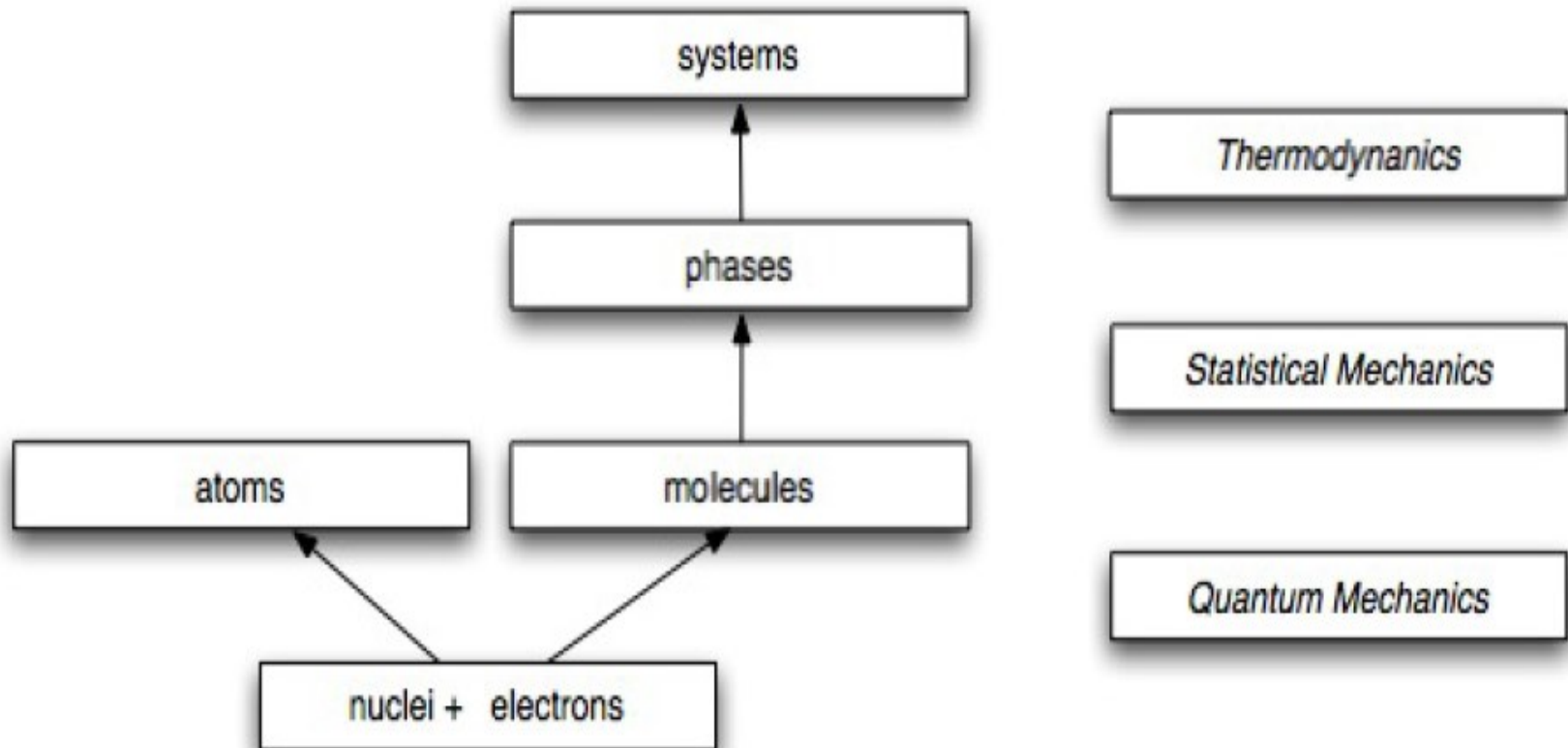


# Meccanica Quantistica

- 900 problemi di Hilbert a seguire Gödel (non completezza), teoria della relatività e meccanica quantistica
- Meccanica Quantistica (curiosità e rivoluzione)
  - Dualismo onda particella (traiettoria  $\rightarrow$  probabilità)
  - Principio di indeterminazione di Heisenberg (fluttuazioni energetiche nel vuoto, Hawking buchi neri, principio di conservazione dell'energia)
  - Sistema  $\rightarrow$  sovrapposizione di stati diversi (misurazione ha effetti sul sistema, collasso della funzione d'onda, diverse interpretazioni)
  - Entanglement quantistico
  - Effetto tunnel
  - Computazione quantistica, crittografia quantistica
  - Tentativi Relatività + meccanica quantistica (Equazione di Dirac, etc...)

# Organizzazione gerarchica della materia



# Tavola Periodica degli Elementi

1 IA																		Nuovo Originale																		18 VIIIA																																																																																																																																																																																																																																																																																															
1 H																		2 He																		K																																																																																																																																																																																																																																																																																															
3 Li																		4 Be																		L																																																																																																																																																																																																																																																																																															
11 Na																		12 Mg																		E																																																																																																																																																																																																																																																																																															
19 K																		20 Ca																		Sc																		Ti																		V																		Cr																		Mn																		Fe																		Co																		Ni																		Cu																		Zn																		31 Ga																		32 Ge																		33 As																		34 Se																		35 Br																		36 Kr																	
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																	
55 Cs																		56 Ba																		72 Hf																		73 Ta																		74 W																		75 Re																		76 Os																		77 Ir																		78 Pt																		79 Au																		80 Hg																		81 Tl																		82 Pb																		83 Bi																		84 Po																		85 At																		86 Rn																																			
87 Fr																		88 Ra																		104 Rf																		105 Db																		106 Sg																		107 Bh																		108 Hs																		109 Mt																		110 Ds																		111 Rg																		112 Uub																		113 Uut																		114 Uuq																		115 Uup																		116 Uuh																		117 Uus																		118 Uuo																																			

- Metalli alcalini
- Metalli alcalino terrosi
- Metalli del blocco d
- Lantanidi
- Attinidi
- Metalli del blocco p
- Nonmetalli
- Gas nobili
- Solidi
- Liquidi
- Gas
- Artificiali

Le masse atomiche tra sono quelle degli isotopi più stabili o più comuni.

Design Copyright © 1997 Michael Dayah (michael@dayah.com) http://www.dayah.com/periodic/

Nota: il sotto gruppo dei numeri 1-18 è stato adottato nel 1984 dalla International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). I nomi degli elementi 112-118 sono gli equivalenti latini di quei nomi.

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

## Carbonio e complessità biologica

# STRUTTURA ATOMICA

Agli inizi del 1900 (dopo la scoperta dell'elettrone) si pensava che le leggi della meccanica classica (Newton) potessero essere applicate con successo per la descrizione del moto degli elettroni attorno al nucleo.

In realtà, tramite l'applicazione delle leggi della fisica classica un gran numero di risultati sperimentali non potevano essere riprodotti.

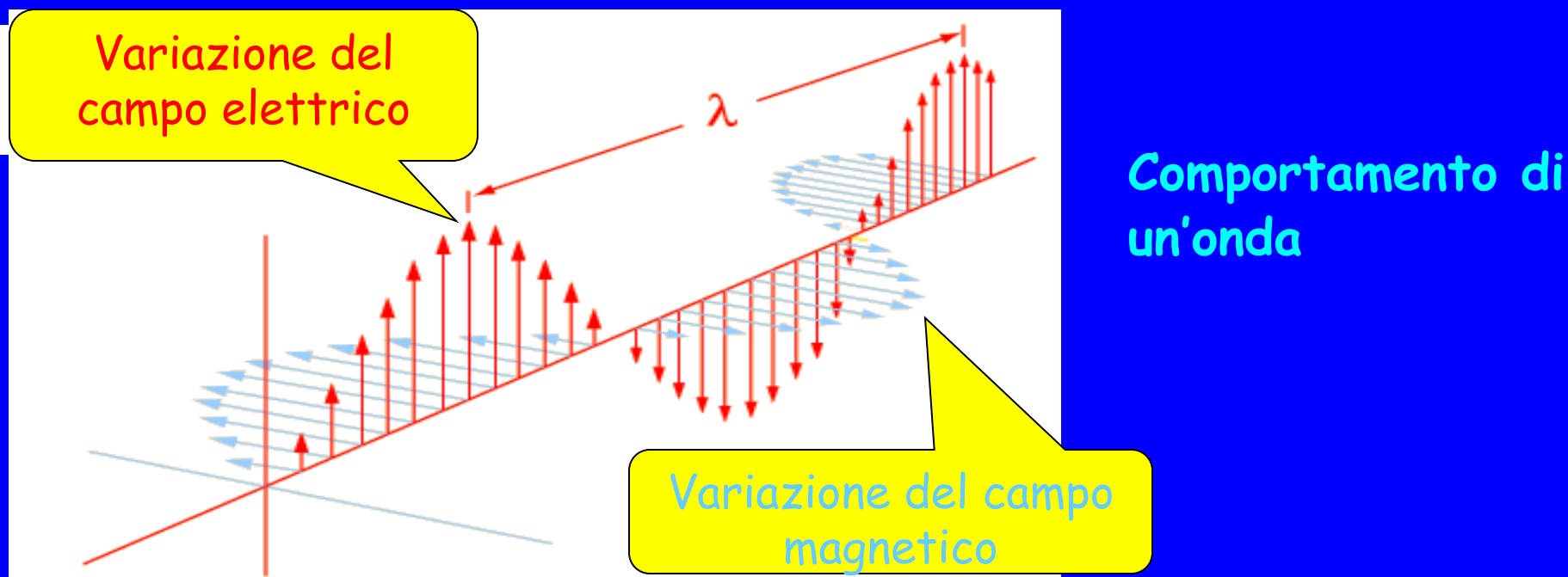
Per questo nei primi 25 anni del 1900 venne formulata una nuova teoria, la **teoria quantistica**, in grado di spiegare sia i risultati precedentemente compresi sia i nuovi esperimenti.

Tra i cambiamenti che portarono allo sviluppo di questa nuova teoria fu la scoperta che le particelle possiedono proprietà simili a quelle di un'onda e in questo senso la struttura elettronica degli atomi è strettamente legata alla natura delle **onde elettromagnetiche** (luce e spettri atomici)

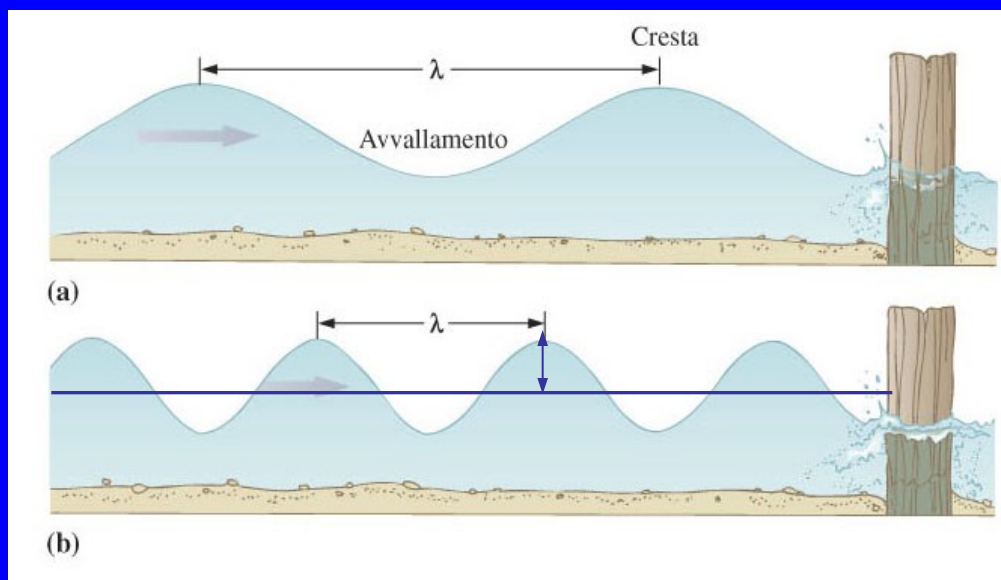
Per poter descrivere la struttura elettronica degli atomi è quindi prima necessario considerare la natura delle radiazioni elettromagnetiche

## Natura ondulatoria della luce

Una radiazione elettromagnetica, di cui la luce è un caso particolare, può essere considerata (Maxwell 1865) come un campo elettromagnetico oscillante che si propaga nello spazio



Un'onda è caratterizzata dalla **lunghezza d'onda** ( $\lambda$ ) e dalla **frequenza** ( $\nu$ )



La lunghezza d'onda  $\lambda$  è la distanza tra due massimi adiacenti, mentre la frequenza  $\nu$  è il numero di lunghezze d'onda che passano per un punto fisso nell'unità di tempo (1 secondo). Si può anche definire l'**ampiezza** come spostamento massimo dell'onda

L'unità di lunghezza d'onda è il metro (m) o un suo sottomultiplo, ad esempio il nanometro ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$ ) o angstrom ( $1\text{\AA}= 10^{-10}\text{ m}$ ) nel caso della luce visibile.

L'unità di frequenza è il  $\text{s}^{-1}$  anche noto come Hertz (Hz).

Nel vuoto la radiazione elettromagnetica si propaga con la velocità della luce  $c$  ( $3,00 \times 10^8\text{ m/s}$ ) e vale la relazione:

$$c = \lambda \cdot \nu$$

Esempio: Qual'è la lunghezza d'onda di una luce con frequenza di  $5,09 \times 10^{14}$  Hz?

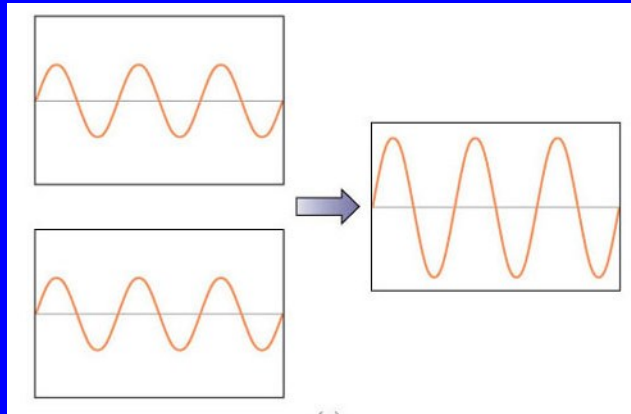
$$c = \lambda \cdot \nu \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{5,9 \times 10^{14} \text{ 1/s}} = 5,89 \times 10^{-7} \text{ m} = 589 \text{ nm}$$

Esempio: Qual'è la frequenza di una luce con lunghezza d'onda di 408 nm?

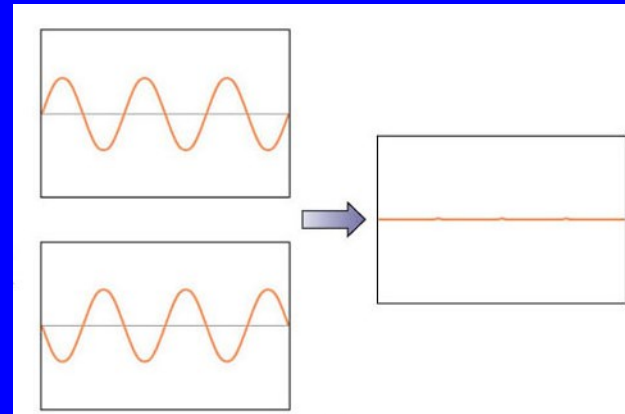
$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{408 \times 10^{-9} \text{ m}} = 7,35 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

# Interferenza e diffrazione

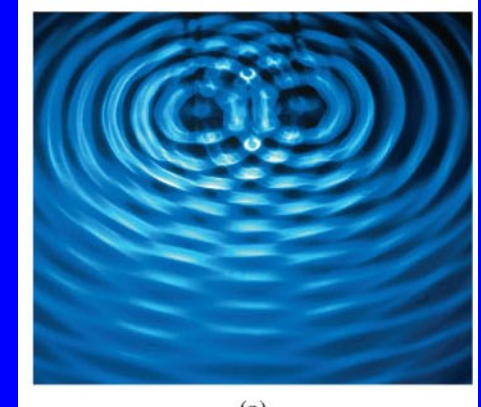
Due onde possono combinarsi in modo costruttivo e distruttivo



Onde in fase



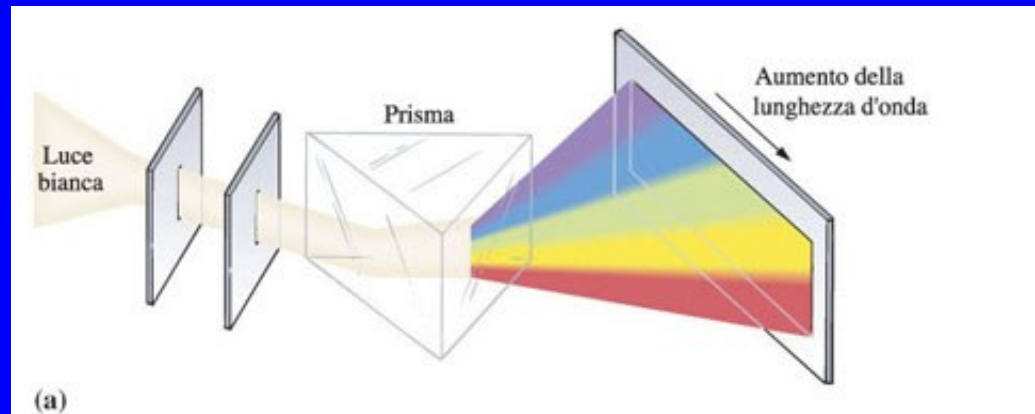
Onde fuori fase



Onde in un liquido

## Dispersione della luce bianca in un prisma

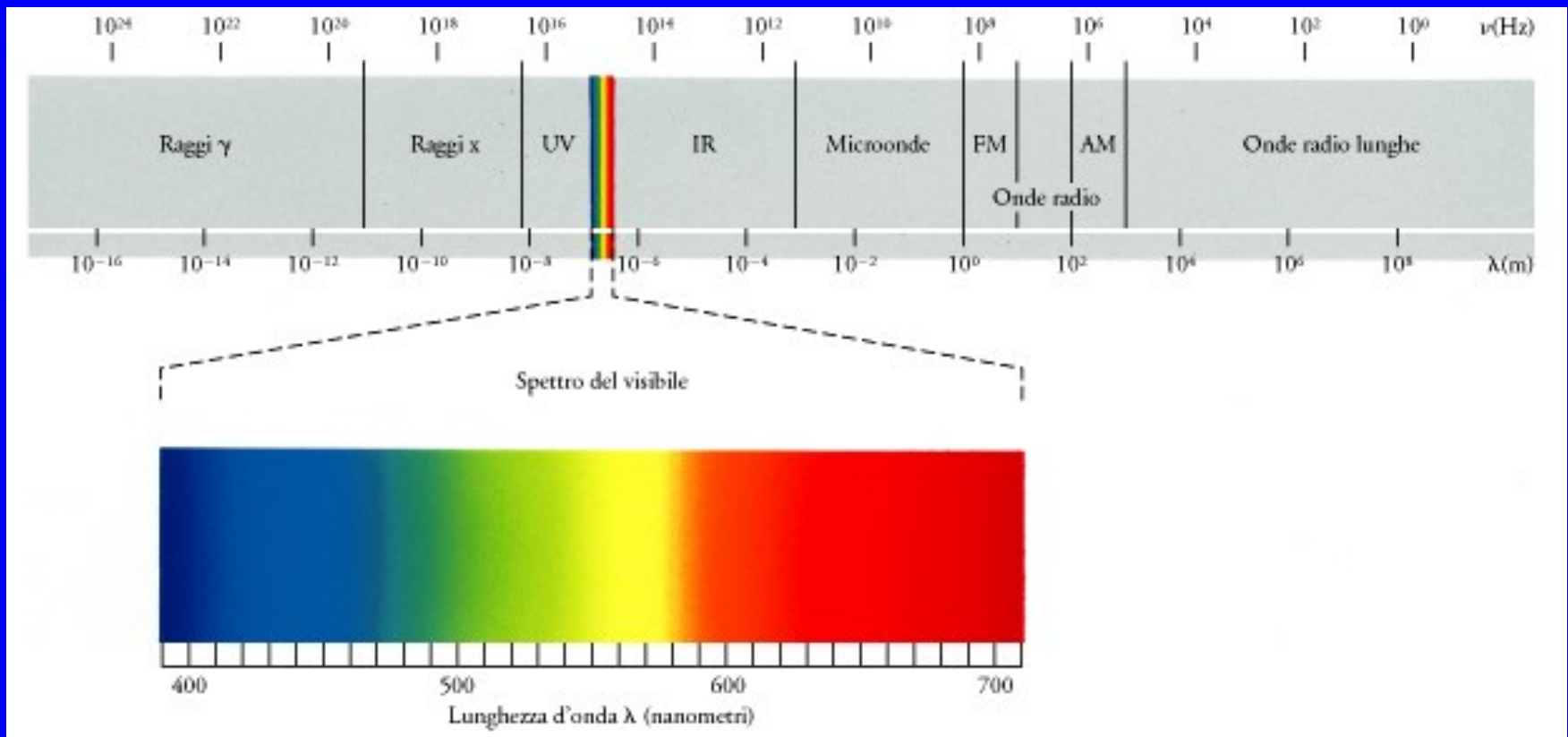
È noto che la luce solare può essere scomposta nei vari colori





L'intero intervallo di lunghezze d'onda e frequenze delle radiazioni elettromagnetiche è detto **spettro elettromagnetico** e spazia dalle onde radio (1-1000 m) ai raggi  $\gamma$  ( $10^{-11}$ - $10^{-13}$  m).

La luce visibile costituisce un piccolo intervallo di questo spettro da  $4 \times 10^{-7}$  m (violetto) a  $7 \times 10^{-7}$  m (rosso)



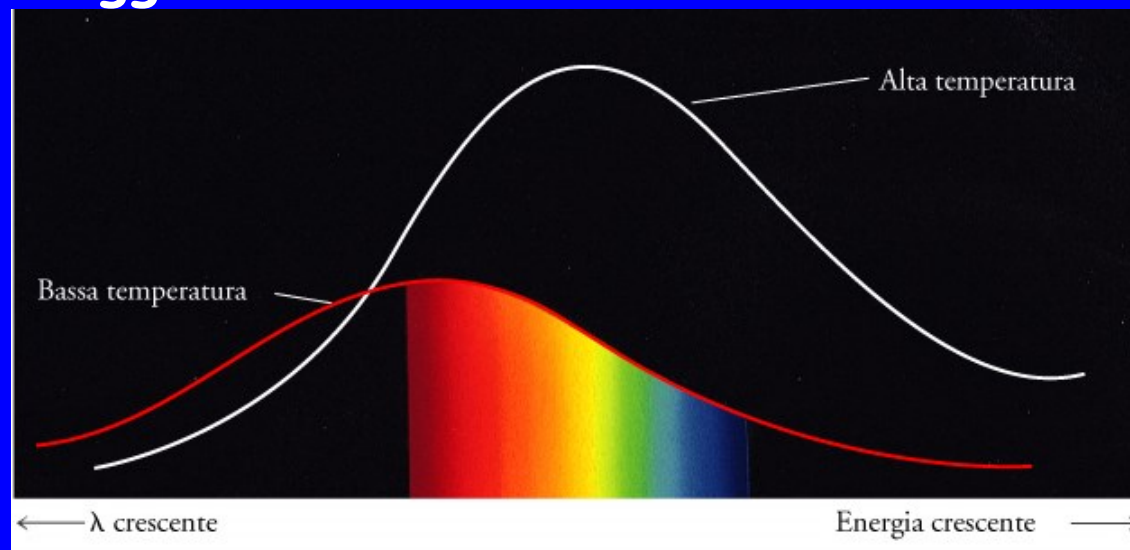
## Effetti quantici e fotoni

La teoria elettromagnetica della luce spiega perfettamente tutti i fenomeni ottici come la diffrazione tipici anche di altri comportamenti ondulatori (suono) ed era ben affermata alla fine del 1800.

