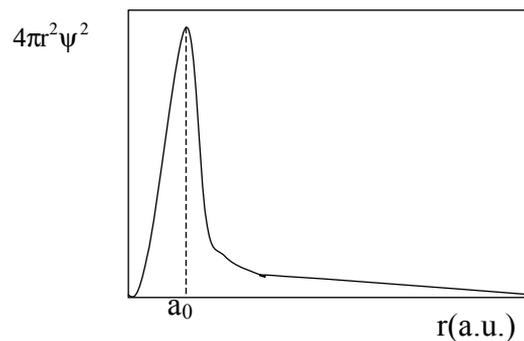


Nel caso dell'orbitale 1s la funzione ψ^2 ha il massimo sul nucleo: in realtà il massimo di densità di probabilità non implica il massimo di probabilità. Se consideriamo la (18) e la applichiamo su un guscio sferico tra r e $r + dr$ otteniamo:

$$\frac{dP}{dr} = \psi^2(r)4\pi r^2 \quad (21)$$

Se portiamo in grafico la quantità $4\psi^2\pi r^2$ contro r in Fig.8:

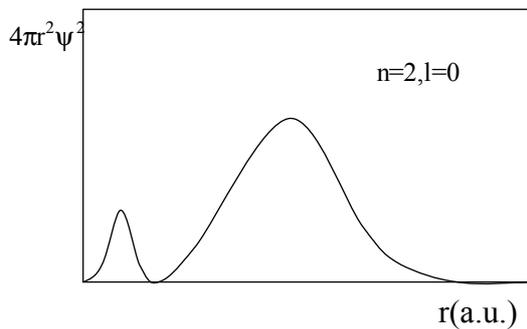
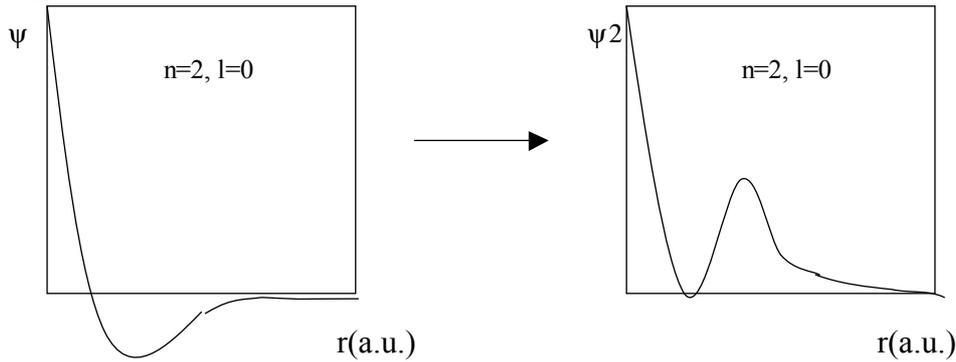
Fig.8



Il massimo di probabilità cade in corrispondenza del raggio della prima orbita dell'atomo di Bohr ($a_0 = 0.53\text{Å}$), si noti che il modello di Bohr prevedeva che l'elettrone potesse trovarsi *solo* a questa distanza.

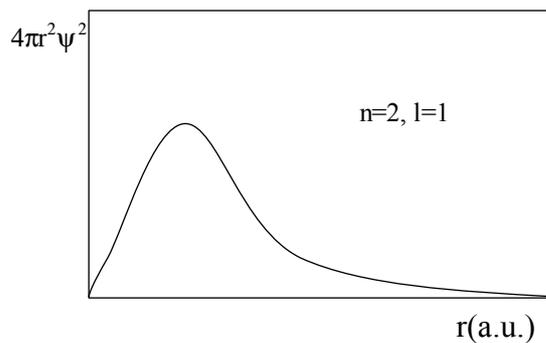
L'orbitale 2s è pure sfericamente simmetrico, ma ha probabilità nulla a $r = 2a_0$ (punto nodale).

Fig.9



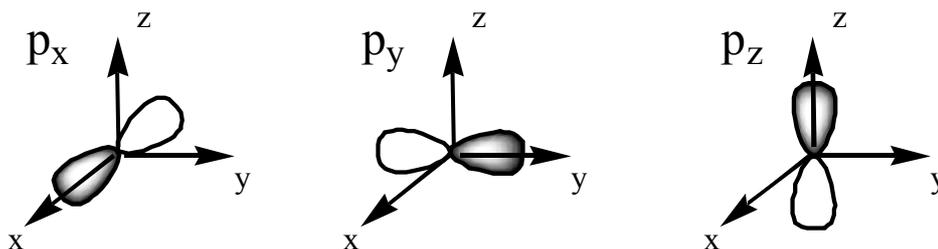
L'orbitale 2s presenta due massimi: uno vicino al nucleo ed un massimo principale più lontano (Fig.9). Per l'orbitale 3s si osserverebbero tre massimi: due secondari e un massimo principale. Gli orbitali 2p sono tre ($n = 2; l = 0, 1, -1$) e vengono indicati con la notazione: $2p_x, 2p_y, 2p_z$. Non presentiamo la loro parte radiale, ma la distribuzione di probabilità per il 2p (Fig.10).

Fig.10



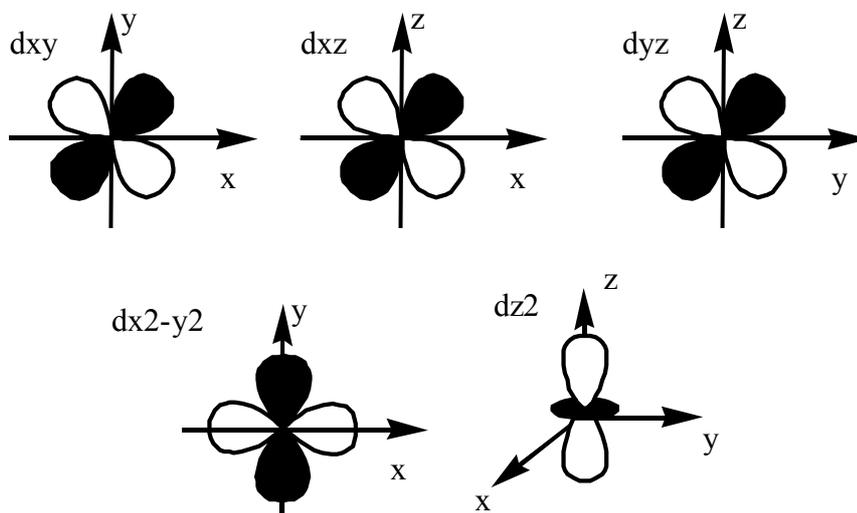
Essi hanno simmetria cilindrica, cioè possiedono un asse preferenziale e non cambiano segno per rotazione attorno ad esso. Sono costituiti da lobi di elevata densità elettronica e un punto nodale nell'origine (Fig.11). Il diverso colore dei lobi rappresenta il diverso segno dell'orbitale. Gli orbitali p sono tutti alla stessa energia (sono detti *degeneri*). La loro direzionalità è molto importante per l'influenza che ha nei legami chimici.

Fig.11



Gli orbitali 3s e 3p per quanto riguarda la forma sono simili agli orbitali 2s e 2p. Quando $l = 2$ allora sono possibili cinque valori di m_l ($0, \pm 1$ e ± 2) e quindi sono presenti 5 orbitali di tipo 3d, rappresentati in Fig.12.

Fig.12



9. Atomi polielettronici

E' impossibile risolvere l'equazione di Schrödinger per atomi con più di un elettrone. Tuttavia con metodi approssimati si ottengono soluzioni soddisfacenti dell'equazione di Schrödinger. Gli orbitali ottenuti sono qualitativamente simili alle soluzioni esatte ottenute per l'atomo di idrogeno con gli stessi numeri quantici, ma ora l'energia di un orbitale non dipende più solamente dal valore assunto dal numero quantico n ma è influenzata anche dal valore assunto da l . Le energie sono in assoluto diverse, ma relativamente simili.

Per l'atomo di idrogeno si può verificare sperimentalmente che l'orbitale occupato è di minima energia (1s), si dice che si trova allo *stato fondamentale*. In particolari condizioni (per ex. alta temperatura) l'elettrone può andare ad occupare orbitali ad energia più alta (*stati eccitati*).

Nel caso degli atomi polielettronici qual è il criterio con cui gli elettroni vanno ad occupare i vari orbitali? Wolfgang Pauli formulò le regole che presiedono al riempimento degli orbitali negli atomi polielettronici: questo processo venne chiamato *aufbau* (costruzione).

L'*aufbau* si basa sul *principio di Pauli* (di esclusione): in un atomo non possono esserci due elettroni con gli stessi numeri quantici n, l, m_l e m_s : quindi un orbitale (caratterizzato da n, l, m) può contenere al massimo due elettroni.

Le regole per la costruzione sono:

- si riempiono prima gli orbitali più bassi in energia a poi via via quelli immediatamente superiori, bisogna quindi decidere prima la sequenza dei livelli (che in assenza di campi magnetici dipende da n e l).
- Se si hanno più orbitali alla stessa energia (differiscono solo per m_l) gli elettroni occupano il massimo numero di orbitali disponibili assumendo lo stesso numero quantico di spin, *regola di Hund* o della *massima molteplicità*. Questo comportamento può essere spiegato in termini di repulsione elettrone-elettrone: due elettroni 2p preferiranno stare in p_x e p_z piuttosto che appaiarsi in uno dei due, dato che tendenzialmente occuperebbero la stessa regione di spazio e la repulsione sarebbe alta. Di conseguenza, le configurazioni che completano un gruppo di orbitali degeneri (distinti dal valore di m_l) o lo completano a metà (*configurazioni semipiene*) sono particolarmente stabili.

La costruzione della configurazione elettronica degli atomi si effettua con il riempimento degli orbitali seguendo il principio di esclusione e la regola di Hund. In tal modo si realizza una configurazione di minima energia o *stato fondamentale* di un atomo.

L'idrogeno ha un solo elettrone e configurazione $1s^1$. L'elemento successivo all'idrogeno è l'He che ha due elettroni e configurazione $1s^2$ (infatti è caratterizzato da una grande inerzia chimica, dato che ha una configurazione con l'orbitale $1s$ completo). Poi viene il Li che ha tre elettroni con configurazione $1s^2 2s^1$. L'orbitale $2s$ ha energia inferiore al $2p$, come risulta evidente dagli esperimenti. La ragione di questo è da ritrovarsi nello schermo della carica nucleare dovuto agli elettroni interni. Se si osservano le distribuzioni radiali (Fig. 7-9) si nota che gli elettroni $1s$ stanno molto più vicino al nucleo, mentre i $2s$ e $2p$ stanno mediamente più lontani. Nell'He o nel Li un elettrone esterno 'sente' una carica nucleare meno efficace dell' $1s$. Il $2s$ si avvicina molto di più al nucleo del $2p$ e quindi penetra meglio lo schermo degli elettroni $1s$, per cui la carica efficace agente sugli elettroni $2s$ è maggiore di quella per un $2p$. Per orbitali con $n = 3$ vale lo stesso discorso, per cui avremo una successione delle energie degli orbitali: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d \dots$. Si noti che gli orbitali $(n-1)d$ sono ad energia superiore degli ns , nonostante il loro numero quantico principale sia più basso: questo è dovuto al maggior "carattere penetrante" degli orbitali di tipo s che risentono quindi di una maggiore carica nucleare efficace che ne abbassa l'energia.

Tabella 1

Z	Configurazione	1s	2s
1	H $1s^1$		
2	He $1s^2$		
3	Li $1s^2 2s^1$		

Con il riempimento dell'orbitale 1s (He) si dice che è stato riempito il guscio K. Per gli elementi con più elettroni si usa la notazione in cui si indica solo la configurazione elettronica esterna del gas nobile che li precede. Gli elettroni esterni sono detti elettroni di valenza e sono quelli coinvolti nelle reazioni chimiche. Il carbonio e l'azoto sono i primi esempi di applicazione della regola di Hund perché hanno due e tre elettroni disaccoppiati negli orbitali di valenza.

