

COMPORTAMENTO DUALISTICO della MATERIA

Come la luce anche la materia assume comportamento dualistico.

Equazione di De Broglie:

$$\lambda = h/mv$$

Per oggetti macroscopici la lunghezza d'onda è così piccola da non essere rivelabile.

Oggetti microscopici come l'elettrone hanno invece una λ apprezzabile.

e^- viaggia a 2000 Km/s ha una λ associata di 360 pm.

Gli elettroni sono si particelle dalla massa piccola ma sono anche **onde** dalla λ di 360 pm.

Confronta con il comportamento della luce.

Come è possibile condurre esperimenti di diffrazione della luce, si possono effettuare esperimenti di diffrazione di elettroni!!!



Louis De Broglie

PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE di HEISENBERG

Quando si trattano particelle dalla massa piccolissima (elettrone) non è possibile misurare con precisione la loro **posizione** e la loro **velocità** contemporaneamente.

Ciò vuol dire che non può essere conosciuta la **traiettoria** di una particella come l'elettrone. (Parlare di orbite circolari non ha nessun senso!!!, cade uno dei postulati della teoria atomica di Bohr)

Matematicamente:

$$(\Delta x) (m \Delta v_x) \geq \frac{h}{4\pi}$$
$$\Delta x = 0 \quad \Delta v_x \rightarrow \infty$$
$$\Delta v_x = 0 \quad \Delta x \rightarrow \infty$$



Per corpi dalla massa grande l'indeterminazione è più piccola (di una palla da baseball è possibile descrivere una traiettoria).

MECCANICA QUANTISTICA: UNA VISIONE PROBABILISTICA

Per un elettrone in movimento si definisce una funzione d'onda (l'elettrone è anche una onda) Ψ (Ψ) come una delle soluzioni dell'equazione di Schrödinger.

$$H\Psi = E\Psi$$

Ogni soluzione viene definita **orbitale atomico** ed il valore di ψ^2 in un particolare punto definisce la probabilità di trovare l'elettrone in tale punto (questo discorso vale per ogni soluzione).

Il concetto di **traiettoria** è sostituito con il concetto di **probabilità**.

Ormai è di uso comune concepire come orbitale atomico una regione di spazio in cui è altamente probabile trovare l'elettrone.

Ad ogni ψ corrisponde una particolare energia (quantizzata). Per l'**atomo di idrogeno** si ritrovano gli stessi valori per l'energia degli elettroni ricavati da Bohr.

Quindi:

$\Psi \rightarrow \psi^2 \rightarrow$ mappa della probabilità elettronica \rightarrow orbitale

Ad ogni orbitale un valore caratteristico di energia, secondo l'equazione di Schrödinger

E = energia per l'elettrone in questo orbitale.

L'equazione di Schrödinger si adegua anche agli atomi polielettronici.

ORBITALI ATOMICI

Gli orbitali atomici sono definiti da 3 numeri quantici:

n numero quantico principale

l numero quantico secondario

m_l numero quantico magnetico

n = 1, 2, 3, 4, ... interi

Specifica l'**energia** di un elettrone in un atomo. Il valore di n definisce il **guscio** od il **livello**.

Numero orbitali in un guscio = n^2

Al crescere di n aumenta la distanza media degli elettroni dal nucleo.

Tutti gli orbitali con lo stesso valore di n hanno, in linea di principio la stessa energia!

$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ (interi)

l definisce un sottolivello e descrive la velocità con cui l'elettrone circola attorno al nucleo, nonché la **forma** dell'orbitale.

Valore di l	nomenclatura	Numero orbitali di tipo l ($2l+1$)
0	s	1
1	p	3
2	d	5
3	f	7

NOMENCLATURA

n	l	nomenclatura
1	0	1s
2	0	2s
	1	2p
3	0	3s
	1	3p
	2	3d
4	0	4s
	1	4p
	2	4d
	3	4f

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

Definisce l'orientazione nello spazio dell'orbitale.

Gli orbitali con $l=1$ quante orientazioni possibili hanno nello spazio??

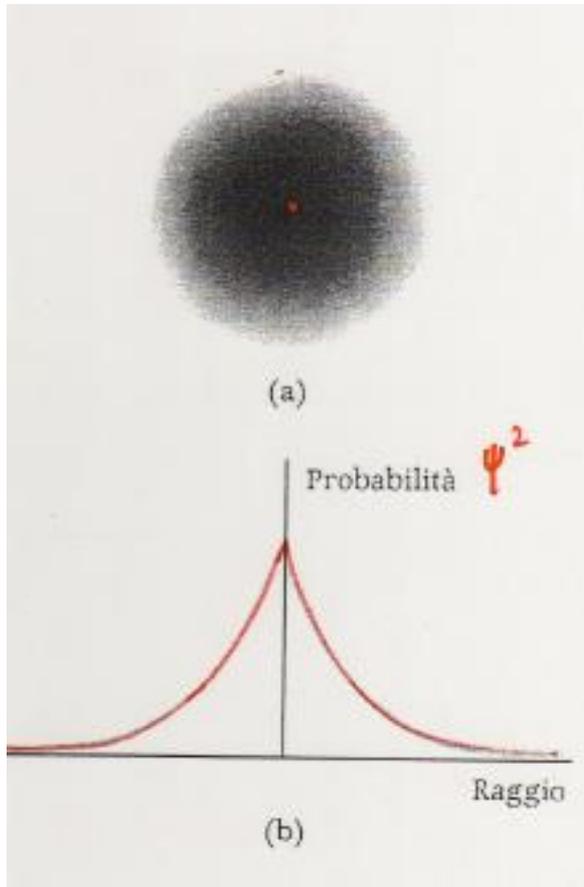
3. Gli orbitali sono, nel caso di $n=2$:

$2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$

ORBITALE s

Tutti gli orbitali s hanno $l=0$.

Hanno forma **sferica** perciò la probabilità di trovare l'elettrone a distanza r è la stessa per tutte le direzioni.



Piuttosto che una sfera dai bordi sfumati, si definisce una sfera dai bordi “netti” (sfera limite) all'interno della quale c'è una elevata probabilità di trovare l'elettrone (90%).



Sfera limite

Esistono gli orbitali 1s, 2s, 3s, ..., ns.

All'aumentare di n cresce l'energia dell'orbitale e la distanza media dal nucleo (gli elettroni sono distribuiti su un volume più ampio).

ORBITALE p

Esistono per $n > 1$ ed hanno sempre $l = 1$ ed $m_l = -1, 0, 1$.

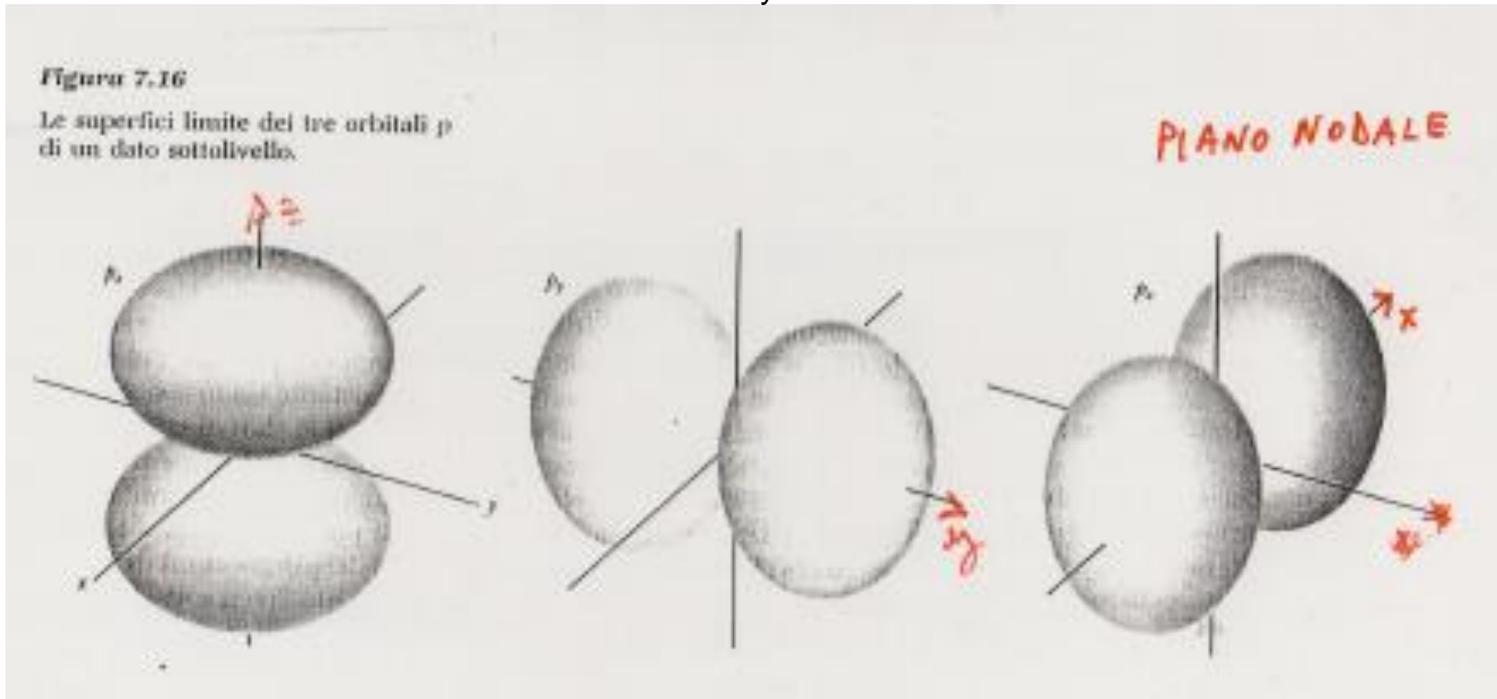
Sono possibili 3 orientazioni!

Si differenziano dagli orbitali s perché esiste un piano che contiene il nucleo (definito **piano nodale**) in cui la probabilità di trovare l'elettrone è zero. Gli orbitali s hanno probabilità non nulla di trovare l'elettrone sul nucleo.

p_z

p_y

p_x

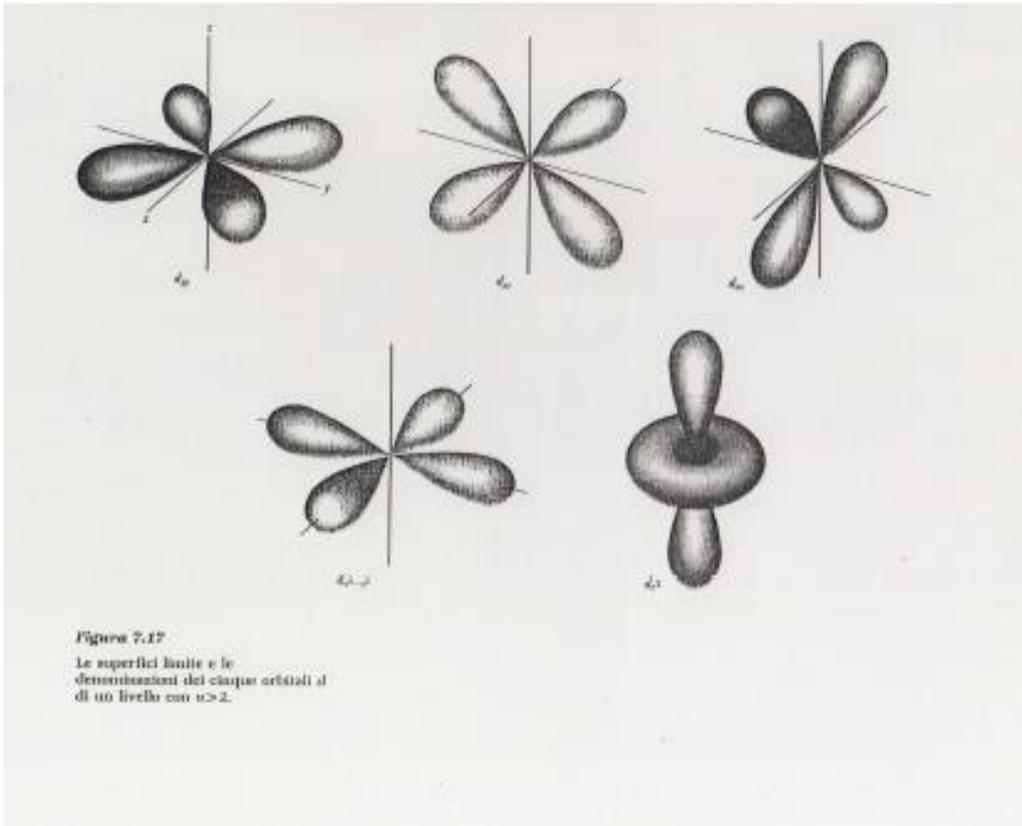


ORBITALE d

Esistono per $n > 2$ ed hanno sempre $l = 2$ ed $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$.

Sono possibili 5 orientazioni!

d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}



NUMERO QUANTICO MAGNETICO DI SPIN

L'elettrone può avere due tipi di rotazione, in senso orario ed antiorario.
La meccanica quantistica tiene conto di questo fatto attribuendo all'elettrone un numero quantico di spin ($m_s = -1/2$ o $+1/2$) a seconda del senso di rotazione.



Senso di rotazione orario, $m_s = +1/2$



Senso di rotazione antiorario, $m_s = -1/2$

In assenza di campo magnetico i due “stati” per l'elettrone hanno la stessa energia!!

ATOMO di IDROGENO

L'unico elettrone, nello stato fondamentale, tende ad occupare l'orbitale a più bassa energia.

L'energia più bassa, per l'elettrone è quella dell'orbitale con numero quantico principale **$n=1$** .

Per **$n=1$** esiste solo **1s** come orbitale!!!

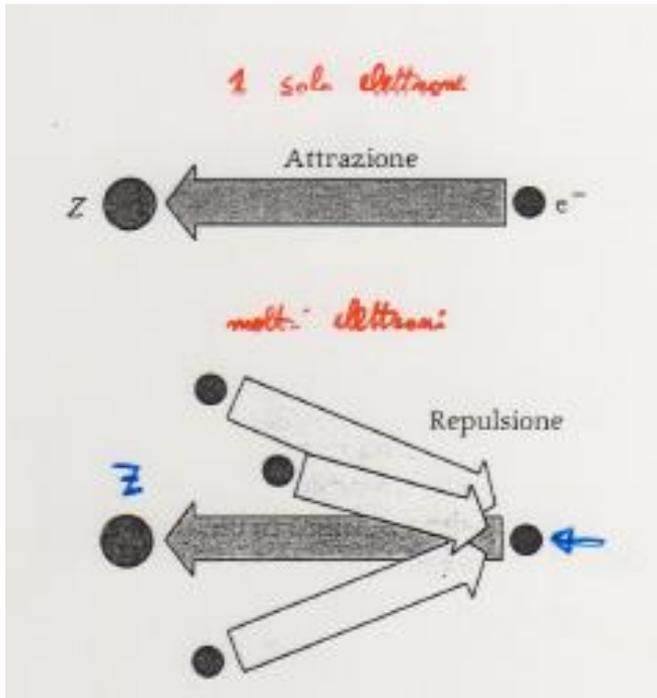
Perciò l'elettrone nell'atomo di idrogeno, allo stato fondamentale, sta nell'orbitale 1s.

Per H tutti gli orbitali con $n=2$ (2s, 2p hanno la stessa energia).

