

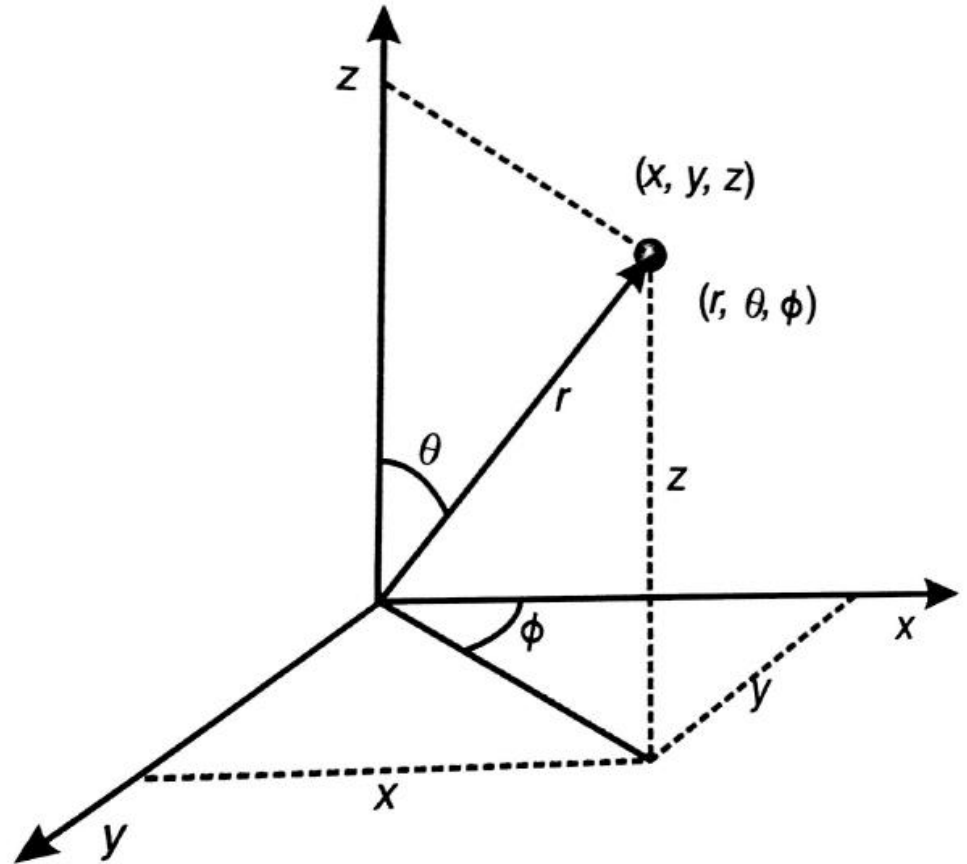
## ATOMI MONOELETRONICI

L'equazione di Schrödinger per gli atomi contenenti un solo elettrone (atomo di idrogeno, ioni  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ) può essere risolta in maniera esatta e le soluzioni ottenute permettono di descrivere tutti gli stati possibili per l'unico elettrone che si trova nel campo del nucleo.

L'elettrone, in questo caso, è soggetto solo al potenziale di attrazione coulombiana del nucleo e, poiché quest'ultimo dipende solo dalla distanza dell'elettrone dal nucleo ( $r$ ), ha simmetria sferica e l'equazione di Schrödinger può essere risolta più facilmente utilizzando, anziché le coordinate cartesiane ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), le coordinate sferiche polari ( $r$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ ).

Le **coordinate polari**, con riferimento ad un sistema di assi cartesiani centrato sul nucleo, identificano un punto nello spazio tramite:

1.  $r$ , la distanza dall'origine;
2.  $\theta$ , l'angolo formato dalla linea che unisce l'origine al punto con l'asse  $z$ , la colatitudine (latitudine riferita al Polo Nord);
3.  $\phi$ , l'angolo di rotazione attorno all'asse  $z$  della linea che unisce l'origine al punto, ovvero la longitudine.



$$\psi(r, \theta, \phi) \quad |\psi(r, \theta, \phi)|^2$$

# I numeri quantici

Le funzioni d'onda  $\Psi_n$ , soluzioni dell'equazione d'onda, sono caratterizzate da certe combinazioni di numeri quantici:  $n, l, m_l, m_s$

$n$  = numero quantico principale, definisce il livello energetico permesso (quantizzato) per l'elettrone nell'atomo, può assumere tutti i valori interi positivi da 1 a  $+\infty$

$l$  = numero quantico secondario, definisce il momento angolare dell'elettrone nell'atomo e può assumere tutti i valori interi da 0 a  $n-1$ . Determina anche la forma degli orbitali:  $l=0$  orbitale di tipo  $s$ ,  $l=1$  orbitale di tipo  $p$ ,  $l=2$  orbitale di tipo  $d$ ,  $l=3$  orbitale di tipo  $f$ ,  $l=4$  orbitale di tipo  $g$ .

$m_l$  = numero quantico magnetico, definisce la componente del momento angolare nella direzione del campo magnetico applicato, può assumere tutti i valori interi da  $-l$  a  $+l$  compreso lo 0

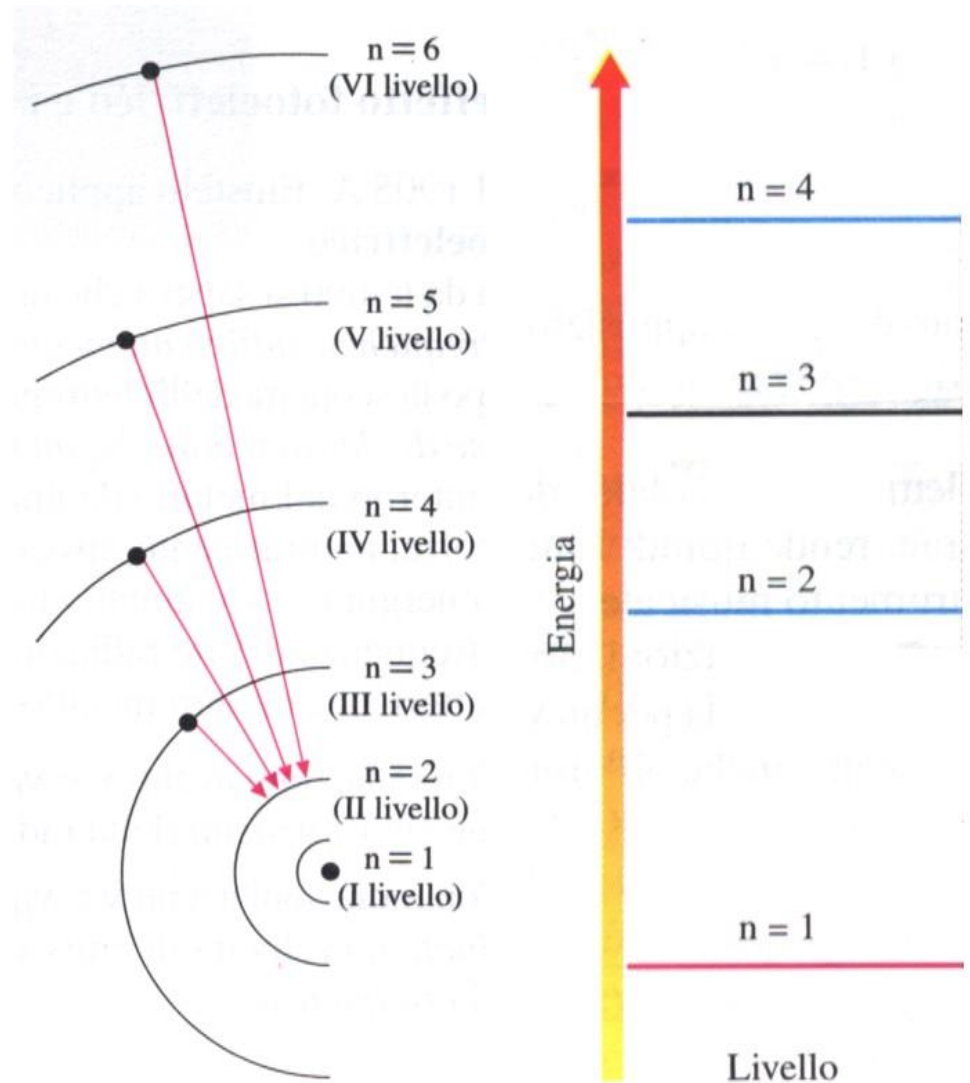
$m_s$  = numero quantico di spin, rappresenta la proprietà magnetica intrinseca dell'elettrone, può assumere solo i due valori associati con la rotazione intorno al proprio asse:  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$  (di  $h/2\pi$ ) associati ai due versi di rotazione orario e antiorario