Tabella 2

Z	Configurazione	2s	2p		
4	Be [He] 2s ²	$\uparrow\downarrow$			
5	B [He] 2s ² 2p ¹	$\uparrow\downarrow$	\uparrow		
6	C [He] 2s ² 2p ²	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	
7	N [He] 2s ² 2p ³	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow
8	O [He] 2s ² 2p ⁴	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
9	F [He] 2s ² 2p ⁵	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow
10	Ne [He] 2s ² 2p ⁶	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

Il neon ha configurazione con tutti gli orbitali 2s e 2p pieni ed anche esso come l'elio presenta grande stabilità, per questo motivo sono chiamati *gas nobili*. Anche tutti gli altri elementi con gli orbitali ns ed np pieni (Ar, Kr, Xe, Rn) sono detti gas nobili. Si dice che con il neon è completato il guscio L. Si prosegue poi con il riempimento del guscio M fino all'Ar (argon).

Tabella 3

Z	Configurazione	3s	3p	
11	Na [Ne] 3s ¹	\uparrow		
12	Mg [Ne] 3s ²	$\uparrow\downarrow$		
13	Al [Ne] 3s ² 3p ¹	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	
14	Si [Ne] 3s ² 3p ²	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow

15	P	[Ne] 3s ² 3p ³				
16	S	[Ne] 3s ² 3p ⁴				
17	Cl	[Ne] 3s ² 3p ⁵				
18	Ar	[Ne] 3s ² 3p ⁶				

Nei primi due elementi si ha il riempimento dell'orbitale 4s, poi inizia la prima serie di transizione caratterizzata dal riempimento degli orbitali 3d. Le configurazioni del Cr e del Cu sono differenti da quelle attese [Ar] 3d⁴ 4s² e [Ar] 3d⁹ 4s² rispettivamente perché si rivelano particolarmente stabili anche le configurazioni con *orbitali semipieni*.

Tabella 4

Z	Configurazione	3d				4s
19	K [Ar] 4s ¹					
20	Ca [Ar] 4s ²					
21	Sc [Ar] 3d ¹ 4s ²					
22	Ti [Ar] 3d ² 4s ²					
23	V [Ar] 3d ³ 4s ²					
24	Cr [Ar] 3d ⁵ 4s ¹					
25	Mn [Ar] 3d ⁵ 4s ²					
26	Fe [Ar] 3d ⁶ 4s ²					
27	Co [Ar] 3d ⁷ 4s ²					
28	Ni [Ar] 3d ⁸ 4s ²					
29	Cu [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹					
30	Zn [Ar] 3d ¹⁰ 4s ²					