“ “ “ gli orbitali con $n=3$ (3s, 3p e 3d hanno la stessa energia, superiore però a quella degli orbitali con $n=2$).

Es. mettere in ordine di energia gli orbitali 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d per l'atomo di idrogeno. In una scala energetica con valore di energia zero per l'elettrone libero come si classificherebbero le energie di tali orbitali??

ATOMI POLIELETRONICI

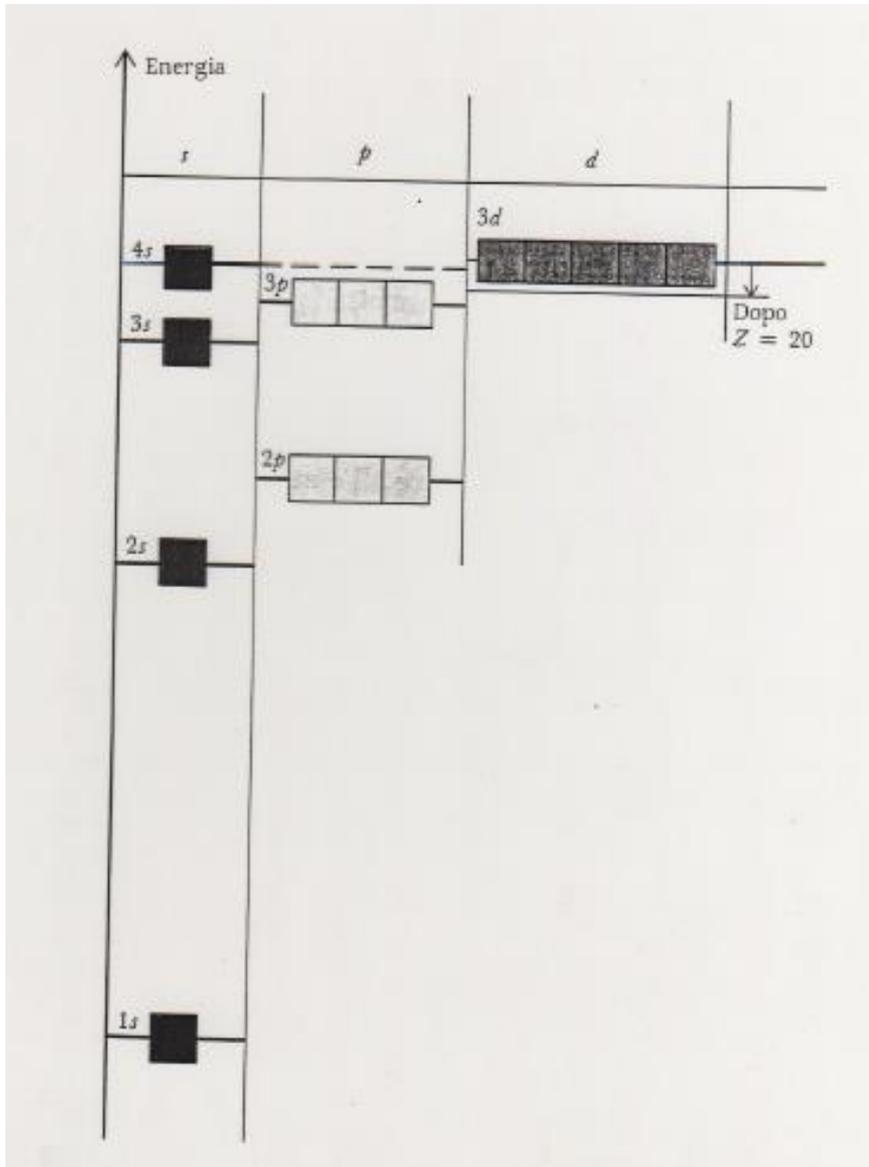


In atomi polielettronici la carica nucleare vale $+Ze$ e sono presenti **repulsioni tra gli elettroni**.

Tali repulsioni modificano la carica nucleare effettivamente sentita da ogni elettrone e quindi le **energie degli orbitali** rispetto all'atomo di idrogeno.

La carica nucleare effettivamente sentita da un elettrone in un atomo si chiama **carica nucleare efficace**

LIVELLI ENERGETICI IN ATOMI POLIATOMICI

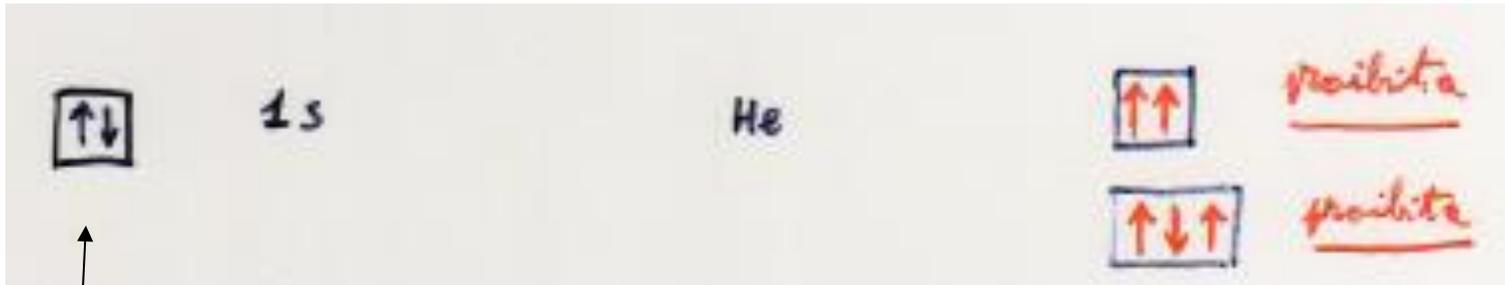


Le energie degli orbitali si differenziano ora anche al variare di l (ma non di m_l !!!)

PRINCIPIO di ESCLUSIONE di PAULI

In un atomo non possono esistere due elettroni con tutti e quattro i numeri quantici uguali. Possono avere n , l o m_l uguali ma non m_s .

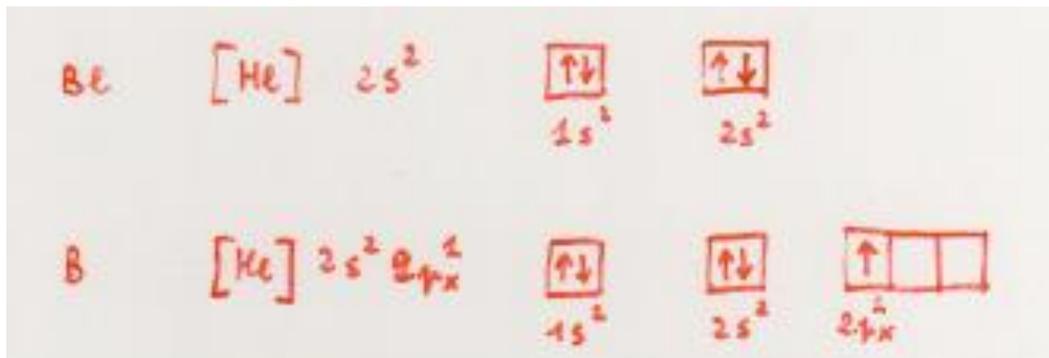
Cioè in un orbitale possono stare al massimo 2 elettroni, con **spin però antiparallelo**.