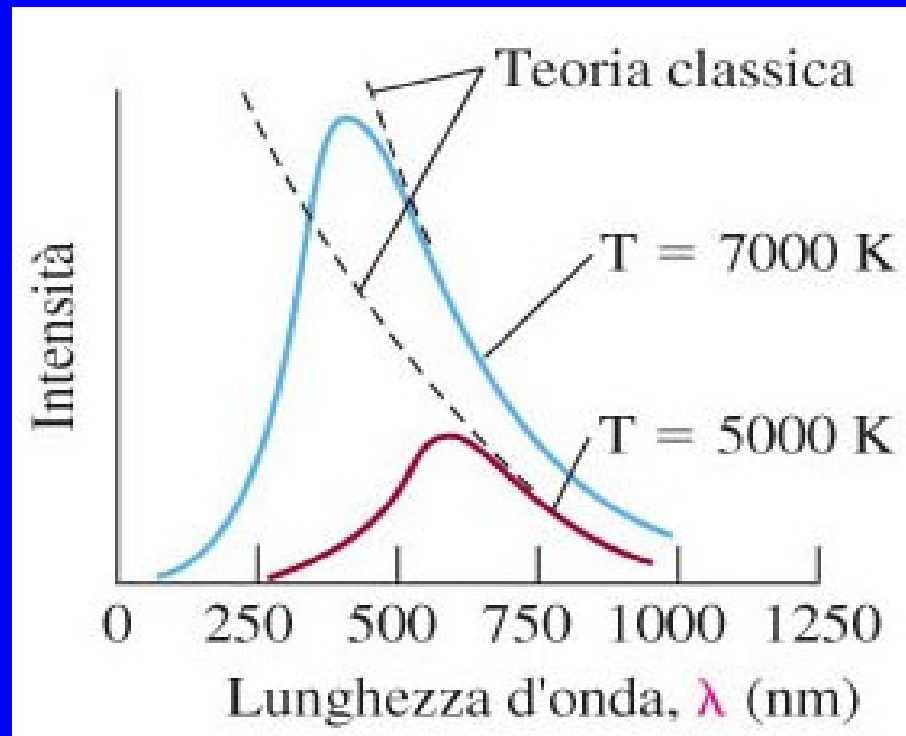
Tuttavia alcuni esperimenti all'inizio del '900 non potevano essere correttamente interpretati se non postulando che la luce avesse anche proprietà corpuscolari.

## Quantizzazione dell'energia di Planck

Un solido scaldato ad alte temperature diventa rovente ed emette luce nel visibile, inizialmente rossa e poi bianca a temperature maggiori.



La dipendenza dell'intensità della radiazione emessa in funzione di  $\lambda$  non poteva essere spiegata con la fisica classica ed in particolare con la teoria ondulatoria della luce che prevedeva un aumento continuo dell'intensità a basse lunghezze d'onda.



Planck (1900) riuscì a spiegare questo fenomeno ipotizzando che gli atomi del solido vibrano con la stessa frequenza  $\nu$  della radiazione emessa e che ogni atomo che vibra può avere solo energie multiple di una certa quantità  $h \cdot \nu$

$$E = nh\nu \quad n=1,2,3,\dots$$

in cui  $h$  è la costante di Planck

$$h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Le uniche energie di un atomo che vibra possono dunque essere:

$$h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$$

I numeri  $n$  che determinano le energie sono detti **numeri quantici**

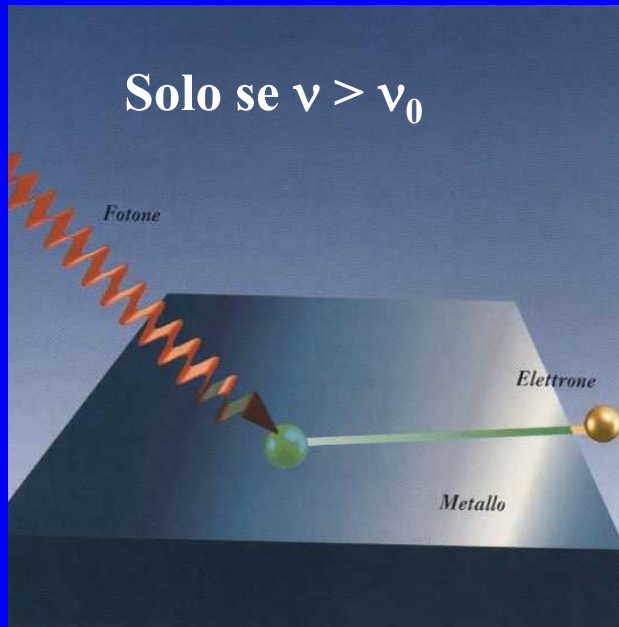
In tali casi si dice che **l'energia è quantizzata** cioè può assumere solo certi valori determinati e non valori intermedi. Questa situazione è molto diversa dalla fisica classica in cui un atomo di massa  $m$  può assumere qualsiasi valore di energia cinetica variando con continuità la velocità  $v$

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

$v$  qualsiasi  $\rightarrow E_k$  qualsiasi valore

## Effetto fotoelettrico

Quando la superficie di un metallo è esposta ad una radiazione elettromagnetica si ha espulsione di un elettrone. Gli elettroni sono espulsi solo se la luce ha una frequenza maggiore di un certo valore di soglia  $E_0$  caratteristico del particolare metallo. Inoltre anche se la frequenza raggiunge il valore di soglia all'aumentare dell'intensità della luce utilizzata la velocità degli elettroni espulsi non aumenta, aumenta solo il loro numero.



Questo fenomeno non era spiegabile con la fisica classica secondo cui l'energia di una radiazione elettromagnetica dipende solo dall'ampiezza dell'onda e non dalla frequenza

$$E \propto (\text{Ampiezza})^2 \propto \text{intensità}$$

Einstein (1905) postulò che la luce consisteva di particelle chiamate **fotoni** che possedevano energia:

$$E = h\nu$$

Un singolo elettrone poteva essere espulso dal metallo quando veniva colpito da un singolo fotone con energia sufficiente per vincere la forza di attrazione del metallo. Per strappare un elettrone a un metallo occorre un'energia  $E_0$  detta funzione lavoro. Se  $h\nu$  è maggiore di  $E_0$  l'elettrone ha energia cinetica:

$$\text{Energia cinetica degli elettroni espulsi} \quad \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - E_0$$

Quando il fotone colpisce il metallo la sua energia  $h\nu$  è assorbita dall'elettrone e il fotone cessa di esistere come particella.

Questo illustra il **dualismo onda-particella** della luce che si comporta come **onda nei fenomeni macroscopici** ottici (diffrazione) e come **particella nei fenomeni microscopici** (interazione con gli elettroni).

**Esempio : Calcolare l'energia di un fotone di luce rossa con lunghezza d'onda  $\lambda=671$  nm**

**La frequenza di tale luce è:**

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{671 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4,47 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$E = h\nu = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 4,47 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 2,96 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Esempio : Che lunghezza d'onda minima deve avere una luce per strappare elettroni a un metallo con funzione lavoro  $1,0 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

La frequenza di tale luce dovrà essere tale che  $h\nu = E_0$

$$\nu = \frac{E_0}{h} = \frac{2,00 \times 10^{-19} \text{ J}}{6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 3,02 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \times 10^8 \text{ m/s}}{3,02 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 9,93 \times 10^{-7} \text{ m} = 993 \text{ nm}$$

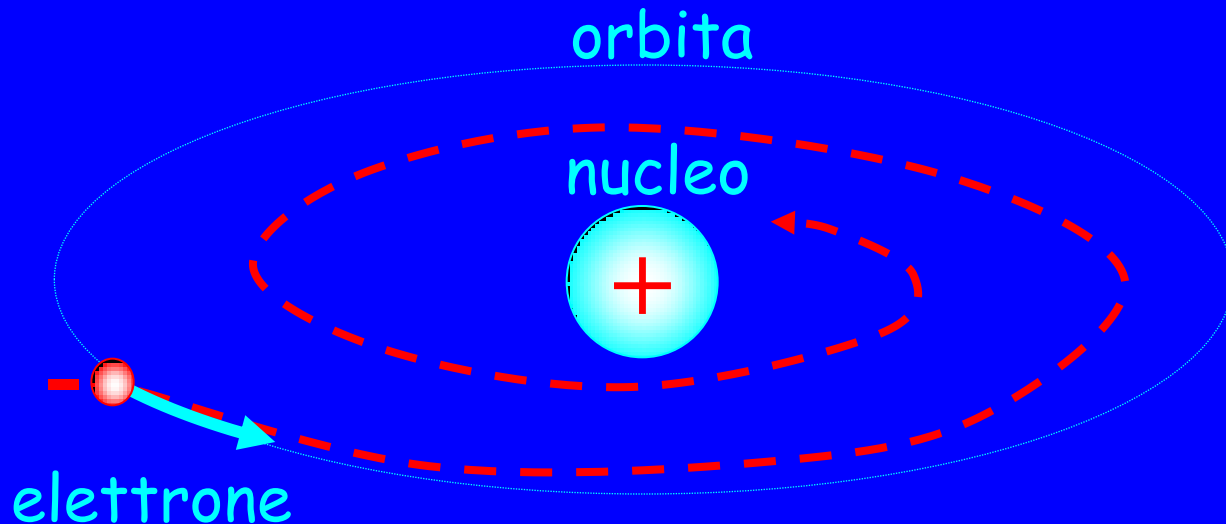


## TEORIA DI BOHR DELL'ATOMO DI IDROGENO

Secondo il modello nucleare di Rutherford l'atomo è formato da un nucleo con carica positiva attorno al quale si muovono gli elettroni.

Nel caso più semplice, l'idrogeno, si ha un elettrone che si muove attorno ad un protone.

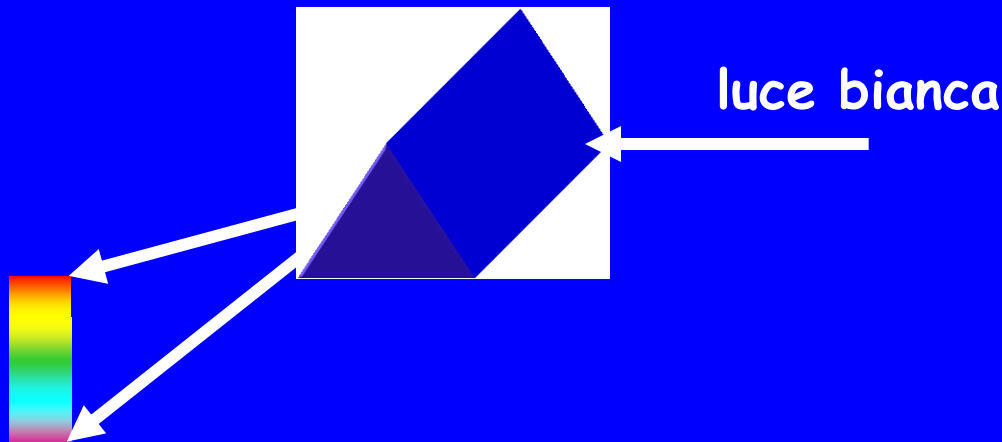
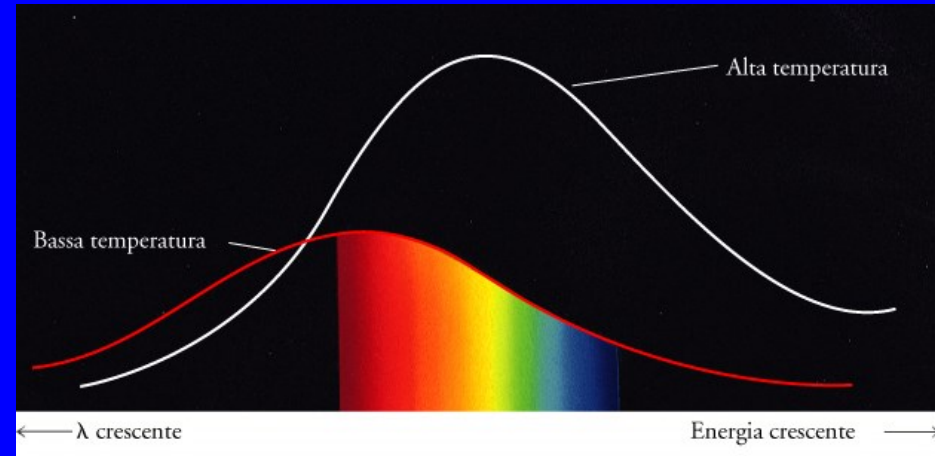
Tale modello pose subito un grosso dilemma: secondo la fisica classica una particella carica che orbita attorno ad un centro deve perdere continuamente energia e seguire un'orbita a spirale che lo porta sul nucleo.



Ogni eventuale teoria atomica doveva inoltre spiegare il fenomeno degli **spettri a righe** degli atomi



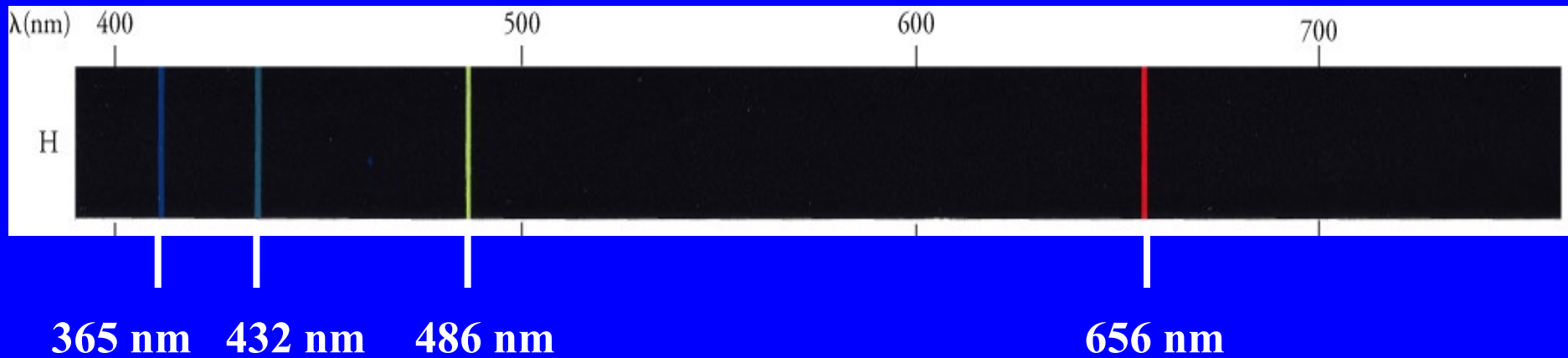
Abbiamo prima visto che un solido riscaldato ad alta temperatura emette luce in un ampio spettro di lunghezze d'onda. Tale fenomeno costituisce un esempio di spettro continuo cioè uno spettro contenente tutte le lunghezze d'onda anche se con diverse intensità



Per separare le varie lunghezze d'onda si può ricorrere ad un **prisma**

Alla fine dell'800 si era invece osservato che la luce emessa da gas riscaldati ad alta temperatura o attraverso i quali era fatta passare una scarica elettrica da origine ad uno spettro a righe in cui sono presenti solo certe specifiche lunghezze d'onda





Nel caso dell'atomo di idrogeno lo spettro è particolarmente semplice e Balmer trovò che le lunghezze d'onda osservate potevano essere espresse con la seguente formula

$$1/\lambda = 1,097 \times 10^7 (1/2^2 - 1/n^2) \text{ m}^{-1} \quad n=3,4,5,6,7,..$$

Ad esempio per  $n=3$  si calcola  $\lambda=656$  nm, e così via.

# TEORIA DI BOHR DELL'ATOMO DI IDROGENO (1913)

Bohr riuscì a spiegare la stabilità dell'atomo di idrogeno e il suo spettro a righe con una teoria basata sui seguenti postulati

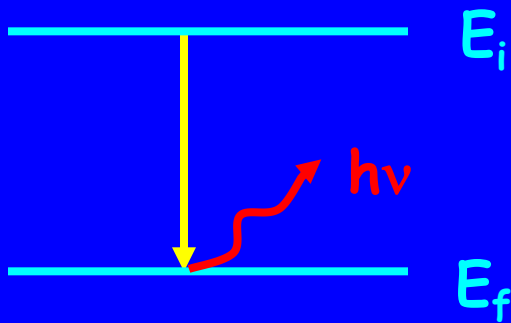
1. Un elettrone in un atomo può avere solo valori specifici dell'energia noti come **livelli energetici**. Tale idea è ripresa dalla quantizzazione dell'energia di Planck. Sulla base di considerazioni elettrostatiche egli derivò inoltre la seguente formula per i livelli energetici dell'elettrone nell'atomo di idrogeno:

$$E = -\frac{R_H}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

in cui  $R_H = 2,18 \times 10^{-18} \text{ J}$  è nota come **costante di Rydberg** e  $n$  come **numero quantico principale**

2. Un elettrone in un atomo può cambiare energia solo saltando da un livello energetico ad un altro, subendo quelle che sono note come transizioni. In seguito ad una transizione da un livello di energia dell'atomo più alto ( $E_i$  iniziale) ad uno più basso ( $E_f$  finale) si ha **emissione** di luce con una frequenza tale che il fotone emesso ha energia pari alla differenza fra i due livelli energetici.

Per la conservazione dell'energia si ha:



$$E_f + h\nu = E_i$$
$$h\nu = E_i - E_f$$

$$\nu = \frac{E_i - E_f}{h}$$

Con questo modello Bohr riuscì a riprodurre la formula di Balmer e a generalizzarla.

Dal primo postulato si ha infatti:

$$E_i = -\frac{R_H}{n_i^2} \quad E_f = -\frac{R_H}{n_f^2}$$

da cui

$$h\nu = E_i - E_f = \left(-\frac{R_H}{n_i^2}\right) - \left(-\frac{R_H}{n_f^2}\right) = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

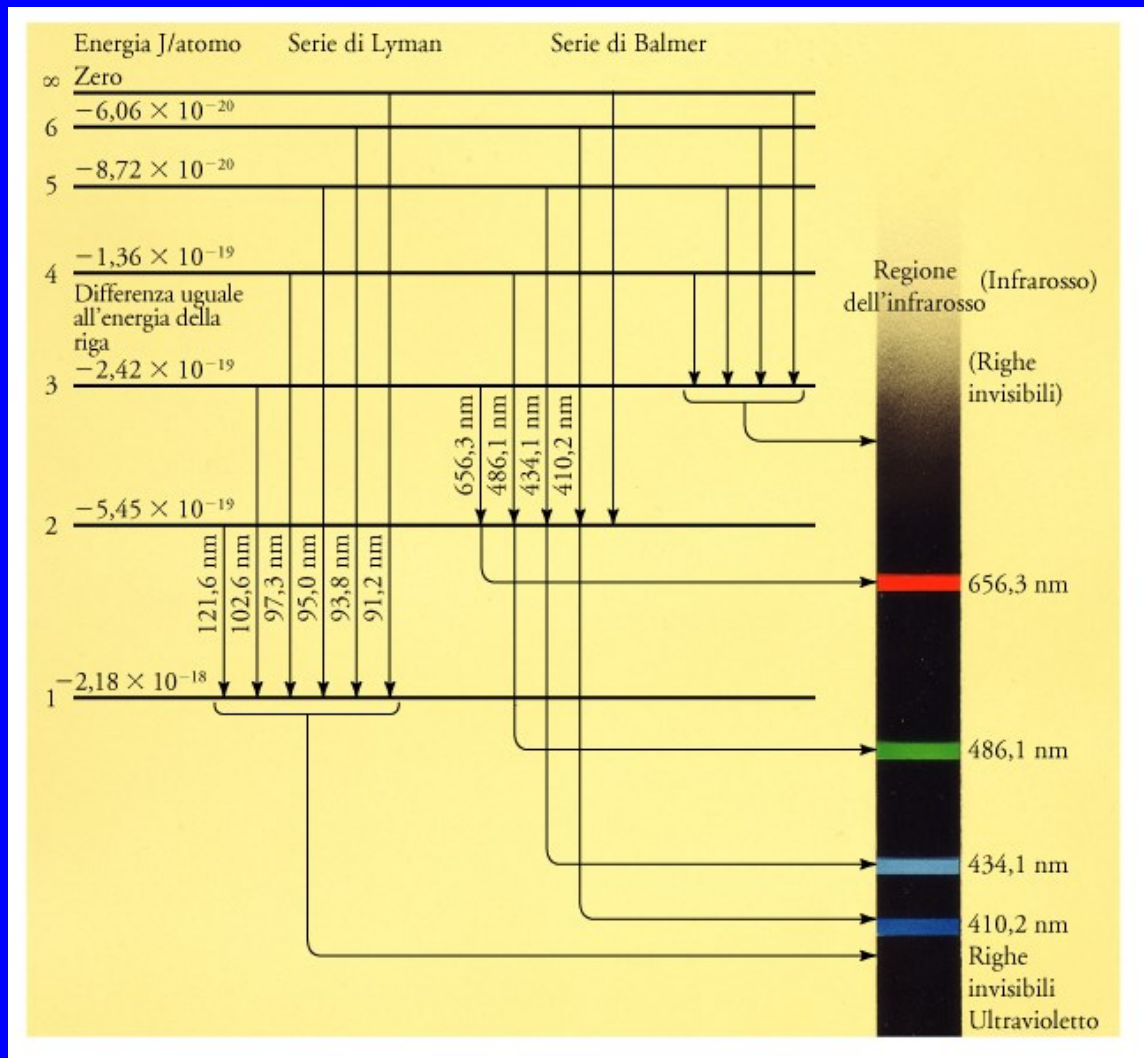
Ricordando poi che  $\nu = \frac{c}{\lambda}$

Si ricava  $h\frac{c}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$   $\frac{1}{\lambda} = \frac{R_H}{hc} \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$

Inoltre  $\frac{R_H}{hc} = \frac{2,180 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{6,64 \cdot 10^{34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3,00 \cdot 10^8 \text{ m/s}} = 1,09 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

che è proprio la costante che compare nell'equazione di Balmer

Nella formula di Balmer  $n_f$  e quindi le corrispondenti lunghezze d'onda sono associate alle transizioni da tutti i livelli  $n_i > 2$  al livello  $n_f=2$ . Per  $n_f \neq 2$  si hanno altre serie di lunghezze d'onda che sono poi state osservate sperimentalmente..

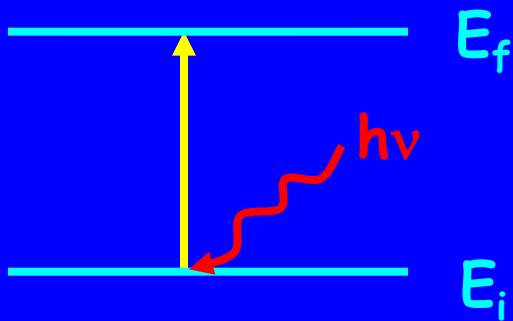


$n_f = 2$  Balmer visibile  
 $n_f = 1$  Lyman ultravioletto  
 $n_f = 3$  Paschen infrarosso



La teoria di Bohr contempla non solo l'emissione ma anche l'**assorbimento** di luce.

