

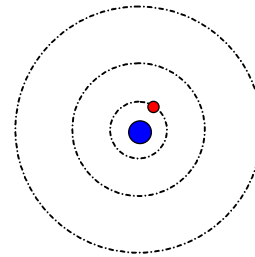
LA STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI

MODELLO DI BOHR PER L'ATOMO DI IDROGENO (1913)

- 1) sono possibile solo le orbite con momento angolare: $m v r = n h / 2\pi$ (con n = numero intero positivo)
- 2) un elettrone può avere solo determinate energie quantizzate: $E = (1/n^2) E_0$ (con $E_0 = -13.61$ eV)
- 3) a questi valori dell'energia corrispondono determinate ORBITE o STATI STAZIONARI: $r = n^2 a_0$ (con $a_0 = 0.53$ Å)

n è detto NUMERO QUANTICO; se $n = 1$, l'elettrone si trova nello STATO FONDAMENTALE (raggio ed energia minima), altrimenti si trova in uno stato eccitato. Il passaggio da uno stato all'altro richiede assorbimento o emissione di una quantità di energia uguale alla differenza energetica tra le due orbite: $\Delta E = E_1 - E_2$ (il fotone assorbito od emesso ha la frequenza: $\nu = \Delta E / h$)

ATOMI IDROGENOIDI: L'energia è $E = (Z^2/n^2) E_0$, il raggio è $r = (n^2/Z) a_0$



IPOTESI DI BOHR-SOMMERFELD

Poiché negli atomi più complessi dell'idrogeno le righe dello spettro si dividono in gruppi, vengono introdotti i numeri quantici: n (determina il livello), l (determina la forma dell'ellisse), m (definisce l'orientazione della traiettoria) e s (definisce il senso di rotazione dell'elettrone).

La teoria di Bohr crolla con la diffrazione dell'elettrone e con il problema del suo moto, in seguito a:

TEORIA ONDULATORIA DI DE BROGLIE (1924): anche la materia dà origine a fenomeni ondulatori. $\lambda = h / (m v)$

PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG (1927): esiste un limite invalicabile alla precisione della misura di posizione e velocità (o energia) di una particella. $\Delta v \cdot \Delta x \cong h / m$

TEORIA QUANTO-MECCANICA DELL'ATOMO DI IDROGENO

EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER (1926): equazione differenziale per l'atomo di idrogeno con una serie infinita di soluzioni, ognuna delle quali individua un valore E (energia dell'elettrone) ed un valore ψ (funzione delle coordinate spaziali detta FUNZIONE D'ONDA dell'elettrone e ORBITALE).

La soluzione più semplice è: $E = E_0$; $\psi = (\pi a_0)^{-1/2} e^{-\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} / a_0}$

POSIZIONE DI UN ELETTRONE: ψ^2 rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone in ciascun punto dello spazio.

- 1) $\psi^2 = 0$ se $r = 0$ (l'elettrone non può stare sul nucleo).
- 2) ψ^2 finita se $r = \infty$ (l'elettrone può trovarsi anche a distanza infinita).
- 3) il massimo di ψ^2 è il raggio più probabile e corrisponde al raggio delle orbite di Bohr.

NUMERI QUANTICI: sono numeri interi che compaiono nella soluzione dell'equazione (non sono arbitrari come in Bohr, ma necessari perchè le equazioni abbiano significato fisico reale):

- | | |
|---|--|
| n (numero quantico principale) = 1, 2, 3, ... ∞ | definisce la grandezza e l'energia dell'orbitale |
| l (numero quantico azimutale o secondario) = 0, 1, 2, ... $n-1$ | definisce la forma dell'orbitale |
| m (numero quantico magnetico) = 0, $\pm 1, \pm 2, \dots \pm l$ | definisce l'orientazione dell'orbitale |

esiste un quarto numero quantico, riferito però solamente all'elettrone:

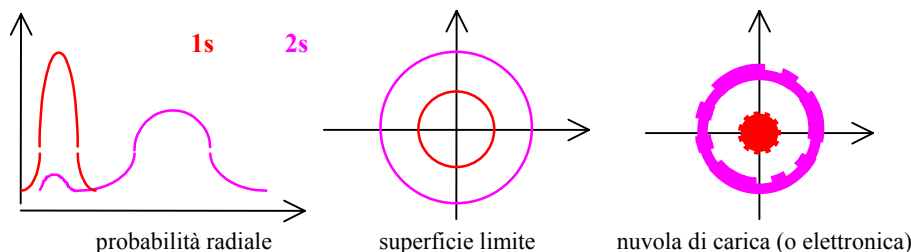
- | | |
|---|--|
| s (numero quantico di spin) = $\pm 1/2$ | definisce il moto di rotazione su se stesso dell'elettrone |
|---|--|

ogni orbitale è definito da tre numeri quantici (n, l, m), ogni elettrone da quattro (n, l, m, s).

ORBITALI DEGENERI: sono orbitali con lo stesso numero quantico principale (sono n^2 , hanno la stessa energia).

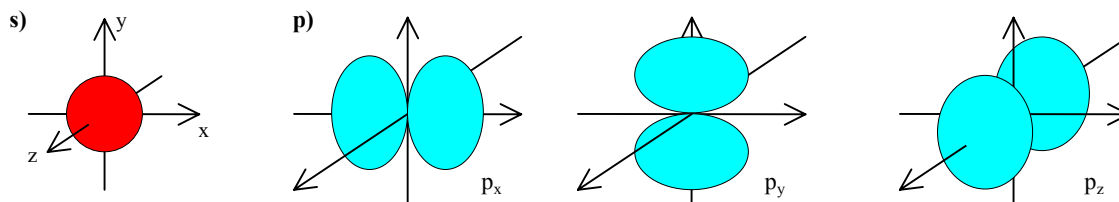
LIVELLO ELETTRONICO: è l'insieme degli orbitali degeneri.

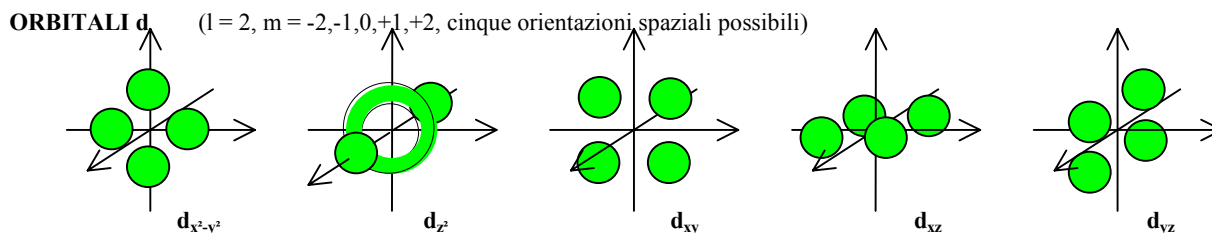
Rappresentazione grafica di un orbitale:



ORBITALI s ($l = 0, m = 0$, unica orientazione spaziale possibile)

ORBITALI p ($l = 1, m = -1, 0, +1$, tre orientazioni spaziali possibili)





ORBITALI f ($l = 3, m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$, sette orientazioni spaziali possibili)

ATOMI POLIELETTRONICI

L'equazione di Schrödinger non è risolvibile esattamente, occorre un'approssimazione che tenga conto della carica effettiva esercitata dal nucleo su di un elettrone (che tiene conto dell'effetto di schermo degli altri elettroni).

REGOLA DI SLATER: la carica nucleare effettiva esercitata su un elettrone è $Z - \sigma$ (azioni di schermo)

- per elettroni s, p l'azione di schermo è: 0.35 per ogni elettrone dello stesso gruppo n; 0.85 per ogni elettrone del gruppo n-1; 1.0 per elettroni più interni.

- per elettroni d, f l'azione di schermo è: 0.35 per orbitali dello stesso gruppo n; 1.0 per gli elettroni più interni.

- per l'elettrone 1s l'azione di schermo dell'altro elettrone è 0.30.

- gli elettroni esterni non esercitano schermatura.

L'energia è $E = \left(\frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2} \right) E_0$ e il raggio corrispondente è $r = \left(\frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} \right) a_0 \left(\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right)$

SOTTOLIVELLI: è l'insieme degli orbitali con stesso numero quantico principale.

ORBITALI DEGENERI: sono gli orbitali isoenergetici con stesso numero quantico azimutale.

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA: distribuzione degli elettroni tra le infinite funzioni d'onda; la configurazione fondamentale è quella che ha la minima energia.

La distribuzione degli elettroni deve tener conto delle seguenti regole:

PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI: in un atomo non vi possono essere più elettroni caratterizzati dagli stessi valori dei quattro numeri quantici (perciò ogni funzione d'onda può rappresentare al massimo due elettroni).

REGOLA DI HUND: gli elettroni tendono a distribuirsi in orbitali degeneri diversi con spin uguale (parallelo).

Attenzione: nel passaggio atomo neutro $\rightarrow$ catione, si eliminano prima gli elettroni con n maggiore.

Struttura elettronica dei primi elementi:

1) H	$1s^1$	19) K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
2) He	$1s^2$	20) Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
3) Li	$1s^2 2s^1$	21) Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
4) Be	$1s^2 2s^2$	22) Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
5) B	$1s^2 2s^2 2p^1$	23) V	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
6) C	$1s^2 2s^2 2p^2$	24) Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
7) N	$1s^2 2s^2 2p^3$	25) Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
8) O	$1s^2 2s^2 2p^4$	26) Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
9) F	$1s^2 2s^2 2p^5$	27) Co	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
10) Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	28) Ni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
11) Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	29) Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
12) Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	30) Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
13) Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	31) Ga	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
14) Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	32) Ge	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
15) P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	33) As	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
16) S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	34) Se	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
17) Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	35) Br	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
18) Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	36) Kr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

ENERGIA: non dipende solo da n, ma anche da l. L'ordine energetico è dato da:

