

Struttura elettronica degli atomi (1)

Natura discontinua dell'energia: numeri quantici

$$E = h\nu \quad (\text{equazione di Einstein})$$

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

Indeterminazione nella misura simultanea di posizione e quantità di moto di un particella: equazione d'onda. Densità di probabilità.

$$\psi = \frac{e^{-\frac{r}{a_0}}}{\sqrt{\pi a_0^3}} \quad [\text{\AA}^{-3/2}]$$

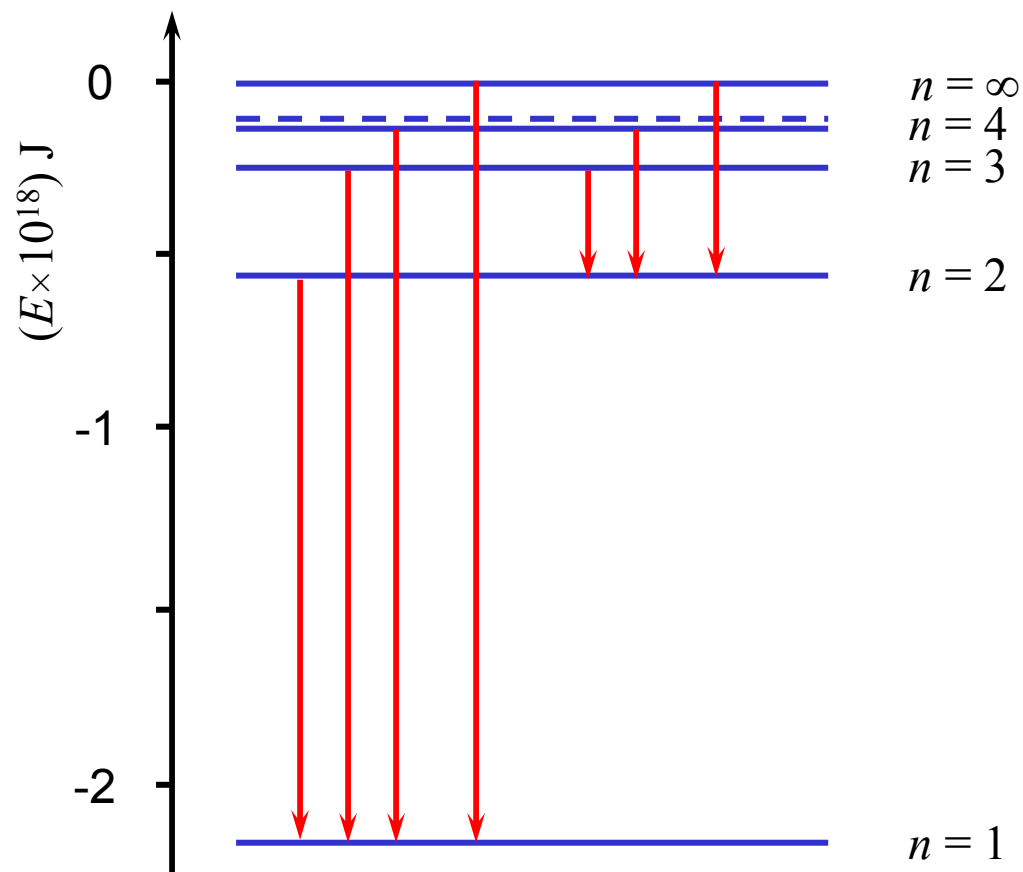
$$\psi^2 = \frac{e^{-\frac{2r}{a_0}}}{\pi a_0^3} \quad [\text{\AA}^{-3}]$$

$$a_0 = 0.529\,177 \text{ \AA} \quad (\text{raggio di Bohr})$$

Struttura elettronica degli atomi (2)

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

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

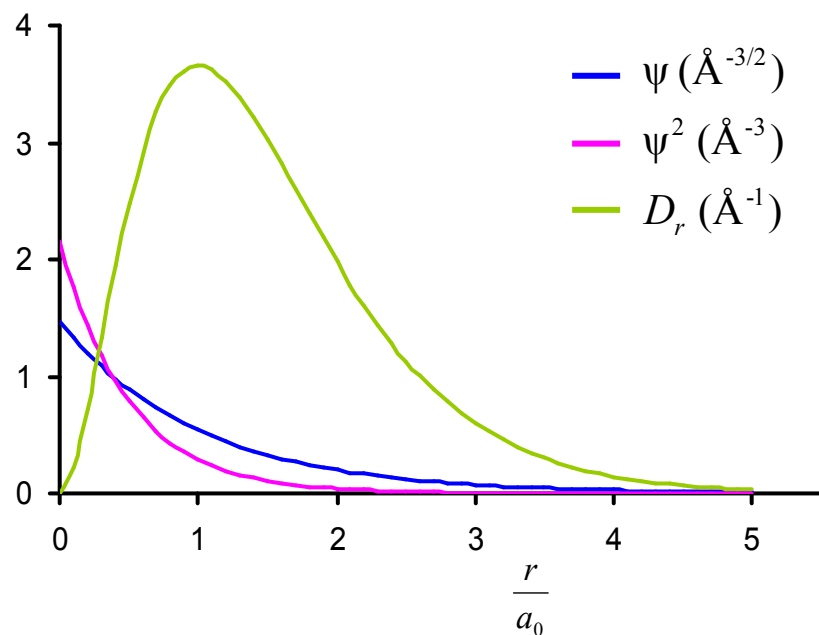


Alcuni livelli energetici dell'atomo di idrogeno. Le frecce rosse indicano alcune delle possibili transizioni, corrispondenti ad emissioni di energia.

Struttura elettronica degli atomi (3)

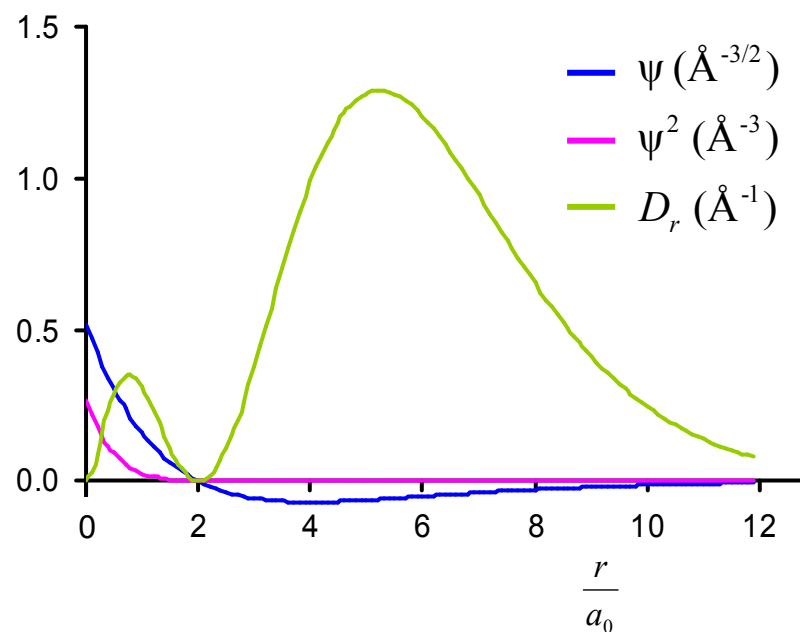
$$\psi_{1s} = \frac{e^{-\frac{r}{a_0}}}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

Funzione d'onda per l'orbitale 1s



$$\psi_{2s} = \frac{(2 - \frac{r}{a_0})e^{-\frac{r}{2a_0}}}{4\sqrt{2\pi a_0^3}}$$

Funzione d'onda per l'orbitale 2s



Struttura elettronica degli atomi (4)