11. Struttura elettronica e tavola periodica degli elementi

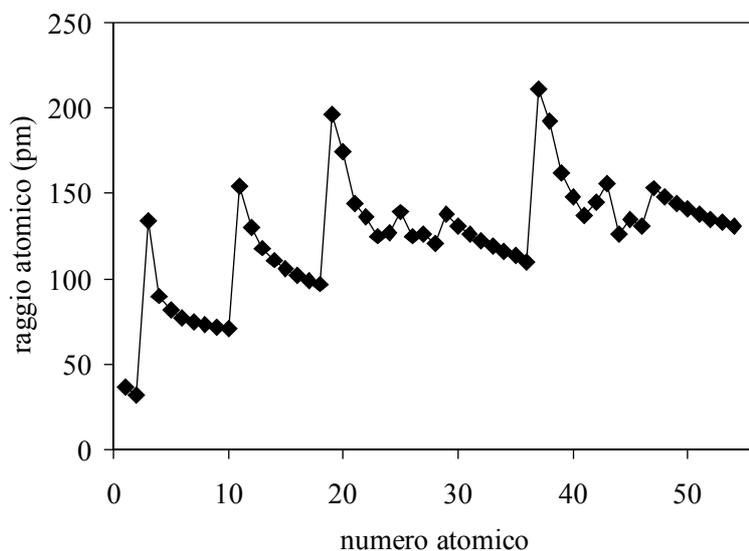
Dalla distribuzione degli elettroni negli elementi si vede che le configurazioni elettroniche esterne si ripetono in maniera periodica. Gli elementi possono essere raggruppati in *periodi* (righe orizzontali) e in *gruppi* (colonne). Tutti gli elementi di ciascun gruppo, dato che hanno uguale numero di elettroni di valenza possiedono proprietà chimiche simili. La tavola periodica si può dividere in blocchi s, p, d, f in base agli ultimi orbitali occupati secondo il principio di *aufbau*. Il blocco s comprende i gruppi 1 e 2, il blocco p comprende gli elementi dal gruppo 13 al 18, il blocco d comprende i gruppi dal 3 al 12. Fino a non molti anni fa la divisione in gruppi era diversa e si può ancora incontrare in qualche vecchio testo: i gruppi 1-2 corrispondevano al IA e IIA, i gruppi 3-7 corrispondevano a IIIB-VIIB, i gruppi 8-10 erano un unico gruppo VIIIB, i gruppi 11-12 al IB e IIB, i gruppi 13-17 erano detti III-VIIA, infine i gas nobili appartenevano al gruppo 0.

Le proprietà periodiche degli elementi sono quelle che variano in modo periodico col variare del numero atomico: raggio atomico, potenziale di ionizzazione di ionizzazione, raggio ionico, affinità elettronica, elettronegatività (quest'ultima verrà trattata nel prossimo capitolo).

Raggio atomico

Il *raggio atomico* è definito come la metà della distanza minima di separazione tra due atomi nello stato solido e il suo andamento in funzione del numero atomico è rappresentato in Fig.12. Il raggio atomico diminuisce spostandosi lungo il periodo perché aumenta Z e gli elettroni occupano un orbitale con lo stesso numero quantico principale, viceversa aumenta spostandosi in basso lungo il periodo perché gli elettroni occupano gusci sempre più lontani dal nucleo (aumenta n). Si nota questo in Fig.13: le discontinuità iniziano con l'inizio di ciascun periodo e i raggi aumentano scendendo lungo il gruppo (forma a 'scalini')

Fig. 13



Potenziale di ionizzazione.

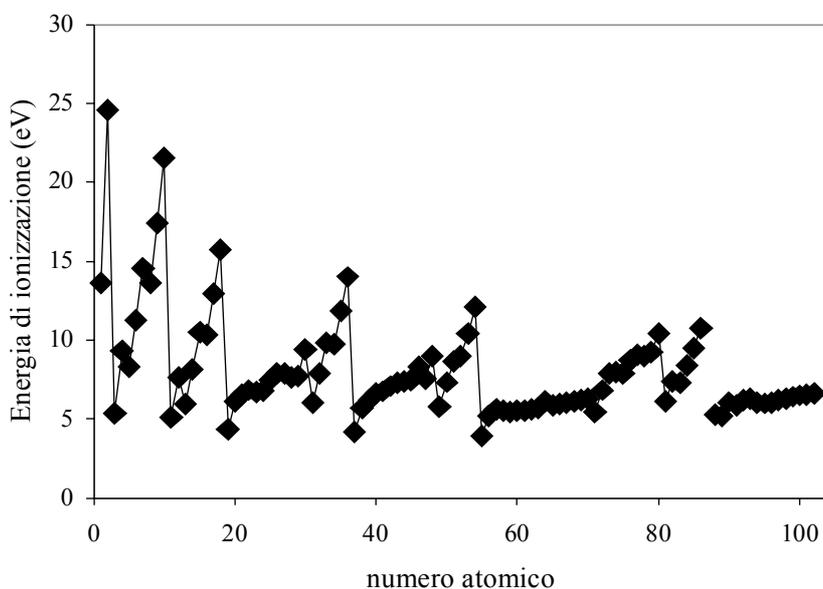
L'energia di ionizzazione è la variazione di energia per il processo di espulsione di un elettrone da un atomo allo stato gassoso:



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

Riportando in grafico l'andamento della prima energia di ionizzazione (che per comodità è espresso in eV (elettronvolt), $1\text{eV} = 96.485\text{ kJ mol}^{-1}$) in funzione del numero atomico (Fig.14), 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 (Z^*), 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 compensano l'aumento della carica nucleare col risultato che l'elettrone è meno fortemente legato al nucleo. Quindi E è proporzionale a Z^*/r .