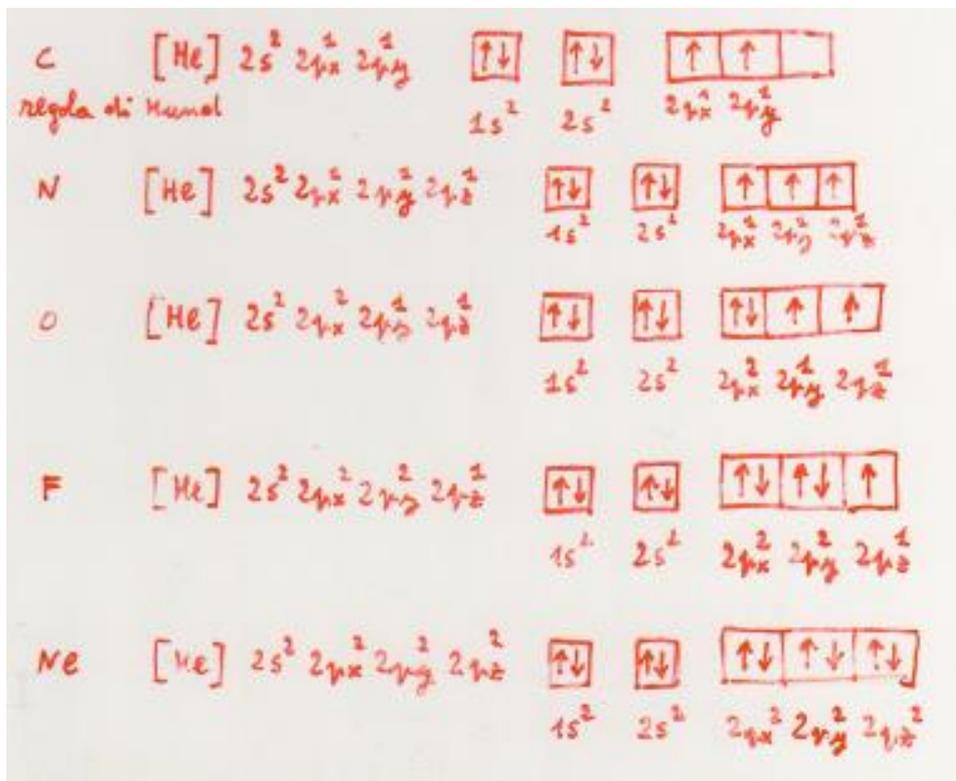
Spin antiparalleli o appaiati.



Pauli e Bohr



Regola di Hund: Se in un sottolivello (orbitali caratterizzati dallo stesso valore di n ed l) è disponibile più di un orbitale da riempire, la situazione energeticamente più favorevole è quella rappresentata da elettroni a spin paralleli in orbitali differenti.



Si nota come atomi dello stesso periodo hanno lo stesso CORE.

Secondo periodo CORE [He]

Terzo periodo CORE [Ne]

Quarto periodo CORE [Ar]

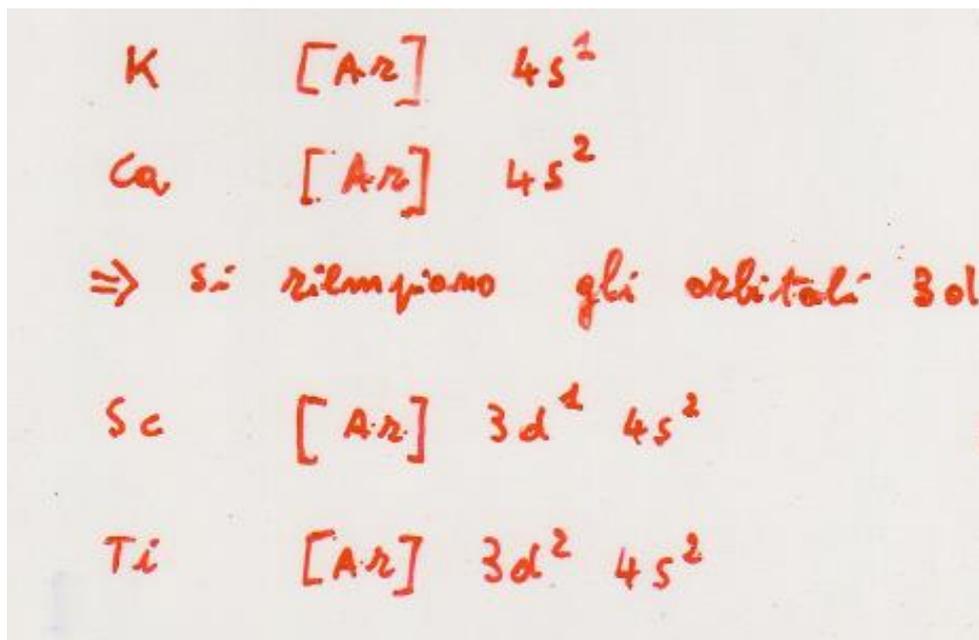
Esercizio

Costruire la configurazione elettronica di tutti gli elementi del periodo III.

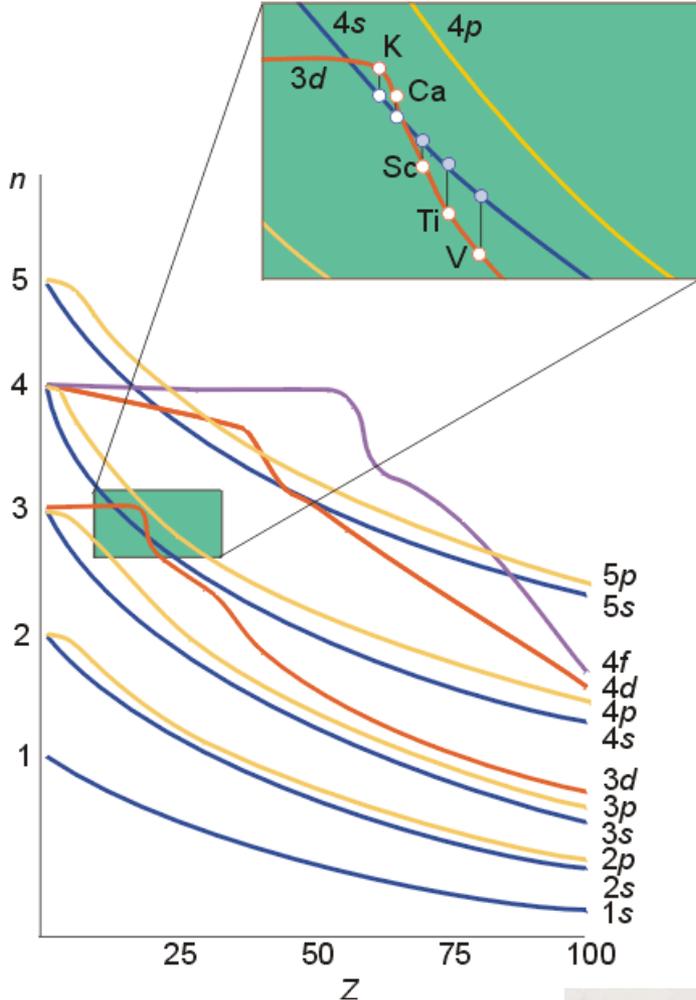
Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl; Ar

RIEMPIMENTO ORBITALI d

Dopo Ar gli orbitali 4s hanno energia minore rispetto ai 3d...



Elementi di transizione
hanno orbitali d
parzialmente occupati.