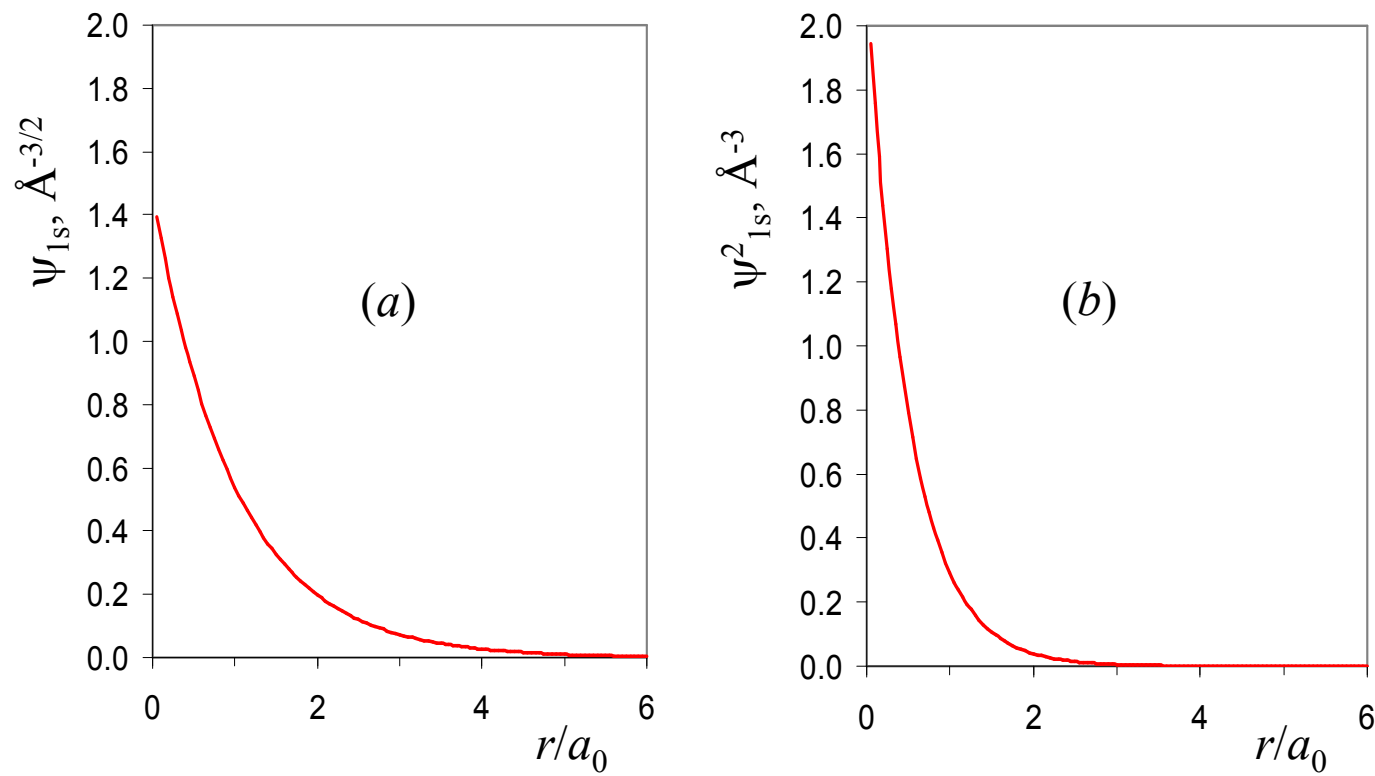
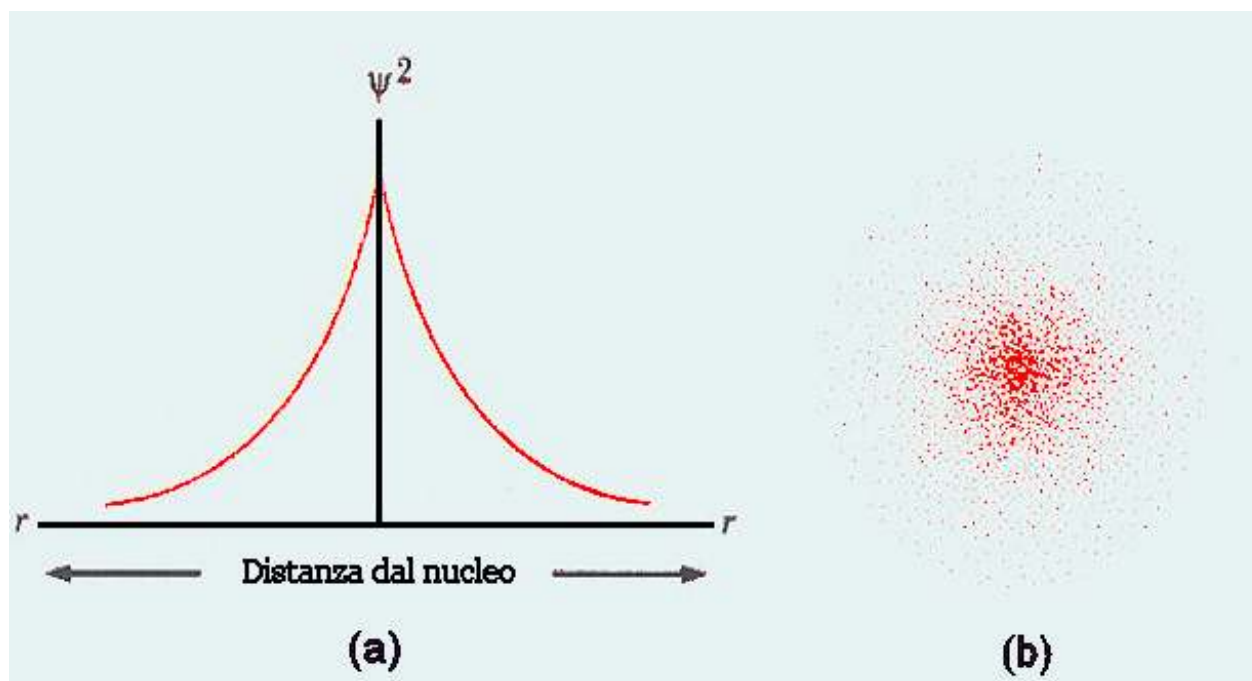


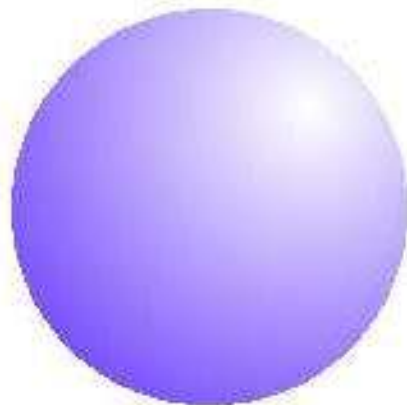
Grafico della funzione ψ_{1s} (a) e ψ_{1s}^2 (b) per l'atomo di idrogeno

Struttura elettronica degli atomi (5)



Due modi per rappresentare la densità elettronica per l'orbitale 1s: (a) la funzione ψ^2 riportata in funzione della distanza dal nucleo; (b) un insieme di punti rappresentante la distribuzione di probabilità in un piano con il nucleo al centro. Più i punti sono vicini e maggiore è la probabilità di trovare l'elettrone.

Struttura elettronica degli atomi (6)



Un modo ulteriore per rappresentare geometricamente la densità elettronica per l'orbitale 1s: si tratta di una sfera (a) il cui centro corrisponde con il nucleo dell'atomo; (b) che contiene complessivamente il 90% della nuvola elettronica ; (c) i punti della cui superficie hanno valori di ψ^2 uguali fra loro. Orbitali p , d , f , ecc. danno luogo a rappresentazioni geometriche differenti.

Struttura elettronica degli atomi (7)

Ad ogni valore dell'energia, determinato dal numero n , sono associate una o più funzioni d'onda ψ , che descrivono lo *stato* dell'elettrone. Queste funzioni d'onda vengono chiamate comunemente **orbitali**.

Ciascun orbitale è caratterizzato da tre numeri quantici:

- n , numero quantico principale
- l , numero quantico secondario
- m_l , numero quantico magnetico

$$n = 1, 2, 3, \dots, \text{infinito}$$

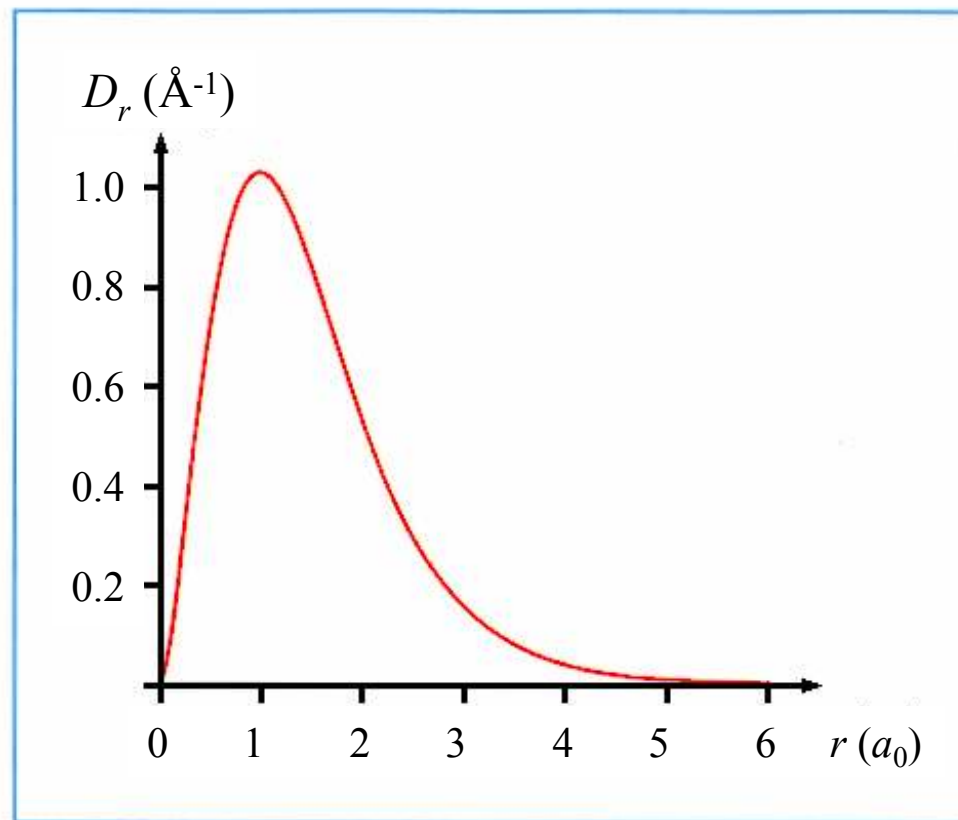
$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

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

Densità di probabilità radiale

$$D_r = 4 \pi r^2 \psi^2$$

Struttura elettronica degli atomi (8)



Rappresentazione grafica della funzione D_r .