| STRATO | Numero quantico principale | Sottostrato      | Orbitali del sottostrato                                                 |
|--------|----------------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| K      | 1                          | s                | 1 (orbitale 1s)                                                          |
| L      | 2                          | s<br>p           | 1 (orbitale 2s)<br>3 (orbitali 2p)                                       |
| M      | 3                          | s<br>p<br>d      | 1 (orbitale 3s)<br>3 (orbitali 3p)<br>5 (orbitali 3d)                    |
| N      | 4                          | s<br>p<br>d<br>f | 1 (orbitale 4s)<br>3 (orbitali 4p)<br>5 (orbitali 4d)<br>7 (orbitali 4f) |

# Il numero quantico principale

Il numero quantico principale **n** determina l'energia permessa per l'elettrone nell'atomo di H o in ogni altro atomo monoelettronico di carica nucleare Z

$$E = - 2 \pi^2 m e^4 Z^2 / n^2 h^2$$



## Il numero quantico secondario: momento angolare $l$

Il valore di  $l$  determina il **momento angolare** (momento della quantità di moto).

Se l'elettrone ha un momento angolare, esso ha un'energia cinetica associata al suo moto angolare e il valore di tale energia è limitato dall'energia totale permessa per l'atomo stesso. Pertanto i valori di  $l$  sono condizionati dai valori di  $n$ .

$l$  può assumere tutti i valori interi da 0 a  $n-1$ :

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

## Il numero quantico magnetico $m_l$

Un elettrone con un momento angolare può essere considerato come una corrente elettrica che circola in una spirale e di conseguenza c'è da aspettarsi, e in effetti si osserva, un campo magnetico dovuto a tale corrente.

Il magnetismo osservato è determinato dal valore di  $m_l$ .

Poiché tale magnetismo è causato dal momento angolare dell'elettrone, è logico che i valori permessi di  $m_l$  dipendano dal valore di  $l$ .

$m_l$  può infatti assumere tutti i valori interi da  $-l$  a  $+l$ , incluso lo zero:

$$-l, -l+1, -l+2, \dots, 0, 1, \dots, l-1, l$$

## Il numero quantico di spin $m_s$

L'elettrone ha un'intrinseca proprietà magnetica che affianca l'effetto magnetico dovuto al moto angolare.

Una particella che ruoti intorno al proprio asse si comporta come un magnete e quindi l'elettrone presenta due numeri quantici associati con la rotazione intorno al proprio asse.

Questi numeri quantici possono avere solo due valori  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$  (della quantità  $h/2\pi$ ), poiché essi sono associati ai due versi di rotazione orario e antiorario.

I tre numeri quantici  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , specificano un orbitale, cioè uno stato dell'atomo di idrogeno con determinati valori dell'energia, del momento della quantità di moto e, qualora l'atomo sia posto in un campo magnetico, della componente del momento della quantità di moto lungo la direzione del campo.

Il numero quantico  $n$  può assumere tutti i valori interi positivi. Gli altri numeri quantici sono soggetti a restrizioni.

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

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

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

## Stato fondamentale dell'atomo di H

$$n = 1, \quad l = 0, \quad m_l = 0, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Lo stato fondamentale potrà pertanto essere rappresentato dalle seguenti 2 combinazioni

$$1, 0, 0, + \frac{1}{2}$$

$$1, 0, 0, - \frac{1}{2}$$

le 2 combinazioni hanno la stessa energia

Altre combinazioni dei numeri quantici corrispondono a stati eccitati dell'atomo di idrogeno

Es.  $n = 2 \longrightarrow l = 0, 1 \quad m_l = 0, -1, 0, +1$  e per ciascuno di questi  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

In questo caso il numero totale di combinazioni è 8

$$2, 0, 0, + \frac{1}{2} \quad 2, 0, 0, - \frac{1}{2}$$

$$2, 1, -1, + \frac{1}{2} \quad 2, 1, -1, - \frac{1}{2}$$

$$2, 1, 0, + \frac{1}{2} \quad 2, 1, 0, - \frac{1}{2}$$

$$2, 1, 1, + \frac{1}{2} \quad 2, 1, 1, - \frac{1}{2} \quad \text{tutte le 8 combinazioni corrispondono alla stessa energia}$$

Per un dato valore di  $n$  il numero di combinazioni possibili è  **$2n^2$**

# I numeri quantici

| livello<br>$n$ | $l$<br>$0 \div (n-1)$ | $m$<br>$-l, 0, +l$  | Tipo<br>di orbitale | Nome<br>dell'orbitale | n° max<br>di elettroni | $m_s$<br>$+\frac{1}{2}\uparrow \quad -\frac{1}{2}\downarrow$ |
|----------------|-----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 4              | 3 f                   | -3 -2 -1 0 +1 +2 +3 | f                   | 4f                    | 14                     | 7↑ 7↓                                                        |
|                | 2 d                   | -2 -1 0 +1 +2       | d                   | 4d                    | 10                     | 5↑ 5↓                                                        |
|                | 1 p                   | -1 0 +1             | p                   | 4p                    | 6                      | 3↑ 3↓                                                        |
|                | 0 s                   | 0                   | s                   | 4s                    | 2                      | ↑↓                                                           |
| 3              | 2 d                   | -2 -1 0 +1 +2       | d                   | 3d                    | 10                     | 5↑ 5↓                                                        |
|                | 1 p                   | -1 0 +1             | p                   | 3p                    | 6                      | 3↑ 3↓                                                        |
|                | 0 s                   | 0                   | s                   | 3s                    | 2                      | ↑↓                                                           |
| 2              | 1 p                   | -1 0 +1             | p                   | 2p                    | 6                      | 3↑ 3↓                                                        |
|                | 0 s                   | 0                   | s                   | 2s                    | 2                      | ↑↓                                                           |
| 1              | 0 s                   | 0                   | s                   | 1s                    | 2                      | ↑↓                                                           |

Valori assunti dai quattro numeri quantici  $n, l, m, m_s$  nei primi quattro livelli energetici.

La sesta colonna riporta il numero massimo di  $e^-$  in ogni tipo di orbitale.

(\*) La settima colonna riporta i valori di *spin* degli elettroni di ogni orbitale, in conformità al principio di esclusione di Pauli. Come si vede, ogni orbitale è stato simbolicamente rappresentato con un quadratino, a prescindere dalla forma reale.

# Orbitali atomici

Ogni combinazione dei numeri quantici è associata con un tipo differente di moto elettronico e definisce un **orbitale**.

Al numero quantico  $l$  si associano generalmente delle lettere:

$l = 0$  orbitali s

$l = 1$  orbitali p

$l = 2$  orbitali d

$l = 3$  orbitali f

$l = 4$  orbitali g, etc.

Notazione: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d,.....

$l = 0$ ,  $m_l = 0$  1 orbitale s

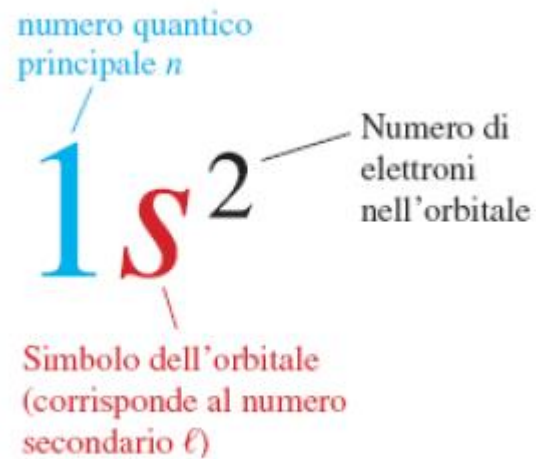
$l = 1$ ,  $m_l = -1, 0, +1$  3 orbitali p

$l = 2$   $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$  5 orbitali d etc.

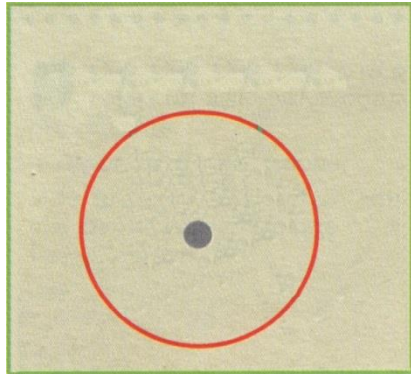
Successione delle energie degli orbitali dell'atomo di idrogeno

$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s = 5p = 5d = 5f$  .....

# NOTAZIONE ORBITALICA SEMPLIFICATA



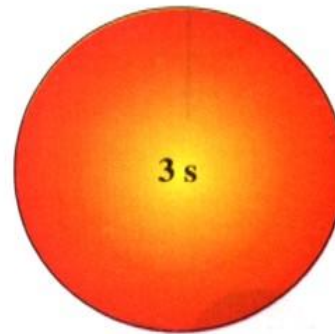
## *L'orbitale di tipo $s$*



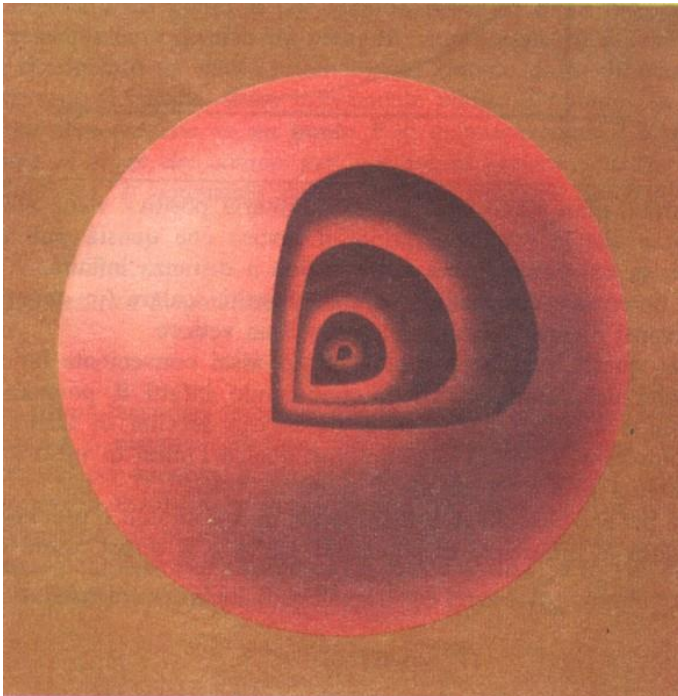
$$\begin{aligned}n &= 1 \\l &= 0 \\m &= 0\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}n &= 2 \\l &= 0 \\m &= 0\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}n &= 3 \\l &= 0 \\m &= 0\end{aligned}$$



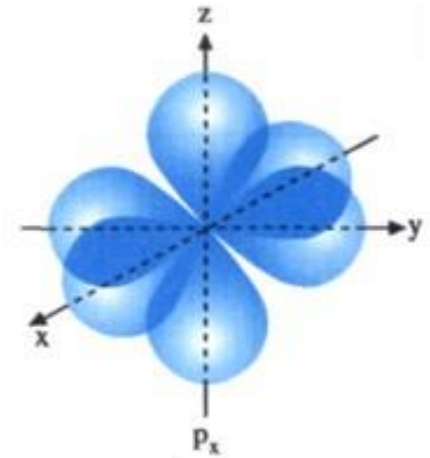
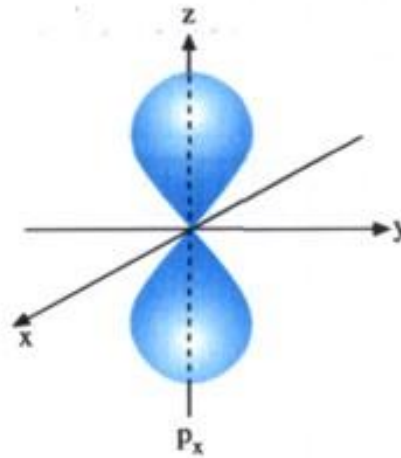
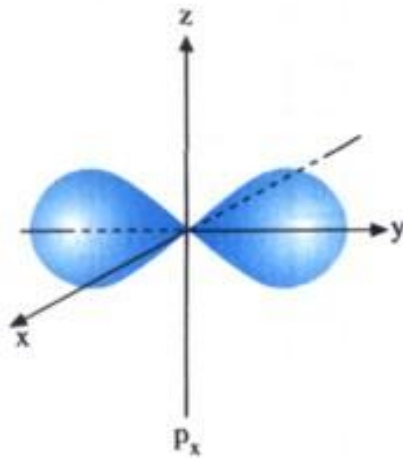
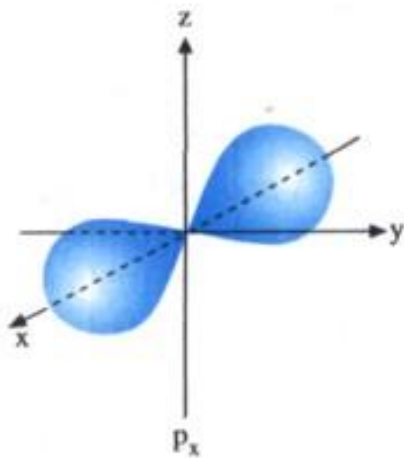
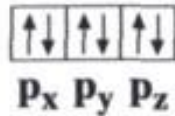
Orbitali 1  $s$ , 2  $s$ , 3  $s$ .

Le dimensioni riportate sono proporzionali a quelle reali e dipendono dal numero quantico principale  $n$ . Con l'aumentare di  $n$  aumenta il raggio dell'orbitale e l'energia dell'elettrone che lo descrive.

## Gli orbitali di tipo $p$

I 3 orbitali  $p$  hanno infatti *3 orientamenti diversi nello spazio*, e precisamente lungo i tre assi cartesiani ortogonali  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , (vedi figura).