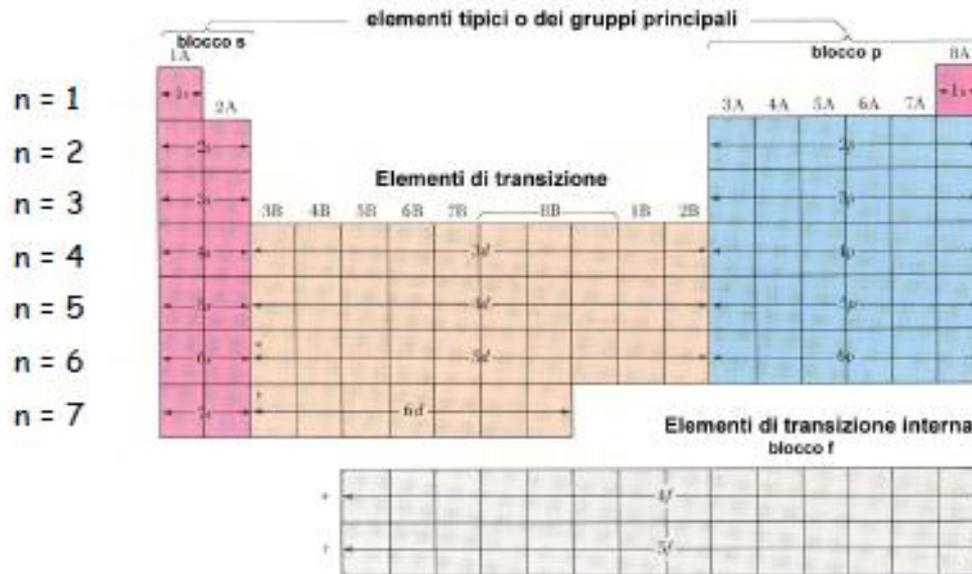
Dopo il Ca nella tavola periodica l'energia degli orbitali **3d** diventa inferiore rispetto l'energia degli orbitali **4s**.

Questo fatto è di fondamentale importanza nella formazione di cationi dei metalli di transizione.

La **scala energetica** degli orbitali risulta quindi la seguente

$1 < 2 \leq 20$ $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d$
 $21 \leq 3 \leq 38$ $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 5s < 4d$

Riempimento degli orbitali e periodicità nella tavola periodica



- 1 (1A): metalli alcalini
- 2 (2A): metalli alcalino-terrosi
- 16 (6A): calcogeni
- 17 (7A): alogeni
- 18 (8A): gas nobili

Elementi di transizione:

- riempimento orbitali d

Elementi di transizione interna:

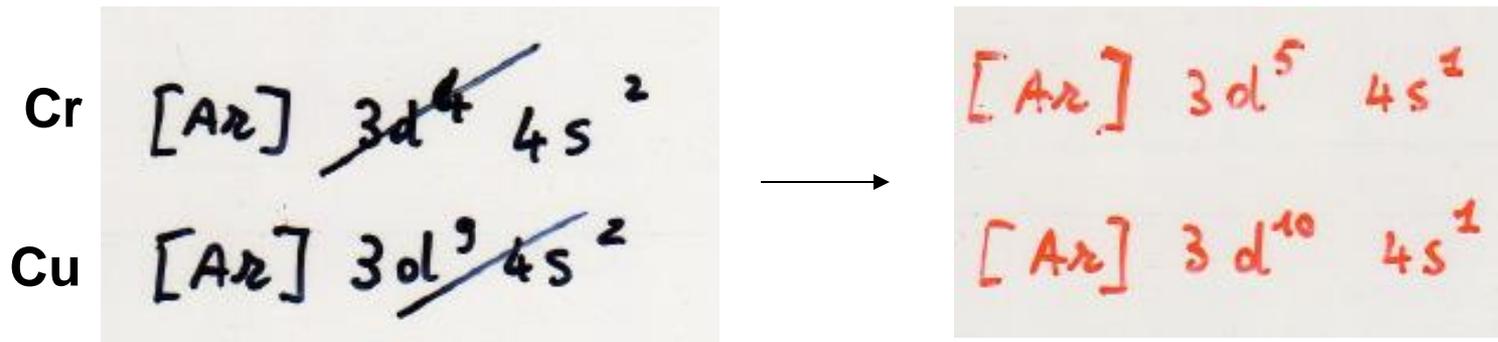
- riempimento 4f: lantanidi (o terre rare)
- riempimento 5f: attinidi

DETERMINAZIONE DELLA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA (con energia minima = stato fondamentale)

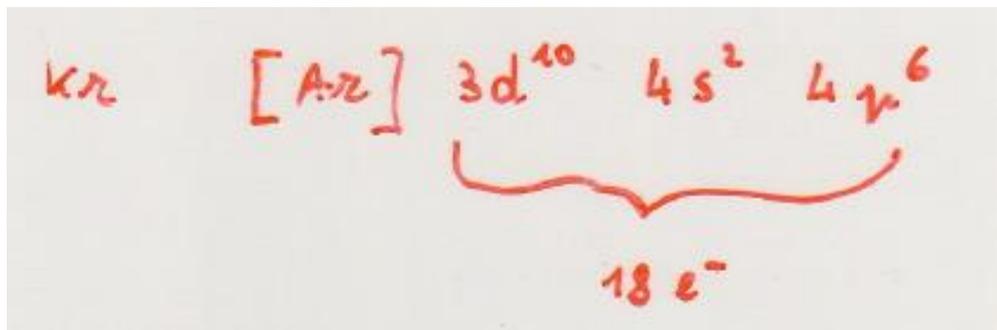
Regole

- 1) Aggiungere Z elettroni uno dopo l'altro secondo l'ordine stabilito, mettendo due elettroni al massimo in ogni orbitale.
- 2) Se in un sottolivello è disponibile più di un orbitale, mettere gli elettroni in orbitali differenti con spin paralleli (elettroni che occupano orbitali differenti sono localizzati in regioni differenti e si respingono di meno) REGOLA di HUND.

Eccezioni: Casi di particolare stabilità di $3d^5$ e $3d^{10}$



Riempiti tutti gli orbitali 3d si riempiono gli orbitali 4p.



Il Kr (ultimo elemento del periodo IV) ha un totale di 18 elettroni in orbitali 3d, 4s, 4p.



Il periodo IV ha 18 elementi!!!

Esercizio

Costruire la configurazione elettronica degli elementi del periodo V

Nel periodo **VI** si riempiono gli orbitali 6s fino all'elemento **Ba**, poi si iniziano a riempire gli orbitali **4f**

Gli elementi che riempiono gli orbitali 4f sono i **lantanidi**



Itterbio



Lutezio

Dopo i 4f si riempiono i 5d e poi i 6p.



Il **Radon** è l'ultimo elemento del periodo VI

APPENDICE 2C: CONFIGURAZIONI ATOMICHE NELLO STATO FONDAMENTALE

Z	Simbolo	Configurazione	Z	Simbolo	Configurazione	Z	Simbolo	Configurazione
1	H	1s ¹	36	Kr	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	71	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
2	He	1s ²	37	Rb	[Kr]5s ¹	72	Hf	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
3	Li	[He]2s ¹	38	Se	[Kr]3s ²	73	Ta	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
4	Be	[He]2s ²	39	Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	74	W	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
5	B	[He]2s ² 2p ¹	40	Zr	[Kr]4d ² 5s ²	75	Re	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
6	C	[He]2s ² 2p ²	41	Nb	[Kr]4d ⁴ 5s ¹	76	Os	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
7	N	[He]2s ² 2p ³	42	Mo	[Kr]4d ⁵ 5s ¹	77	Ir	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
8	O	[He]2s ² 2p ⁴	43	Tc	[Kr]4d ⁵ 5s ²	78	Pt	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
9	F	[He]2s ² 2p ⁵	44	Ru	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	79	Au	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
10	Ne	[He]2s ² 2p ⁶	45	Rh	[Kr]4d ⁸ 5s ¹	80	Hg	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
11	Na	[Ne]3s ¹	46	Pd	[Kr]4d ¹⁰	81	Tl	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ¹ 6s ²
12	Mg	[Ne]3s ²	47	Ag	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	82	Pb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ² 6s ²
13	Al	[Ne]3s ² 3p ¹	48	Cd	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	83	Bi	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³ 6s ²
14	Si	[Ne]3s ² 3p ²	49	In	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	84	Po	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴ 6s ²
15	P	[Ne]3s ² 3p ³	50	Sn	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	85	At	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁵ 6s ²
16	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	51	Sb	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	86	Rn	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶ 6s ²
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	52	Te	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	87	Fr	[Rn]7s ¹
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	53	I	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	88	Ra	[Rn]7s ²
19	K	[Ar]4s ¹	54	Xe	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	89	Ac	[Rn]6d ¹ 7s ²
20	Ca	[Ar]4s ²	55	Cs	[Xe]6s ¹	90	Th	[Rn]6d ² 7s ²
21	Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	56	Ba	[Xe]6s ²	91	Pa	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²
22	Ti	[Ar]3d ² 4s ²	57	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	92	U	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²
23	V	[Ar]3d ³ 4s ²	58	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	93	Np	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
24	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	59	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	94	Pu	[Rn]5f ⁶ 7s ²
25	Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²	60	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	95	Am	[Rn]5f ⁷ 7s ²
26	Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	61	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	96	Cm	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
27	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²	62	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	97	Bk	[Rn]5f ⁹ 7s ²
28	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²	63	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	98	Cf	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²
29	Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	64	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	99	Es	[Rn]5f ¹¹ 7s ²
30	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	65	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	100	Fm	[Rn]5f ¹² 7s ²
31	Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	66	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	101	Md	[Rn]5f ¹³ 7s ²
32	Ge	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	67	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	102	No	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²
33	As	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	68	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	103	Lr	[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
34	Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	69	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	104	Rf	[Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ²
35	Br	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	70	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	105	Ha	[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²