Struttura elettronica degli atomi (9)

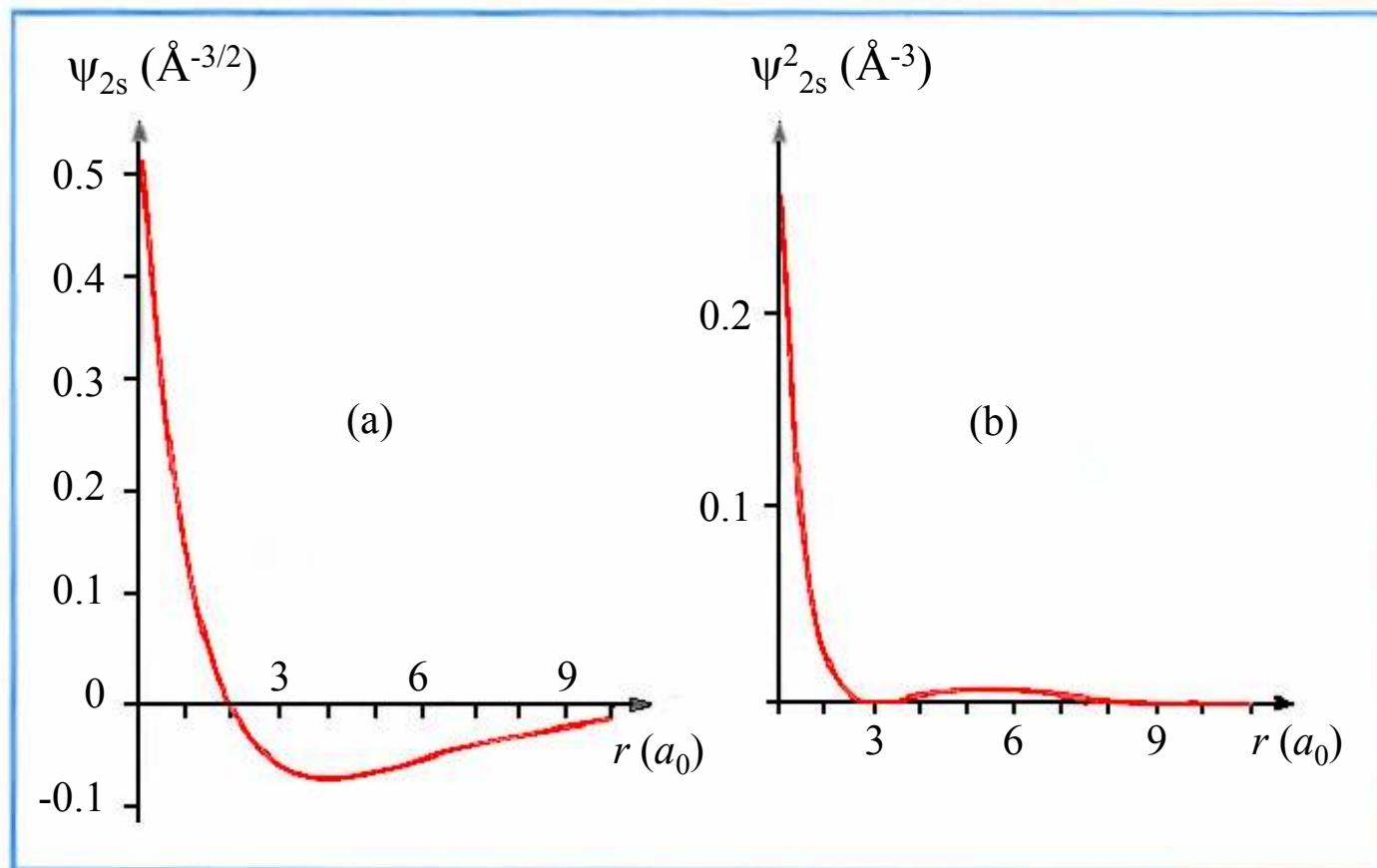


Grafico della funzione d'onda (a) ψ_{2s} e della densità elettronica ψ^2_{2s}

Struttura elettronica degli atomi (10)

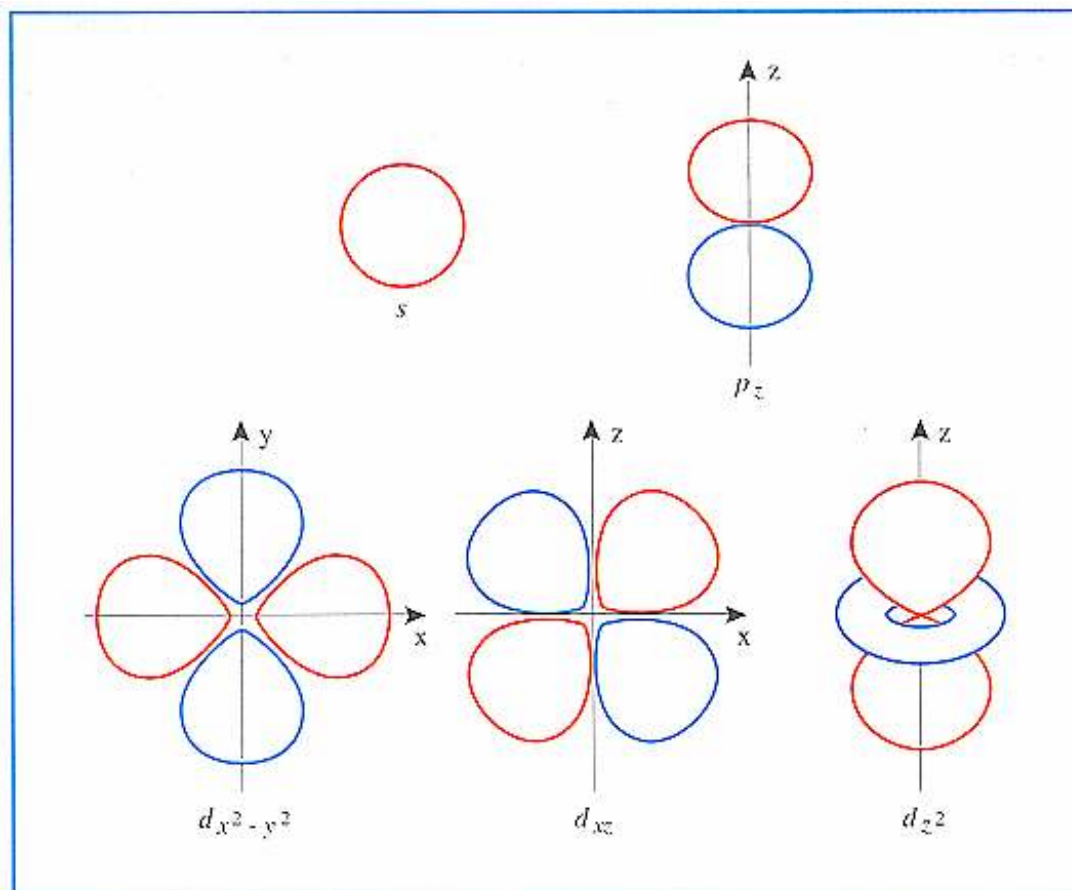


Figura A2.10 - Rappresentazione schematica degli orbitali s , p e d . Il colore rosso indica che la funzione ψ è positiva, il colore blu che è negativa.

Struttura elettronica degli atomi (11)

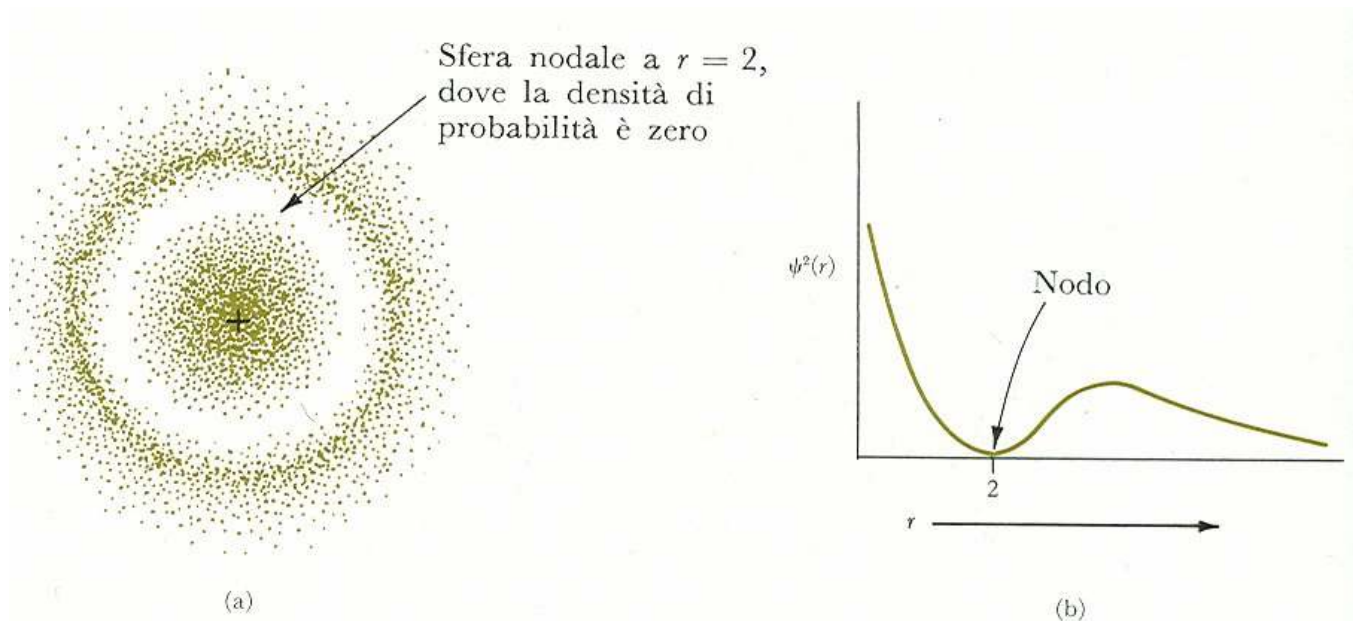


FIGURA 9 - 6

Varie rappresentazioni dell'orbitale atomico 2s dell'atomo di idrogeno. a) Rappresentazione grafica della densità elettronica di una sezione di un orbitale atomico 2s che mostra la regione nodale di densità di probabilità zero; b) Un grafico di $\psi^2(r)$ in funzione di r per l'orbitale atomico 2s; r è dato in unità atomiche. Il punto nel quale il grafico di $\psi^2(r)$ è zero (a $r = 2$) indica il raggio di una sfera nodale per la quale la densità di probabilità ψ^2 è zero.

Struttura elettronica degli atomi (12)

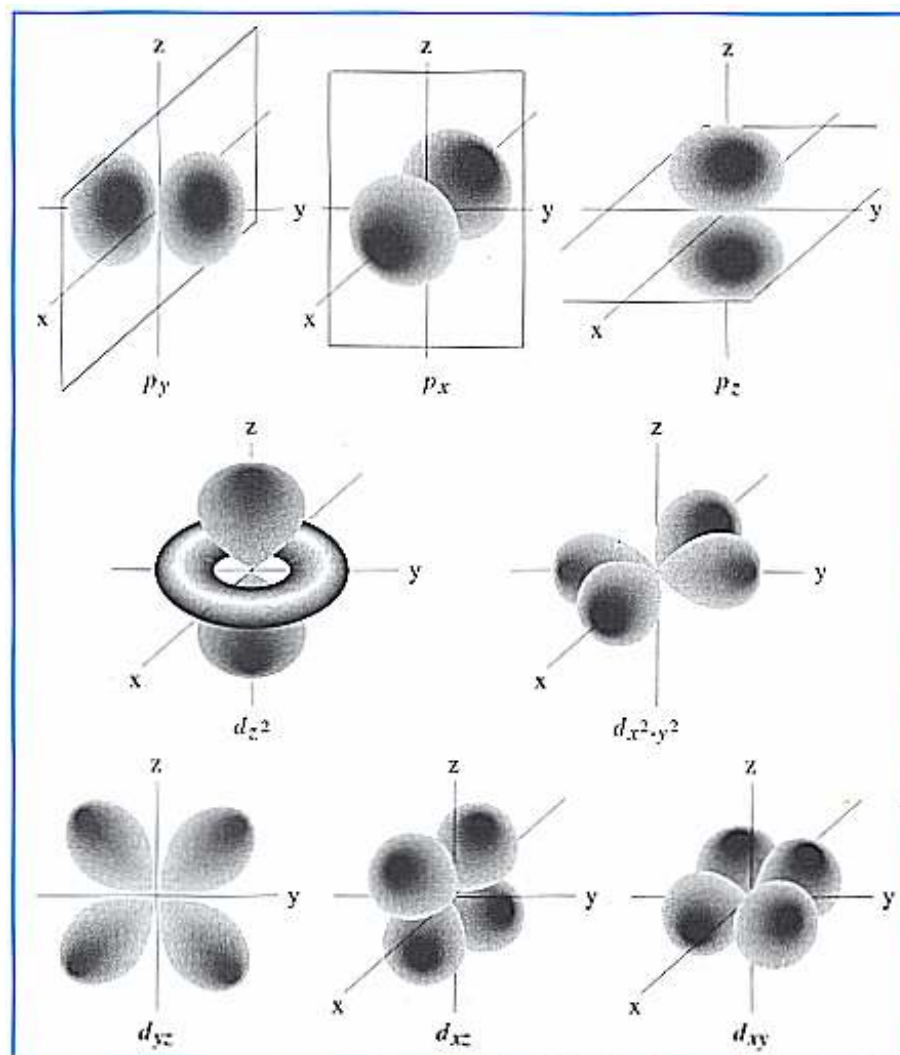


Figura A2.8 - Distribuzione spaziale della densità elettronica degli orbitali 2p e 3d.

Struttura elettronica degli atomi (13)

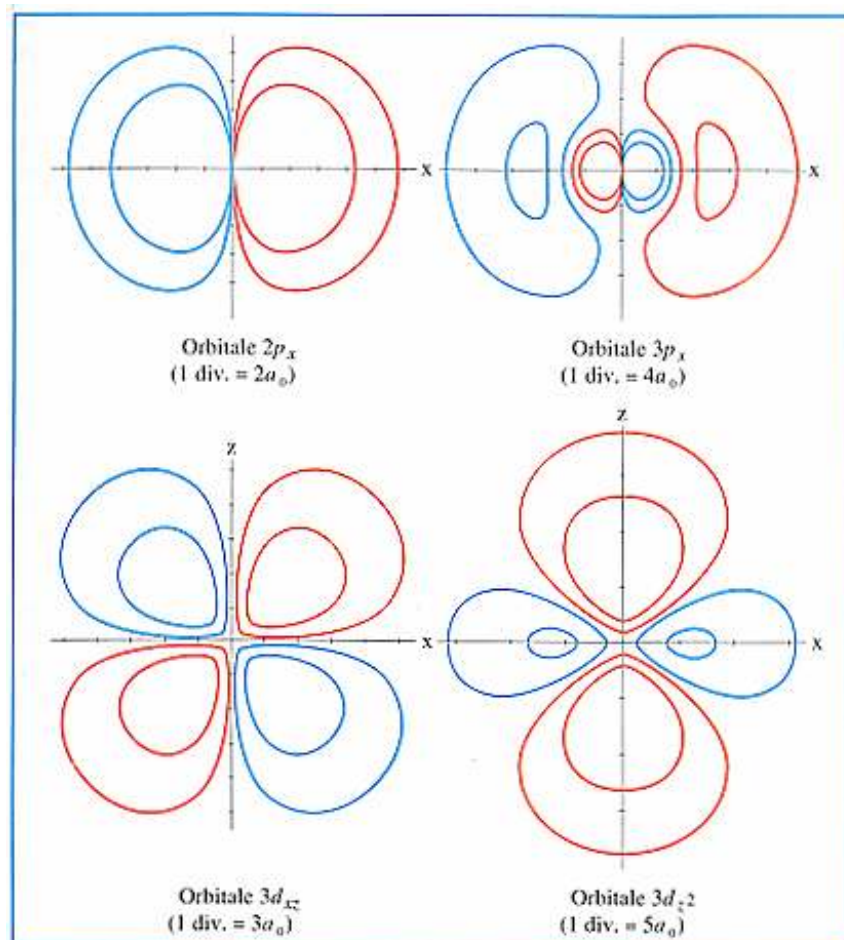


Figura A2.9 - Curve di livello per gli orbitali $2p_x$, $3p_x$, $3d_{z^2}$ e $3d_{x^2-y^2}$ corrispondenti a valori di ψ^2 uguali a $0,001 \text{ \AA}^{-3}$ (curva più interna) ed a $0,0001 \text{ \AA}^{-3}$ (curva più esterna); il colore delle linee indica il segno della funzione ψ (rosso: positiva, blu: negativa).

Struttura elettronica degli atomi (14)

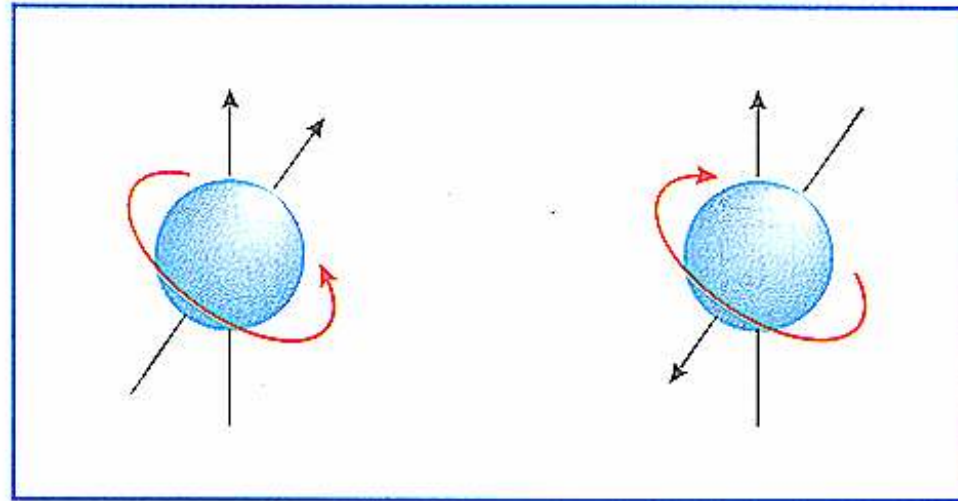


Figura A3.2 - L'asse di rotazione dell'elettrone può assumere, rispetto alla direzione di un campo magnetico (indicata dalla freccia verticale), solo due angolazioni. La prima viene detta *parallela* e la seconda *antiparallela*. L'asse di rotazione non ha una orientazione fissa ma descrive un moto di precessione attorno all'asse z (direzione del campo magnetico).

Struttura elettronica degli atomi (15)

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		

Struttura elettronica degli atomi (16)

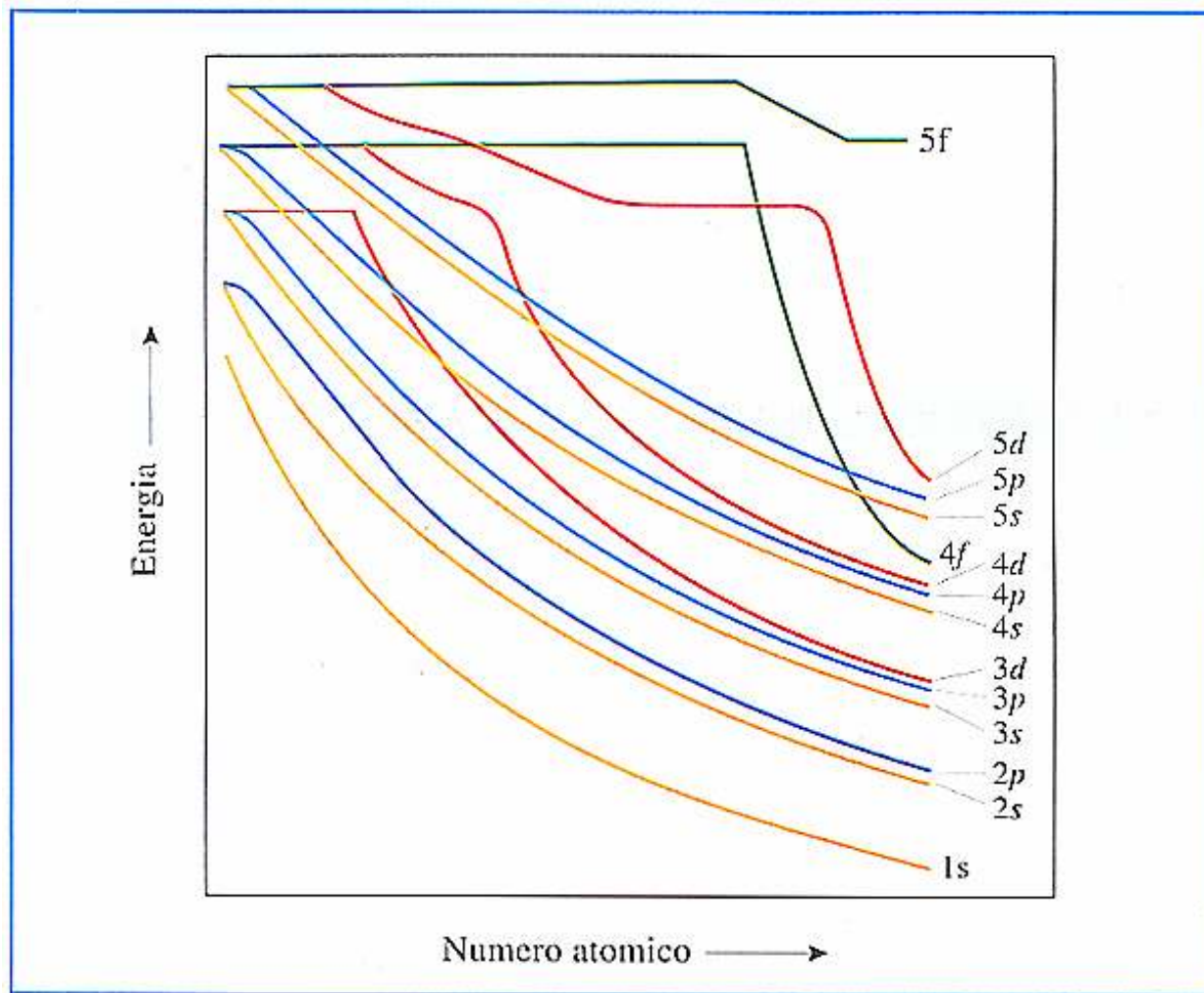


Figura A3.1 - Diagramma (approssimato) dell'energia degli orbitali atomici in funzione del numero atomico Z .

Struttura elettronica degli atomi (17)

AUFBAU: Costruzione di un sistema atomico

Diagramma orbitalico

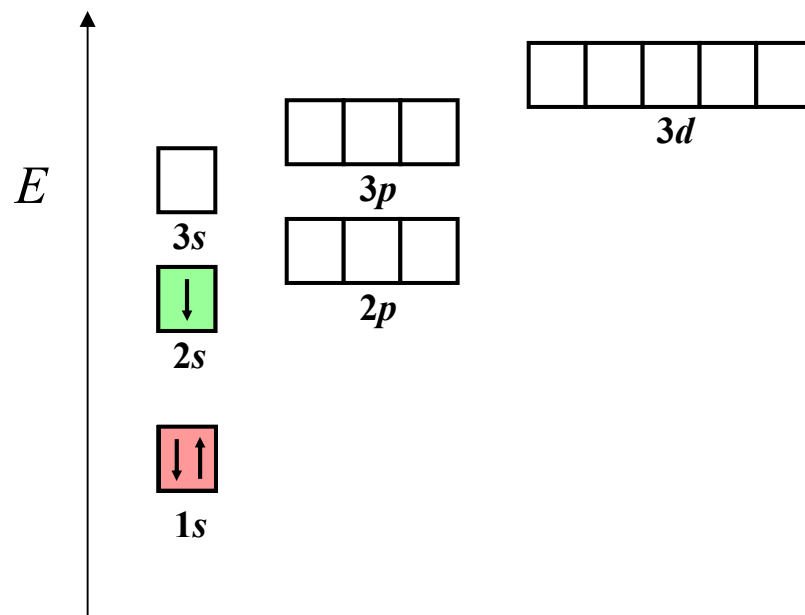
Regola della minima energia

Principio di esclusione di Pauli

Regola del massimo spin totale

Struttura elettronica degli atomi (18)

Principio di esclusione di Pauli

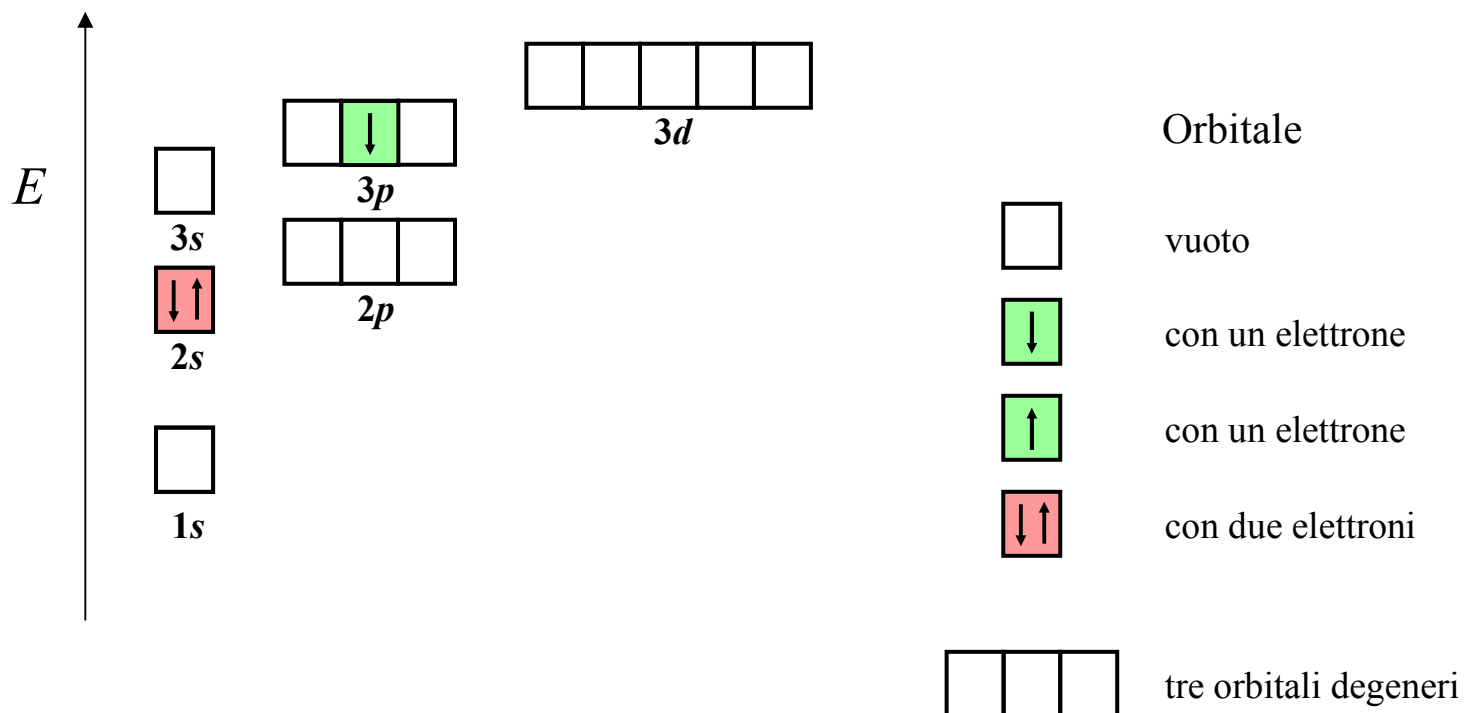


In uno stesso orbitale possono esistere al massimo due elettroni, purché abbiano spin opposto.

La disposizione $\boxed{\downarrow\downarrow}$ (o $\boxed{\uparrow\uparrow}$, che sarebbe indistinguibile dalla precedente) è proibita.

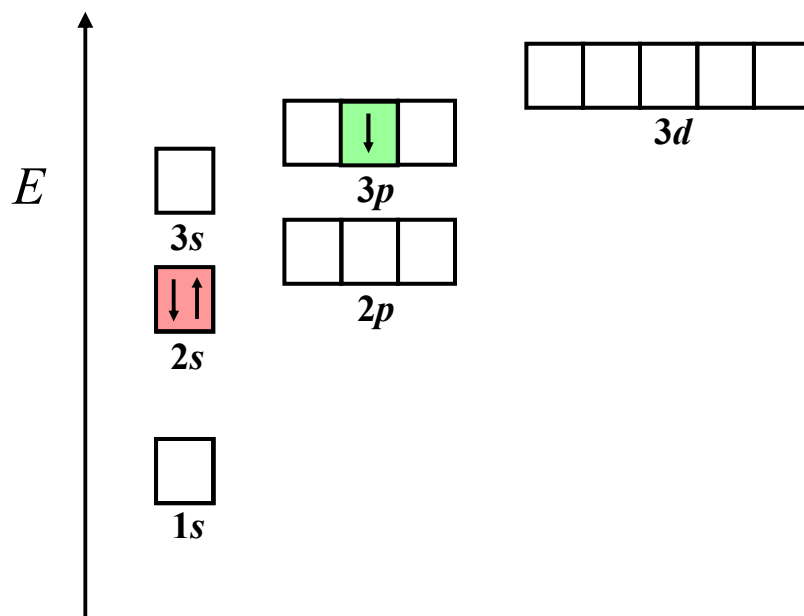
Struttura elettronica degli atomi (19)

Diagramma orbitalico

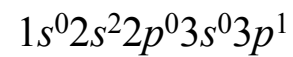


Struttura elettronica degli atomi (20)

Diagramma orbitalico

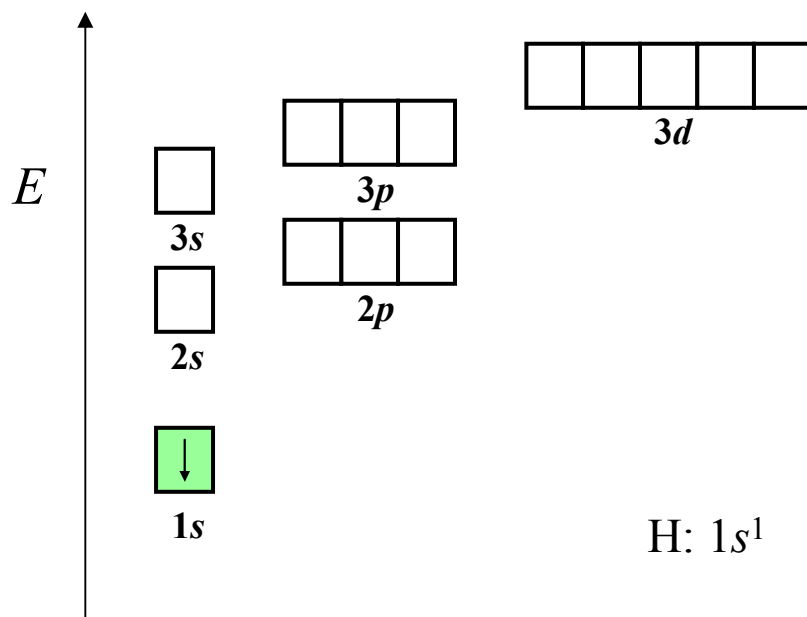


Configurazione elettronica



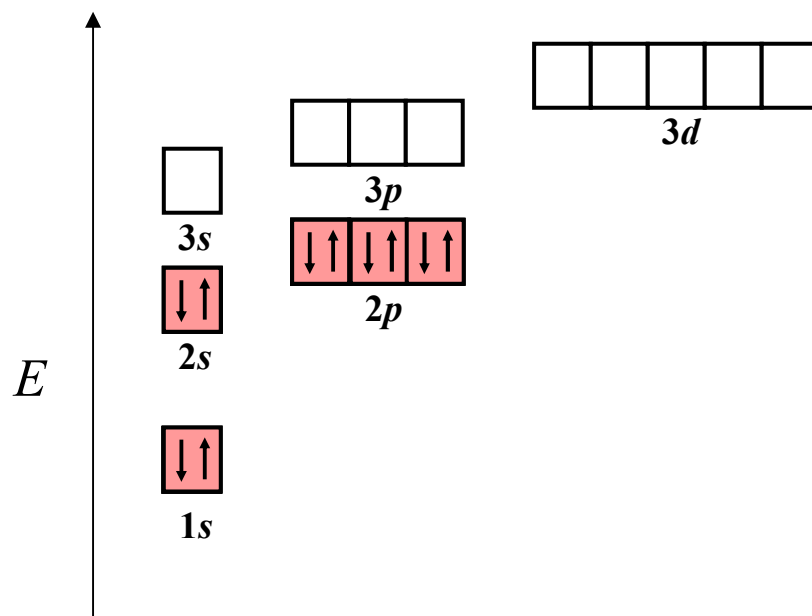
Struttura elettronica degli atomi (21)

Regola della minima energia



Struttura elettronica degli atomi (22)

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

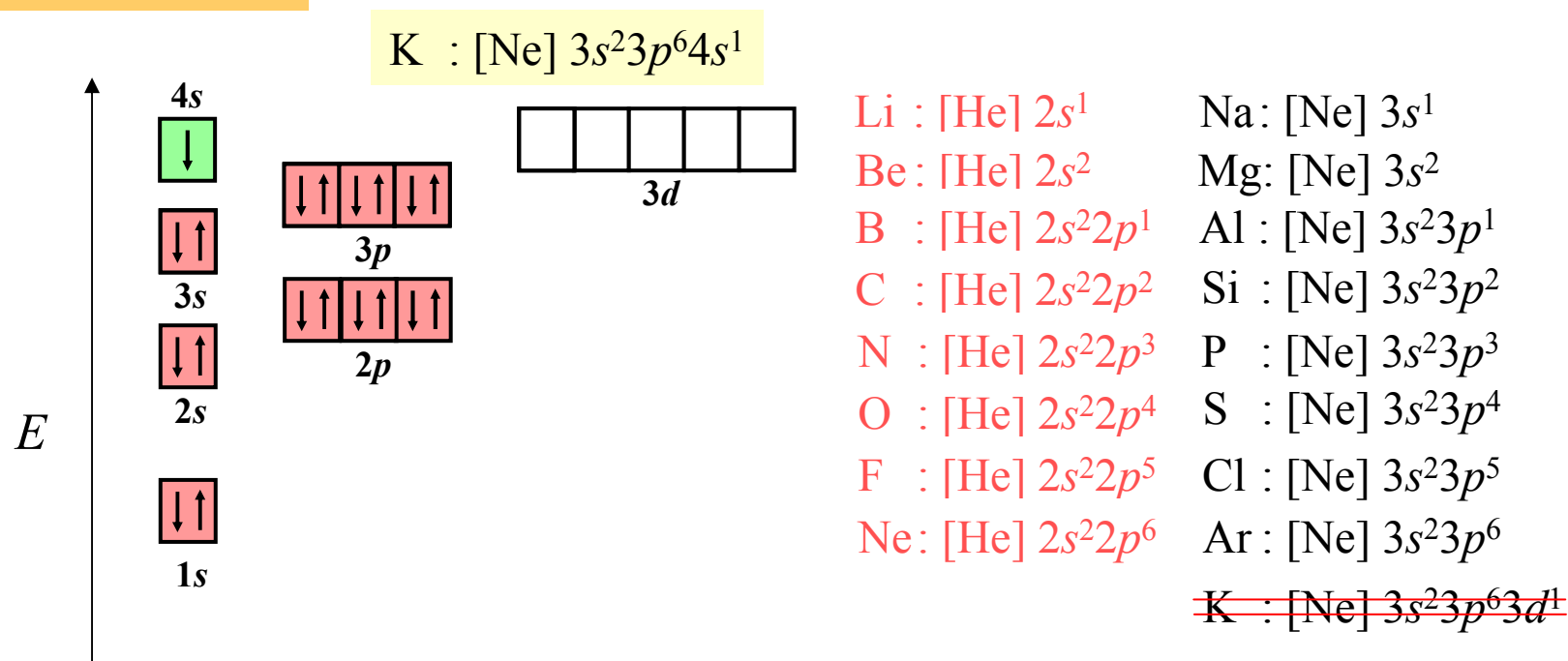
F: $1s^2 2s^2 2p^5$

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

Regola di Hund: quando sono disponibili orbitali degeneri, gli elettroni inizialmente occupano questi orbitali singolarmente con spin uguale.

Struttura elettronica degli atomi (23)

Terzo periodo

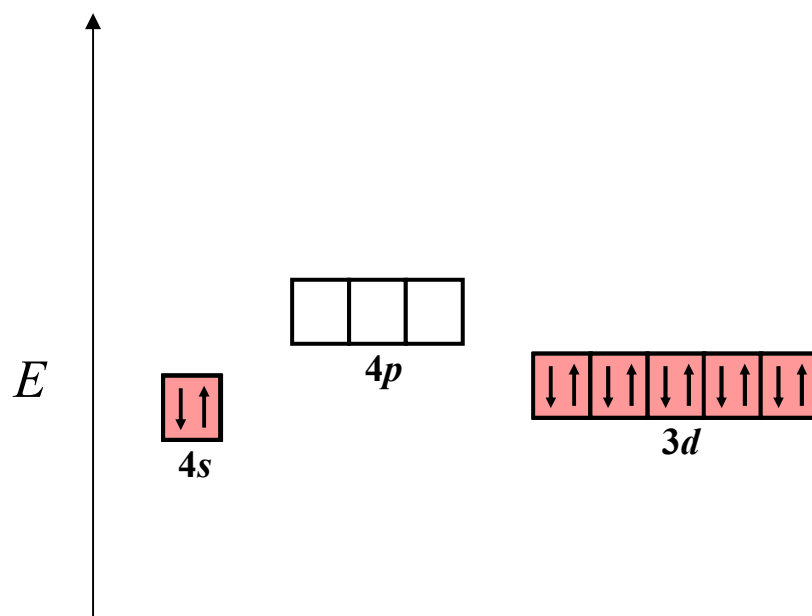


No!

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

Struttura elettronica degli atomi (24)

Quarto periodo e prima serie di transizione



K : [Ar] $4s^1$
Ca : [Ar] $4s^2$
Sc : [Ar] $3d^1 4s^2$
Ti : [Ar] $3d^2 4s^2$
V : [Ar] $3d^3 4s^2$
Cr : [Ar] $3d^5 4s^1$
Mn : [Ar] $3d^5 4s^2$
Fe : [Ar] $3d^6 4s^2$
Co : [Ar] $3d^7 4s^2$
Ni : [Ar] $3d^8 4s^2$
Cu : [Ar] $3d^{10} 4s^1$
Zn : [Ar] $3d^{10} 4s^2$

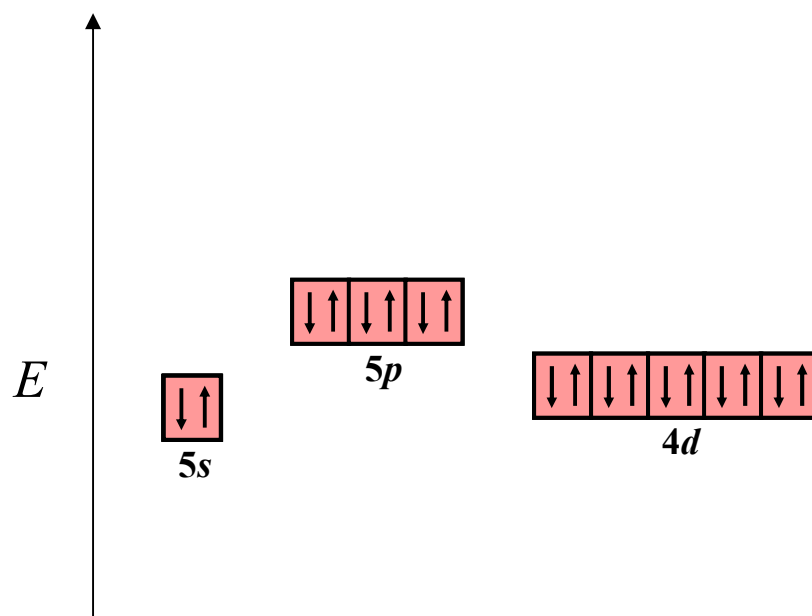
Struttura elettronica degli atomi (25)

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 (26)

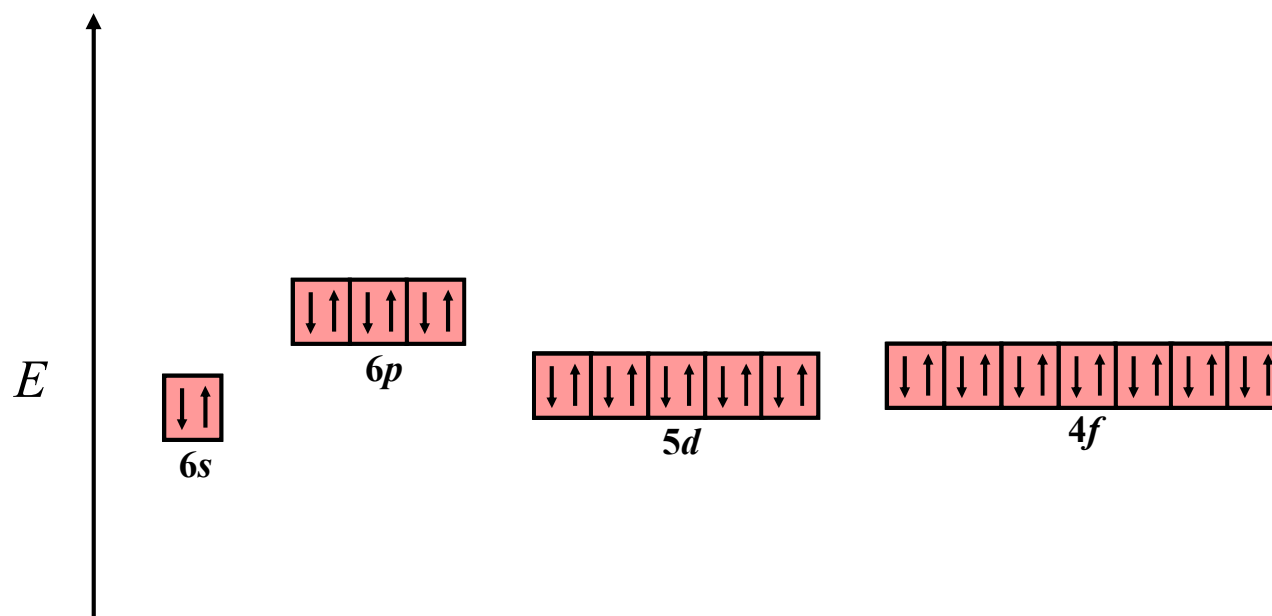
Quinto periodo e seconda serie di transizione



Rb : [Kr] $5s^1$
Sr : [Kr] $5s^2$
Y : [Kr] $4d^1 5s^2$
Zr : [Kr] $4d^2 5s^2$
Nb : [Kr] $4d^3 5s^2$
Mo : [Kr] $4d^5 5s^1$
Tc : [Kr] $4d^5 5s^2$
Ru : [Kr] $4d^6 5s^2$
Rh : [Kr] $4d^7 5s^2$
Pd : [Kr] $4d^8 5s^2$
Ag : [Kr] $4d^{10} 5s^1$
Cd : [Kr] $4d^{10} 5s^2$
....
Xe : [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6$

Struttura elettronica degli atomi (27)

Sesto periodo: lantanidi e terza serie di transizione



Cs : [Xe] $6s^1$

Ba : [Xe] $6s^2$

La : [Xe] $5d^1 6s^2$

Ce : [Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$

Pr : [Xe] $4f^3 5d^0 6s^2$

....

Gd : [Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$

....

Lu : [Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$

Hf : [Xe] $4f^{14} 5d^2 6s^2$

....