Fig.14



Raggio ionico

Quando un elettrone viene rimosso da un atomo per formare un *catione*, le dimensioni di quest'ultimo sono minori di quelle dell'atomo da cui deriva dato che la carica nucleare agisce su un numero minore di elettroni. La diminuzione è tanto maggiore quanto maggiore è il numero di elettroni rimossi. Viceversa, se si aggiunge un elettrone si va a formare un *anione*, le dimensioni di quest'ultimo aumentano dato che rimanendo costante la carica nucleare aumenta la repulsione fra gli elettroni. In tabella 5 sono riportati i raggi ionici (pm) di alcuni ioni importanti.

Tabella.5

Li ⁺ 76	Be ²⁺ 45		N ³⁻ 171	O ²⁻ 140	F ⁻ 133
Na ⁺ 102	Mg ²⁺ 72	Al ³⁺ 54		S ²⁻ 184	Cl ⁻ 181
K ⁺ 151	Ca ²⁺ 100	Ga ³⁺ 62		Se ²⁻ 198	Br ⁻ 196
Rb ⁺ 161	Sr ²⁺ 126	In ³⁺ 80		Te ²⁻ 207	I ⁻ 220
Cs ⁺ 154	Ba ²⁺ 142	Tl ³⁺ 89			

Affinità elettronica

L'affinità elettronica A_e è l'energia che viene liberata quando un atomo neutro in fase gassosa nel suo stato fondamentale acquista un elettrone per produrre uno ione negativo:



Per convenzione, l'energia liberata ha valore negativo, per cui la stabilità degli anioni formati si aumenta all'aumentare del valore assoluto di A_e . Lungo i periodi A_e diventa sempre più negativa, fino a raggiungere i valori assoluti più elevati per gli elementi del gruppo 17 (alogeni) dato che acquistando un elettrone questi ultimi assumono la configurazione elettronica (molto stabile) del gas nobile che li segue. I gas nobili hanno una configurazione talmente stabile che l' A_e diventa positiva. Lungo i gruppi, A_e diminuisce dall'alto verso il basso dato che gli elettroni vengono addizionati a distanza sempre maggiore dal nucleo e l'attrazione diminuisce. Vi sono eccezioni, specie tra il primo e il secondo elemento del gruppo (per esempio: il F ha A_e inferiore al Cl) perché l'ingresso di un e^- su un atomo di piccole dimensioni causa maggiori repulsione tra gli elettroni.

Tabella 6. A_e per alcuni elementi (kJmol^{-1}).

1	2	13	14	15	16	17	18
H -73							
Li -60	Be 18	B -27	C -122	N 7	O -141	F -328	Ne 29
Na -53	Mg 21	Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar 35
K -48		Ga -29	Ge -120	As -78	Se -195	Br -325	Kr 39
Rb -47		In -30	Sn -116	Sb -103	Te -190	I -295	Xe 41
Cs -46		Tl -20	Pb -35	Bi -91			

Elettronegatività

Gli elementi a bassa energia di ionizzazione tendono a dare facilmente ioni positivi e sono detti *elementi elettropositivi*, quelli che tendono ad avere valori di A_e molto negativi e grandi sono detti *elementi elettronegativi*. Mentre l'affinità elettronica è una proprietà intrinseca degli elementi (viene misurata), l'elettronegatività (viene calcolata in varie maniere) ha significato solo quando si mettono a confronto due o più elementi: quindi essa è una grandezza relativa. E'una proprietà periodica che cresce lungo i periodi e diminuisce lungo i gruppi. Essa è importante per definire la natura di un legame chimico e verrà ripresa più avanti.