Il sottolivello  $p$  è perciò formato da tre orbitali  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  ed è saturo con **6 elettroni**. Simbolicamente si ha:



Ogni orbitale  $p$  ha l'aspetto di **due gocce tangenti e simmetriche rispetto al nucleo** (posto nel punto di tangenza) entro le quali l'elettrone ha la stessa probabilità di trovarsi.

Rappresentazione dei 3 orbitali  $p$  e della loro combinazione spaziale.  
Il nucleo dell'atomo si trova nell'origine degli assi  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

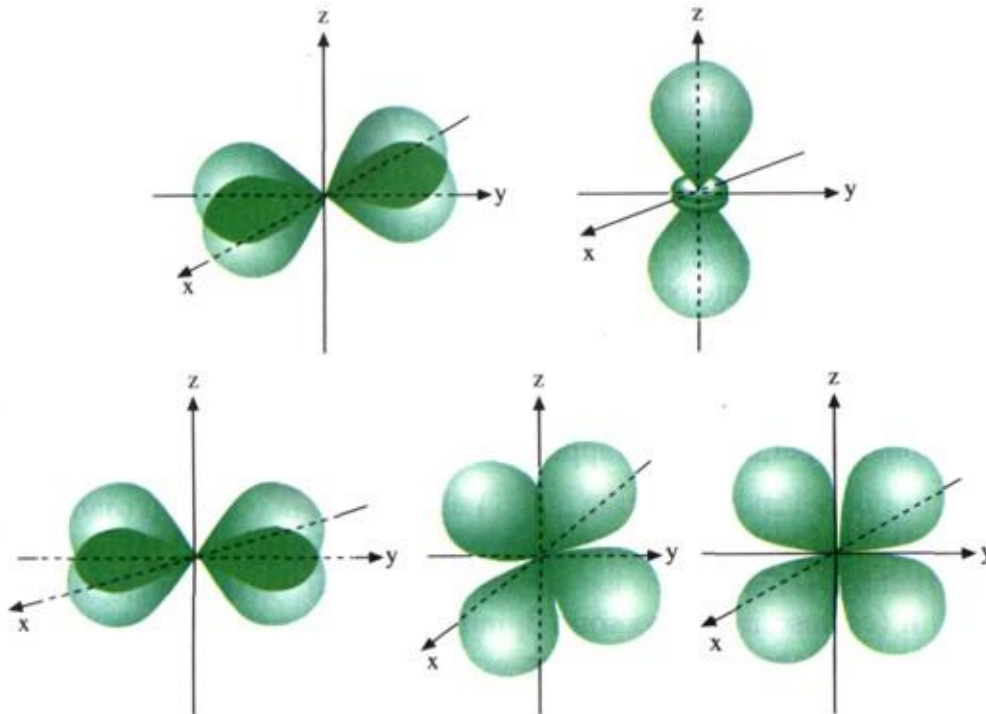
# Gli orbitali di tipo *d*

## ● Orbitale di tipo *d*.

La tabella mostra che per ogni valore di  $n > 2$ , vi sono **5 orbitali *d*** che hanno  $l = 2$ , i quali hanno **5 orientamenti diversi nello spazio**, poiché per  $l = 2$ ,  $m = -2, -1, 0, +1, +2$ . Le forme dei cinque orbitali sono riportate nella figura seguente. Il sottolivello ***d***, per le ragioni suddette, è saturo con **10 elettroni**. Simbolicamente si ha:



Il sottolivello ***d*** è presente nel III, IV, V e VI livello energetico.



Rappresentazione dei cinque orbitali di tipo *d*.

# Gli orbitali di tipo $f$

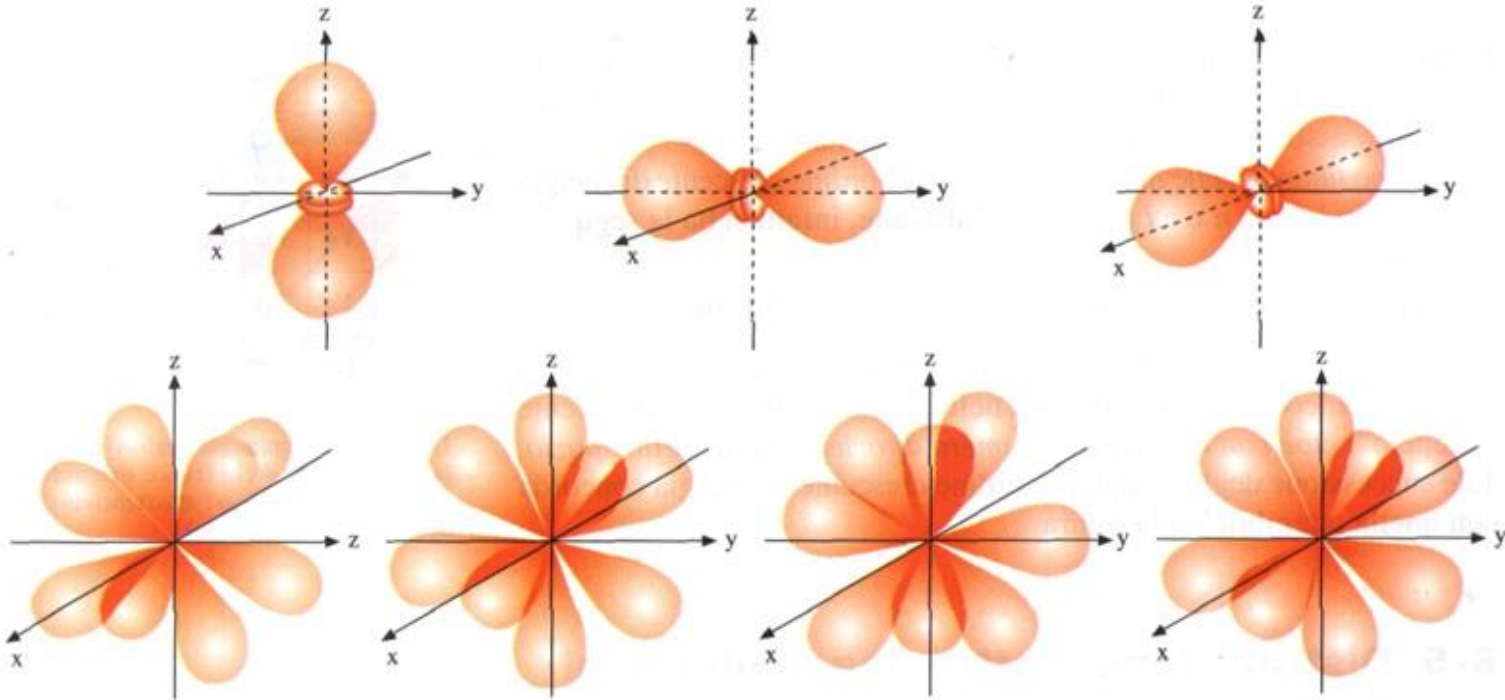
## ● Orbitale di tipo $f$ .

Sempre dalla tabella, risulta che per  $n = 4$  ed  $l = 3$ ,  $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ .

In tal caso si hanno 7 orbitali  $f$ , con 7 orientamenti diversi nello spazio.

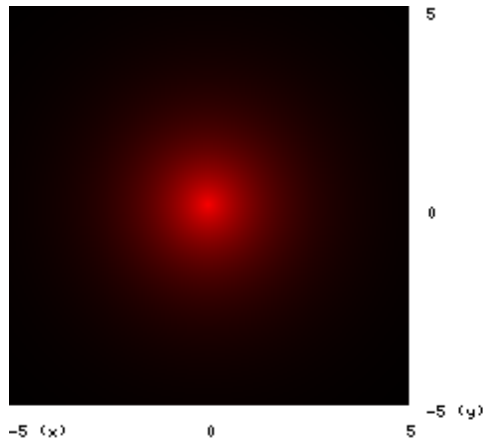
Ciò accade anche per  $n = 5$ .