BLOCCO

Si definisce **blocco**, l'ultimo sottolivello occupato da un atomo nello stato fondamentale. Il Calcio è del blocco s, il Titanio del blocco d, l'Arsenico del blocco p.

Il numero quantico principale del **guscio di valenza** di un atomo individua automaticamente il periodo di appartenenza di un atomo nella tavola periodica.

Es.

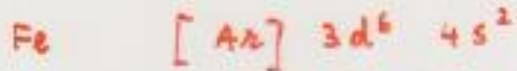
Per Na, Ca, Se e Bi quale è il numero quantico principale per il guscio di valenza?

CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE degli IONI

Cationi

A partire dall'atomo neutro si tolgono elettroni fino al raggiungimento della carica positiva del catione nell'ordine:

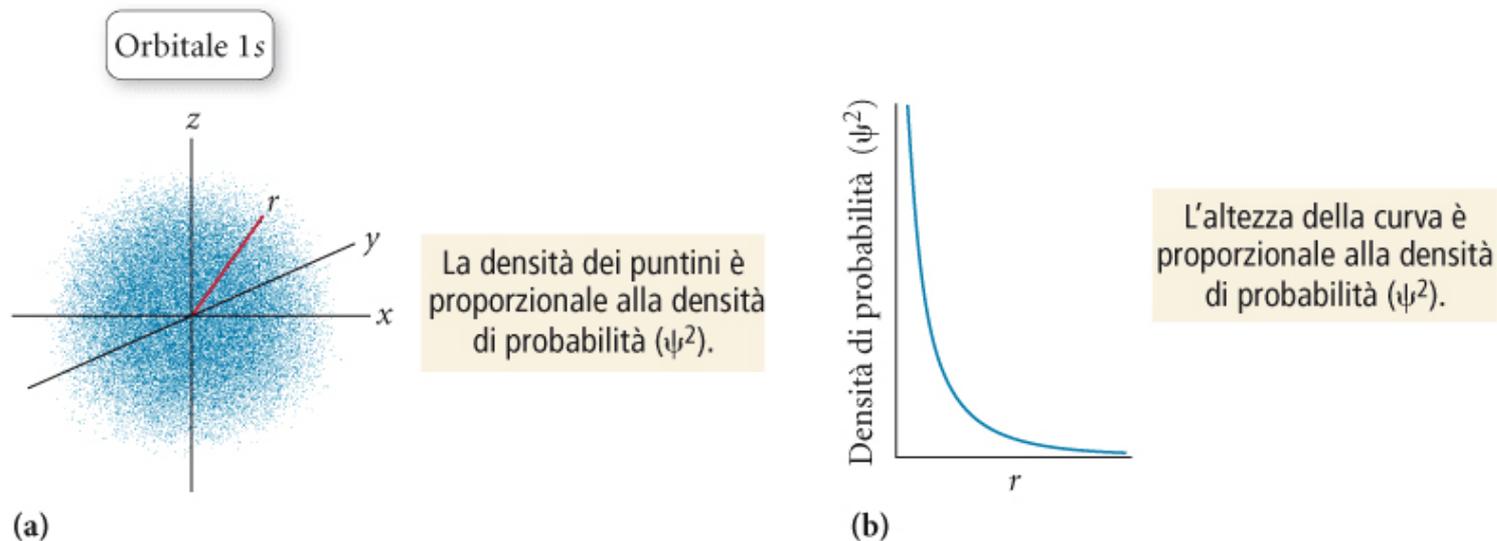
np, ns, (n-1)d con n guscio di valenza



Anioni

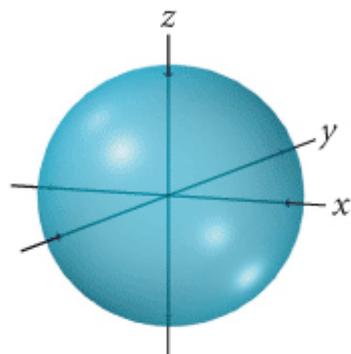
A partire dall'atomo neutro si aggiungono elettroni fino al raggiungimento della configurazione elettronica del gas nobile successivo:





▲ **FIGURA 7.22 L'orbitale 1s: due rappresentazioni** In (a) la densità dei punti è proporzionale alla densità di probabilità dell'elettrone. In (b), l'altezza della curva è proporzionale alla densità di probabilità dell'elettrone. L'asse delle x è r , la distanza dal nucleo.

Superficie dell'orbitale 1s



▲ FIGURA 7.23 Superficie dell'orbitale 1s In questa rappresentazione, la superficie dell'orbitale della sfera comprende il volume in cui l'elettrone si trova il 90% del tempo quando occupa l'orbitale 1s.

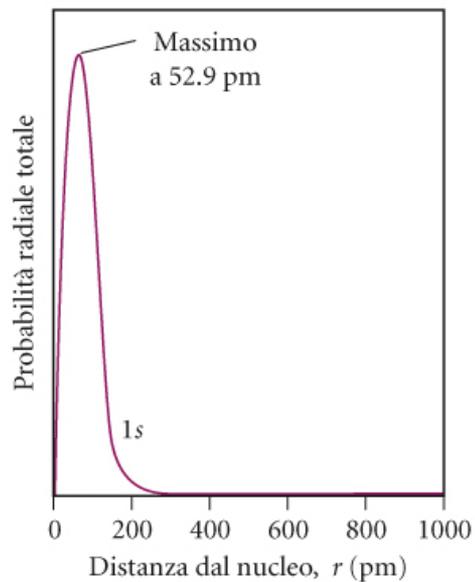


Nivaldo J. Tro

Chimica - Un approccio molecolare

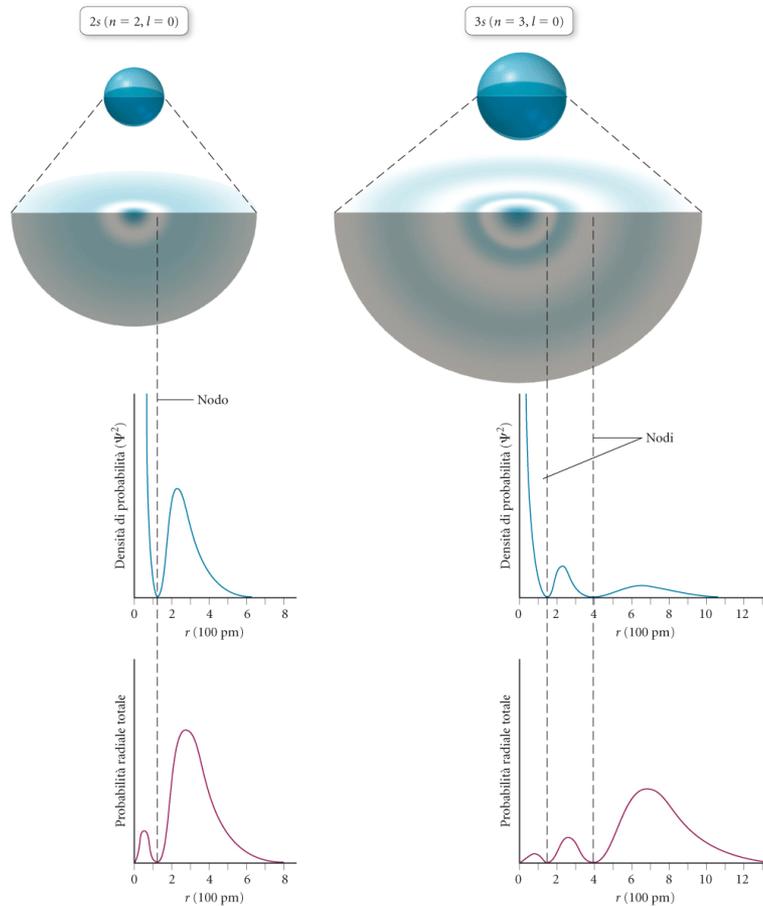
EdISES

Funzione di distribuzione radiale 1s



▲ **FIGURE 7.24** Funzione della distribuzione radiale per l'orbitale 1s La curva mostra la probabilità totale di trovare l'elettrone all'interno di un guscio sottile ad una distanza r dal nucleo.

Gli orbitali 2s e 3s



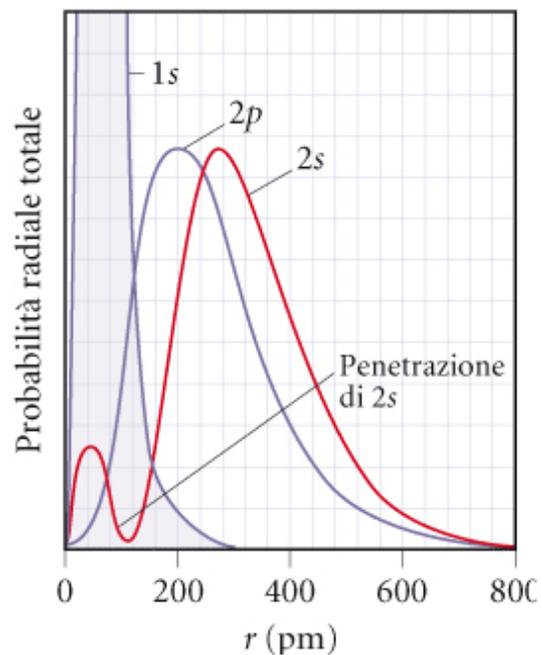
▲ FIGURA 7.25 Densità di probabilità e funzioni di distribuzione radiale per gli orbitali 2s e 3s



▲ FIGURA 7.29 Perché un atomo è sferico. Gli atomi sono rappresentati di forma sferica perché tutti gli orbitali insieme generano una forma approssimativamente sferica.

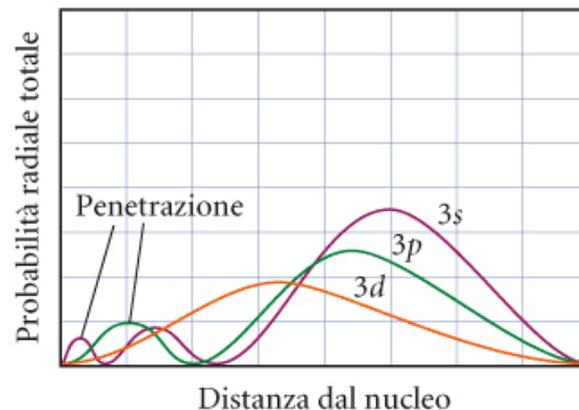


Nivaldo J. Tro
Chimica - Un approccio molecolare
EdiSES



▲ **FIGURA 8.4** Funzioni di distribuzione radiale per gli orbitali 1s, 2s, e 2p





▲ FIGURA 8.5 Funzioni di distribuzione radiale degli orbitali 3s, 3p, e 3d

Gli elettroni 3s penetrano più profondamente negli orbitali più interni, sono meno schermati e risentono maggiormente della carica nucleare effettiva. Gli elettroni 3d penetrano meno e questo spiega l'ordine delle energie dei sottolivelli: $s < p < d$.

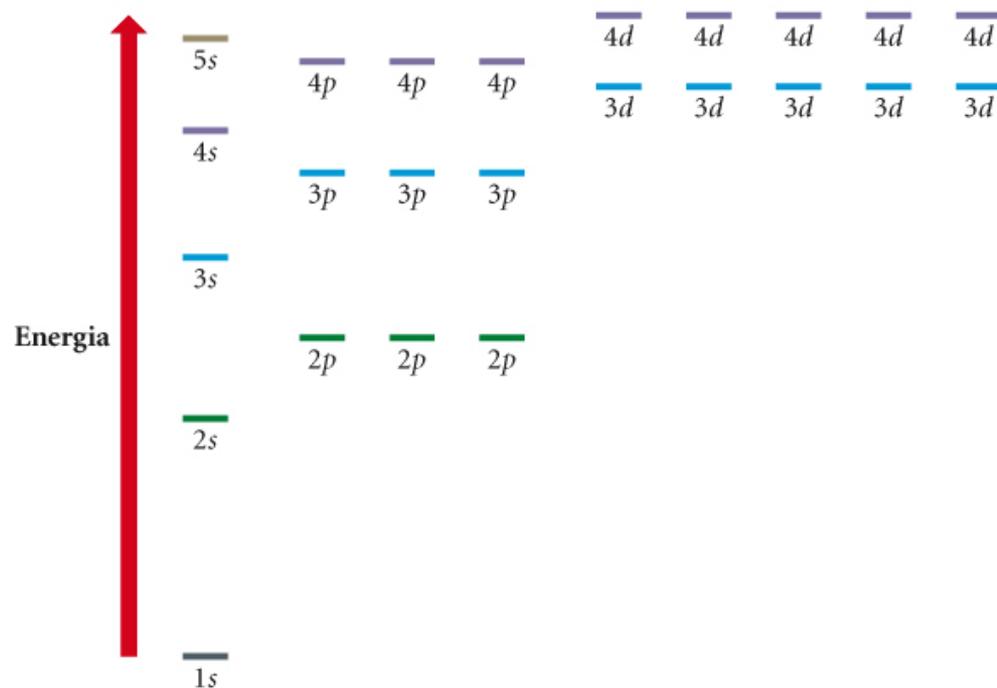


Nivaldo J. Tro

Chimica - Un approccio molecolare

Edises

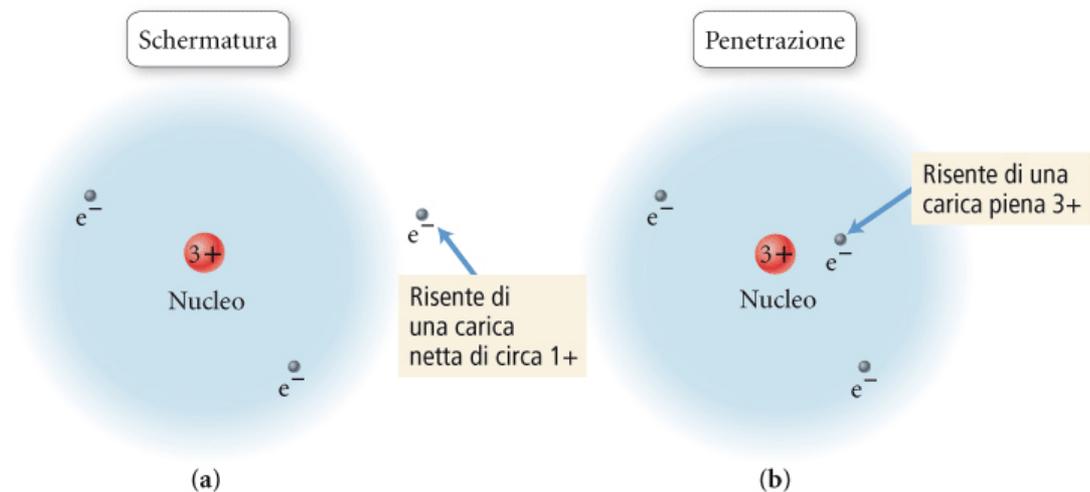
Ordine generale dell'energia degli orbitali per gli atomi multielettronici



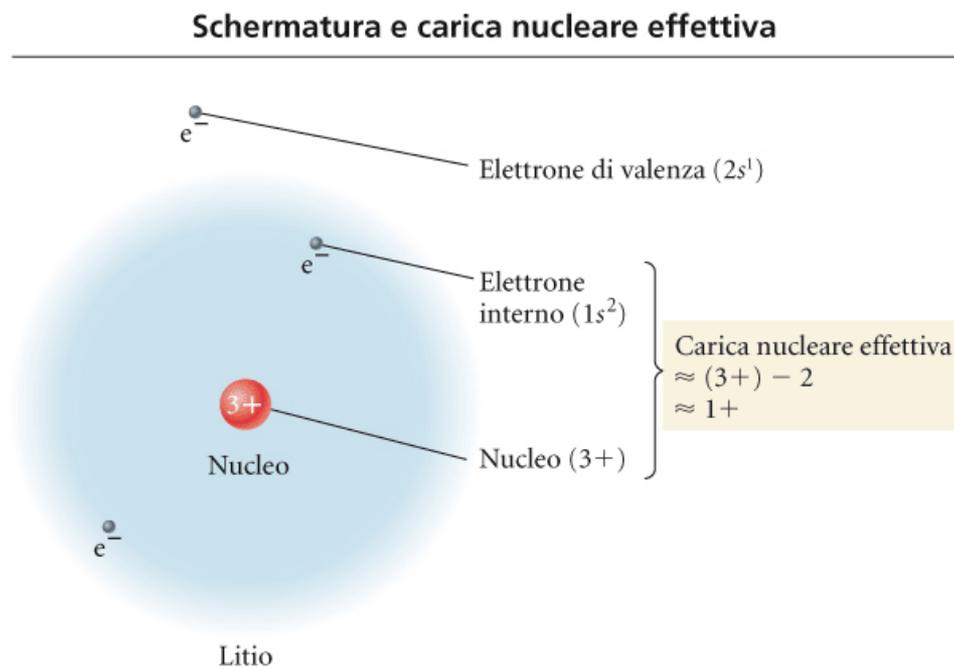
▲ FIGURA 8.6 Ordine generale dell'energia degli orbitali di atomi multielettronici



► **FIGURA 8.3 Effetto schermante e penetrazione** (a) Un elettrone lontano dal nucleo è parzialmente schermato dagli elettroni dell'orbitale $1s$, che riducono la carica nucleare effettiva di cui esso risente. (b) Un elettrone che penetra nella nuvola elettronica dell'orbitale $1s$ risente maggiormente della carica nucleare.



► **FIGURA 8.12 Effetto schermante e carica nucleare effettiva** Gli elettroni di valenza nel litio risentono della carica $3+$ del nucleo schermata dalla carica $2-$ degli elettroni interni. Di conseguenza, la carica nucleare effettiva che agisce sugli elettroni di valenza è approssimativamente $1+$.



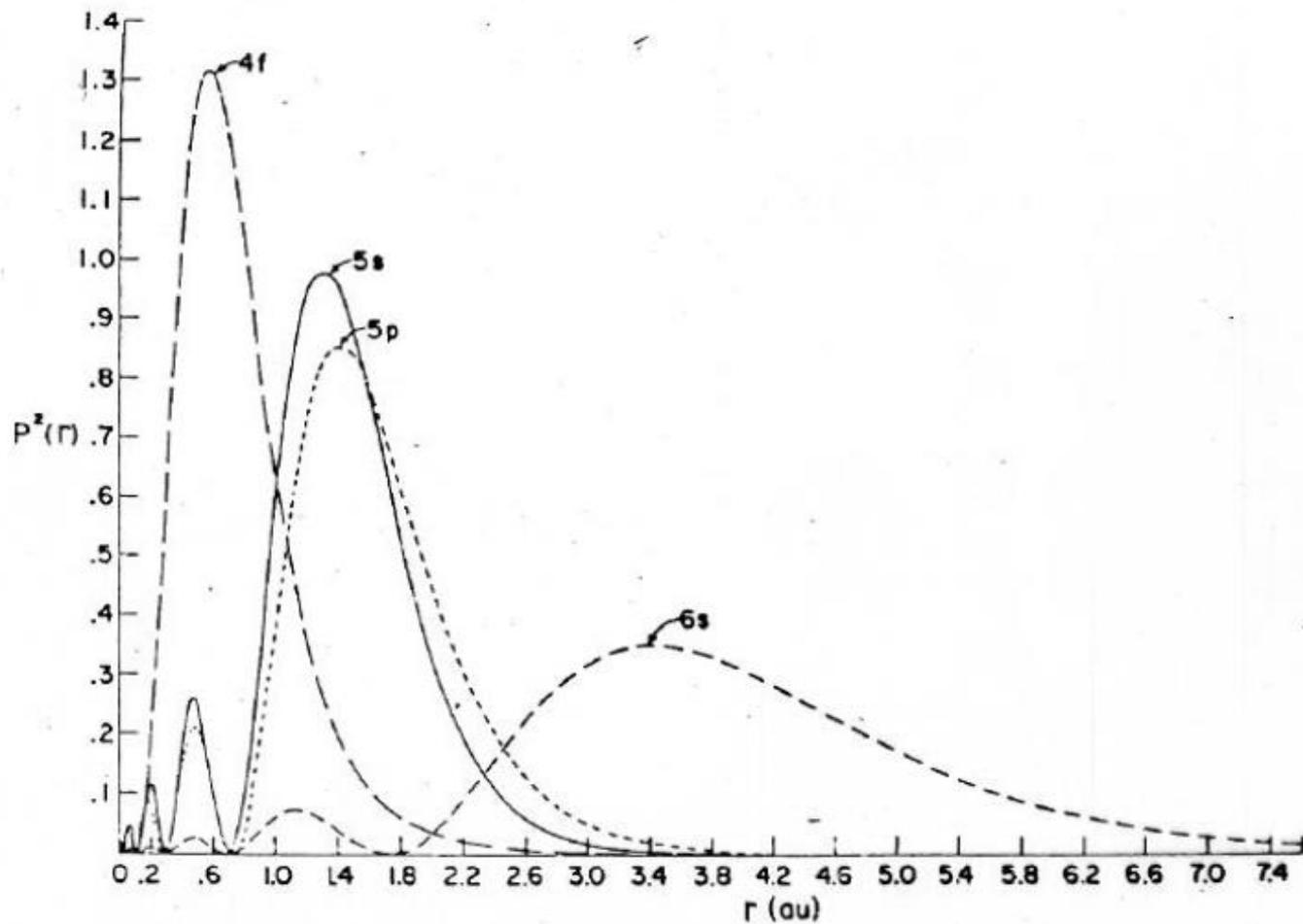


Fig. 7. Square of the radial wavefunction times the squared radius for the 4f, 5s, 5p, and 6s electrons in Gd^{3+} [FrWa62]. For RE^{3+} ions this picture will be contracted somewhat because of the larger effective nuclear charge.