Hg : [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$

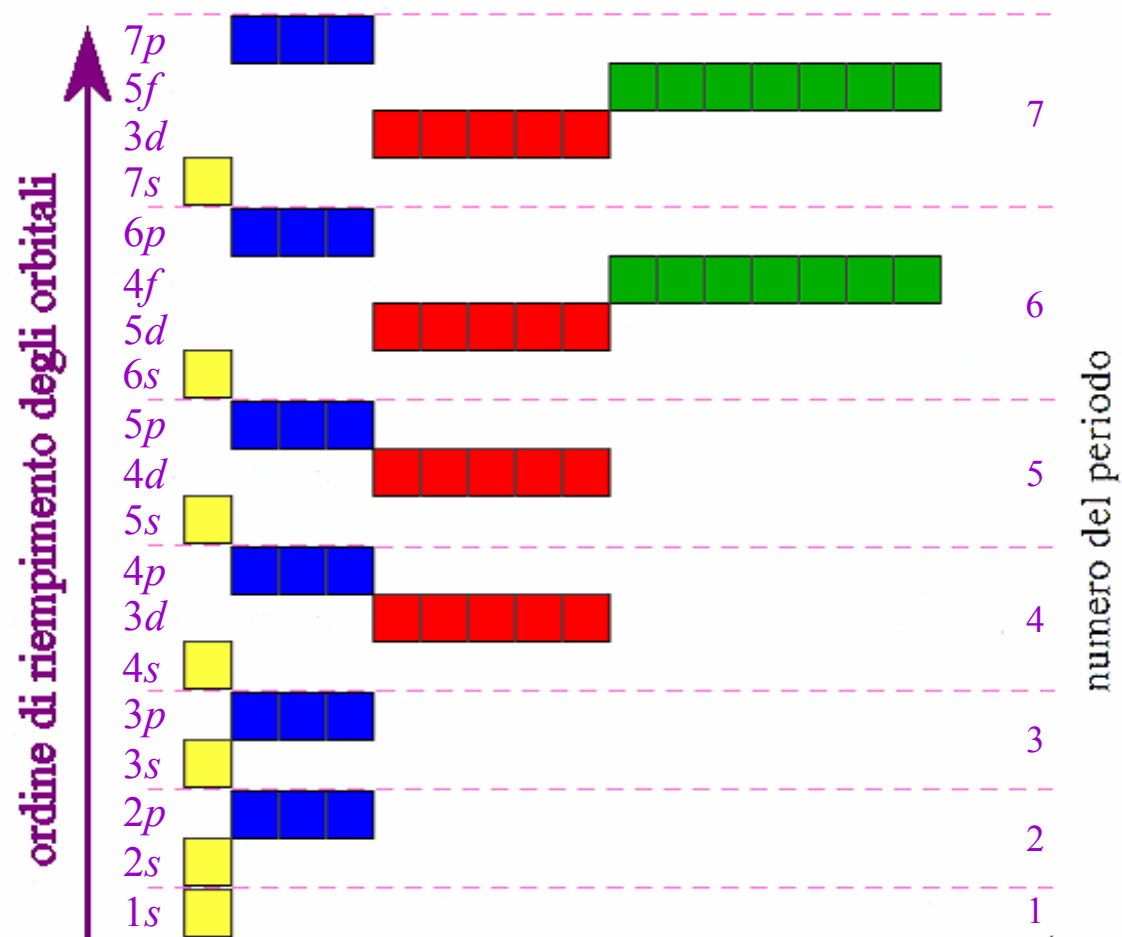
Rn : [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$

Struttura elettronica degli atomi (28)

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

H																		He
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	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Rh	Ir	Pt	Au	Hg							

Struttura elettronica degli atomi (29)



Struttura elettronica degli atomi (30)

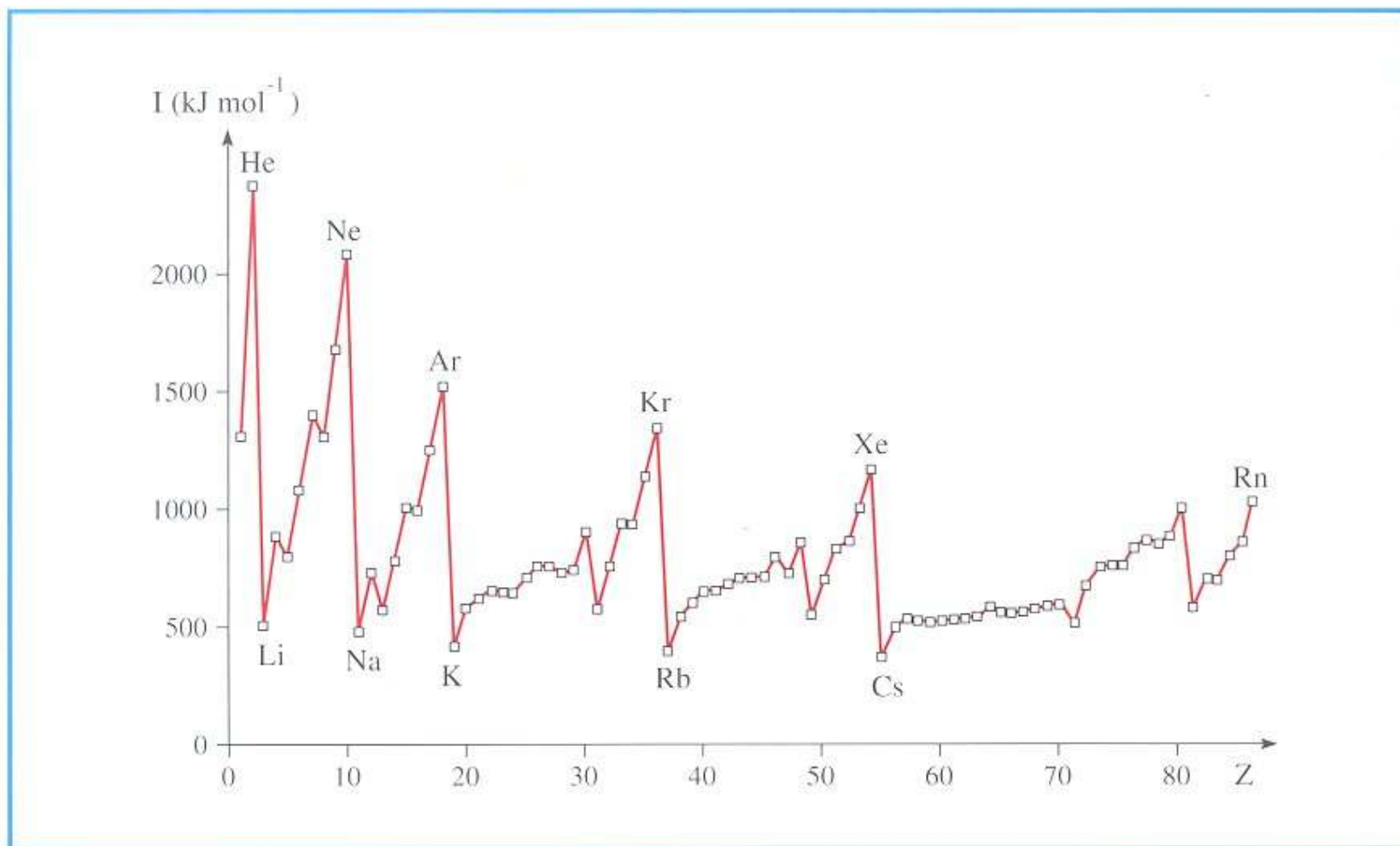
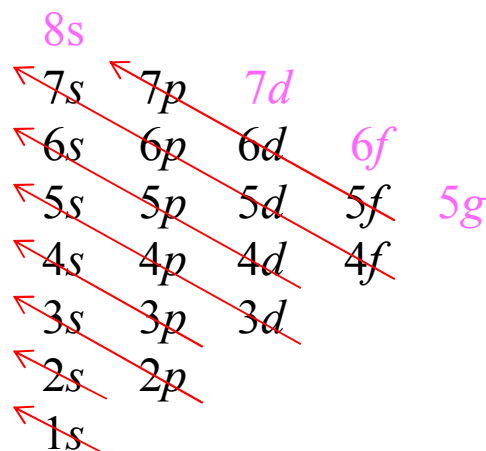


Figura 3.3 - Energia di prima ionizzazione I (kJ mol^{-1}) degli atomi degli elementi in funzione del numero atomico Z .

Struttura elettronica degli atomi (31)

Ordine di riempimento dei sottolivelli elettronici



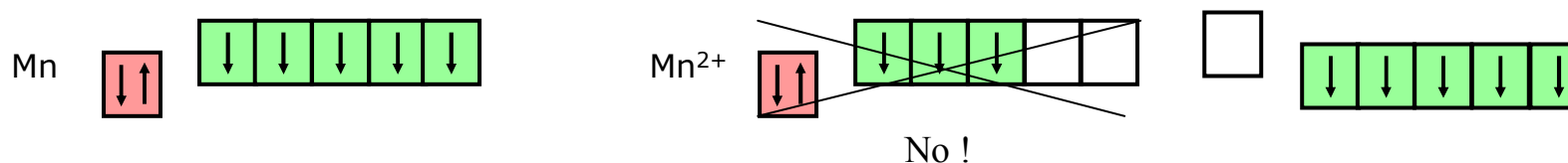
Si seguano le frecce da destra in basso a sinistra in alto: l'ordine ottenuto riproduce quello che è stato descritto precedentemente. Si possono fare anche previsioni su futuri sviluppi dell'Aufbau.

Il punto su...

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 manganoso 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.