In altre parole, il sottolivello  $f$  è presente del IV e V livello. Il sottolivello  $f$  è saturo con 14 elettroni e simbolicamente si può rappresentare così:

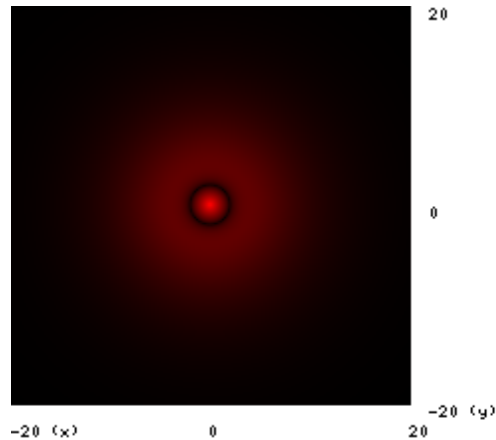


Rappresentazione dei 7 orbitali  $f$ .

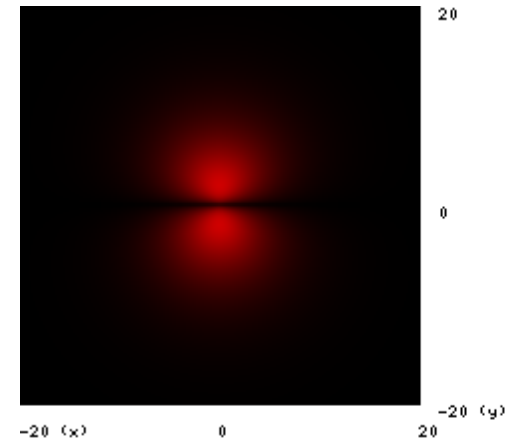
# Orbitali atomici: atomo di idrogeno



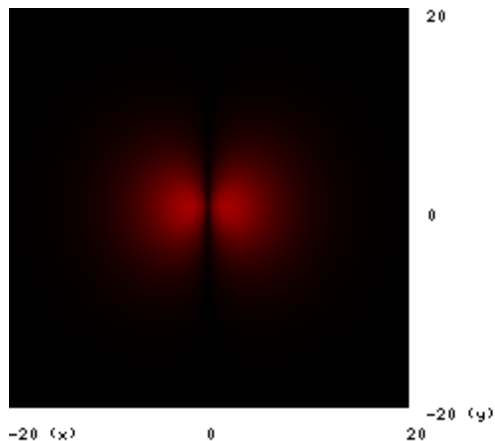
numero quantico principale  $n = 1$   
numero quantico azimutale  $l = 0$   
numero quantico magnetico  $m = 0$



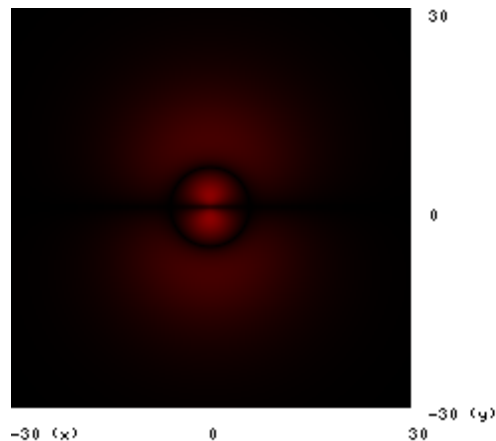
numero quantico principale  $n = 2$   
numero quantico azimutale  $l = 0$   
numero quantico magnetico  $m = 0$



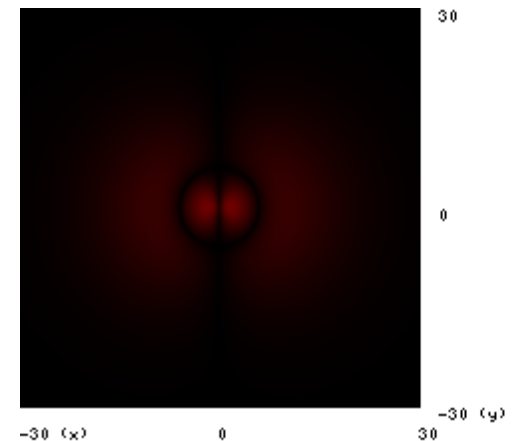
numero quantico principale  $n = 2$   
numero quantico azimutale  $l = 1$   
numero quantico magnetico  $m = 0$



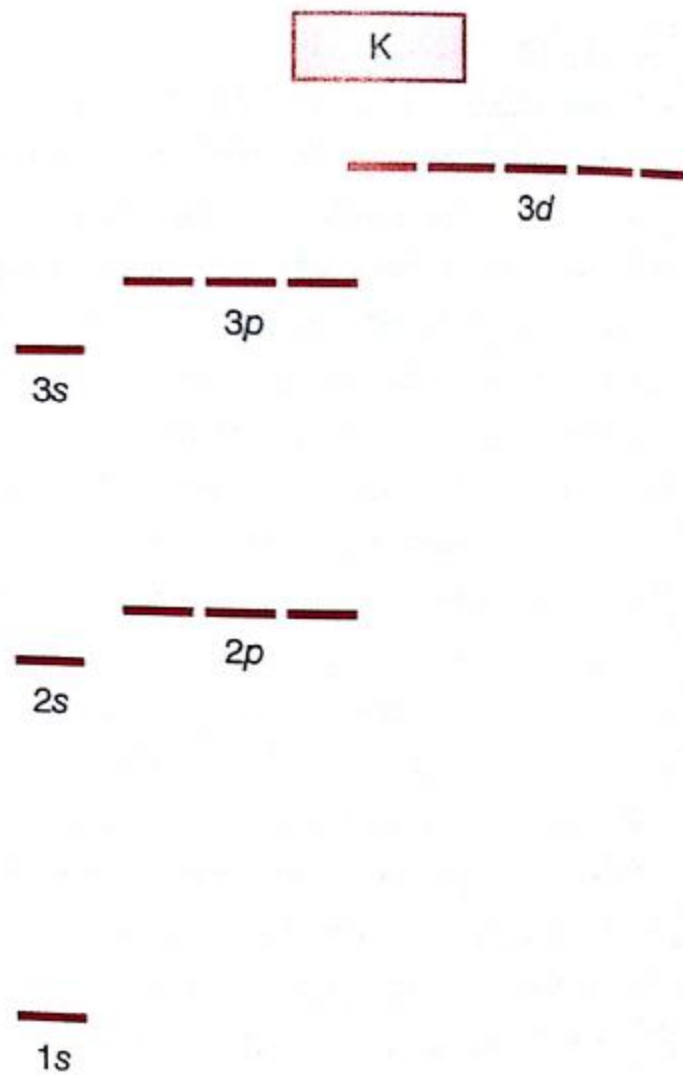
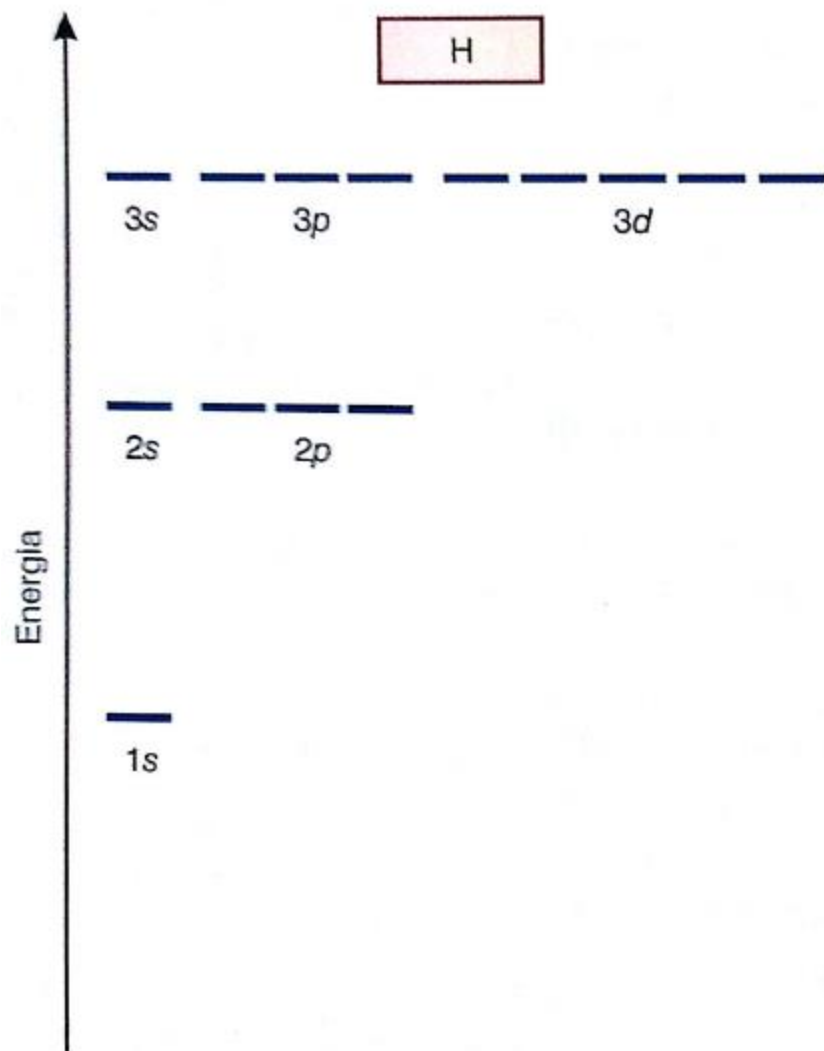
numero quantico principale  $n = 2$   
numero quantico azimutale  $l = 1$   
numero quantico magnetico  $m = 1$