Questo fenomeno consiste nell'assorbimento di un fotone da parte di un elettrone in un livello energetico più basso e ne provoca la transizione ad un livello energetico più alto



Si ha ancora:

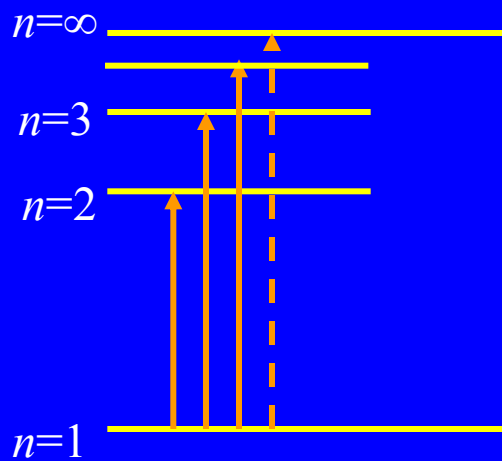
$$E_i + hv = E_f$$

$$hv = E_f - E_i$$

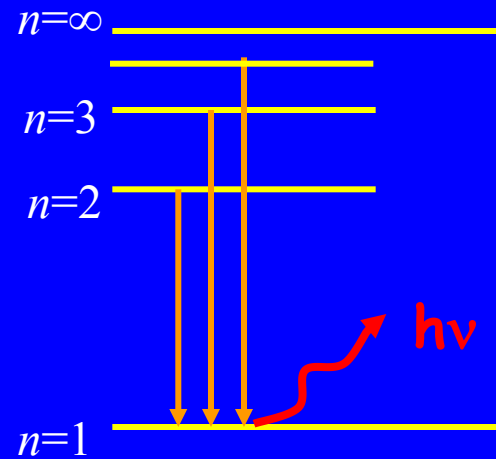
Normalmente l'elettrone di un atomo di idrogeno esiste nel livello più basso  $n=1$  detto anche **livello o stato fondamentale**. I livelli di energia superiore sono detti **livelli eccitati**.

Abbiamo visto che per passare ad un livello eccitato l'elettrone deve assorbire un fotone di energia  $h\lambda$  appropriata.

Tale eccitazione può anche avvenire tramite l'assorbimento di energia cinetica ad esempio in seguito all'urto di di atomi. E' questo fenomeno che permette di osservare l'emissione di luce da parte di idrogeno ad alta temperatura.

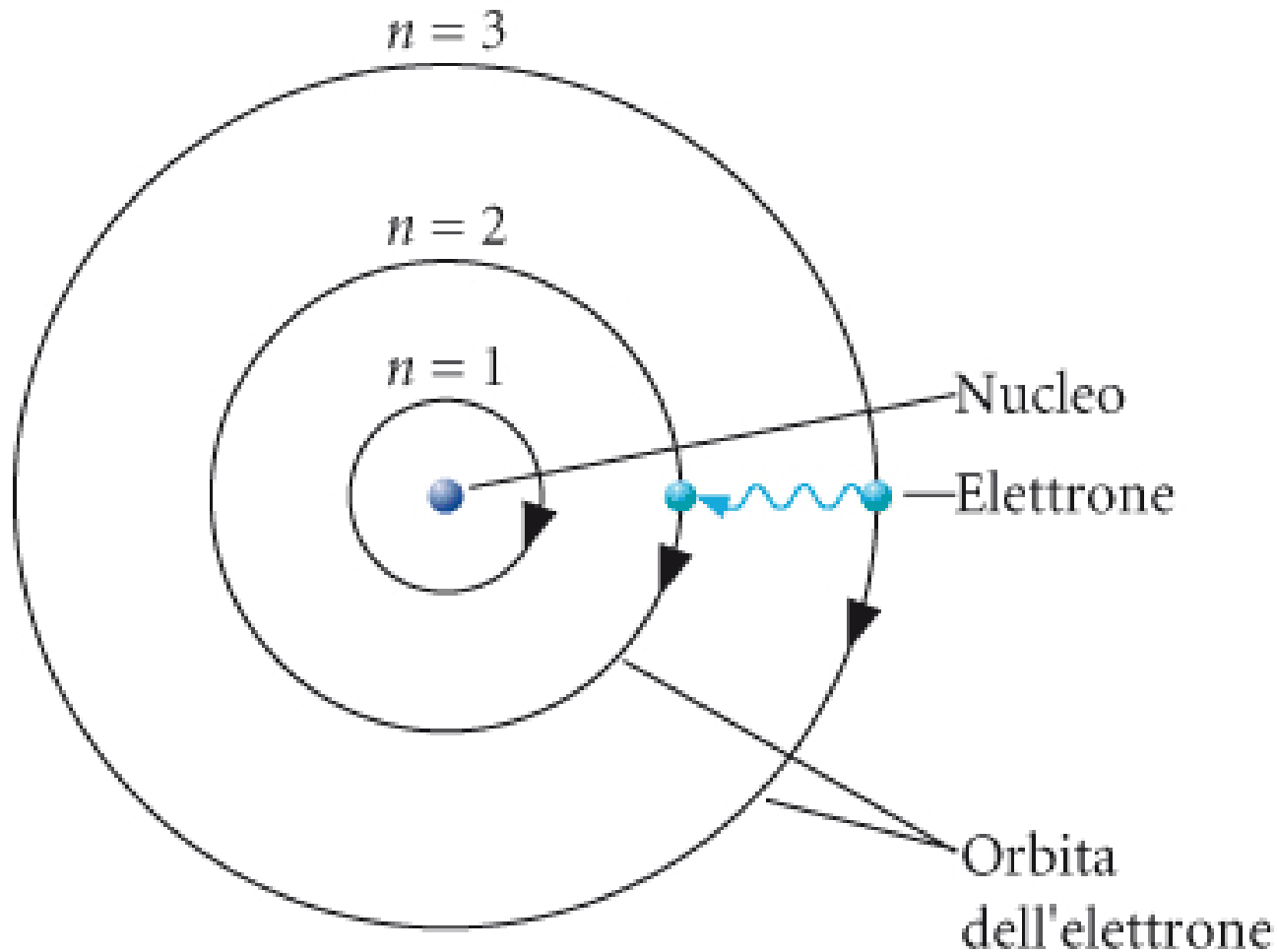


Riscaldamento



Emissione

Nel modello dell'atomo di idrogeno di Bohr l'orbita dell'elettrone è quantizzata.



# MECCANICA QUANTISTICA

La teoria di Bohr, tra l'altro, prevedeva anche che l'elettrone avesse un'orbita circolare con un raggio che poteva essere calcolato per ogni livello energetico, cioè per ogni  $n$ .

Sebbene la teoria di Bohr riuscisse a spiegare con successo vari aspetti sperimentali dell'atomo di idrogeno, essa era molto specifica e non poteva essere generalizzata al caso di atomi con più elettroni.

Le idee correnti sulla struttura atomica si basano sulla meccanica quantistica, una teoria che sostituisce la meccanica classica nel caso di particelle microscopiche e tiene conto della loro natura ondulatoria.

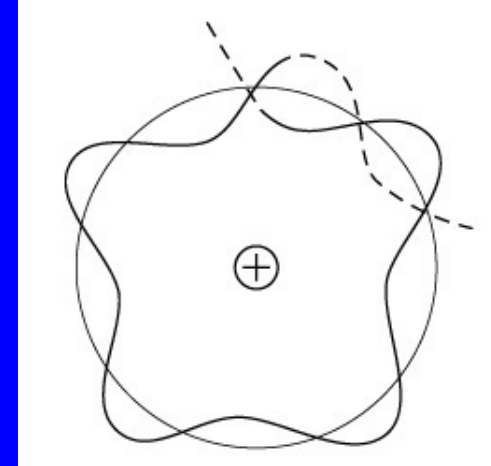
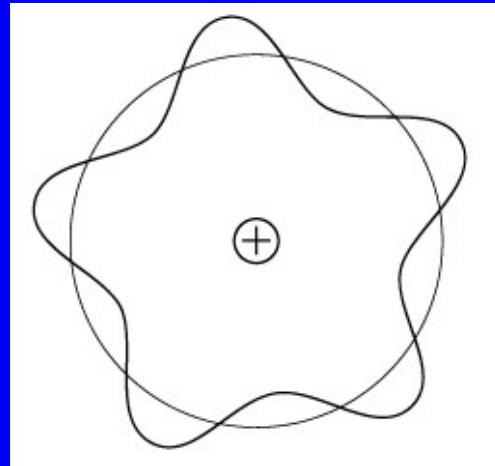
## Relazione di De Broglie (1923)

Abbiamo visto come la luce non ha solo proprietà di un'onda ma anche quelle di una particella (nei fenomeni microscopici), il fotone, energia  $E = h \nu$

De Broglie propose anche che le particelle di materia potessero manifestare proprietà ondulatorie. In particolare sulla base di analogie con la luce postulò che una particella di massa  $m$  e velocità  $v$  ha una lunghezza d'onda associata

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

Un'onda circolare attorno al nucleo contiene un numero intero di lunghezze d'onda.



Si noti che per una particella macroscopica la lunghezza d'onda associata ha un valore così piccolo da non permettere di osservare alcuna proprietà ondulatoria

Ad esempio un oggetto di 1 Kg che si muove alla velocità di 1 m/s ha una lunghezza d'onda:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{1,0 \text{ Kg} \times 1 \text{ m/s}} = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ m}$$

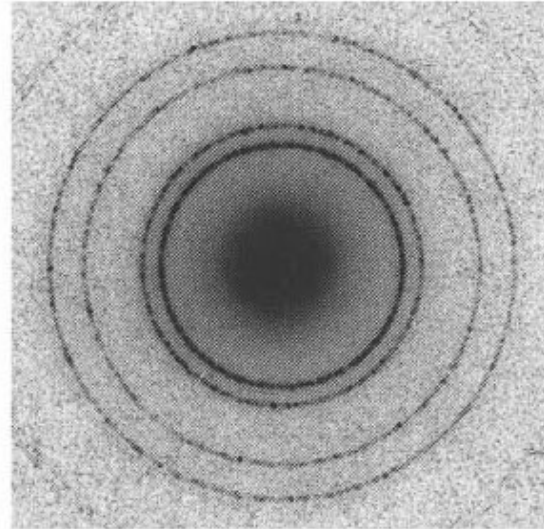
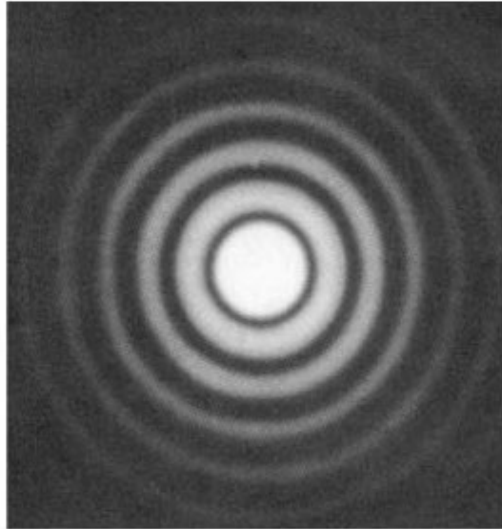
che è veramente trascurabile

D'altro canto un elettrone (massa  $9,11 \cdot 10^{-31}$  Kg) che viaggia ad una velocità di  $4,19 \cdot 10^6$  m/s (velocità ottenuta per un elettrone accelerato da una differenza di potenziale di 50 V) ha una lunghezza d'onda:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ Kg} \times 4,19 \cdot 10^6 \text{ m/s}} = 1,74 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,74 \text{ \AA}$$

che è dell'ordine di grandezza delle dimensioni atomiche

Di conseguenza è stato possibile osservare fenomeni di diffrazione di un fascio di elettroni da parte di un cristallo, proprio come per i raggi X (Compton) che sono classicamente descritti come onde con lunghezze d'onda dell'ordine dell'angstrom (1927 Davisson e Germer, Thomson).



(Sinistra) Diffrazione di raggi X da parte di un foglio di metallo. (Destra) Diffrazione di elettroni da parte di un foglio di metallo, che conferma le proprietà ondulatorie degli elettroni.

## Principio di indeterminazione di Heisenberg (1927)

Esiste una limitazione sulla determinazione simultanea della posizione e della velocità di tali particelle: in altre parole non è possibile conoscere con esattezza sia la posizione che la velocità della particella (no traiettoria)

In particolare Heisenberg derivò l'omonimo principio di indeterminazione secondo il quale il prodotto dell'incertezza sulla posizione e di quella sulla quantità di moto (massa x velocità) di una particella è maggiore o uguale alla costante di Planck divisa per  $4\pi$

$$(\Delta x)(m \Delta v_x) \geq \frac{h}{4\pi}$$

In cui  $\Delta x$  è l'incertezza sulla coordinata  $x$  della particella,  $\Delta v_x$  quella sulla velocità nella direzione  $x$  e  $m$  la sua massa.



$$(\Delta x)(m \Delta v_x) \geq \frac{h}{4\pi}$$

Per una particella macroscopica ( $m$  grande) le incertezze sono piccole e del tutto trascurabili. Per una particella microscopica ( $m$  piccola) le incertezze diventano significative (l'incertezza sulla posizione dell'elettrone è circa uguale alla grandezza dell'atomo) e fanno perdere significato al concetto di traiettoria.

Conoscere la traiettoria di una particella vuol dire conoscere le coordinate  $(x, y, z)$  in ogni istante successivo, cioè  $x(t)$ ,  $y(t)$  e  $z(t)$ .

Questo però è proibito dal principio di indeterminazione di Heisenberg perchè corrisponderebbe a conoscere esattamente posizione e velocità,  $dx(t)/dt$  è la velocità  $v_x$ , della particella. Questo principio dunque pone un limite alla determinazione simultanea di posizione e velocità di un elettrone.

## Funzioni d'onda

Schrödinger formulò nel 1926 una teoria nota come **meccanica quantistica o meccanica ondulatoria** che permette di descrivere matematicamente le proprietà ondulatorie delle particelle microscopiche ed in particolare dell'elettrone.

In particolare la meccanica quantistica cambia il modo stesso di concepire il moto delle particelle che è basato sulla meccanica classica e sul concetto di traiettoria.

Invece di una traiettoria, Schrödinger associò all'elettrone una funzione (complessa) detta **funzione d'onda**  $\Psi(x,y,z)$  tale che il suo quadrato  $|\Psi(x,y,z)|^2$  dà la probabilità di trovare la particella nel punto dello spazio di coordinate  $(x,y,z)$ .

Quindi alla visione deterministica della meccanica classica - posizione esatta della particella ad ogni istante  $t$  - si sostituisce la visione statistica della meccanica quantistica - probabilità di trovare la particella in un punto dello spazio. Sulla base di analogie con il moto delle onde Schrödinger ricavò l'equazione fondamentale della meccanica quantistica, nota come equazione di Schrödinger. Tale equazione è matematicamente complicata ma le proprietà delle sue soluzioni - le funzioni d'onda - hanno notevoli implicazioni in fisica e in chimica.

Si possono infatti ricavare delle altre informazioni dalla funzione d'onda:

- 1) può dipendere dal tempo oppure no (in tal caso stati stazionari con valori discreti dell'energia a cui corrispondono stati stabili)
- 2) ci sono delle regioni nello spazio in cui la funzione d'onda è nulla
- 3) è più generale della meccanica classica e la contiene come limite

## Orbitali atomici e numeri quantici

In accordo con la meccanica quantistica ogni elettrone in un atomo è descritto da una funzione d'onda  $\Psi(x,y,z)$  che dà la probabilità di trovare l'elettrone nei vari punti nello spazio.

$\Psi(x,y,z)$  è una funzione d'onda che descrive la particella.

Una funzione d'onda di un elettrone in un atomo è chiamata **orbitale atomico** e può essere descritto qualitativamente come la regione dello spazio dove è maggiore la probabilità di trovare l'elettrone.

Come tutte le funzioni matematiche, le funzioni d'onda atomiche, cioè gli orbitali atomici, contengono parametri che ne determinano le caratteristiche detti numeri quantici.

Un orbitale atomico è definito da **tre** numeri quantici ( $n, l, m_l$ ). I valori di questi tre parametri si ottengono risolvendo l'equazione di Schrödinger per l'atomo.

L'elettrone è poi caratterizzato da un quarto numero quantico  $m_s$  legato al moto di **spin** dell'elettrone (rotazione attorno all'asse)

**Numero quantico principale n:** determina l'energia dell'elettrone e può assumere qualsiasi valore intero positivo:

$$E \propto -1/n^2 \quad n = 1, 2, 3 \dots$$

Più grande è n maggiore è l'energia

Per gli atomi monoelettronici (H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>) l'energia dipende solo da n, per atomi polielettronici dipende anche dal numero quantico  $l$ .

Il numero quantico n determina anche la **dimensione** dell'orbitale: più grande è n più grande è l'orbitale.

Orbitali con lo stesso numero quantico n si dice che appartengono allo stesso **strato elettronico**.

Gli strati elettronici sono designati con le seguenti lettere.

<b>Strato</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>	<b>N</b>
<b>n</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>

**Numero quantico del momento angolare  $l$** : è detto anche numero quantico azimutale e distingue la forma di orbitali con lo stesso  $n$ .

Per ogni dato  $n$  può assumere **tutti i valori interi compresi tra 0 e  $n-1$**

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

Ad esempio nello strato M con  $n=3$  si possono avere tre tipi di orbitali distinti dai valori di  $l$

$$n=3 \quad n-1=3-1=2 \quad l=0, 1, 2$$

ciascuno dei quali ha una diversa forma cioè una diversa distribuzione di probabilità nello spazio

I diversi orbitali sono indicati con le seguenti lettere:

<b>lettera</b>	<b>s</b>	<b>p</b>	<b>d</b>	<b>f</b>	<b>g</b>
$l$	0	1	2	3	4

Gli orbitali vengono indicati scrivendo prima il numero principale  $n$  (1, 2, 3, ...) e poi la lettera corrispondente al numero quantico  $l$  (s, p, d, f, ...).

Orbitali aventi lo stesso  $n$  e diverso  $l$  si dice che appartengono allo stesso **sottostrato** o stesso **sottolivello**. Esempi:

Per  $n=1$  si può avere  $l=0$  cioè l'orbitale **1s**

Per  $n=2$  si può avere  $l=0$  cioè l'orbitale **2s**

$l=1$  cioè l'orbitale **2p**

Per  $n=3$  si può avere  $l=0$  cioè l'orbitale **3s**

$l=1$  cioè l'orbitale **3p**

$l=2$  cioè l'orbitale **3d**

Per  $n=4$  si può avere  $l=0$  cioè l'orbitale **4s**

$l=1$  cioè l'orbitale **4p**

$l=2$  cioè l'orbitale **4d**

$l=3$  cioè l'orbitale **4f**



**Numero quantico del momento magnetico  $m_\ell$** : determina l'orientamento spaziale di orbitali con  $n$  e  $\ell$  definiti, cioè con dimensione e forma definite.

Per ogni dato  $\ell$   $m_\ell$  può assumere tutti i valori interi compresi tra  $-\ell$  e  $+\ell$ , cioè

$$m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, 1, \dots, \ell-1, \ell$$

Ad esempio

$\ell=0$	s	$m_\ell=0$	1 orbitale s
$\ell=1$	p	$m_\ell=-1, 0, +1$	3 orbitali p
$\ell=2$	d	$m_\ell=-2, -1, 0, +1, +2$	5 orbitali d
$\ell=3$	f	$m_\ell=-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	7 orbitali f

Orbitali con lo stesso  $\ell$  ma diverso  $m_\ell$  hanno la stessa forma ma diversa orientazione nello spazio.

Per un dato  $\ell$  sono possibili  $2\ell+1$  orientazioni diverse

**Numero quantico di spin  $m_s$** : determina le due possibili orientazioni dell'asse di spin di un elettrone e può assumere i valori  $m_s=+1/2$  e  $m_s=-1/2$

Un elettrone si comporta come la terra ruotando intorno ad un asse e il valore di  $m_s$  determina il verso di rotazione.

Problema: Determinare quale dei seguenti gruppi di numeri quantici è possibile per un elettrone in un atomo

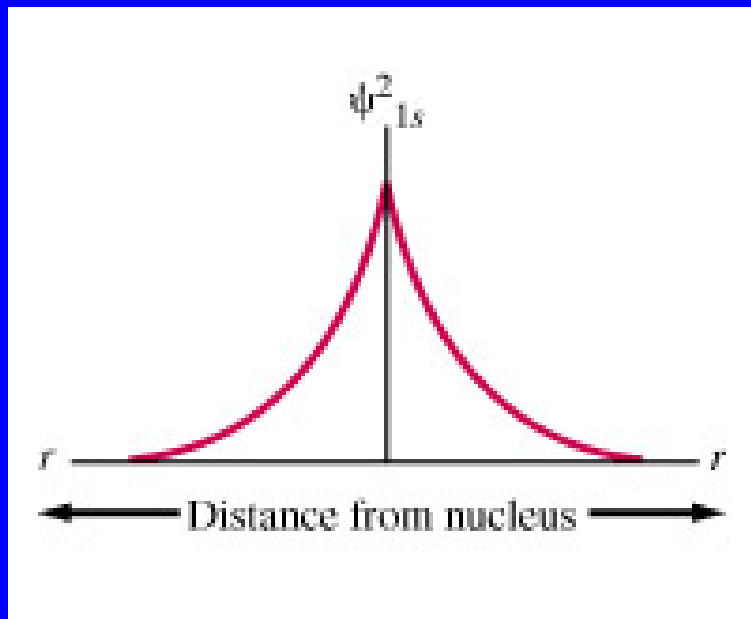
$n=1$	$l=1$	$m_l=0$	$m_s=+1/2$	NO
$n=3$	$l=1$	$m_l=-2$	$m_s=-1/2$	NO
$n=2$	$l=1$	$m_l=0$	$m_s=+1/2$	SI
$n=2$	$l=0$	$m_l=0$	$m_s=+1$	NO
$n=0$	$l=1$	$m_l=0$	$m_s=-1/2$	NO
$n=2$	$l=3$	$m_l=0$	$m_s=-1/2$	NO
$n=3$	$l=2$	$m_l=2$	$m_s=0$	NO

# Forma degli orbitali molecolari

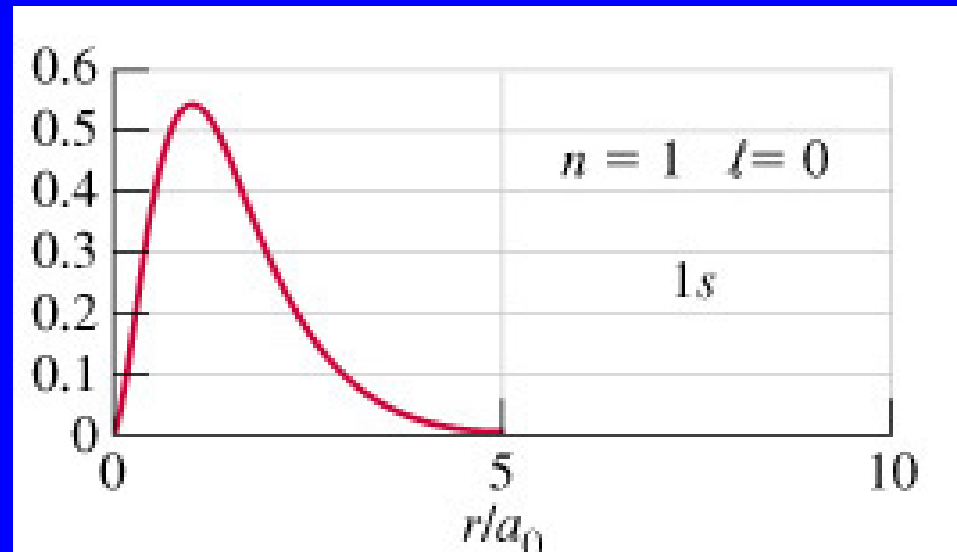
Gli orbitali s hanno forma sferica cioè la probabilità di trovare l'elettrone è uguale in tutte le direzioni dello spazio attorno al nucleo.

La probabilità di trovare l'elettrone 1s ad una distanza  $r$  dal nucleo è massima per  $r=0$  e diminuisce all'aumentare di  $r$

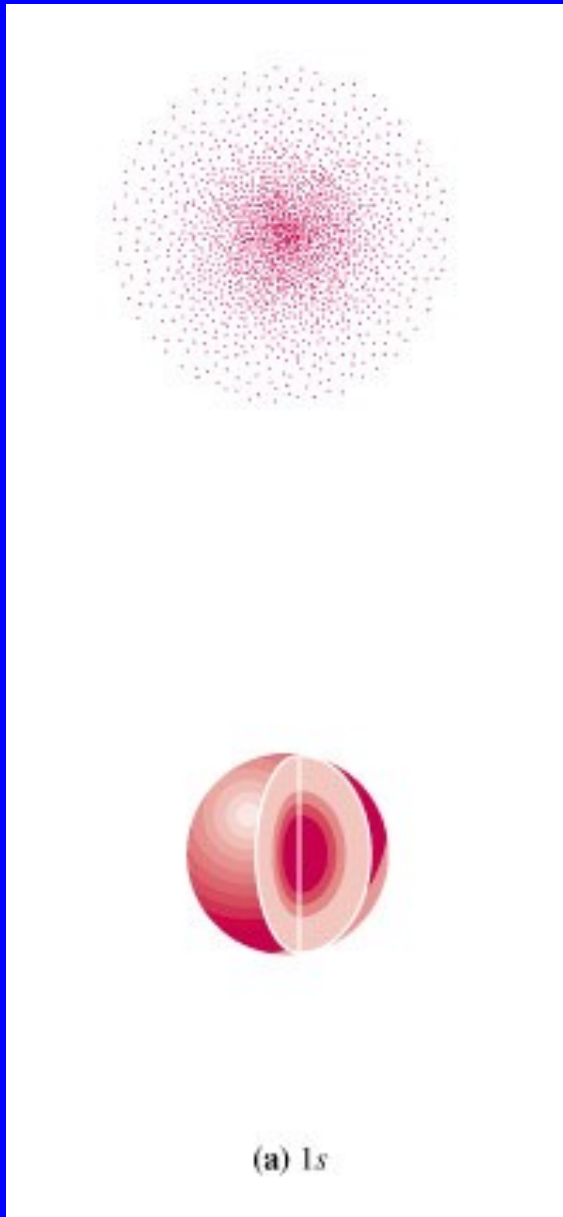
$$\Psi_{100} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} 2 \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad a_0 = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$



Distribuzione radiale di probabilità

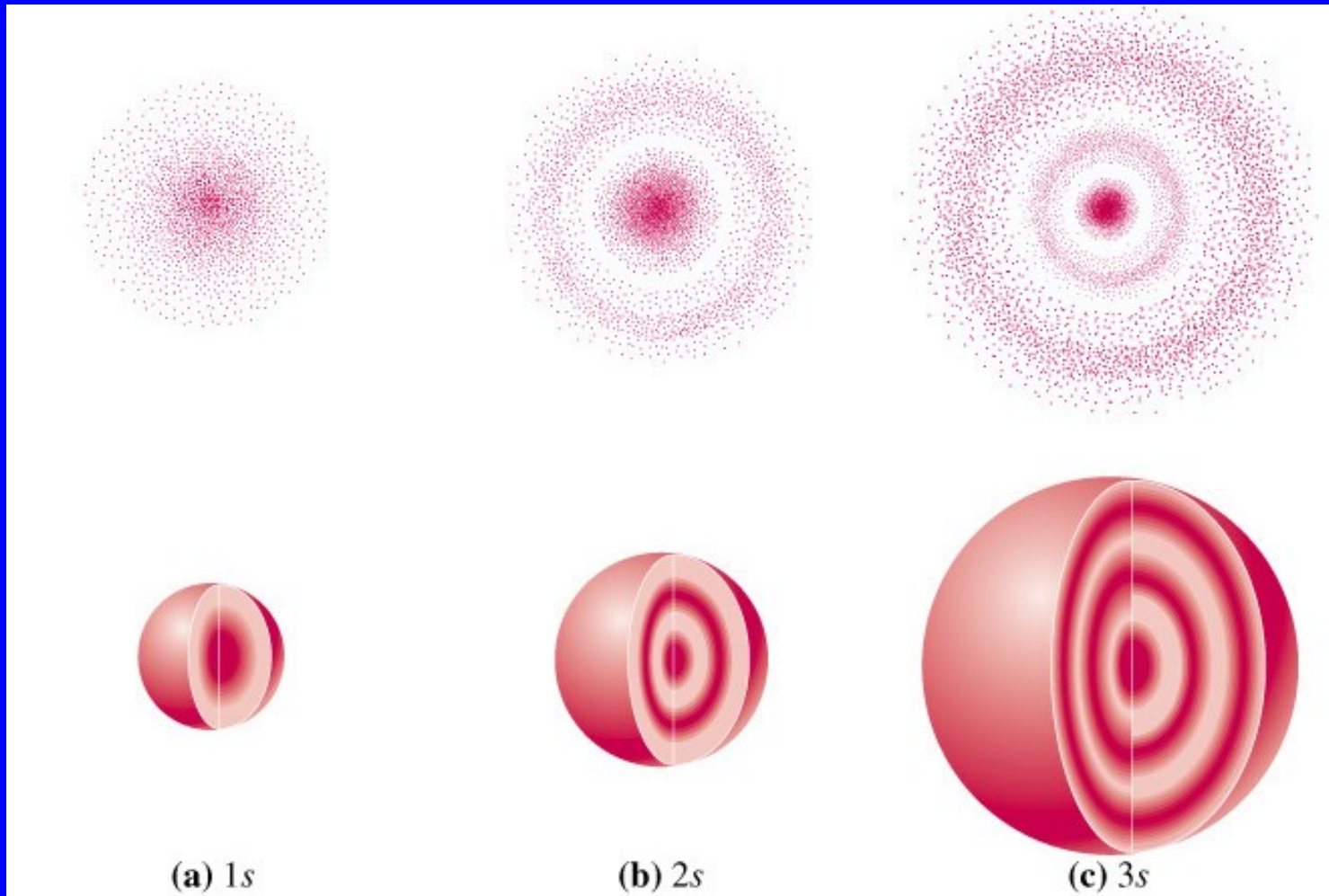


Vi sono vari modi di rappresentare un orbitale:



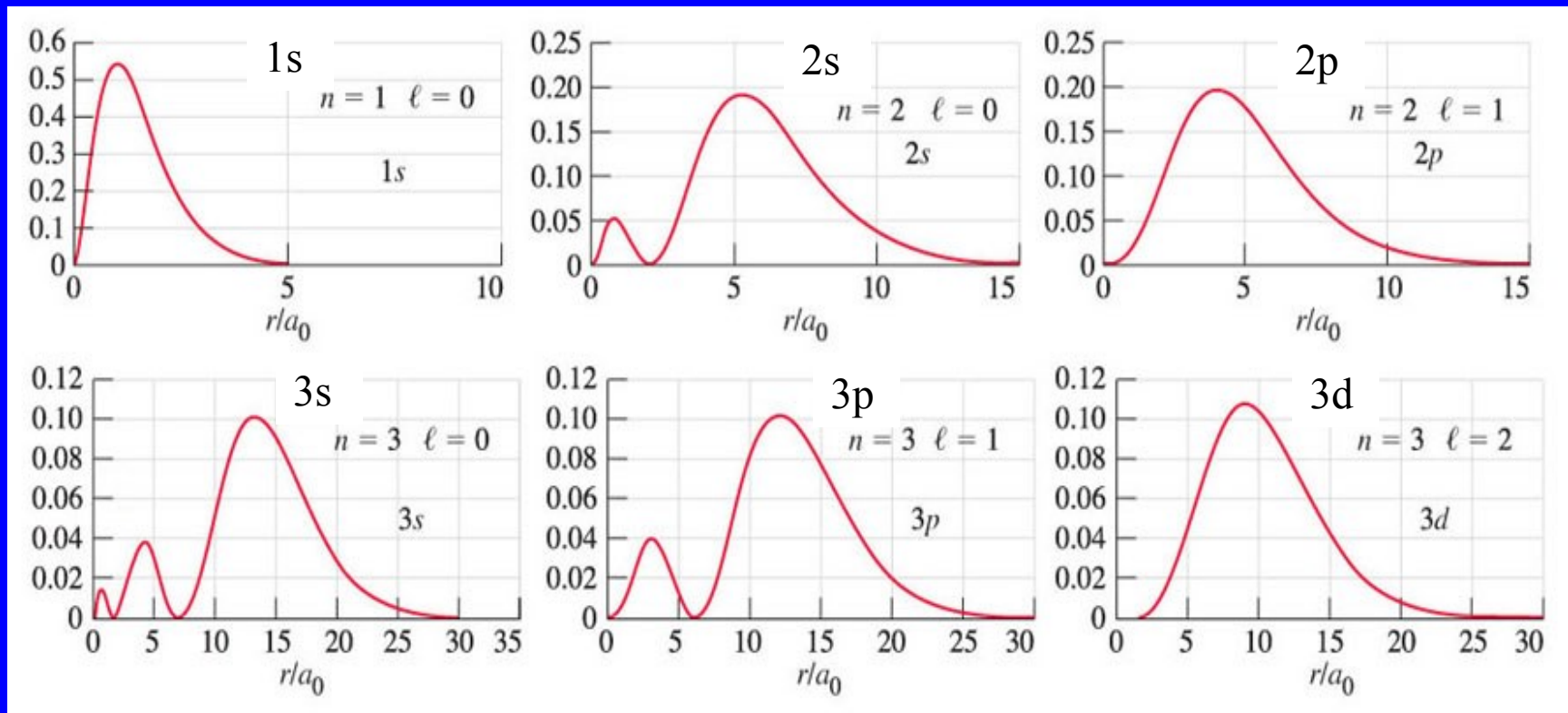
- 1) Si riporta la probabilità di trovare l'elettrone con una punteggiatura tanto più fitta quanto maggiore è il valore della probabilità
- 2) Si riporta la superficie che racchiude un certo valore (ad esempio il 99%) della probabilità di trovare l'elettrone.

Per orbitali di tipo  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$ ,... la forma è sempre sferica ma le dimensioni della sfera aumentano con  $n$ , cioè l'orbitale  $2s$  è più grande dell'orbitale  $1s$ , il  $3s$  è più grande del  $2s$ , ecc..



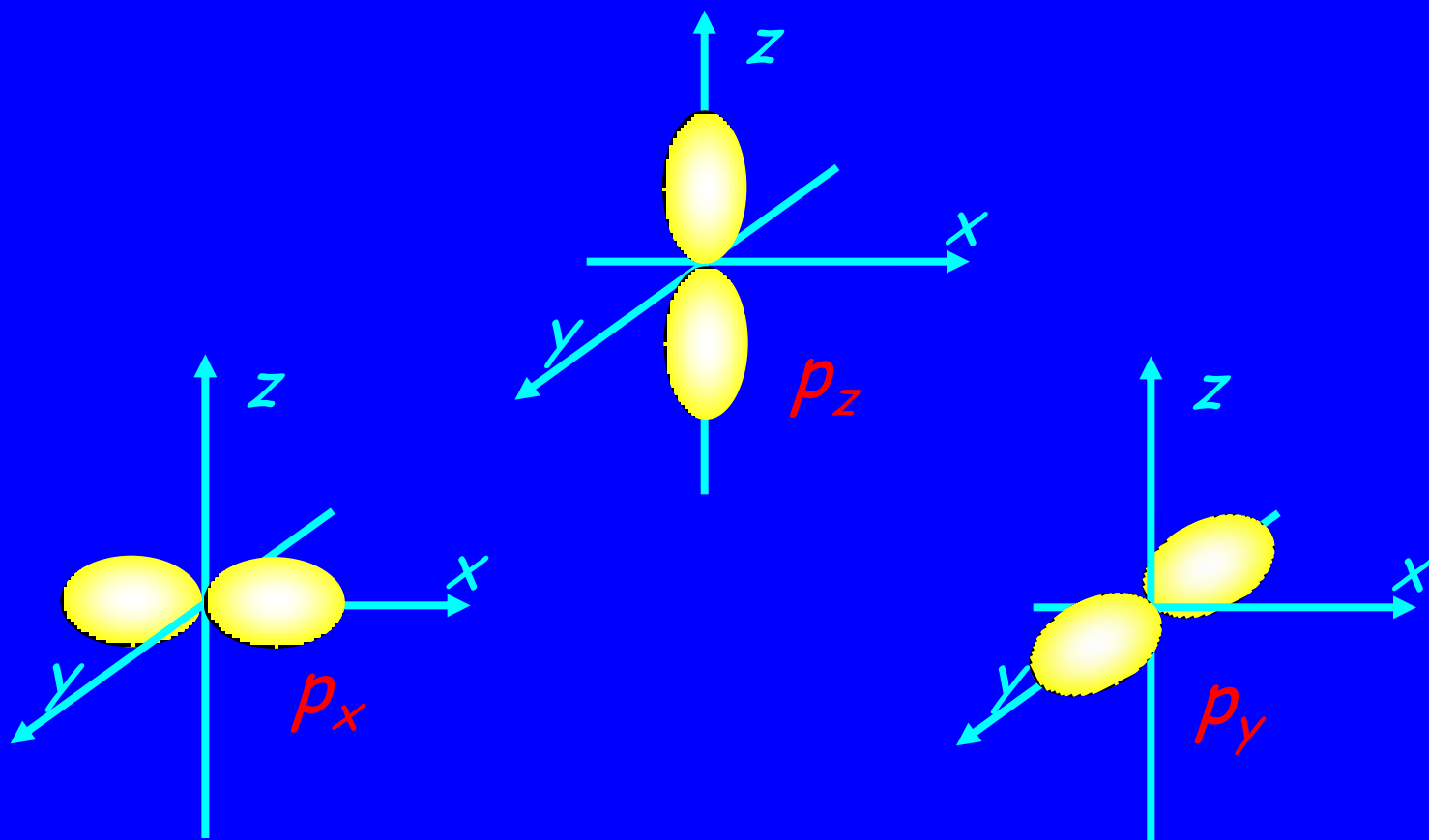
# Distribuzioni radiali di probabilità per vari orbitali

Il massimo più esterno determina le dimensioni. Confronta con le forme degli orbitali 1s, 2s e 3s:

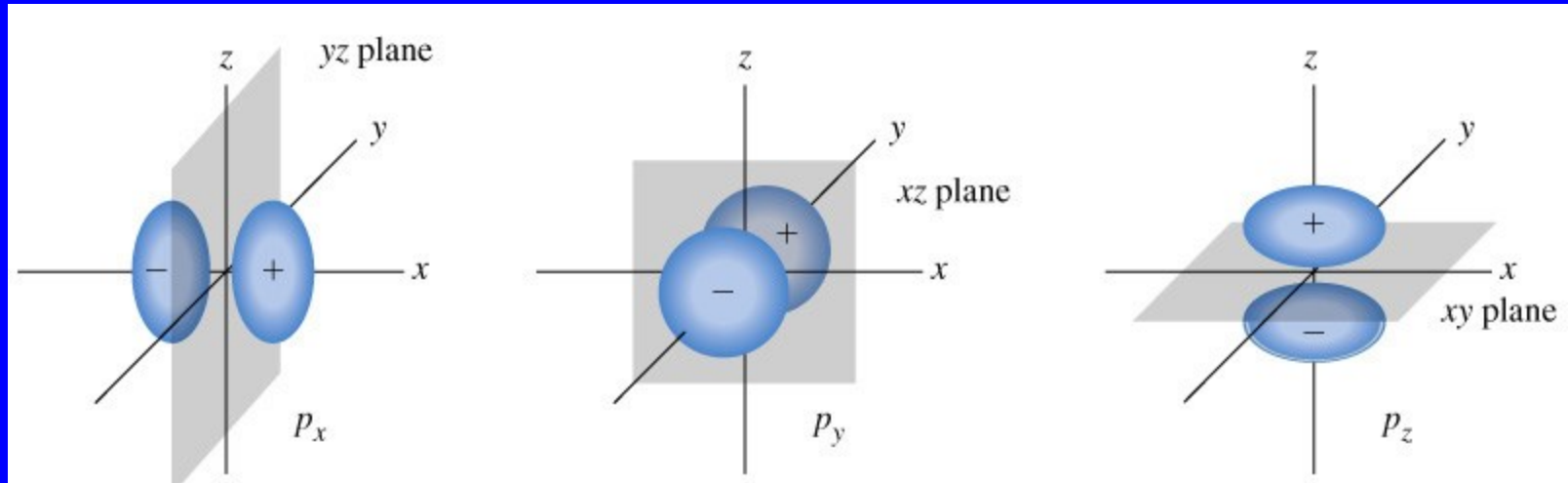


Vi sono tre orbitali p, tutti con la stessa forma base costituita da due lobi posti sulla stessa linea, uno sopra e uno sotto il nucleo.

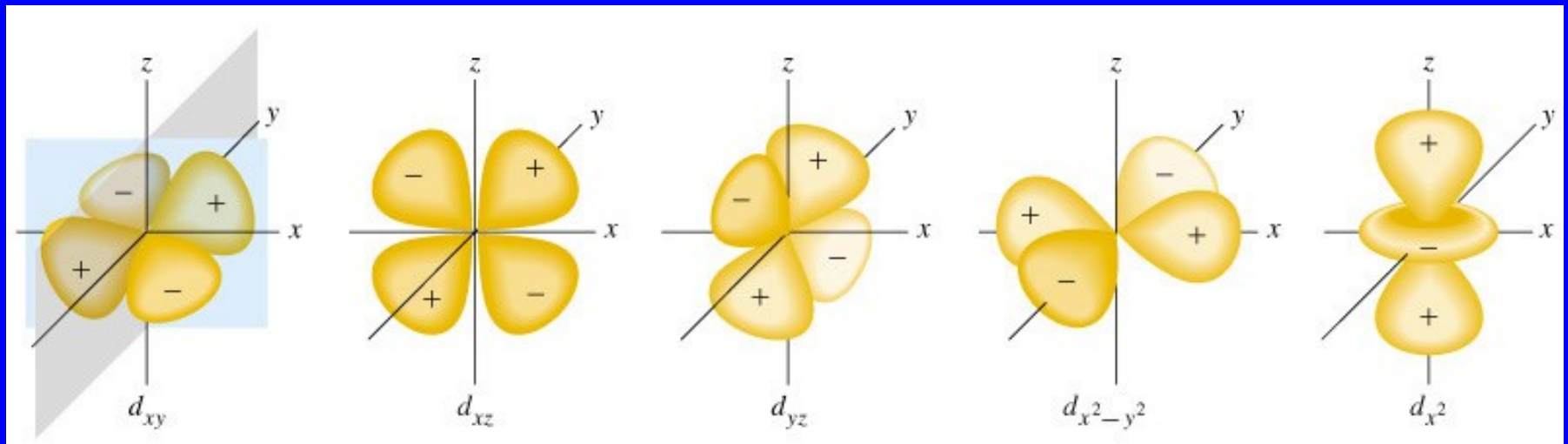
Questi tre orbitali sono distinti dalla loro orientazione ed indicati come  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  a seconda che la linea dei lobi sia diretta lungo gli assi  $x$ ,  $y$ ,  $z$



# Orbitali p

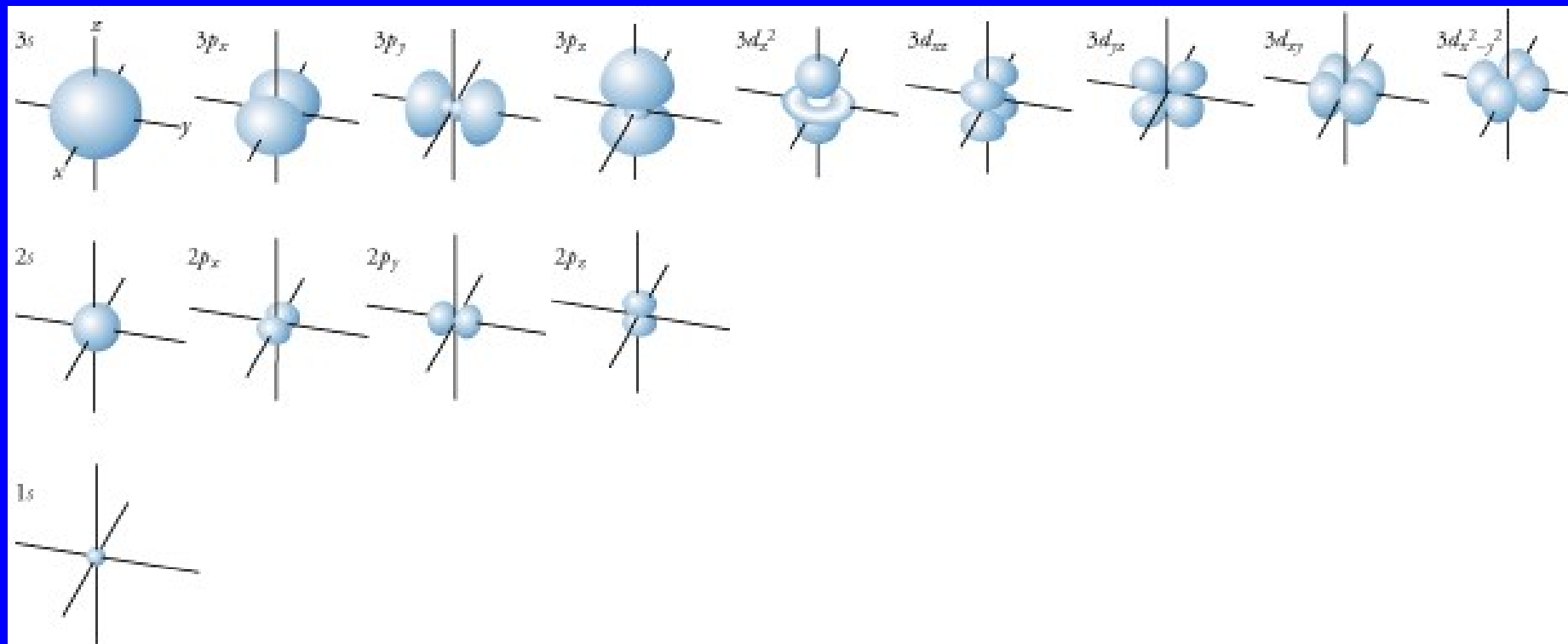


Vi sono cinque orbitali **d** che hanno le seguenti forme:





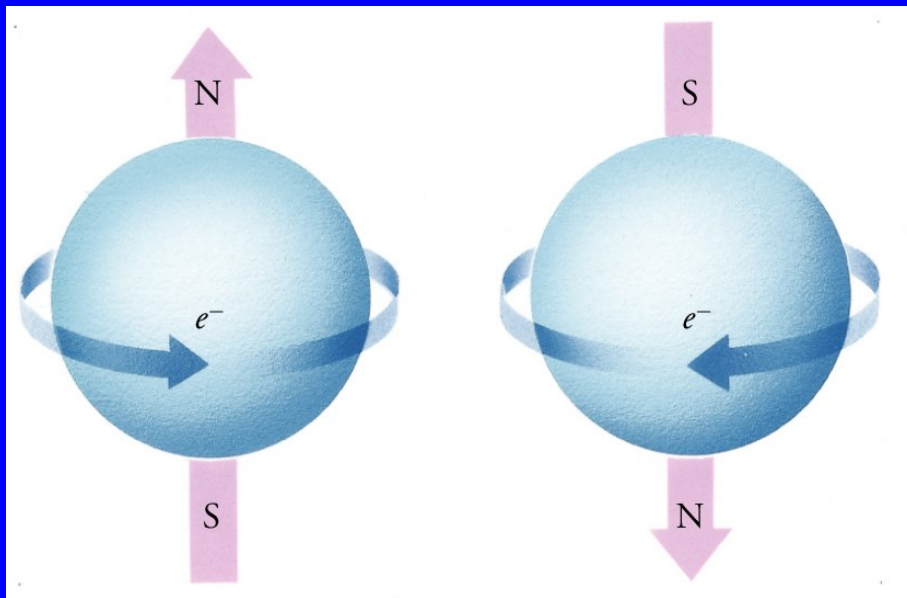
# Riassumendo



## Spin elettronico

Per spiegare completamente le proprietà atomiche è necessario associare all'elettrone il **numero quantico di spin  $m_s$**  che determina i due possibili orientamenti dell'asse di rotazione dell'elettrone corrispondenti a  $m_s=+1/2$  e  $-1/2$ .

L'elettrone si comporta come se fosse una sfera carica in rotazione ed in conseguenza di ciò si comporta come un dipolo magnetico (di fatto un piccolo magnete) nella direzione dell'asse magnetico e con verso determinato con la regola della mano destra.

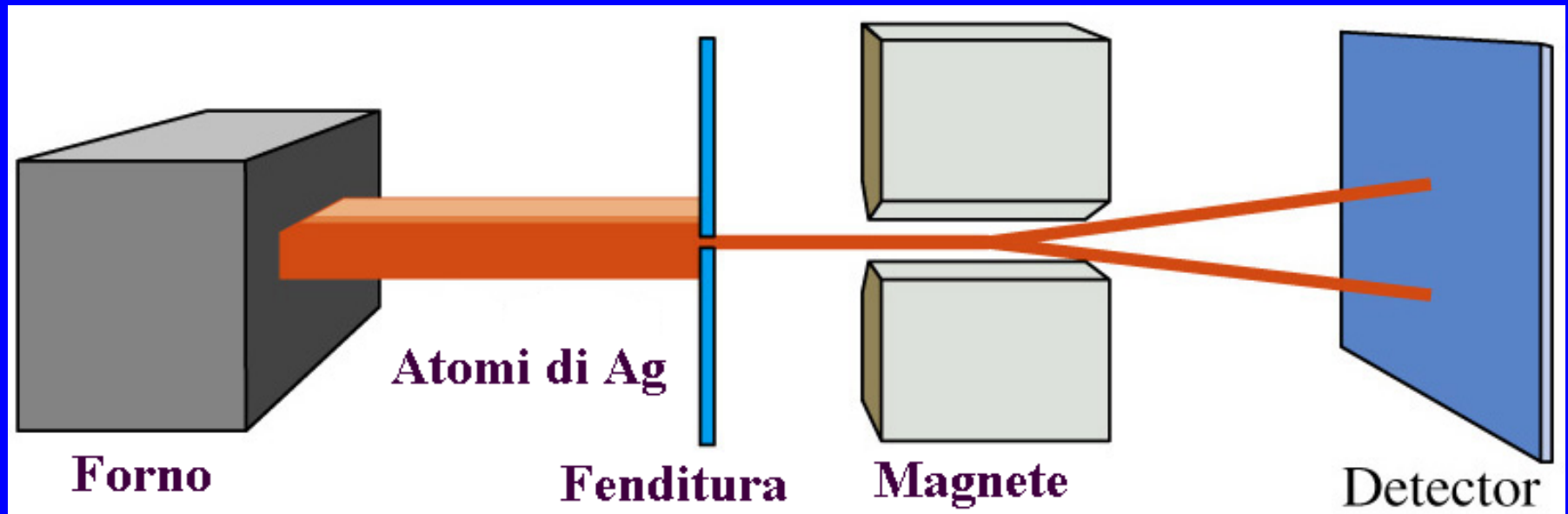


A causa di restrizioni quantiche sono possibili solo due direzioni del momento magnetico corrispondenti ai numeri quantici di spin  $m_s=+1/2$  e  $-1/2$ .

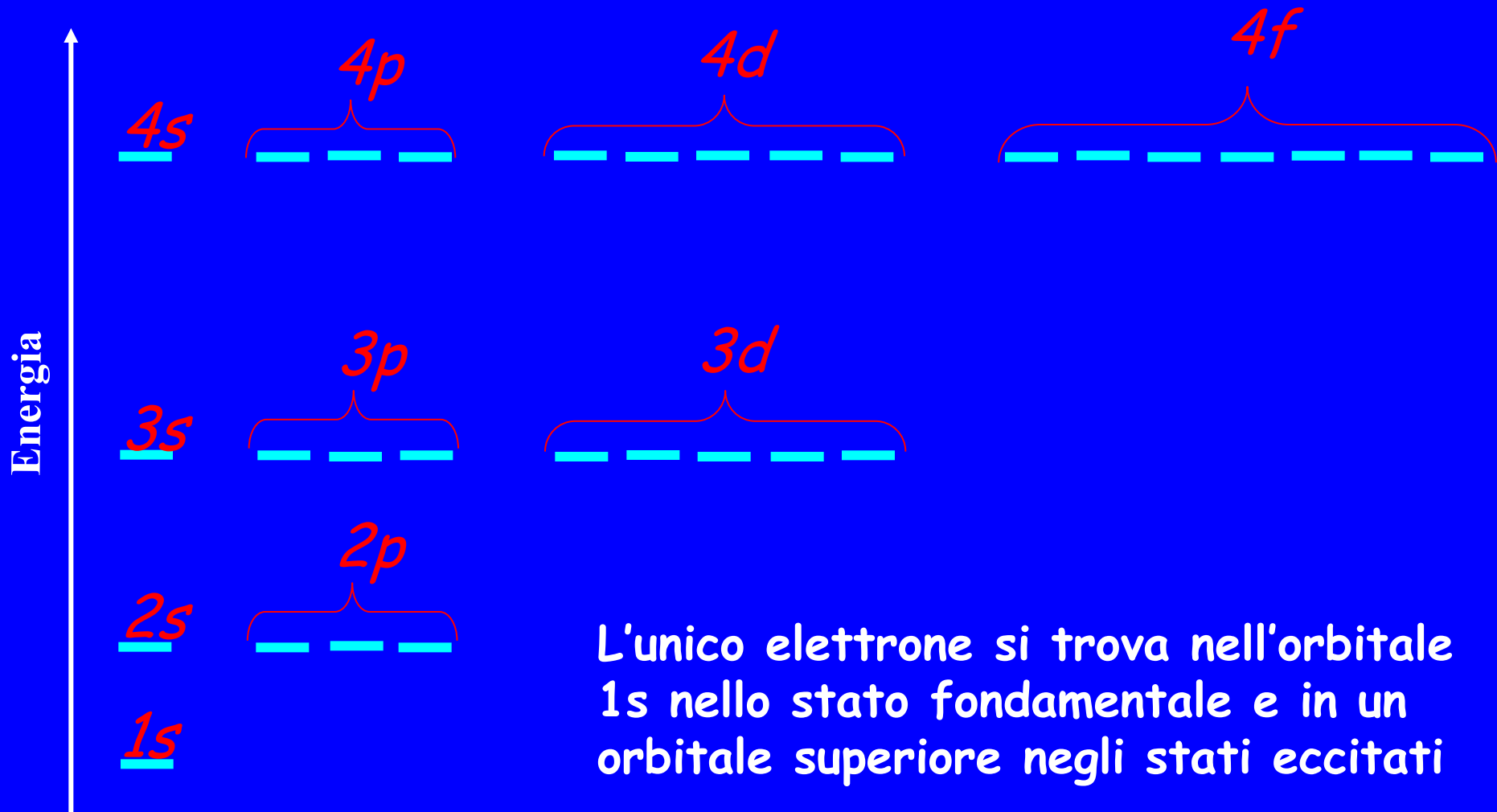
Le proprietà magnetiche dello spin elettronico furono osservate sperimentalmente da Stern e Gerlach nel 1921 studiando il comportamento di un fascio di atomi di argento in un campo magnetico (lo stesso esperimento venne poi ripetuto per atomi di idrogeno).

Il fascio di atomi è diviso in due per effetto del campo: metà degli atomi ( $m_s=+1/2$ ) sono deviati in una direzione e metà ( $m_s=-1/2$ ) nell'altra direzione.

Il fatto che la traiettoria degli atomi è influenzata dal magnete dimostra che gli elettroni stessi agiscono come piccoli magneti.



Per l'atomo di idrogeno e gli ioni monoelettronici l'energia degli orbitali dipende solo da  $n$  ( $E_n = -R_H/n^2$ )



# Configurazioni elettroniche di atomi polielettronici

Una configurazione elettronica di un atomo è una particolare distribuzione degli elettroni fra i vari sottostrati ovvero fra i vari orbitali senza la specificazione degli  $m_\ell$ .

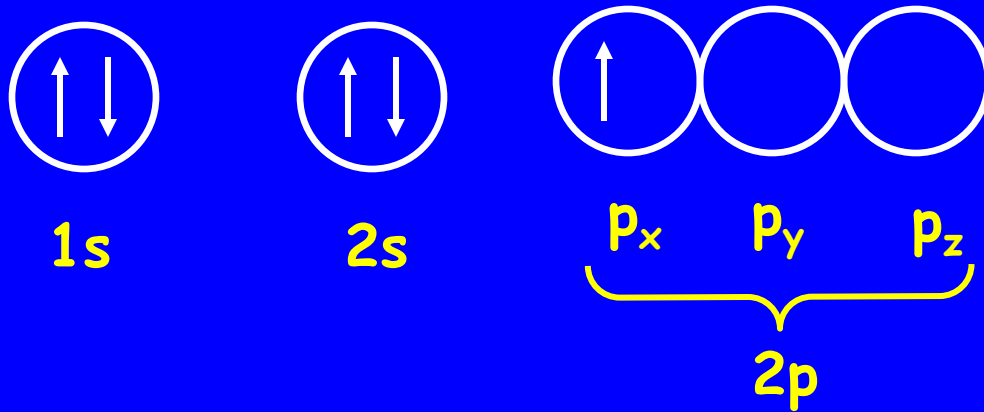
Essa è indicata dalla successione dei simboli dei sottostrati con un indice in alto a destra che indica il numero di elettroni presenti nel sottostrato .

Ad esempio una configurazione per l'atomo di **litio** ( $Z=3$  e quindi 3 elettroni) è



Si fa spesso uso di una rappresentazione grafica in cui ogni orbitale è rappresentato da un cerchio (o da un quadrato) e sono riportati tutti gli orbitali possibili per ogni sottostrato. La presenza di un elettrone in un orbitale è indicata da una freccia che punta verso l'alto per  $m_s=+1/2$  e verso il basso per  $m_s=-1/2$ .

Ad esempio la seguente configurazione elettronica dell'atomo di **boro** può essere rappresentata



I numeri quantici dei cinque elettroni sono:

$n=1$	$l=0$	$m_l=0$	$m_s=+1/2$
$n=1$	$l=0$	$m_l=0$	$m_s=-1/2$
$n=2$	$l=0$	$m_l=0$	$m_s=+1/2$
$n=2$	$l=0$	$m_l=0$	$m_s=-1/2$
$n=2$	$l=1$	$m_l=-1$	$m_s=+1/2$

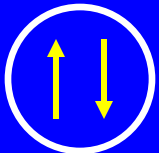
Non tutte le possibili configurazioni elettroniche sono fisicamente permesse.

Ciò è regolato dal **principio di esclusioni di Pauli** che afferma che **due elettroni in un atomo non possono avere tutti e quattro i numeri quantici uguali.**

Poiché un elettrone in un dato orbitale ha i numeri quantici  $n$ ,  $\ell$  e  $m_\ell$  fissati ne segue che il restante numero quantico  $m_s$  può assumere solo i valori  $m_s = +1/2$  e  $m_s = -1/2$ , quindi **un dato orbitale può essere occupato al massimo da due elettroni con spin opposto.**

Ad esempio l'orbitale  $1s$  è caratterizzato dai numeri quantici  $n=1$ ,  $\ell=0$  e  $m_\ell=0$  e può contenere solo due elettroni con  $m_s = +1/2$  e  $m_s = -1/2$ .

Ciò può essere rappresentato graficamente da un cerchietto con due frecce con verso opposto



Il numero massimo di elettroni nei vari sottostrati è:

$l=0$	s	2 elettroni
$l=1$	p	6 elettroni
$l=2$	d	10 elettroni
$l=3$	f	14 elettroni

ovvero il doppio dei possibili valori di  $m_l$ , cioè  $2(2l+1)$

Esempio:

Quali delle seguenti configurazioni elettroniche sono possibili e quali no:





# Principio di Aufbau

Per un atomo vi sono infinite configurazioni elettroniche possibili.

Fra queste una corrisponde allo **stato a più bassa energia** dell'atomo, nota come **stato fondamentale**.

Tutte le altre configurazioni corrispondono a **stati a più alta energia** noti come **stati eccitati**.

Per determinare lo stato fondamentale di un dato atomo si riempiono gli orbitali in ordine di energia crescente compatibilmente con il principio di esclusione di Pauli.

Ad esempio per l'atomo di litio ( $Z=3$  e quindi 3 elettroni) :

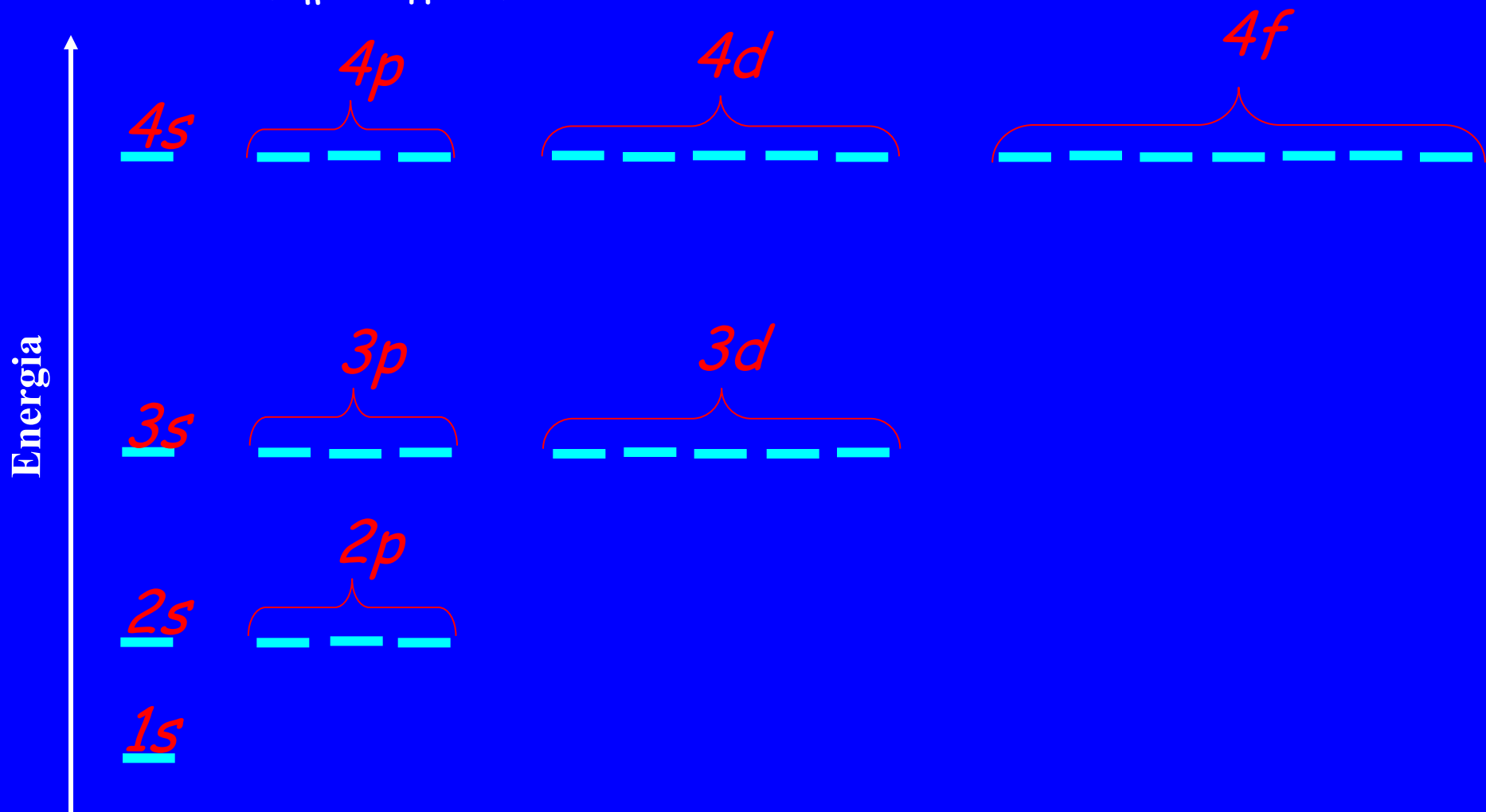
$1s^2 2s^1$  Configurazione corrispondente allo stato fondamentale

$1s^2 2p^1$   
 $1s^1 2s^2$   
.....

} Configurazioni corrispondenti a stati eccitati

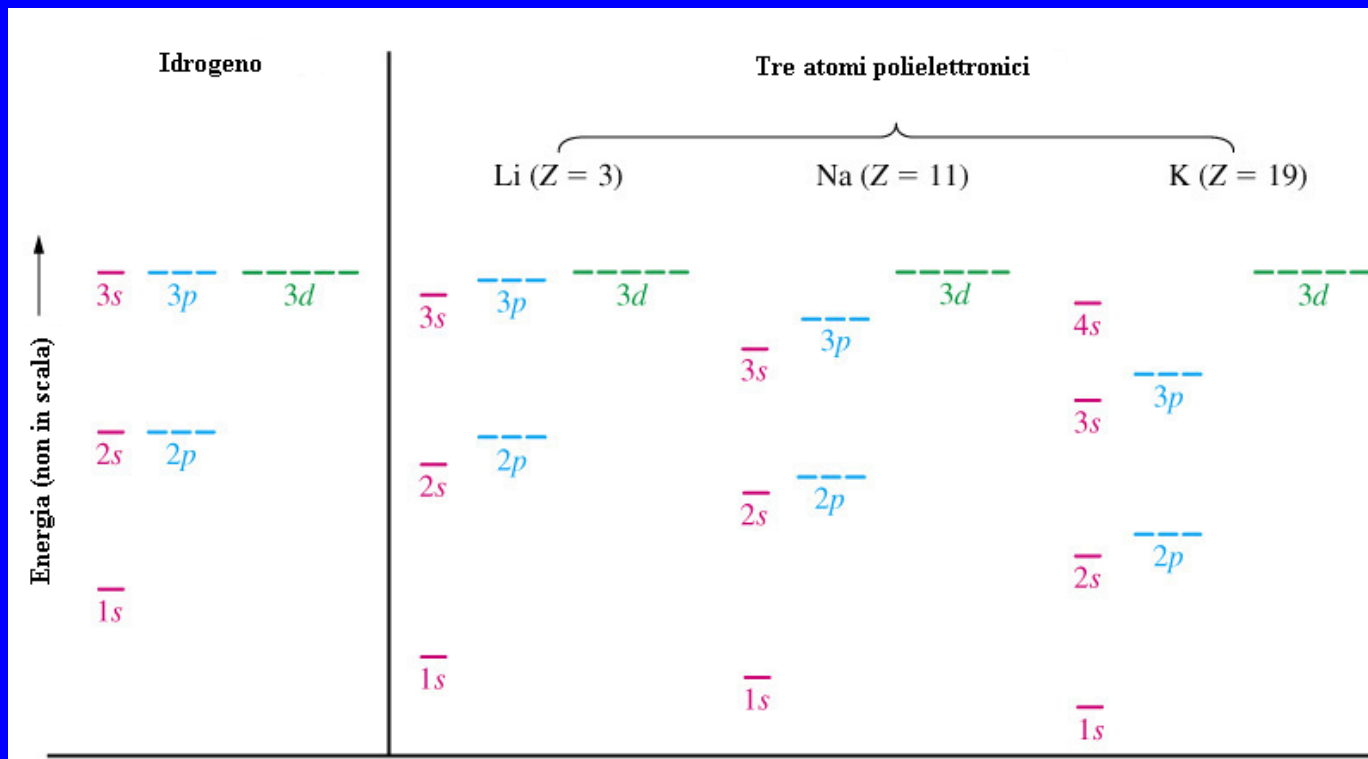
L'applicazione di questo schema per ricavare le configurazioni elettroniche degli stati fondamentali degli atomi è nota come **Principio di Aufbau o della costruzione sequenziale**.

Per l'atomo di idrogeno l'energia degli orbitali dipende solo da  $n$  ( $E_n = -R_H/n^2$ )



Per un **atomo polielettronico** l'energia dipende anche da  $\ell$ , ma non da  $m_\ell$  per cui si dovrebbe parlare di energia dei sottostrati.

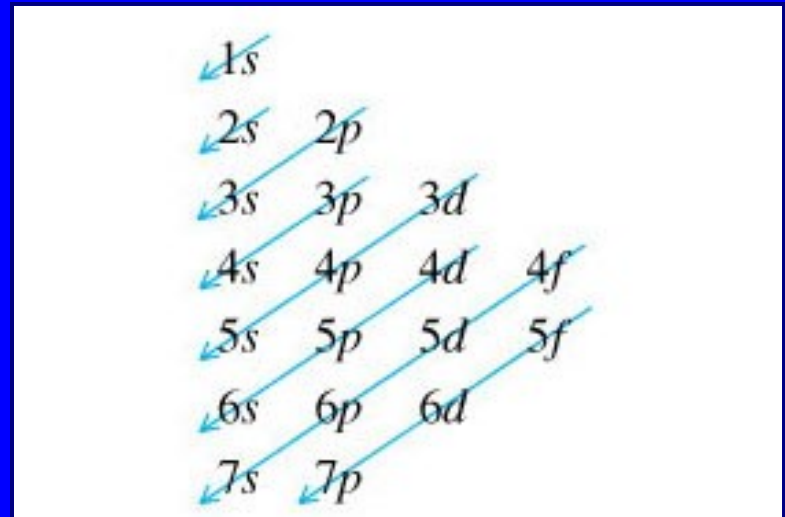
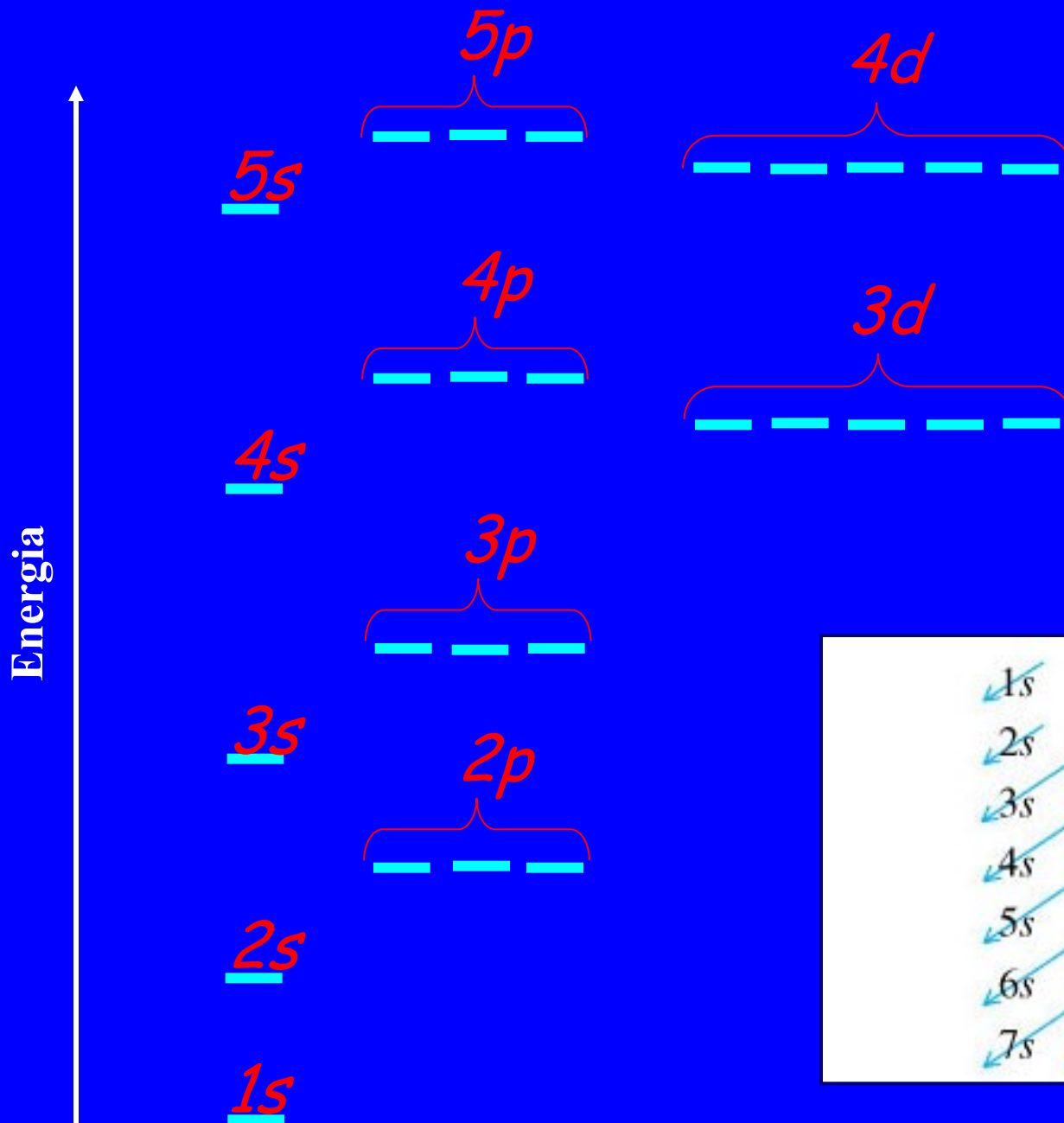
Al crescere di  $n$  la dipendenza dell'energia da  $\ell$  può essere così forte che orbitali di uno strato superiore possono essere più bassi di quelli dello strato inferiore con  $\ell$  elevato:



$$E(4s) < E(3d)$$

L'energia totale di un atomo dipende non soltanto dalle energie dei sottostrati ma anche dalle energie di interazione tra i diversi strati

# Ordine di riempimento per un atomo polielettronico

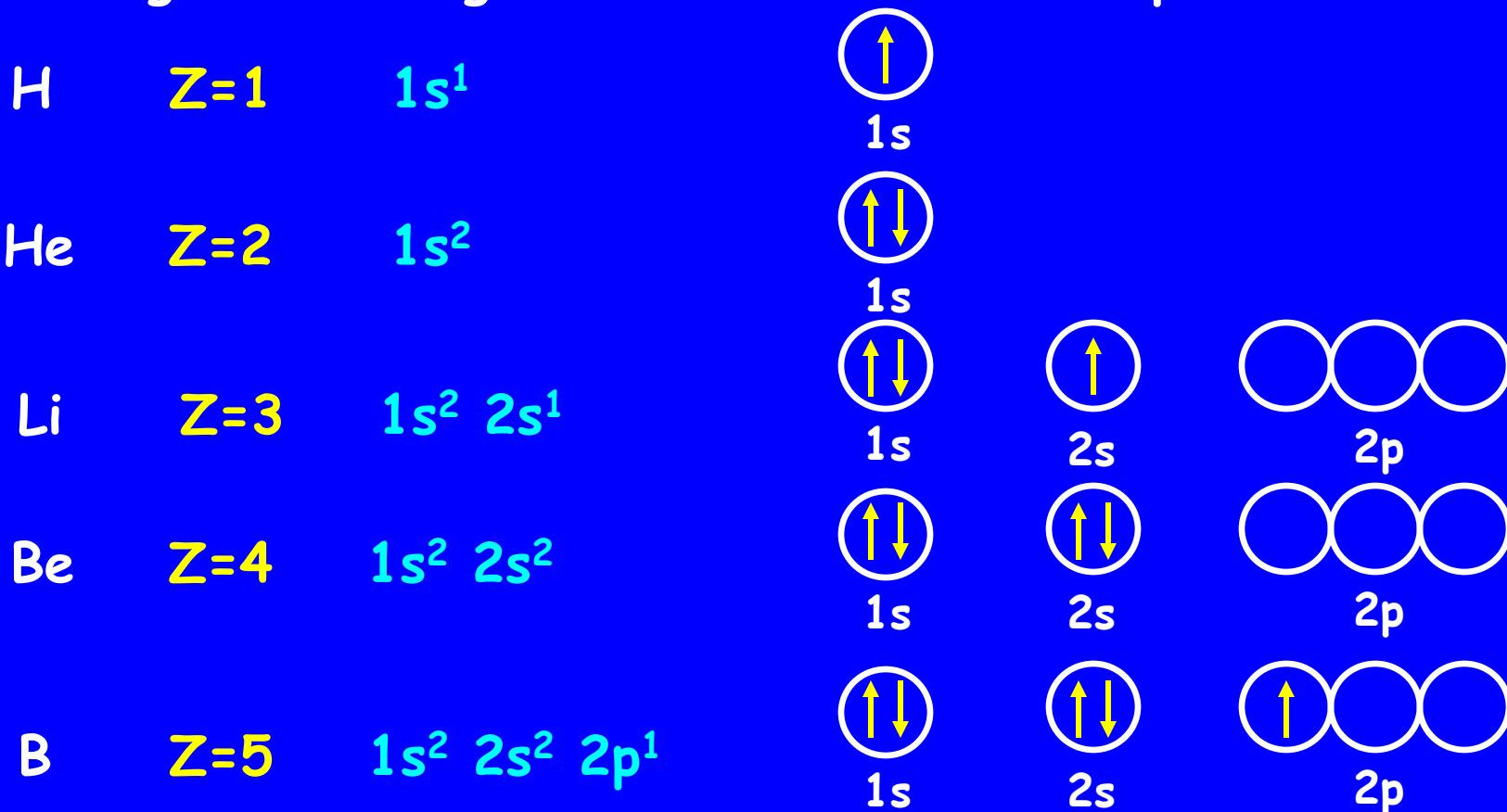


L'ordine delle energie dei sottostrati è dunque:

1s 2s 2p 3s 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s .....

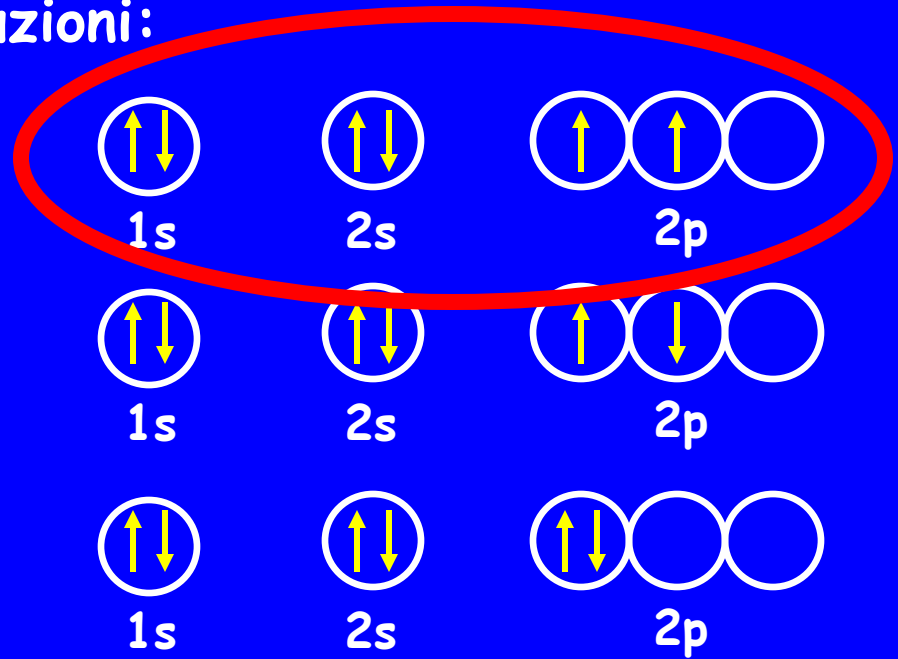
In realtà questo è un particolare ordine di riempimento e quando due sottostrati sono vicini l'ordine delle loro energie può essere invertito.

Le configurazioni degli stati fondamentali dei primi atomi sono



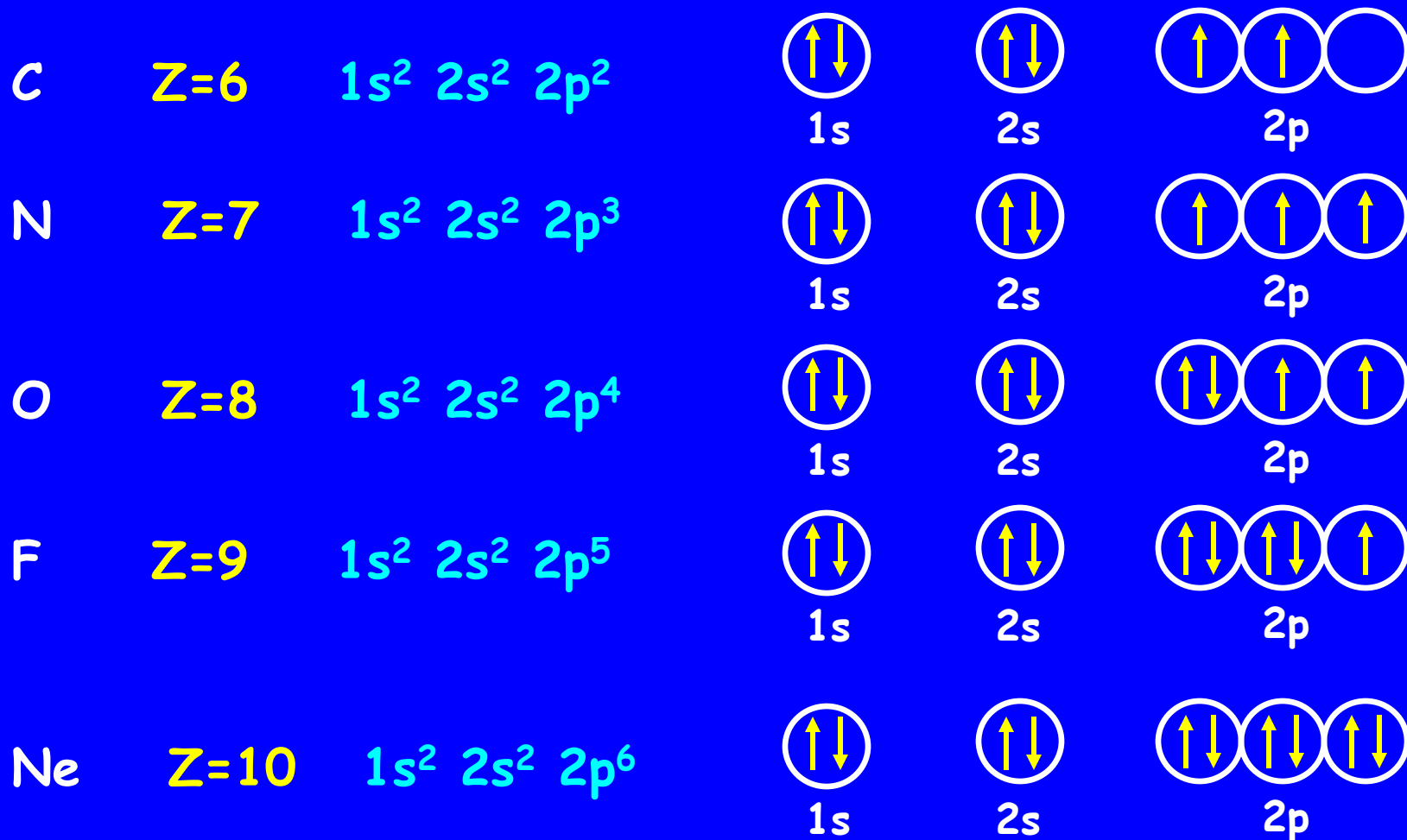
Quando si passa al carbonio ( $Z=6$ ) si pone il problema di come distribuire i due elettroni fra i tre orbitali del sottostrato 2p.

Vi sono tre possibili distribuzioni:



In queste situazioni si applica la **regola di Hund** che stabilisce che in un sottostrato la disposizione degli elettroni a più bassa energia si ottiene introducendo gli elettroni con gli spin paralleli nei vari orbitali del sottostrato e solo successivamente accoppiando gli altri elettroni.

Per il carbonio e gli atomi successivi del secondo periodo si ha quindi:



## Proprietà magnetiche

Le proprietà magnetiche di una sostanza possono fornire informazioni sulla disposizione degli elettroni nell'atomo (o, come vedremo dopo, nella molecola)

Un elettrone in un atomo si comporta come un piccolo magnete e genera un campo magnetico.

Gli effetti dei campi magnetici associati a due elettroni a spin opposto si eliminano a vicenda. Di conseguenza un atomo che ha solo orbitali doppiamente occupati **non** presenta un magnetismo di spin. Al contrario un atomo in cui sono presenti **elettroni spaiati** (cioè che occupano singolarmente un orbitale) mostra un magnetismo di spin.

Nel primo caso la sostanza è **diamagnetica** (non attratta o lievemente respinta da un campo magnetico) mentre nel secondo caso la sostanza è **paramagnetica** (debolmente attratta da un campo magnetico).

Ad esempio sono diamagnetici l'elio e il neon e paramagnetici l'idrogeno e il litio (in forma atomica gassosa, normalmente non è così, ad es.  $H_2$ )



# Configurazioni elettroniche e tavola periodica

Ritorniamo ora al riempimento successivo dei sottostrati fra gli elementi finora considerati, l'elio He ed il neon Ne hanno gli strati  $n=1$  e  $n=2$  completi cosa che conferisce a queste configurazioni una particolare stabilità e rende gli elementi non reattivi



Per semplicità nella configurazione di un atomo si scrive [He] per indicare lo strato  $n=1$  mentre si sta riempiendo lo strato  $n=2$  o [Ne] per indicare gli strati  $n=1$  e  $n=2$  mentre si sta riempiendo lo strato  $n=3$ . Ad esempio:



Main-group elements

s block		Transition elements										p block					
1												18					
1	2											13	14	15	16	17	18
(1s)														(2p)			(1s)
H	He											5	6	7	8	9	10
												B	C	N	O	F	Ne
3	4											13	14	15	16	17	18
(2s)														(3p)			
Li	Be	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
												31	32	33	34	35	36
11	12	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
(3s)														(4p)			
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	49	50	51	52	53	54
														(5p)			
19	20	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
(4s)														(6p)			
K	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	81	82	83	84	85	86
														(7s)			
37	38	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
(5s)																	
Rb	Sr	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg						
55	56	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
(6s)																	
Cs	Ba	Ac†	Rf	Db	(6d)	Sg	Bh	Hs	Mt								
87	88																
(7s)																	
Fr	Ra																

Inner-transition elements

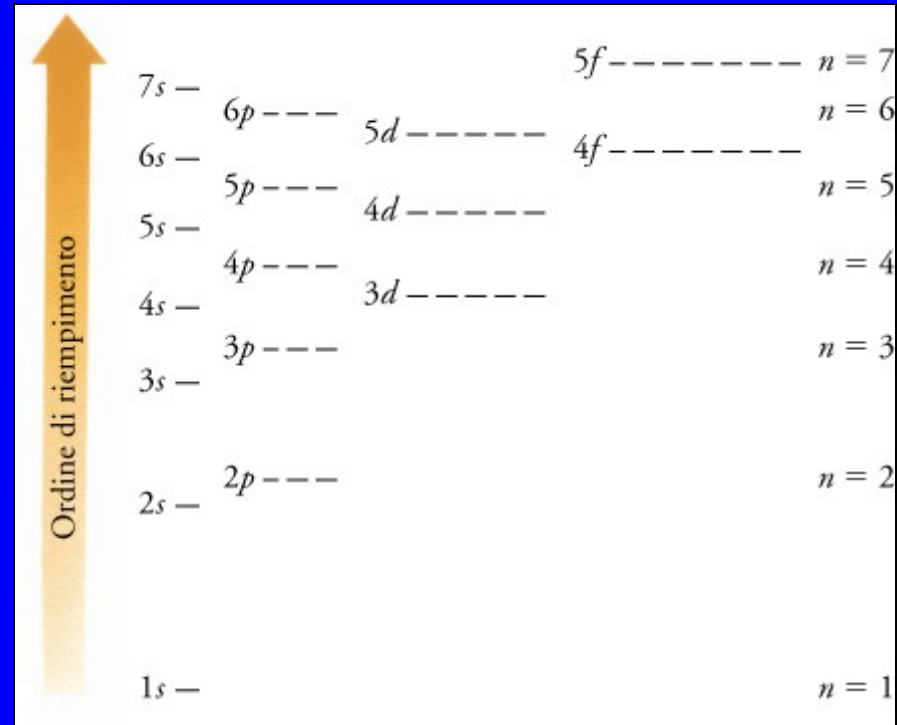
f block													
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
						(4f)							
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
						(5f)							
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

\*

†

Lo strato  $n=3$  inizia a riempirsi con il sodio

Na	Z=11	[Ne] $3s^1$	oppure	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Mg	Z=12	[Ne] $3s^2$		
Al	Z=13	[Ne] $3s^2 3p^1$		
⋮				
Ar	Z=18	[Ne] $3s^2 3p^6$		



Anche se non si è completato lo strato  $n=3$  il sottoguscio rimanente, il  $3d$ , è molto più in alto in energia del  $3p$ , persino più del  $4s$ . Pertanto la configurazione con il sottoguscio  $3p$  riempito è particolarmente stabile e l'atomo è un elemento non reattivo.

Successivamente inizia il riempimento dell'orbitale 4s con

K Z=19 [Ar] 4s<sup>1</sup> ovvero 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>1</sup>

Ca Z=20 [Ar]4s<sup>2</sup>

A questo punto inizia a riempirsi il sottostrato 3d con i metalli di transizione, 10 elementi perchè sono gli elettroni che possono occupare i cinque orbitali del sottostrato 3d.

1s											1s
2s										2p	
3s										3p	
4s					3d					4p	
5s					4d					5p	
6s					5d					6p	
7s					6d						

Sc Z=21 [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>1</sup>

Ti Z=22 [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>2</sup>

V Z=23 [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>3</sup>

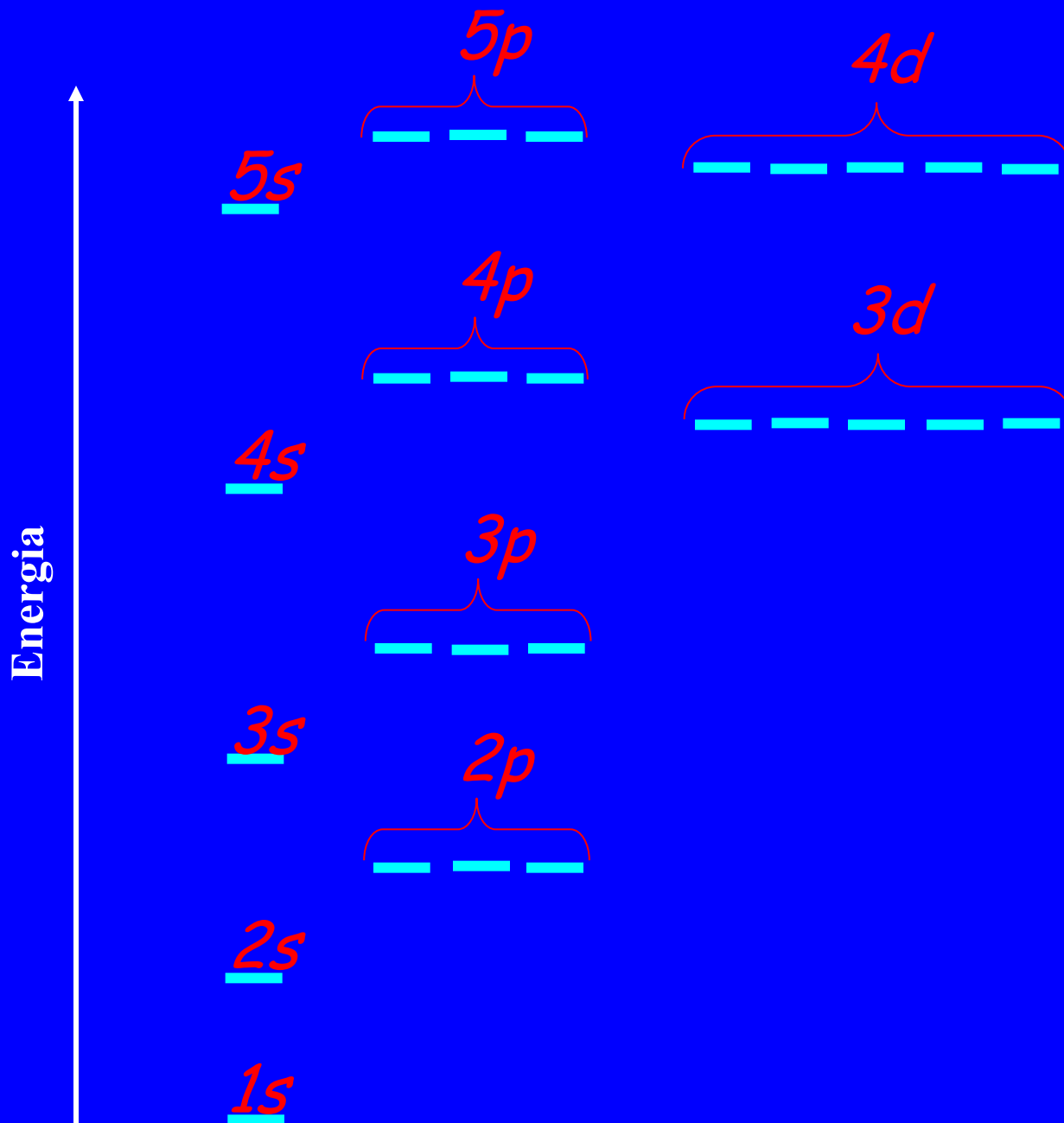
Cr Z=24 non [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>4</sup>  
ma [Ar] 4s<sup>1</sup> 3d<sup>5</sup>

⋮

Zn Z=30 [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup>

Sc:	[Ar]		[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
Ti:	[Ar]		[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>
V:	[Ar]		[Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>
Cr:	[Ar]		[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Mn:	[Ar]		[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
Fe:	[Ar]		[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
Co:	[Ar]		[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
Ni:	[Ar]		[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Cu:	[Ar]		[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Zn:	[Ar]		[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>

# Ordine di riempimento per un atomo polielettronico



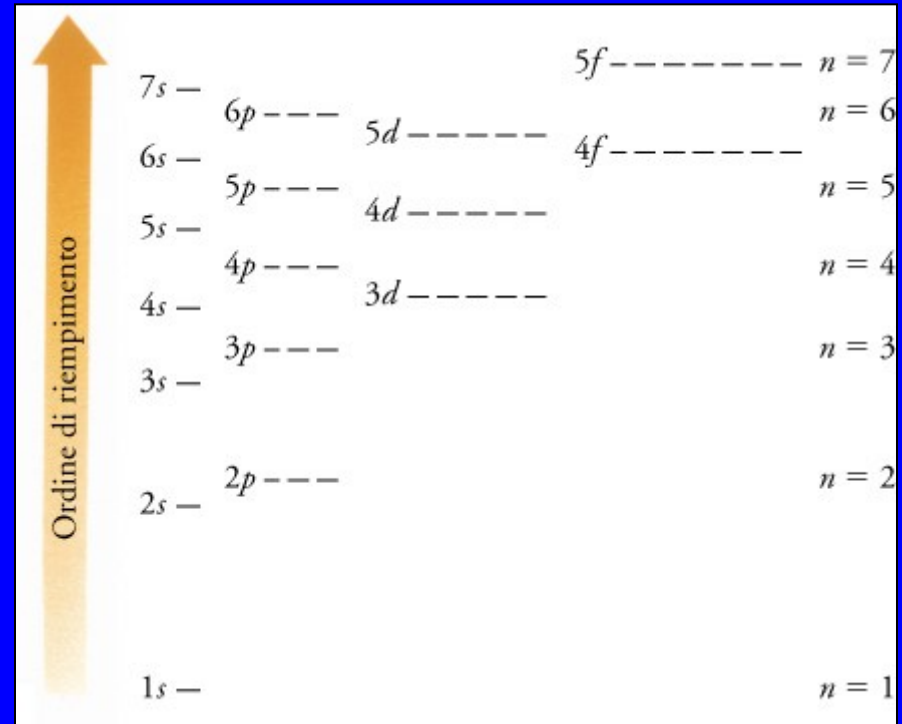
Successivamente si riempie il sottostrato 4p che è poco più alto del 3d con gli elementi

Ga Z=31     [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>1</sup>

Ge Z=32     [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>2</sup>

⋮

Kr Z=36     [Ar] 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup>



Il riempimento del sottostrato 4p conduce di nuovo ad una configurazione stabile (il 4d è molto più alto in energia, perfino più del 5s) e ad un elemento poco reattivo (il kripto)

E' possibile notare che le configurazioni elettroniche degli atomi viste finora seguono un preciso schema che permette di interpretare la tavola periodica. Ricordiamo che nella tavola periodica si possono distinguere sette righe note come periodi e diciotto colonne note come gruppi.



orbitali s

orbitali p

orbitali d

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	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Ra
Fr	Ra	Ac															

orbitali f

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Gli elementi del gruppo più a destra corrispondono al riempimento completo di un sottostrato p (eccetto l'He), che è molto più basso in energia del sottostrato successivo, e quindi ad una configurazione molto stabile.

Tali elementi

He	elio	$1s^2$
Ne	neon	$1s^2 2s^2 2p^6$
Ar	argon	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Kr	kripton	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$

sono quindi non reattivi e noti come **gas nobili** e costituiscono il gruppo VIII A della tavola periodica

Uno strato (o guscio) è stato definito come un gruppo di orbitali aventi lo stesso  $n$ . Questo implica che le posizioni medie degli elettroni in ogni guscio sono vicine fra loro, ma lontane da quelle di orbitali con  $n$  diverso. Gli **elettroni di valenza** sono quelli che occupano lo strato più esterno, quello che viene dopo la configurazione del gas nobile che lo precede. Gli elettroni dei gusci più interni sono in media più vicini al nucleo ed hanno energie più basse (sono più fortemente legati) degli elettroni più esterni. Gli elettroni appartenenti ai gusci più interni sono detti **elettroni di core**.

Quindi elementi successivi ai gas nobili in un gruppo qualsiasi della tavola periodica sono costituiti da un core o nocciolo a gas nobile più una configurazione analoga per i restanti elettroni di valenza.

Elementi dello stesso gruppo (colonna) della tavola periodica hanno configurazioni elettroniche di valenza analoghe. Le proprietà e il comportamento chimico di un atomo dipendono proprio dalla configurazione elettronica di valenza.

Ad esempio gli elementi del gruppo IA hanno configurazioni:

H	idrogeno	$1s^1$	(eccezione)
Li	litio	$[\text{He}] 2s^1$	
Na	sodio	$[\text{Ne}] 3s^1$	
K	potassio	$[\text{Ar}] 4s^1$	

hanno tutti un solo elettrone di valenza ed una configurazione  $ns^1$

Essi sono noti come **metalli alcalini** (eccetto H) ed hanno proprietà chimiche molto simili; ad esempio formano facilmente ioni  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , .... ciò perchè sono solo gli elettroni di valenza ad essere coinvolti nelle reazioni chimiche per cui **configurazioni degli elettroni di valenza simili implicano proprietà chimiche simili.**

Uno dei maggiori successi della meccanica quantistica è proprio la capacità di spiegare gli andamenti periodici scoperti dai chimici con l'introduzione della tavola periodica

Consideriamo gli elementi del gruppo IIA:

Be	berillio	[He] $2s^2$
Mg	magnesio	[Ne] $3s^2$
Ca	calcio	[Ar] $4s^2$
Sr	stronzio	[Kr] $5s^2$

Essi sono noti come **metalli alcalino-terrosi** ed hanno tutti una configurazione degli elettroni di valenza  $ns^2$  e proprietà chimiche simili

La somiglianza tra le configurazioni degli elettroni di valenza spiegano la somiglianza tra le proprietà chimiche all'interno dei gruppi. In molti casi è sufficiente solo conoscere la configurazione di valenza che si può ricavare dal numero del gruppo.



## Main-group elements

s block		Transition elements										p block					
1	2											13	14	15	16	17	18
1 H $1s$																	2 He $1s$
3 Li $2s$	4 Be											5 B	6 C	7 N $2p$	8 O	9 F	10 Ne
11 Na $3s$	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P $3p$	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K $4s$	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn $3d$	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As $4p$	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb $5s$	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc $4d$	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb $5p$	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs $6s$	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re $5d$	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi $6p$	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr $7s$	88 Ra	89 Ac†	104 Rf	105 Db	106 Sg $6d$	107 Bh	108 Hs	109 Mt									

## Inner-transition elements

f block													
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd $4f$	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm $5f$	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

\*

†

## Raggio atomico

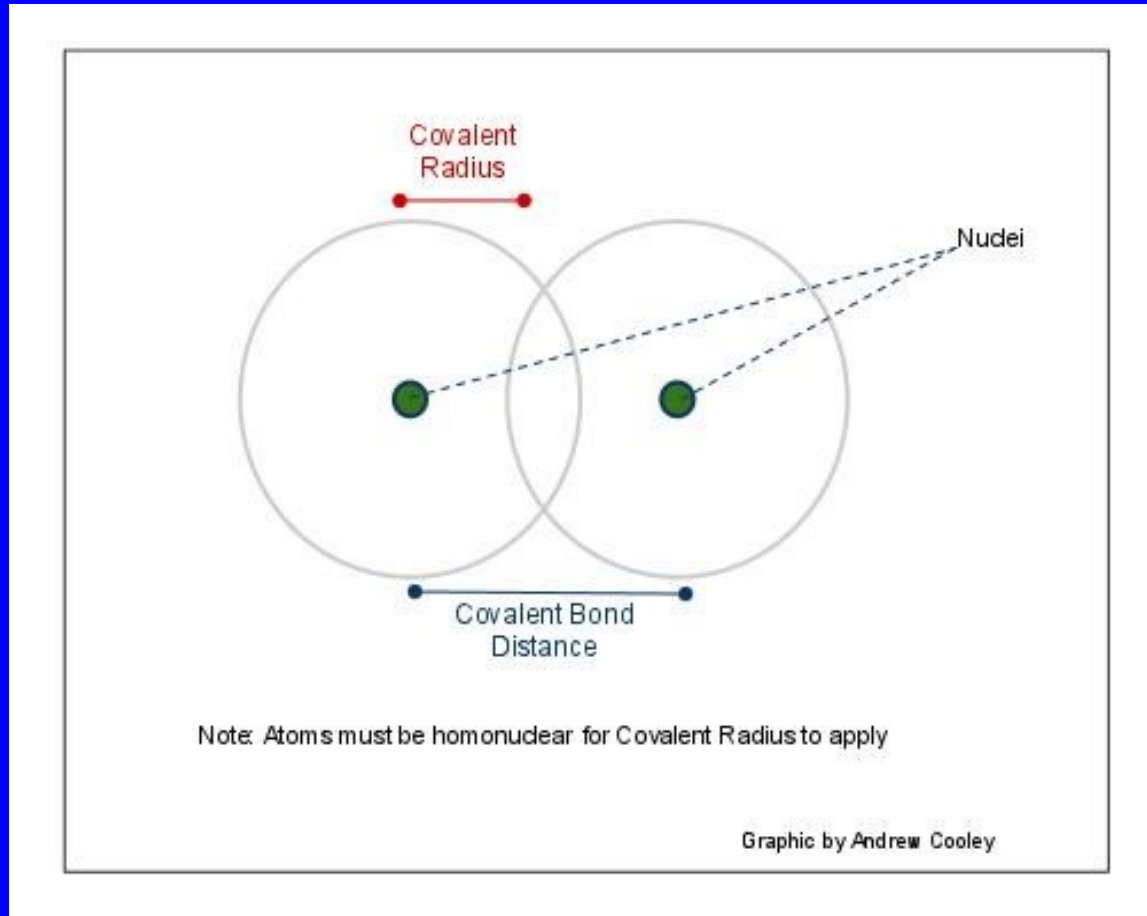
Un atomo non ha una grandezza definita in quanto la distribuzione statistica degli elettroni non termina bruscamente ad una certa distanza ma diminuisce gradualmente con la distanza dal nucleo. Di conseguenza le dimensioni di un atomo sono definite in maniera alquanto arbitraria e diverse definizioni di raggi atomici sono possibili. La più comune si riferisce ai raggi covalenti, ricavati dalla distanza fra i nuclei in composti molecolari  $H_2$ ,  $Cl_2$ , ecc.

I raggi atomici seguono il seguente andamento:

- diminuiscono da sinistra a destra lungo un periodo
- aumentano scendendo lungo il gruppo

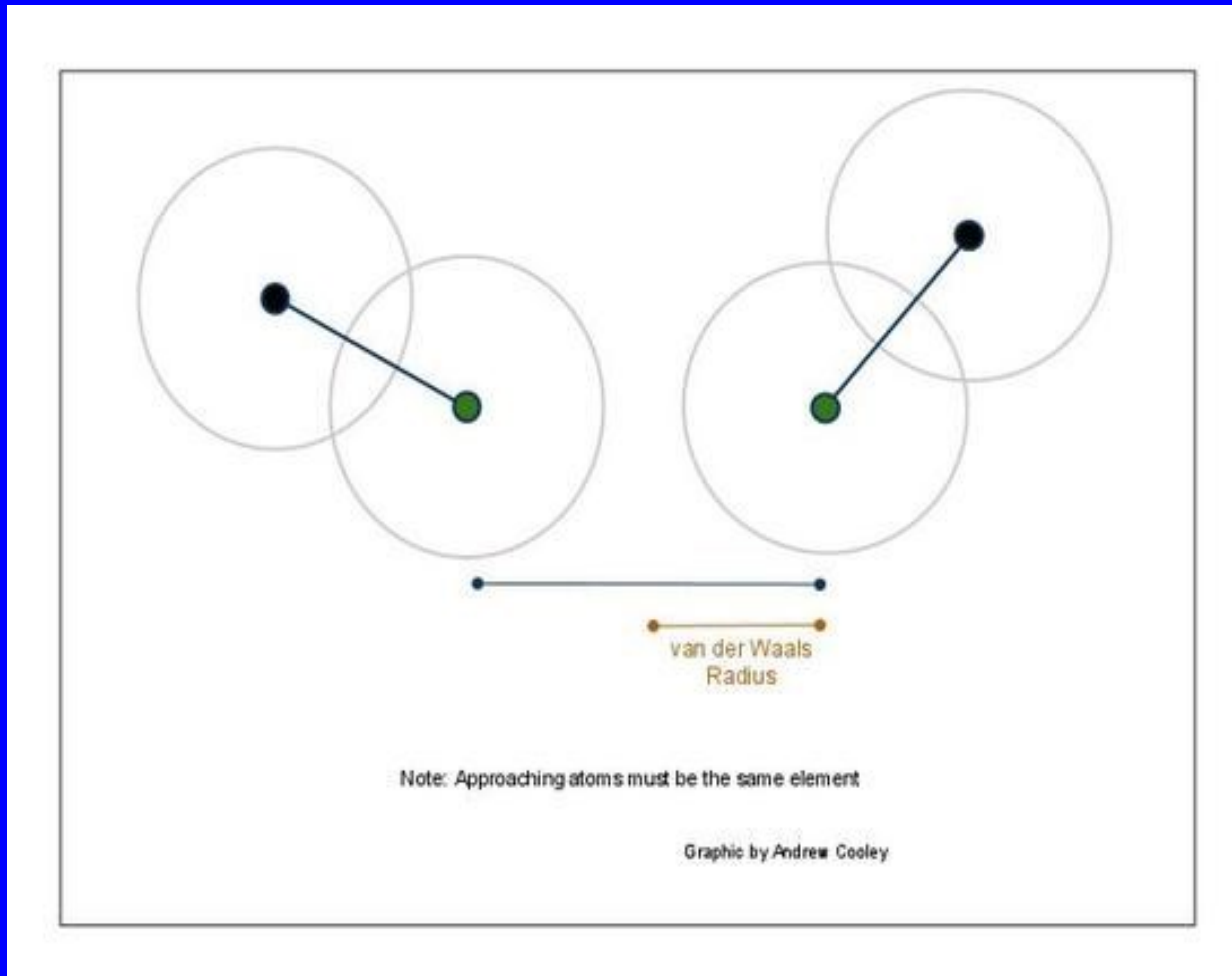


# Raggio covalente vs Raggio di van der Waals



Metà della distanza che separa due atomi legati covalentemente

# Raggio covalente vs Raggio di van der Waals



Metà della distanza che separa due atomi non legati

1A



H

37

8A



He

31

2A



Li

152



Be

112

3A



B

85

4A



C

77

5A



N

75

6A



O

73

7A



F

72



Na

186



Mg

160



Al

143



Si

118



P

110



S

103



Cl

100



Ar

98



K

227



Ca

197



Ga

135



Ge

122



As

120



Se

119



Br

114



Kr

112



Rb

248



Sr

215



In

167



Sn

140



Sb

140



Te

142



I

133



Xe

131



Cs

265



Ba

222



Tl

170



Pb

146



Bi

150



168

Po



At

(140)



Rn

(141)

Questo andamento può essere spiegato sulla base dei fattori che influenzano le dimensioni dell'orbitale più esterno:

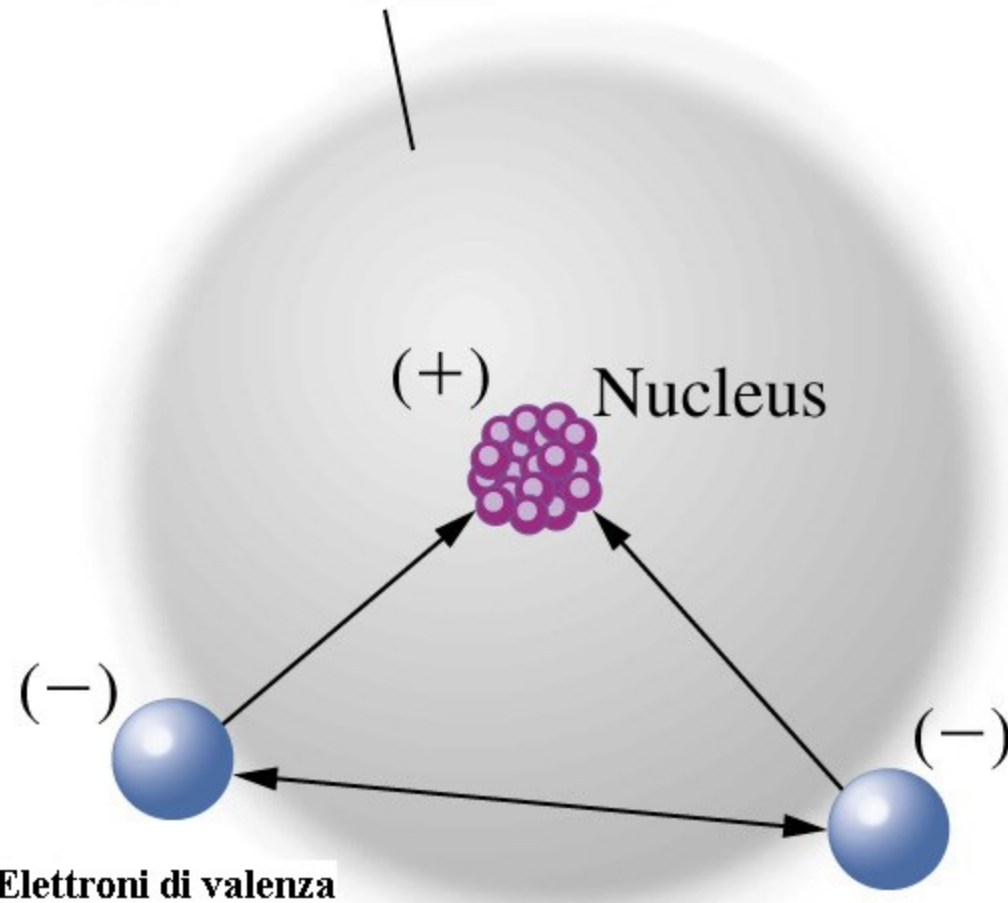
1. maggiore è il numero quantico  $n$  più grande è l'orbitale
2. maggiore è la carica nucleare efficace più piccolo è l'orbitale

La **carica nucleare efficace** è la carica positiva netta di cui un elettrone risente tenendo conto dell'azione di schermo degli elettroni più interni.

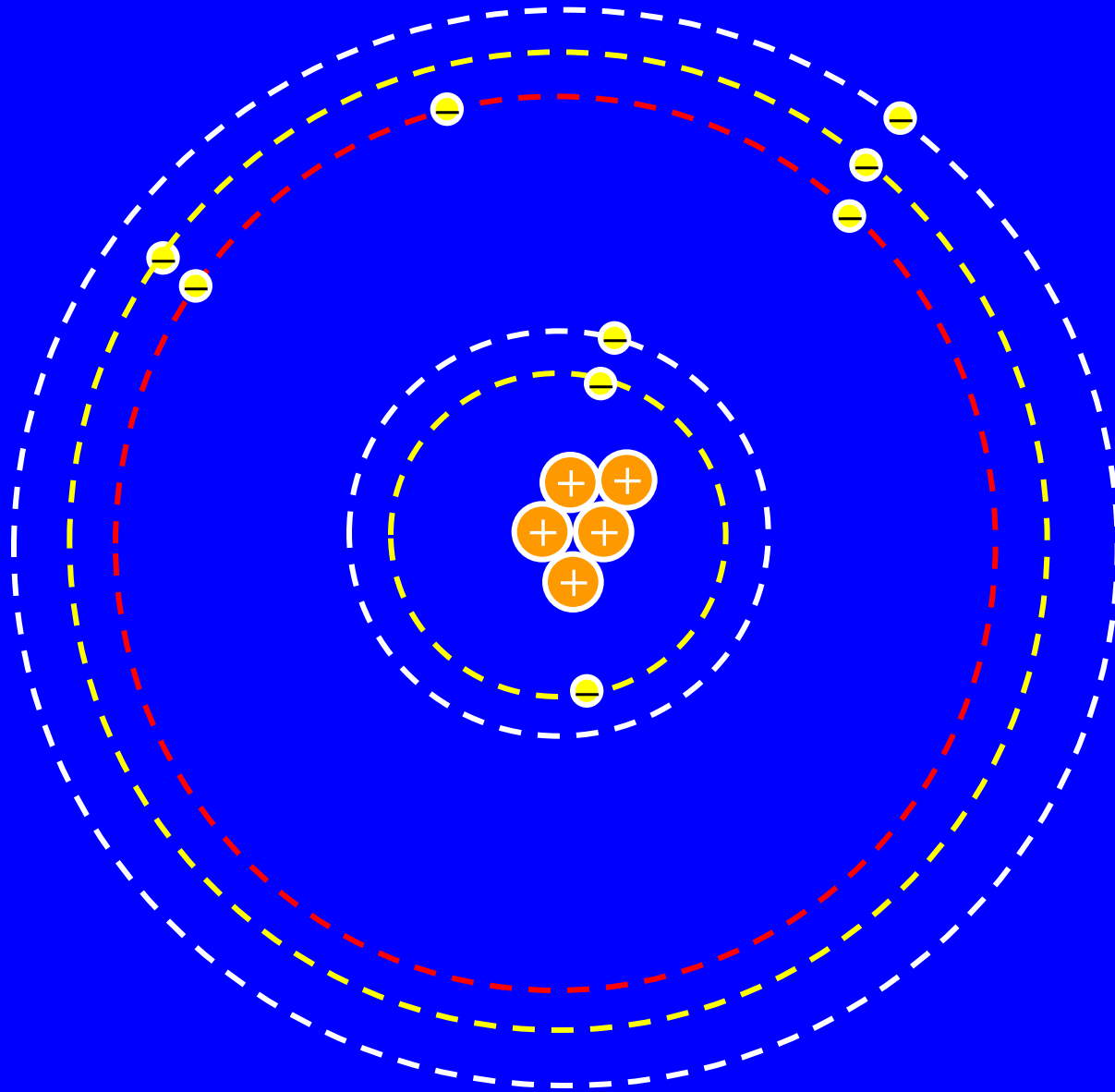
Li litio  $1s^2 2s^1$   $Z=3$   $Z_{\text{eff}}=3-2=1$  per l'elettrone  $2s$

La carica nucleare efficace aumenta lungo un periodo perchè aumenta  $Z$  ma non gli elettroni del core.

**Schermo alla carica nucleare da  
parte degli elettroni di core**



# Costruzione incrementale



$E_{\text{eff}} = 11.222 \text{ eV}$

$R = 352 \text{ pm}$

$Z_{\text{eff}} = Z = 8$

## Energia di ionizzazione

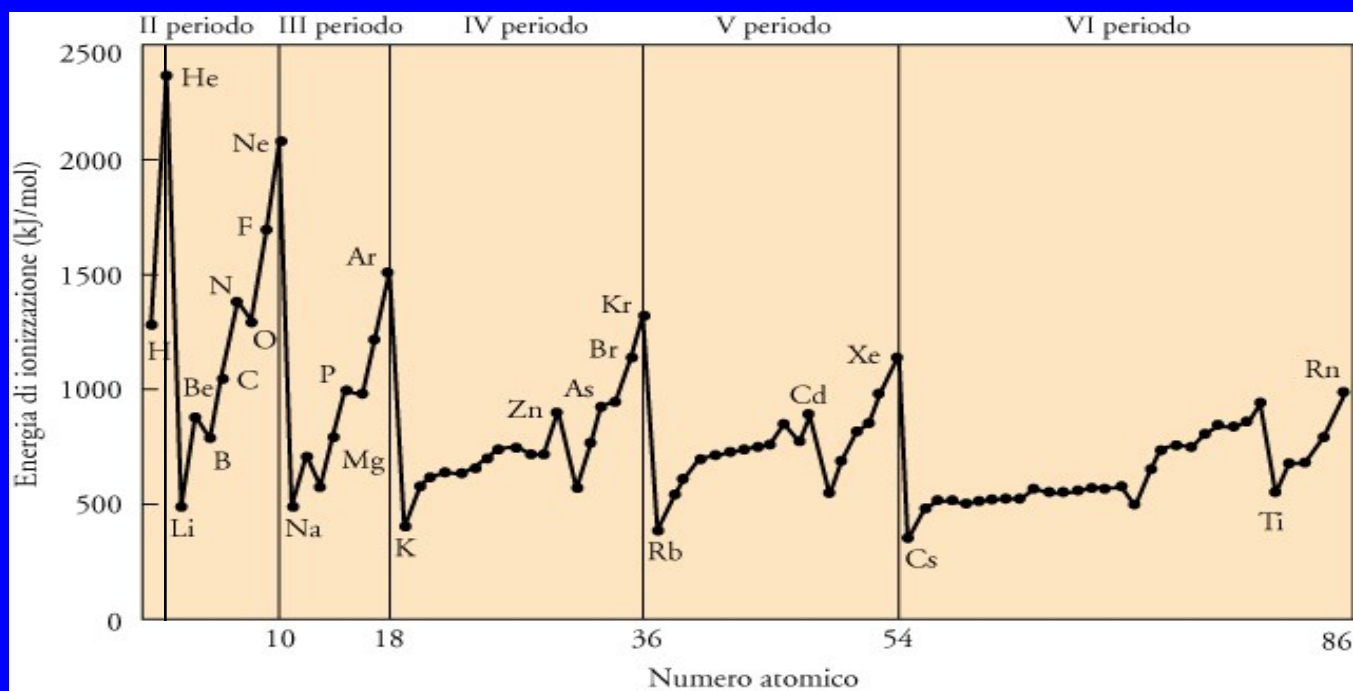
L'energia (o potenziale) di prima ionizzazione è l'energia minima necessaria per rimuovere l'elettrone più esterno di un atomo neutro allo stato gassoso.

Ad esempio per l'atomo di litio:



Le energie di ionizzazione sono in genere riferite ad una mole di atomi e riportate in kJ/mol. Talvolta esse sono riportate in elettronvolt (eV) che è l'energia acquistata da un elettrone quando è accelerato da una differenza di potenziale di 1 volt.

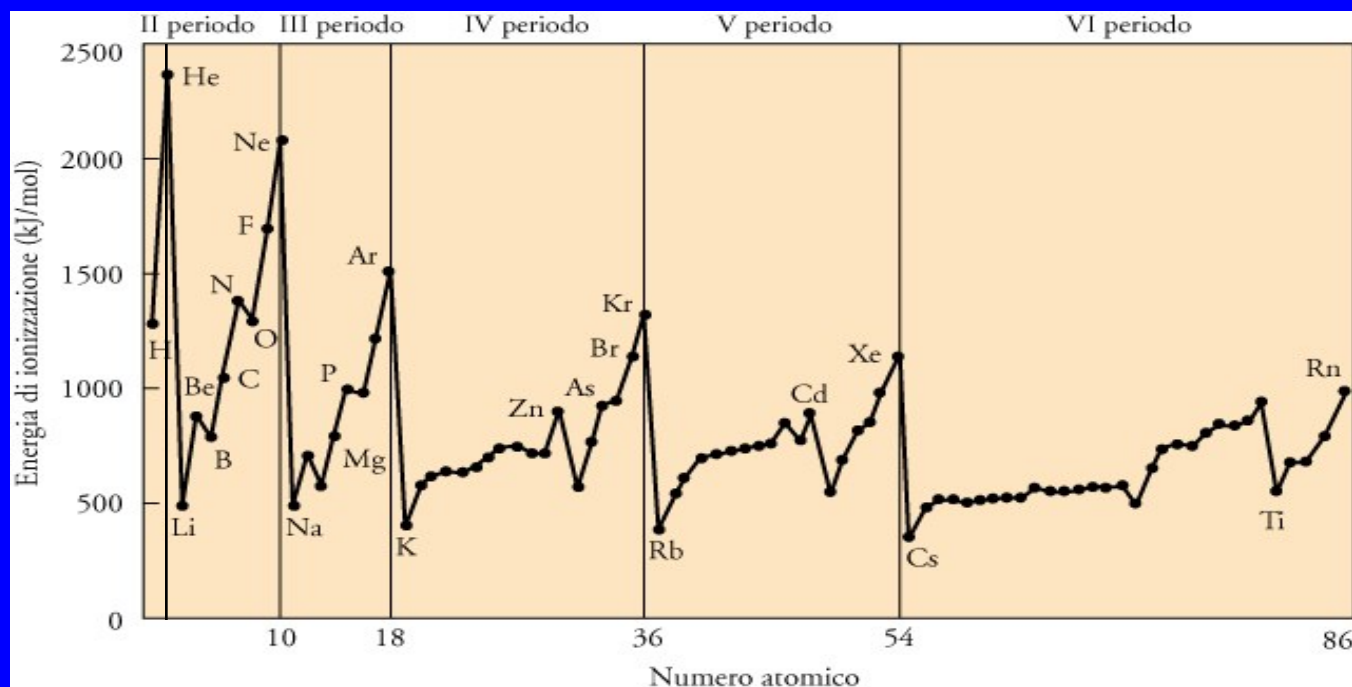
All'interno di un periodo l'energia di prima ionizzazione aumenta con il numero atomico: essa è quindi minima per i metalli alcalini e massima per i gas nobili.



Nel primo caso si ha un elettrone esterno ad una configurazione con sottostato p completo e che può essere perso facilmente. Nel secondo caso si deve togliere un elettrone da una configurazione con sottostato p completo, molto stabile, e ciò richiede notevole energia.



In un gruppo principale (I-VIIIA) le energie di ionizzazione diminuiscono procedendo verso il basso: ciò perchè scendendo lungo il gruppo le dimensioni atomiche aumentano e l'elettrone più esterno è più facile da rimuovere.



## Main-group elements

s block		Transition elements										p block					
1	2											13	14	15	16	17	18
1 H $1s$																	2 He $1s$
3 Li $2s$	4 Be											5 B	6 C	7 N $2p$	8 O	9 F	10 Ne
11 Na $3s$	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P $3p$	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K $4s$	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn $3d$	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As $4p$	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb $5s$	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc $4d$	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb $5p$	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs $6s$	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re $5d$	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi $6p$	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr $7s$	88 Ra	89 Ac†	104 Rf	105 Db	106 Sg $6d$	107 Bh	108 Hs	109 Mt									

## Inner-transition elements

f block													
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd $4f$	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm $5f$	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

\*

†

E' possibile rimuovere da un atomo più di un elettrone.  
 Le energie richieste sono note come energie di prima ionizzazione, seconda ionizzazione, terza ionizzazione, ecc..



Le energie di ionizzazione aumentano progressivamente.  
 Si ha inoltre un brusco aumento in corrispondenza della rimozione del primo elettrone di core

TABLE 10.4 Ionization Energies of the Third-Period Elements (in kJ/mol)

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$I_1$	495.8	737.7	577.6	786.5	1012	999.6	1251.1	1520.5
$I_2$	4562	1451	1817	1577	1903	2251	2297	2666
$I_3$		7733	2745	3232	2912	3361	3822	3931
$I_4$			11580	4356	4957	4564	5158	5771
$I_5$				16090	6274	7013	6542	7238
$I_6$					21270	8496	9362	8781
$I_7$						27110	11020	12000

Dopo la rimozione di tutti gli elettroni di valenza si ha una configurazione a gas nobile particolarmente stabile.

# Affinità elettronica

L'affinità elettronica è la variazione di energia per il processo di addizione di un elettrone ad un atomo neutro allo stato gassoso per dare uno ione negativo.



Se lo ione negativo è stabile la variazione di energia ha un valore negativo. Le affinità elettroniche sono in genere riferite ad una mole di atomi e riportate in kJ/mol. Grandi valori negativi indicano uno ione molto stabile, mentre valori positivi indicano uno ione instabile rispetto alla dissociazione in un elettrone e l'atomo neutro.

La variazione periodica dell'affinità elettronica è più complicata rispetto a quella dell'energia di ionizzazione

Valori grandi negativi sono osservati per gli elementi del gruppo VIIA ai quali manca un solo elettrone per raggiungere una configurazione stabile di gas nobile:



1							18
H -72.8							He --
	2	13	14	15	16	17	
Li -59.6	Be --	B -26.7	C -153.9	N -7	O -141.0	F -328.0	Ne --
Na -52.9	Mg --	Al -42.5	Si -133.6	P -72	S -200.4	Cl -349.0	Ar --
K -48.4	Ca --	Ga -28.9	Ge -119.0	As -78	Se -195.0	Br -324.6	Kr --
Rb -46.9	Sr --	In -28.9	Sn -107.3	Sb -103.2	Te -190.2	I -295.2	Xe --
Cs -45.5	Ba --	Tl -19.2	Pb -35.1	Bi -91.2	Po -186	At -270	Rn --

Valori negativi relativamente grandi sono osservati anche per gli elementi del gruppo VIA :



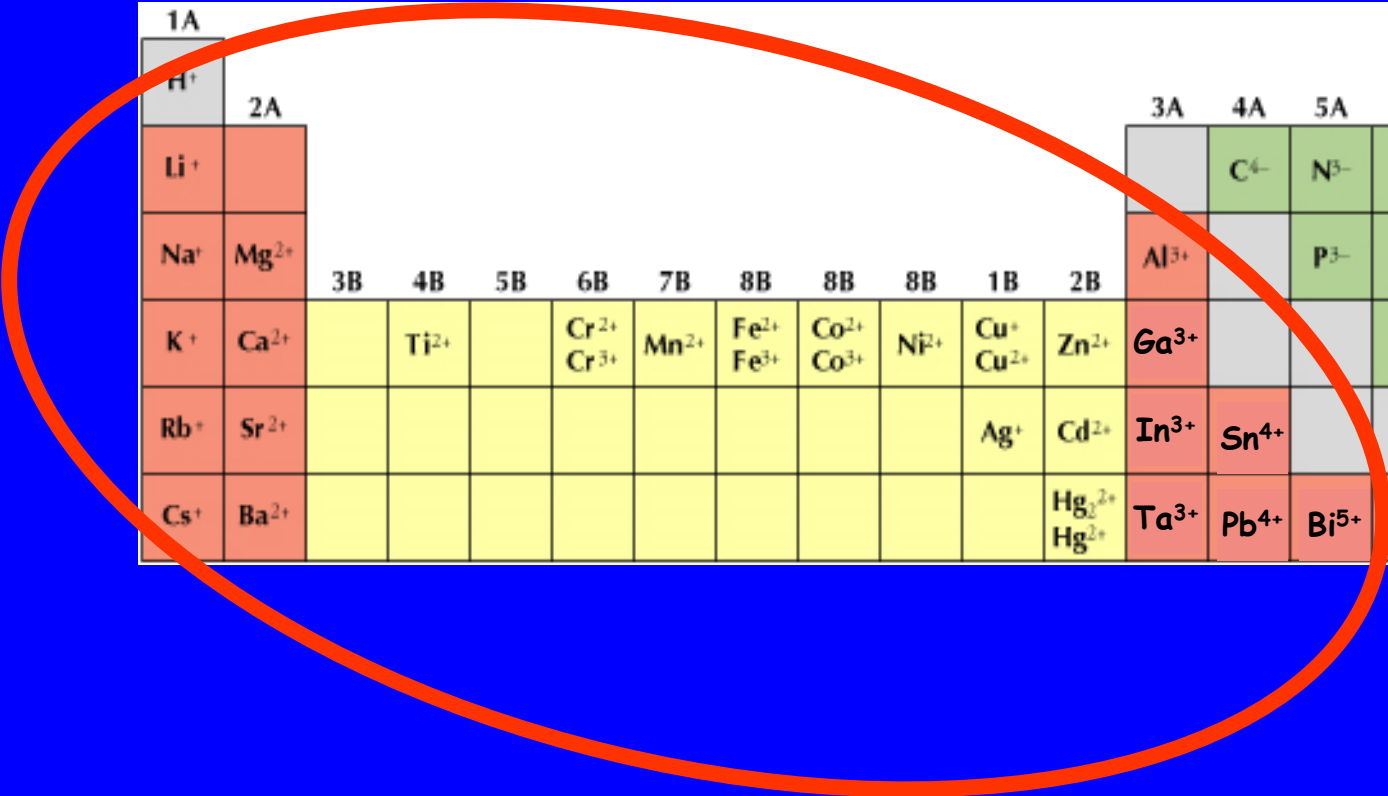
Valori bassi o positivi sono osservati per gli elementi più a sinistra ma non c'è una crescita graduale lungo un periodo da sinistra a destra né un andamento monotono lungo un gruppo

1							18
H -72.8							He --
Li -59.6	Be --	B -26.7	C -153.9	N -7	O -141.0	F -328.0	Ne --
Na -52.9	Mg --	Al -42.5	Si -133.6	P -72	S -200.4	Cl -349.0	Ar --
K -48.4	Ca --	Ga -28.9	Ge -119.0	As -78	Se -195.0	Br -324.6	Kr --
Rb -46.9	Sr --	In -28.9	Sn -107.3	Sb -103.2	Te -190.2	I -295.2	Xe --
Cs -45.5	Ba --	Tl -19.2	Pb -35.1	Bi -91.2	Po -186	At -270	Rn --

# Configurazioni elettroniche degli ioni

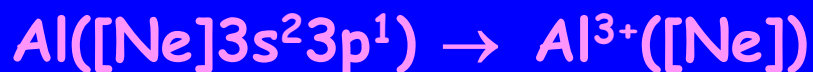
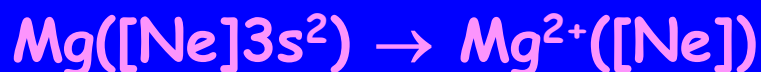
I **metalli** formano **cationi**, per quelli non di transizione la carica del catione è uguale al numero del gruppo.

Gli elementi più pesanti dei gruppi IIIA-VA tendono a dare cationi con carica di due unità inferiori al numero del gruppo



1A												7A				8A	
H <sup>+</sup>																H <sup>-</sup>	
	2A											3A	4A	5A	6A		
Li <sup>+</sup>													C <sup>4-</sup>	N <sup>3-</sup>	O <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	
Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	Al <sup>3+</sup>		P <sup>3-</sup>	S <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	
K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>		Ti <sup>2+</sup>		Cr <sup>2+</sup> Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup> Co <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup> Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>			Se <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	
Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>									Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup>		Te <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup>	
Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>										Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup>	Ta <sup>3+</sup>	Pb <sup>4+</sup>	Bi <sup>5+</sup>			

La maggior parte dei cationi derivano dagli atomi degli elementi metallici dei gruppi principali togliendo tutti gli elettroni di valenza di modo che essi assumano una configurazione elettronica a gas nobile:



Le energie di ionizzazione successive aumentano progressivamente ma rimangono accettabilmente basse fino a che si rimuovono solo elettroni di valenza.

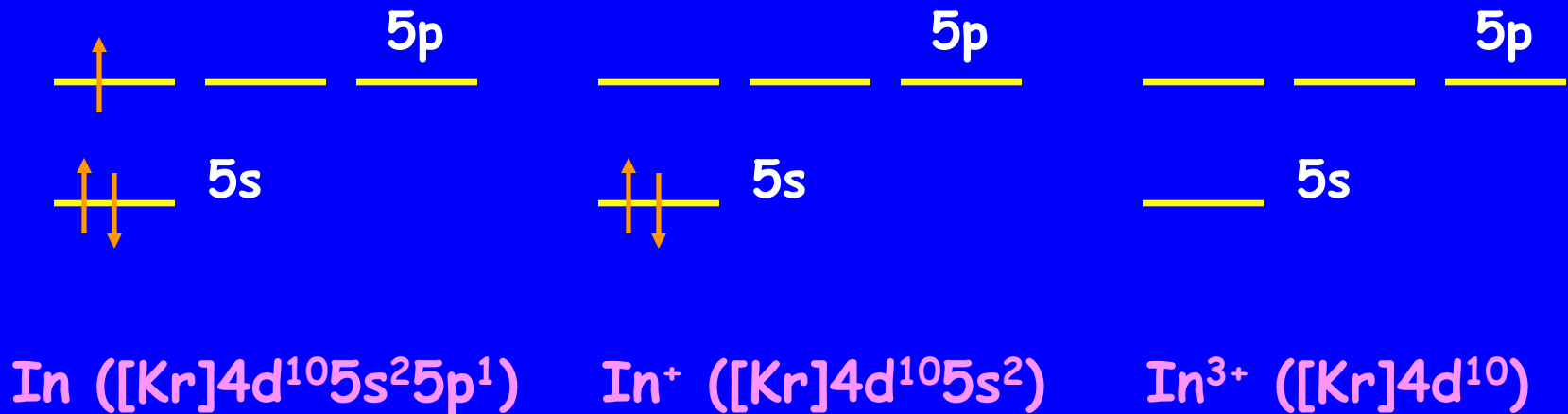
Nei gruppi IIIA-VA la tendenza a formare cationi  $M^{3+}$ - $M^{5+}$  aumenta scendendo lungo il gruppo poiché diminuisce l'energia di ionizzazione ed aumenta il carattere metallico. Ad esempio non esiste  $B^{3+}$  ma esistono  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ , ecc.



Gli elementi più pesanti dei gruppi IIIA-VA tendono a conservare gli elettroni  $ns^2$  per dare cationi con carica di due unità inferiori al numero del gruppo,  $M^+-M^{3+}$



Ciò è particolarmente vero per gli atomi dei gruppi IVA-VA che non danno di fatto ioni +4 o +5 .



I **non metalli** formano **anioni** con carica pari al numero del gruppo meno 8

1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A
H <sup>+</sup>																H <sup>-</sup>	
Li <sup>+</sup>													C <sup>4-</sup>	N <sup>3-</sup>	O <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	
Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	Al <sup>3+</sup>		P <sup>3-</sup>	S <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	
K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>		Ti <sup>2+</sup>		Cr <sup>2+</sup> Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup> Co <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup> Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>				Se <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	
Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>									Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>		Sn <sup>2+</sup>		Te <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup>	
Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>										Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup>		Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>			

Gli elementi dei gruppi VIA-VIIA hanno le più alte e negative affinità elettroniche e formano anioni con carica -2 e -1 in modo da conseguire la configurazione elettronica a gas nobile



Malgrado le affinità elettroniche più basse i non metalli del gruppo V, azoto e fosforo, possono acquistare tre elettroni per dare trianioni, quali  $\text{N}^{3-}$  e  $\text{P}^{3-}$ , con la configurazione elettronica di gas nobile.



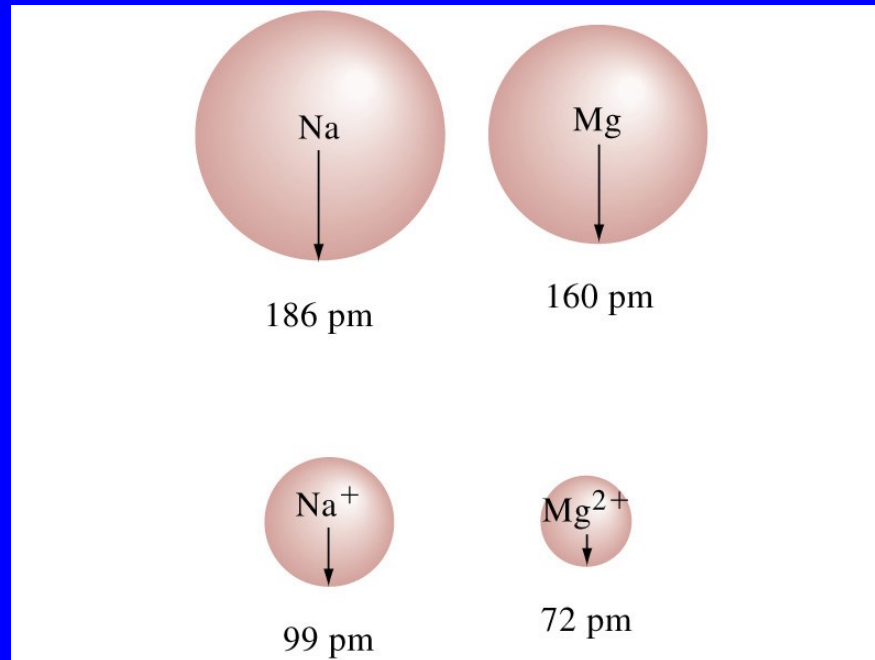
Solo il carbonio, nel gruppo IV, può formare un tetranione,  $\text{C}^{4-}$ , particolarmente instabile e reattivo.



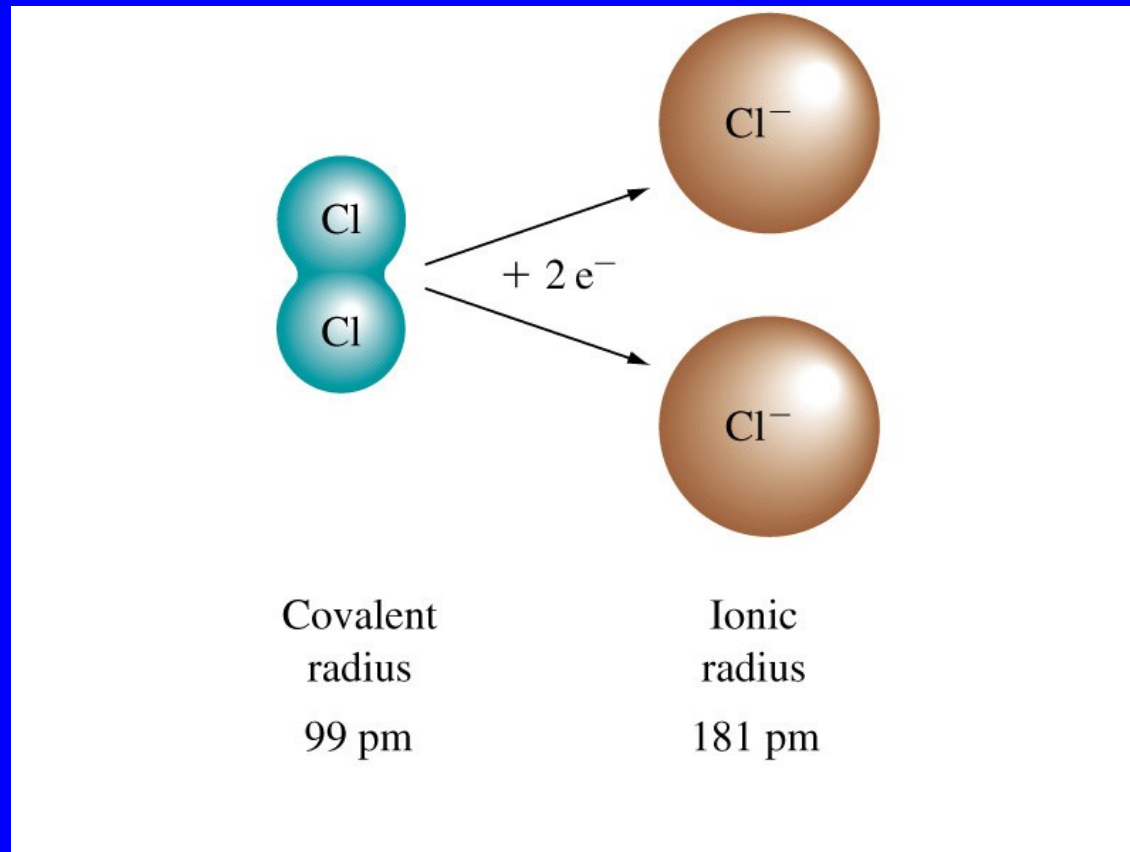
# Raggi ionici

Sono riferiti alla regione sferica attorno al nucleo dello ione entro la quale è più probabile trovare l'elettrone. La definizione è in qualche modo arbitraria come per i raggi atomici (es. distanze tra i nuclei dei cristalli, diffrazione ai raggi X).

Un catione è più piccolo del corrispondente atomo neutro perché ha perso gli elettroni di valenza o parte di essi.  $R_{\text{catione}} < R_{\text{atomo}}$



Al contrario un anione è più grande del corrispettivo atomo neutro perchè ha acquistato degli elettroni.  $R_{\text{anione}} > R_{\text{atomo}}$



I raggi ionici aumentano scendendo lungo un gruppo a causa dell'aumento del numero di elettroni.

I raggi ionici diminuiscono lungo un periodo (cationi ed anioni vanno considerati separatamente)



Ione  
raggio (Å)

Na<sup>+</sup> 0,95  
Mg<sup>2+</sup> 0,65  
Al<sup>3+</sup> 0,50

Isoelettronici con Ne

S<sup>2-</sup> 1,84  
Cl<sup>-</sup> 1,81

Isoelettronici con Ar