numero quantico principale  $n = 3$   
numero quantico azimutale  $l = 1$   
numero quantico magnetico  $m = 0$

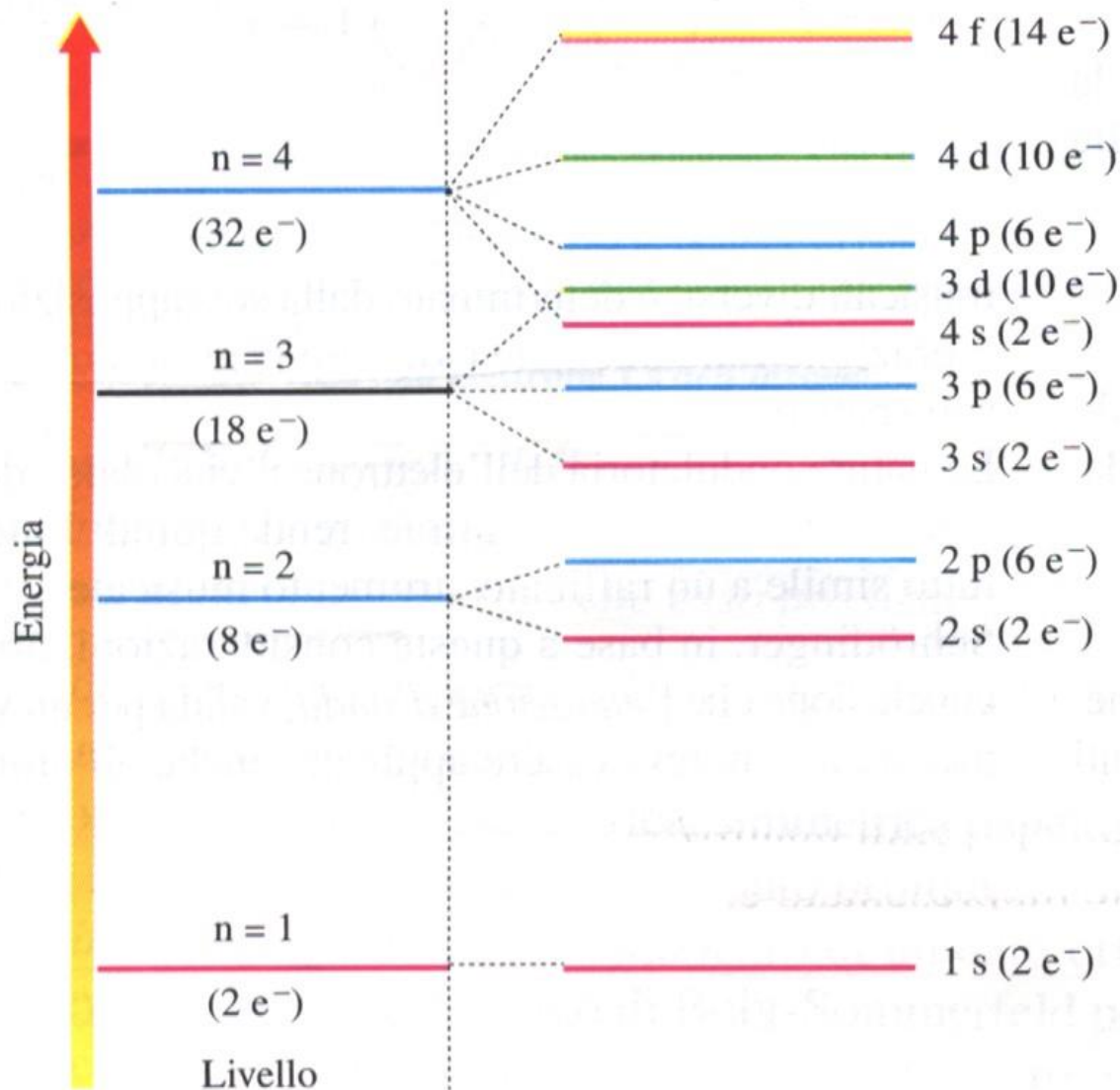


numero quantico principale  $n = 3$   
numero quantico azimutale  $l = 1$   
numero quantico magnetico  $m = 1$



## Atomo di H

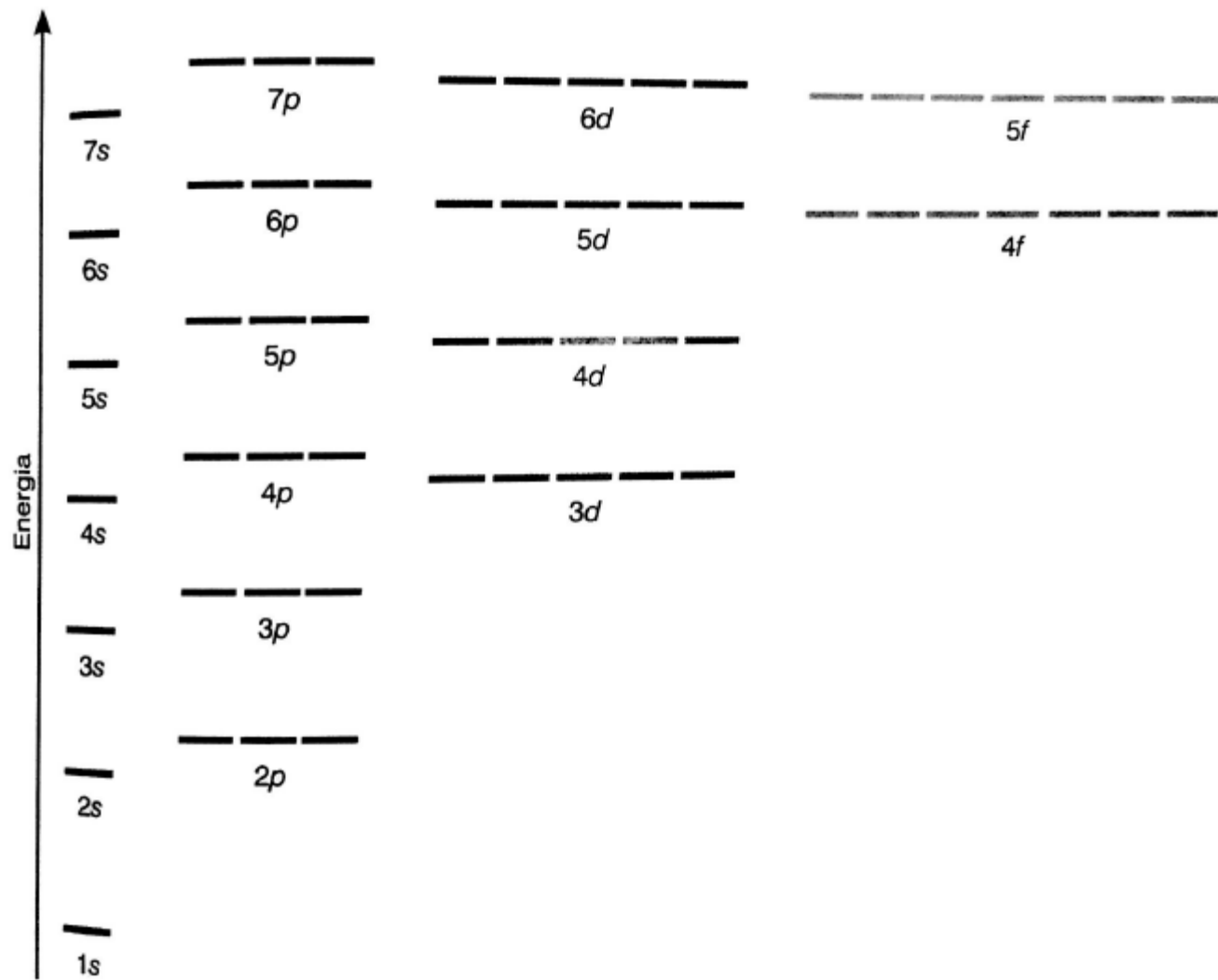
## Atomi polielettronici

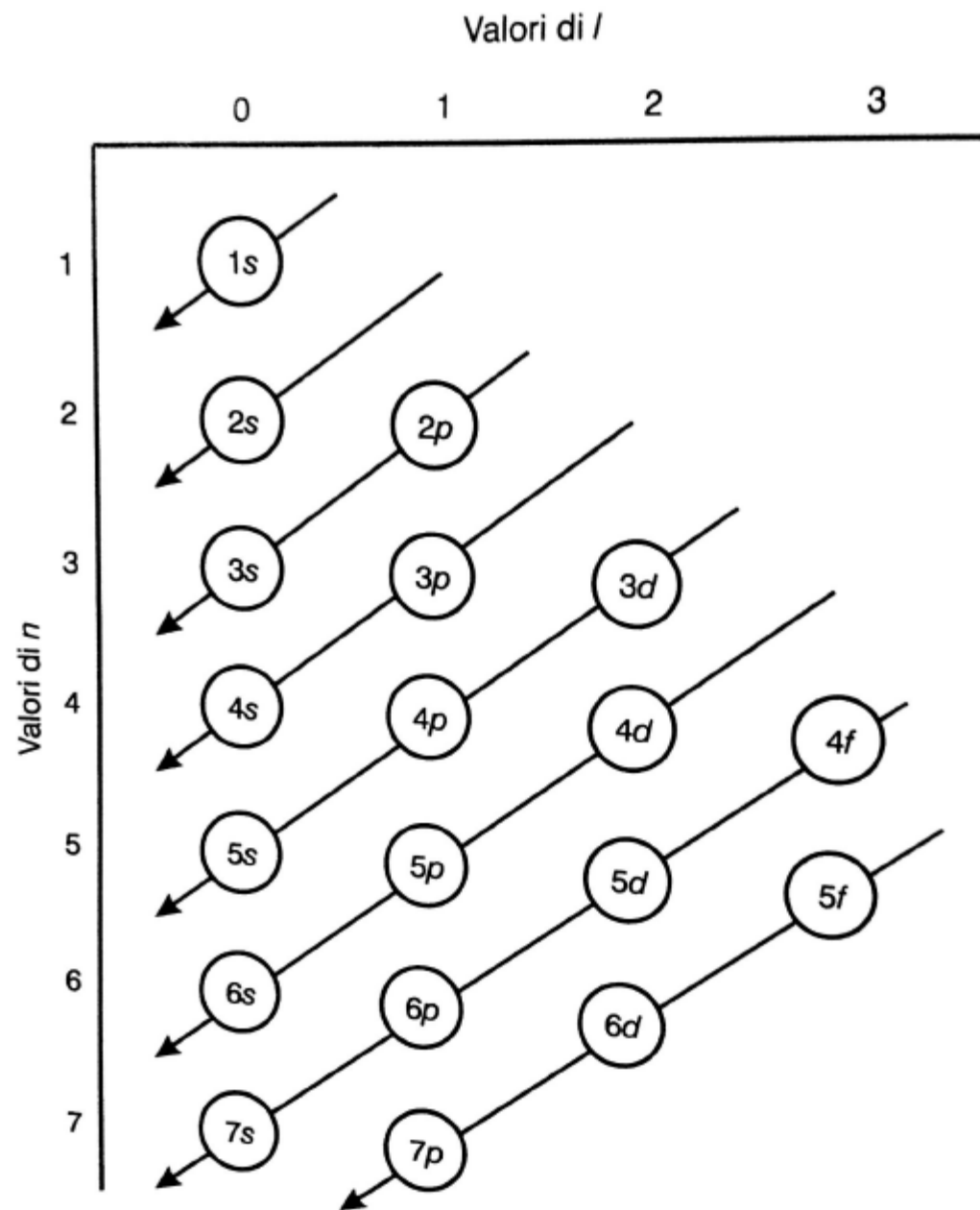


L'energia di ogni elettrone negli atomi polielettronici dipende non solo da  $n$ , ma anche da  $l$ ; conseguenza fondamentale delle interazioni interelettroniche

Scissione dei livelli energetici in più sottolivelli distinti di energia crescente, per un dato valore di  $n$ , con il crescere di  $l$ .

Tra il livello 3 ed il livello 4 vi è una sovrapposizione dei livelli energetici





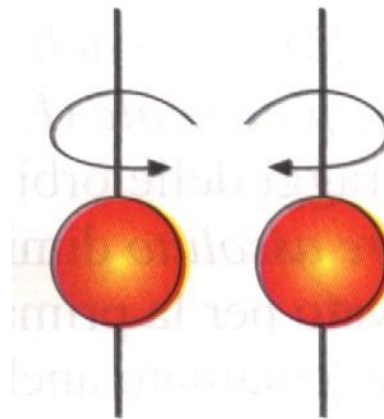
# Regole di riempimento degli orbitali (Auf bau)

1. Il principio della minima energia: gli elettroni si sistemano negli orbitali partendo da quelli ad più bassa energia



Enrico Fermi, Werner  
Heisenberg e  
Wolfgang Pauli (1927)

Wolfgang Pauli



o anche



**Rappresentazione di due elettroni con spin  
opposto (antiparallelo).**

2. Il principio di esclusione di Pauli

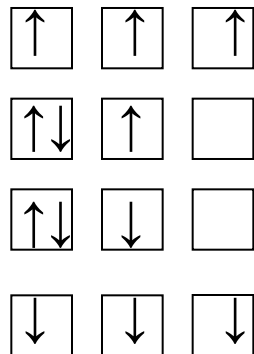
- ◆ In un atomo non possono esistere due elettroni con la stessa combinazione di numeri quantici
- ◆ Un orbitale può essere occupato solo da due elettroni con numero quantico di spin opposto

$$+\frac{h}{2} \quad -\frac{h}{2}$$

### 3. Il Principio della massima molteplicità di spin (Regola di Hund)

Negli orbitali degeneri gli elettroni si dispongono in maniera da raggiungere la massima molteplicità di spin: cioè uno per ogni orbitale con spin parallelo per minimizzare la loro repulsione

Esempio: disposizione di tre elettroni nei tre orbitali p degeneri



molteplicità di spin = + 3/2

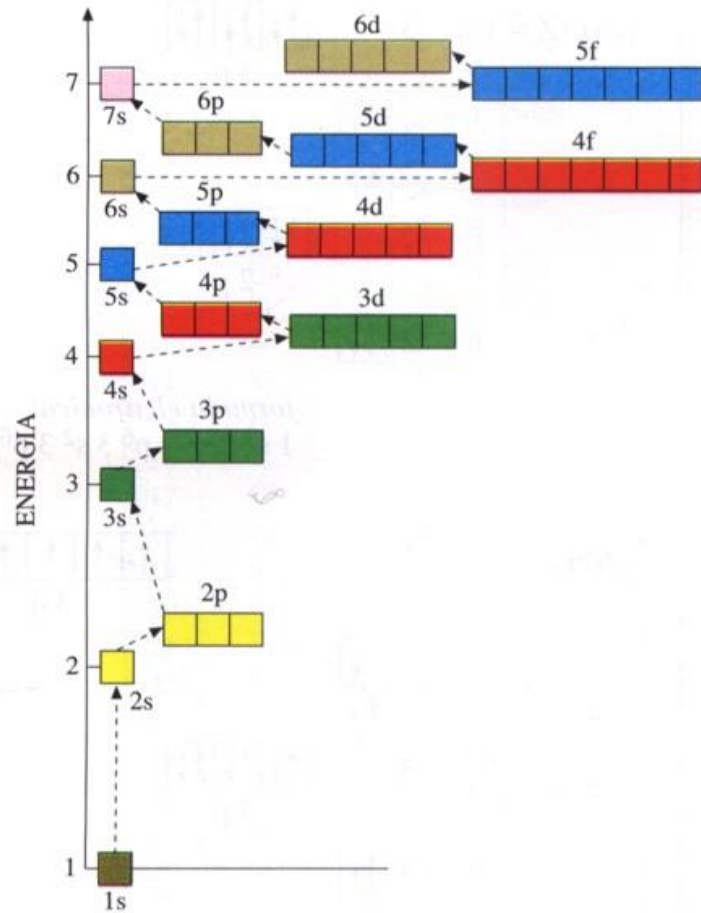
molteplicità di spin = + 1/2

molteplicità di spin = - 1/2

molteplicità di spin = - 3/2

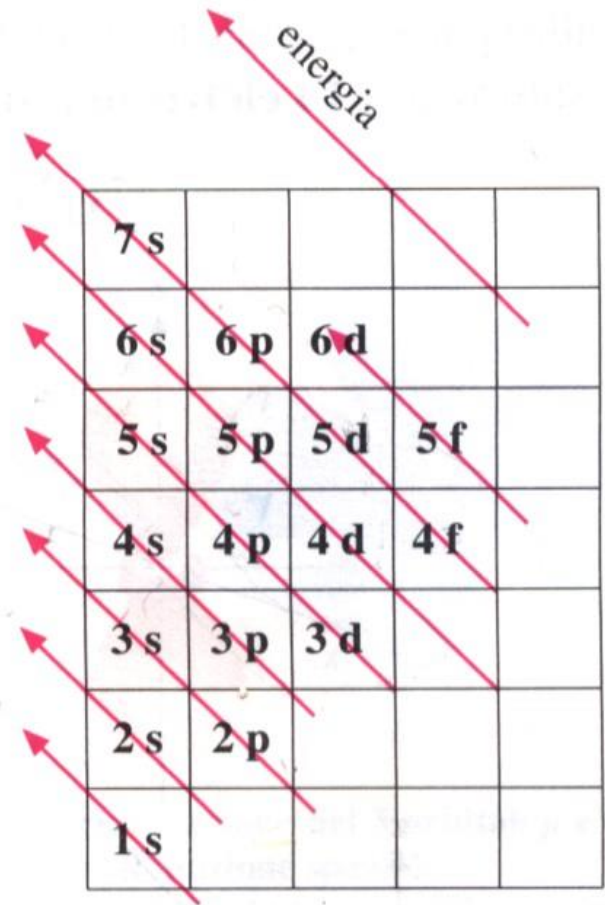
} NO

# Il riempimento degli orbitali



Successione di riempimento dei livelli energetici e degli orbitali atomici.

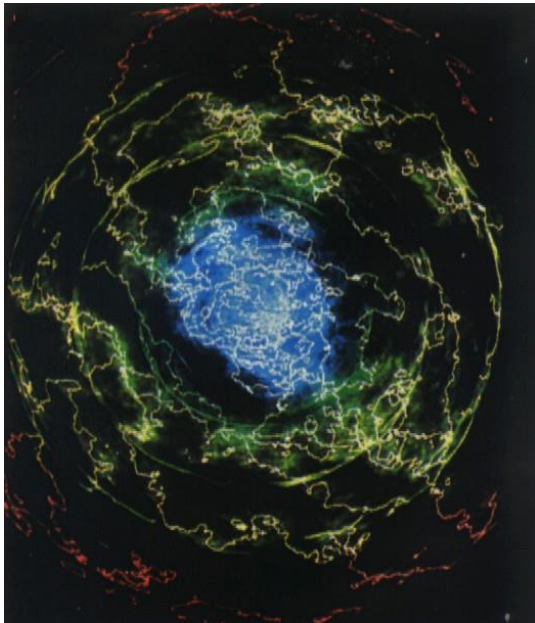
Come si può facilmente osservare, nel livello esterno (caratterizzato dal numero quantico  $n$  più elevato) non compaiono mai gli orbitali  $d$  ed  $f$ , ma solo  $s$  e  $p$ . Ne segue che nel livello esterno il numero massimo di elettroni è **otto** ( $s^2 p^6$ ).



L'ordine di riempimento degli orbitali segue la successione delle frecce orientate, a partire dal basso verso l'alto (tenendo conto dell'aumento di energia).

# *I modelli atomici*

Immagine  
computerizzata  
dell'atomo



# Esercizio

## ESERCIZIO GUIDATO

Costruzione progressiva di alcuni atomi e loro formula elettronica.

Se vogliamo rappresentare, per esempio, gli atomi di H, He, Li, C, Na, Ar, Mn, dovremo procedere così:

