Atomi polielettronici

Soluzione equazione di Schrödinger approssimata.

Interazioni tra elettroni difficili da trattare (Cambia E_{pot})

Funzioni d'onda Ψ (n,l,m_l) idrogenoidi, opportunamente modificate, valide anche come approssimazioni per le configurazioni elettroniche di atomi multielettronici.

Funzione d'onda complessiva può essere approssimata (semplificando molto) come prodotto delle funzioni d'onda monoelettroniche:

$$\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_N) \cong \psi_1(\mathbf{r}_1) \times \psi_2(\mathbf{r}_2) \times ... \times \psi_N(\mathbf{r}_N)$$

Precisione di E e Ψ (e della probabilità) $\Psi \cdot \Psi^* dr_i$ cresce con potenza di calcolo.

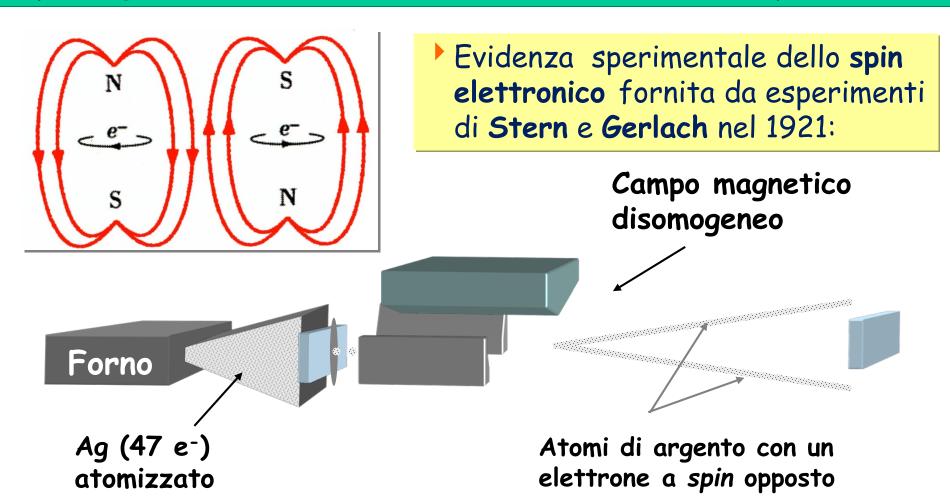
Configurazione elettronica = disposizione degli elettroni in un atomo.

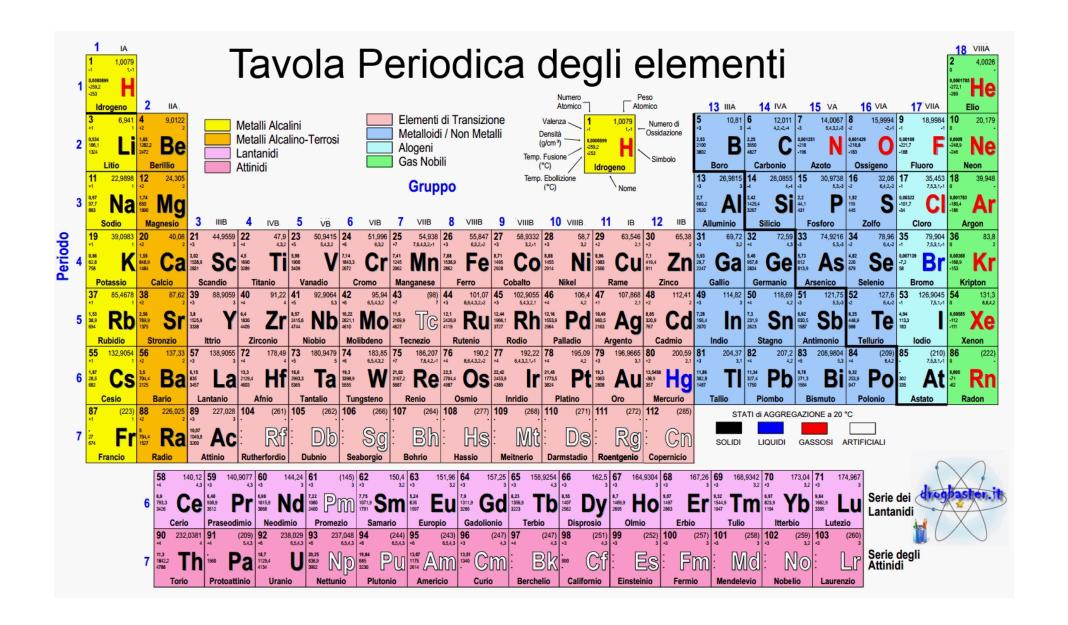
Stato fondamentale di un atomo = configurazione elettronica più stabile.

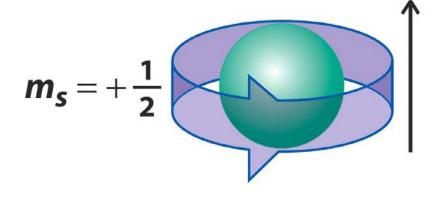
Definire la configurazione elettronica = identificare gli orbitali in cui sono distribuiti gli elettroni

Spin elettronico

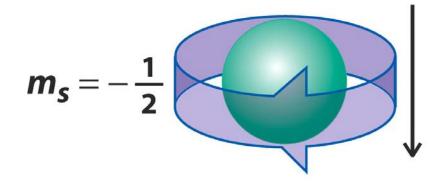
L'elettrone possiede un momento magnetico intrinseco: lo spin. Anche questo è quantizzato. Lo spin può essere rappresentato con l'analogia della rotazione dell'elettrone sul proprio asse che implica la generazione di un campo magnetico, in virtù della carica elettrica della particella.







nr quantico del momento magnetico di spin dell'elettrone m_s



possibili solo 2 valori

Principio di antisimmetria

Vincolo che le Ψ devono rispettare

Lo stato di un elettrone in un atomo è specificato da quattro numeri quantici: n, l, m_l ed m_s . Una funzione d'onda monoelettronica Ψ (n,l, m_l , m_s) deve quindi differire dalle altre in un stesso atomo, per il valore di almeno uno dei 4 numeri quantici.

Aufbau = regole definizione configurazione elettronica

• Principio di esclusione di Pauli:

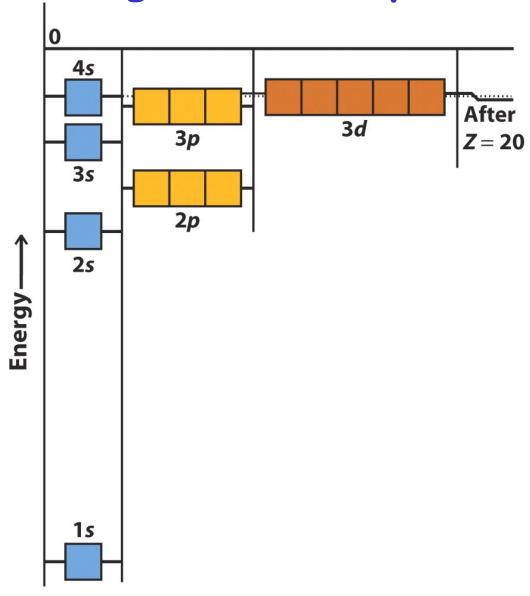
Non più di due elettroni possono occupare lo stesso orbitale Ψ (n,l,m_l) e, se lo fanno, devono avere spin antiparalleli $(m_s$ diversi)

- = altro modo di definire il **principio di antisimmetria**
- Regola di Hund "della massima molteplicità di spin": se due orbitali hanno la stessa energia (sono degeneri), gli elettroni si dispongono preferenzialmente a spin paralleli in orbitali diversi

E' spiegabile per minore repulsione tra elettroni in orbitali diversi (zone di spazio diverse) e per il fenomeno quanto-meccanico stabilizzante dell'accoppiamento di spin.

Orbitali riempiti partendo da quello a più bassa energia e via via salendo, rispettando il principio di Pauli e la regola di Hund

Livelli energetici atomi polielettronici

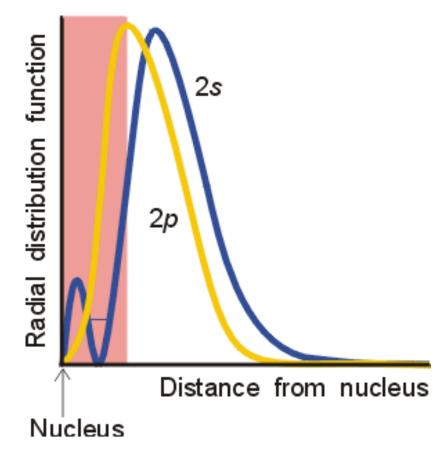


Energia sottolivelli in atomi polielettronici

Elettroni in orbitali a eguale n ma diverso l non hanno più la stessa energia in atomi polielettronici (= non sono più degeneri, a differenza che in atomi idrogenoidi)

Un elettrone in ns è meno schermato di uno in np perché un orbitale s è più penetrante di un p

L'energia di elettroni in orbitali con massimi più vicini al nucleo (= più penetranti e meno schermati), è più bassa.

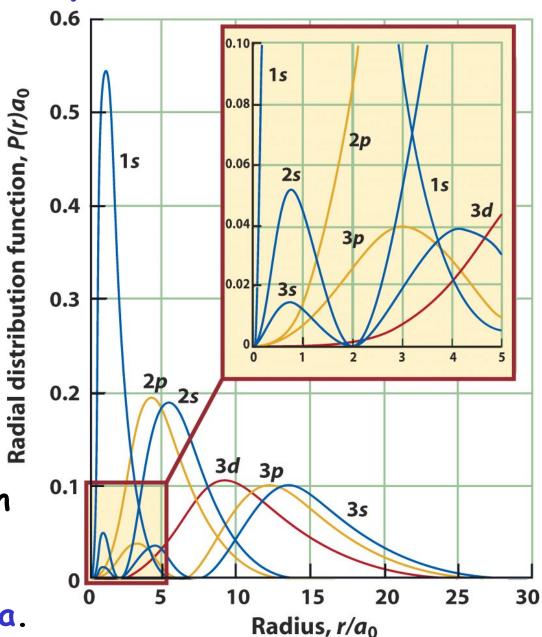


Sottolivelli in atomi polielettronici

energia 2s < 2p < 3s < < 3p < 3d

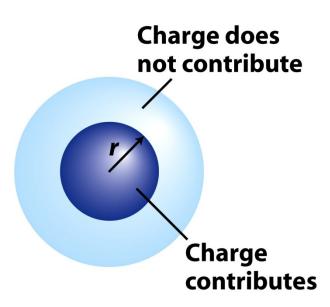
non sono più degeneri orbitali aventi lo stesso n

L'energia di orbitali con massimi secondari più vicini al nucleo (= più penetranti), è più bassa.



Carica nucleare efficace $Z^* = Z - \sigma$

Rappresentazione semplificata della repulsione tra elettroni:
Ogni elettrone "sente" un unico campo centrale, che è la somma del campo del nucleo e del campo medio dovuto agli altri elettroni.



posso localizzare sul nucleo una unica carica positiva risultante che viene approssimata dall'espressione:
 Z* = Z - σ
 dove σ = costante di schermo

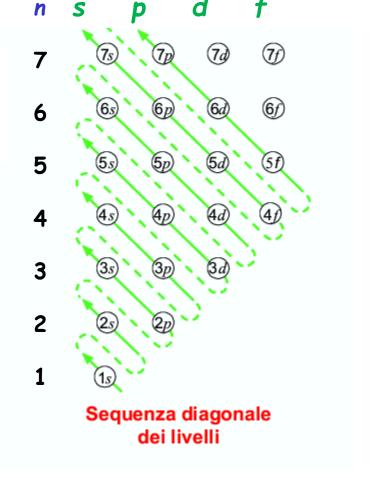
Più elevata la carica positiva Z* che un elettrone sente, più bassa la sua energia

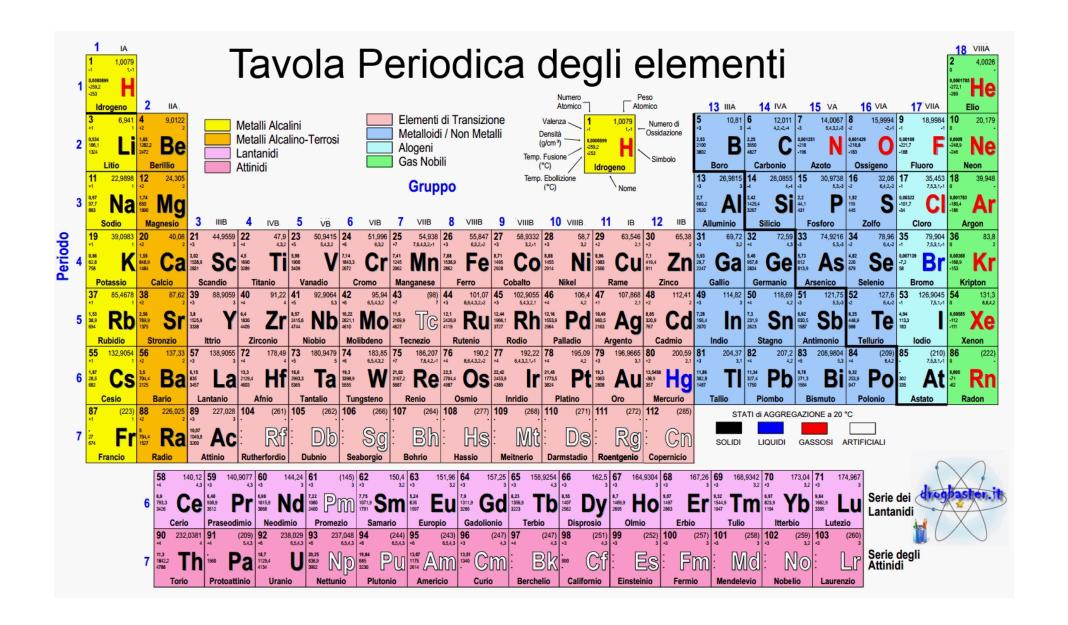
Ordine riempimento degli orbitali in atomi polielettronici

Stabilità relativa, dipendente solo da n, valida per atomi idrogenoidi, vale approssimativamente: intervengono effetti nuovi legati a repulsione tra elettroni e altri più fini.

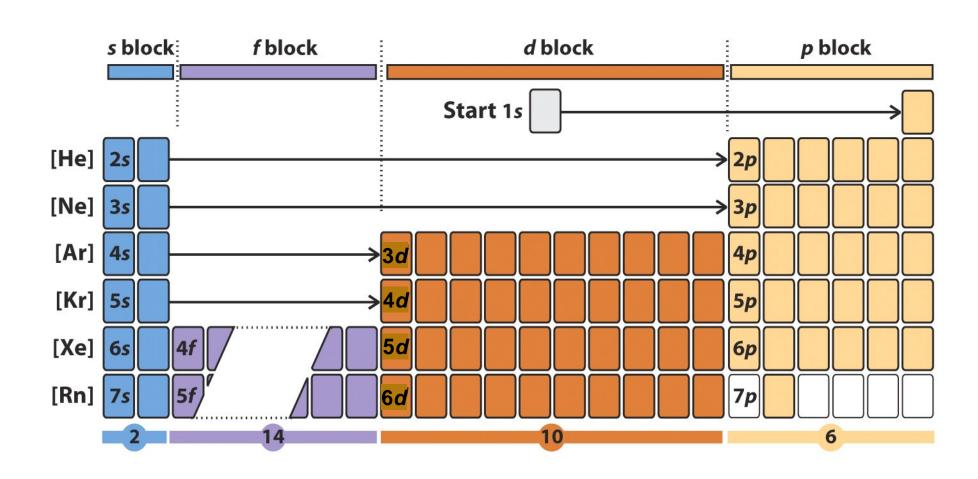
Riempimento orbitali rispetta le regole dell'Aufbau:

- 1) Principio di antisimmetria ≡ ≡ Principio di esclusine di Pauli
- 2) Regole di hund della massima molteplicità di spin





Ordine di riempimento degli orbitali in atomi polielettronici e tavola periodica



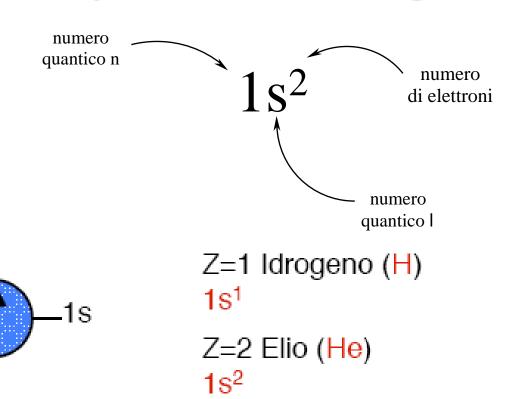
Configurazioni elettroniche degli atomi: esempi

Pricipio di Pauli Regola di Hund



1° Periodo

Riempimento successivo degli OA

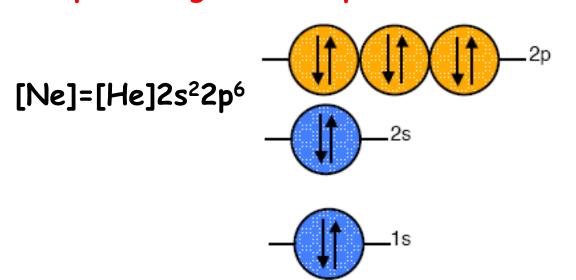


gas nobili (ottetto) = strato configurazione del gas nobile completo o riempimento del precedente sottolivello p f block s block d block p block Start 1s [He] 2s [Ne] 3s [Ar] 4s 4p [Kr] 5s 5p [Xe] 6s 5*d* 6р |5f | [Rn] 7s 7p 6

Configurazioni atomi 2° periodo;

2° Periodo

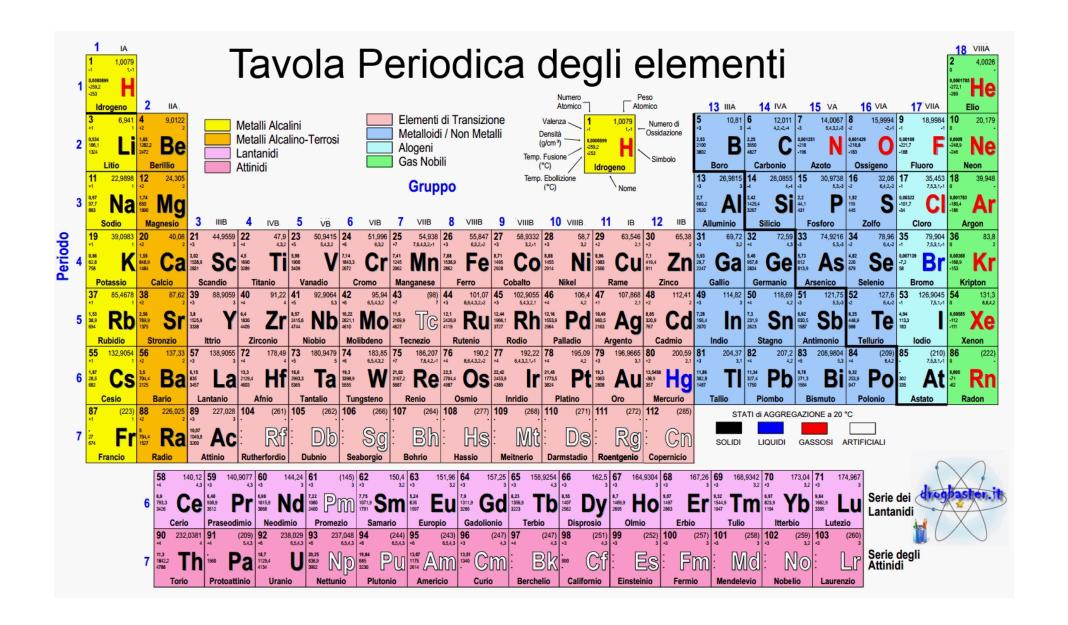
[He] = gas nobile precedente elettroni di valenza in rosso: esterni rispetto a gas nobile precedente



Riempimento progressivo dell'orbitale 2s Z=9 Fuoro (F) e del sottolivello 2p (o degli orbitali 2p) 1s²2s²2p⁵

Gli elettroni di valenza e il loro numero determinano la reattività

```
Z=3 Litio (Li)
1s^22s^1
                          [He]2s1
Z=4 Berillio (Be)
1s^22s^2
                          [He]2s<sup>2</sup>
Z=5 Boro (B)
1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup> [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>
Z=6 Carbonio (C)
1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>
                       [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>
Z=7 Azoto (N)
1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup> [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>
Z=8 Ossigeno (O)
1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup> [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>
 1s^22s^22p^5 [He]2s^22p^5
  Z=10 Neon (Ne)
  1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup> [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>
```



Configurazioni elettroniche di atomi IV° o 14° gruppo appartenenti allo stesso gruppo

Periodo 2 Z=6 Carbonio (C) [He]2s²2p²

Periodo 3 Z=14 Silicio (Si) [Ne]3s²3p²

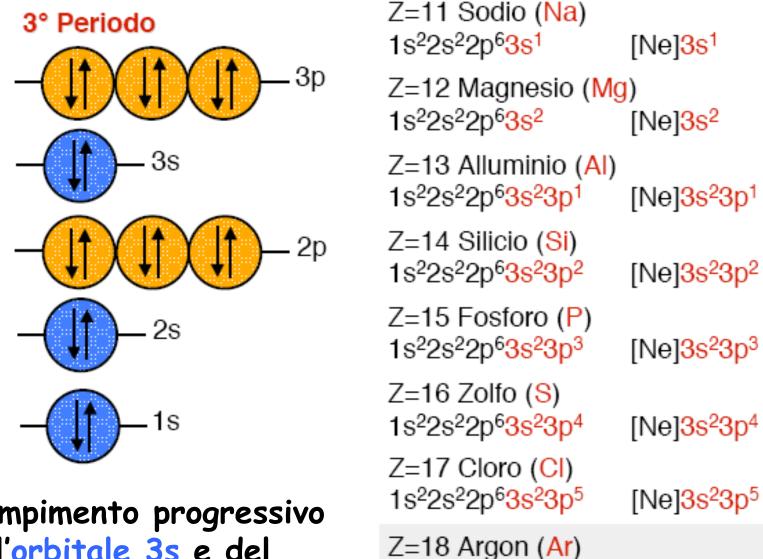
Periodo 4 Z=32 Germanio (Ge) [Ar]3d¹⁰4s²4p²

Periodo 5 Z=50 Stagno (Sn) [Kr]4d¹⁰5s²5p²

Periodo 6 Z=82 Piombo (Pb) [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²6p²

[X] = configurazione gas nobile precedente elettroni di valenza in rosso: esterni rispetto a gas nobile [X] Elementi di uno stesso gruppo hanno la stessa configurazione esterna ⇒ reattività simile

Configurazioni atomi 3° periodo

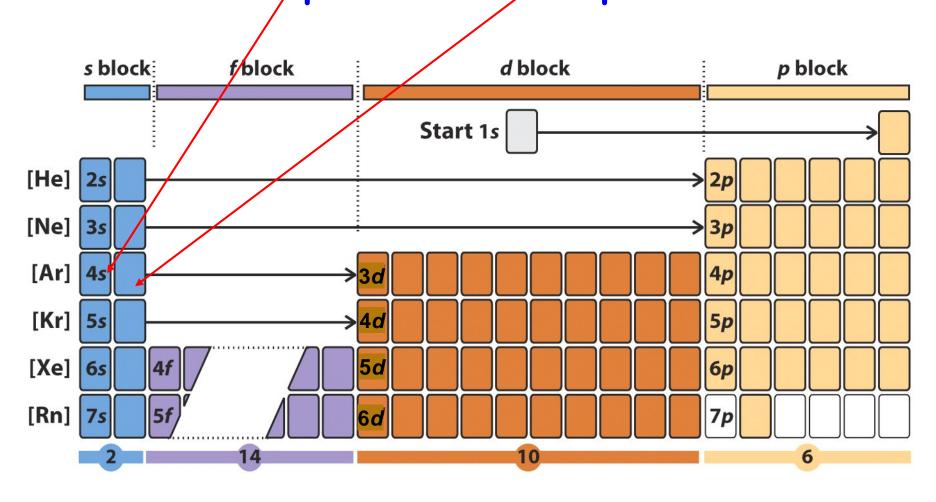


1s²2s²2p⁶3s²3p⁶

[Ne]3s²3p⁶

Riempimento progressivo dell'orbitale 3s e del sottolivello 3p

Con K (Z = 19) e Ca (Z = 20) viene riempito orbitale 4s prima dei 3d



Livelli energetici in atomi della 1^a serie di transizione

$$K(Z=19)$$
 Ca $(Z=20)$ Sc $(Z=21)$

Da Sc incominciano a riempirsi i 3d, e sono più stabili dei 4s (in realtà è più complicato: si riempiono tanto i 4s che i 3d).

Anche il riempimento e il semiriempimento di sottolivelli danno configurazioni stabili.

Ciò è dovuto, almeno in parte, all'accoppiamento di spin tra e-isoenergetici

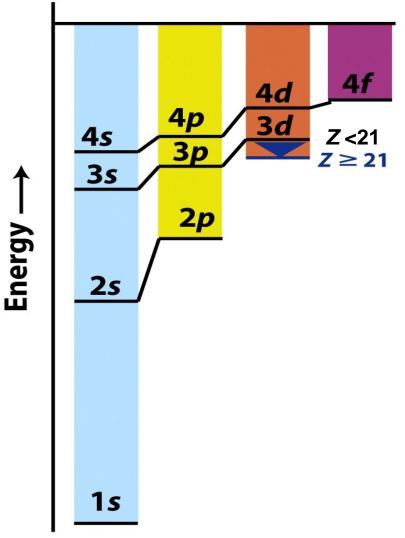


Figure 1-21

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Configurazioni atomi 4° periodo

Z=19 Potassio (K)	[Ar]4s1		↑
Z=20 Calcio (Ca)	[Ar]4s ²		\uparrow
Z=21 Scandio (Sc)	[Ar]3d14s2		\uparrow
Z=22 Titanio (<mark>Ti</mark>)	[Ar]3d ² 4s ²	↑ ↑	↑↓
Z=23 Vanadio (V)	[Ar]3d34s2	↑ ↑ ↑	\uparrow
Z=24 Cromo (Cr)	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	† † † †	↑
Z=25 Manganese (Mn) [Ar]3d ⁵ 4s ²	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	\uparrow
Z=26 Ferro (Fe)	[Ar]3d ⁶ 4s ²	$\uparrow \downarrow \qquad \uparrow \qquad \uparrow \qquad \uparrow$	$\uparrow \downarrow$
Z=27 Cobalto (Co)	[Ar]3d ⁷ 4s ²	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	↑↓
Z=28 Nichel (Ni)	[Ar]3d84s2	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$	\uparrow
Z=29 Rame (Cu)	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	\uparrow
Z=30 Zinco (Zn)	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	↑ ↓

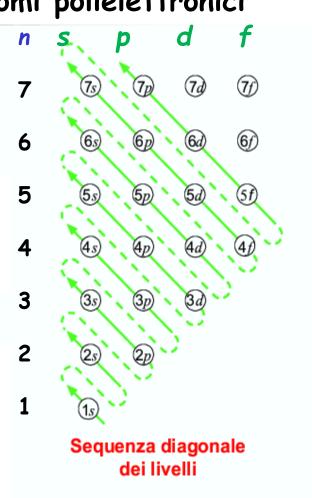
Ordine riempimento degli orbitali in atomi polielettronici

La sequenza diagonale tipica per gli atomi polielettronici

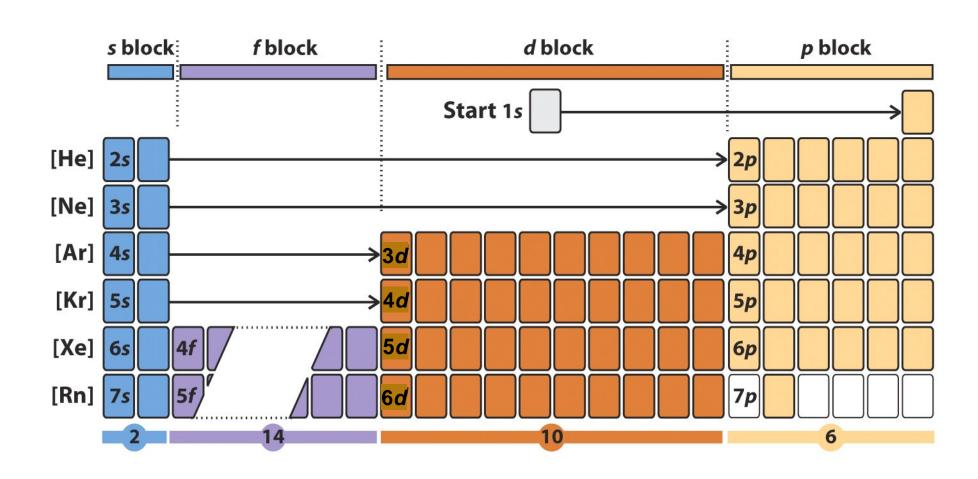
presenta alcune "eccezioni":

La stabilità associata al semiriempimento e al riempimento di sottolivelli rende ragione delle "eccezioni"

Nel 1°e 2°gruppo: riempimento di sottolivelli s. Poi, dal 4° periodo, si ha 1 il riempimento del sottolivello (n-1)d, subito dopo ns¹ e ns² che, per atomi neutri con Z = 19 e 20, sono più stabili



Ordine di riempimento degli orbitali in atomi polielettronici e tavola periodica



PARAMAGNETISMO E DIAMAGNETISMO

Sostanze paramagnetiche



Vengono "attirate" all'interno di campi magnetici

Sostanze diamagnetiche



Sono indifferenti a campi magnetici

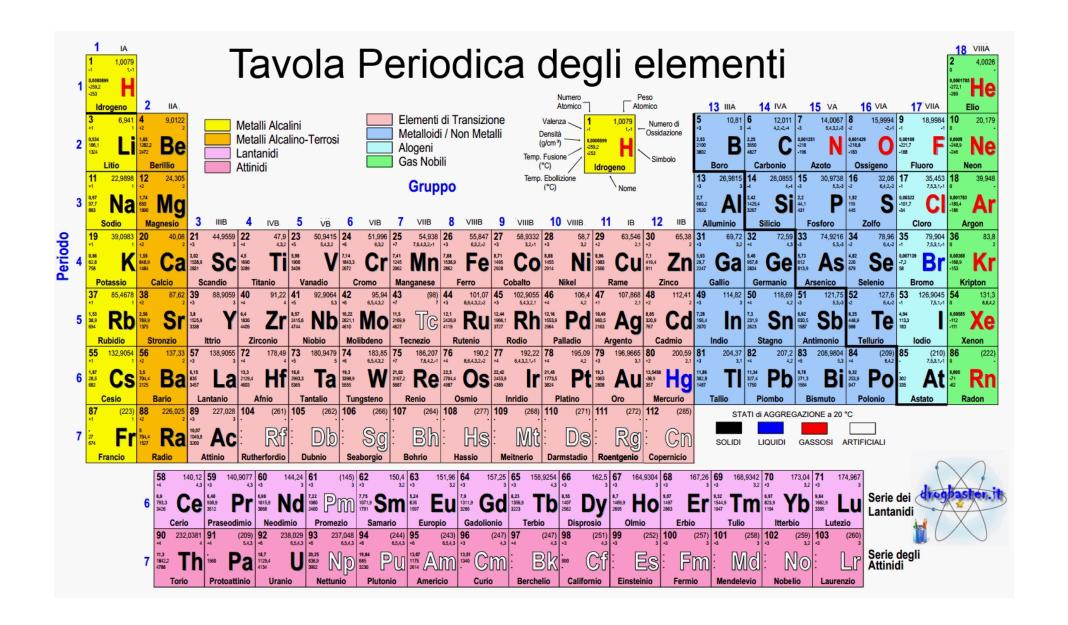
H, Li, B, C, N, O, F

paramagnetici (elettroni spaiati, quasi sempre Z dispari, oppure a spin paralleli)

He, Ne e Be

diamagnetici (elettroni appaiati)

Metalli di transizione sono spesso paramagnetici per fenomeno accoppiamento di spin



CONFIGURAZIONE ELETTRONICA DI IONI

```
[F] 1s^22s^22p^5 [F-] 1s^22s^22p^6 = [Ne] [Na] 1s^22s^22p^63s^1 [Na+] 1s^22s^22p^6 = [Ne] [O] 1s^22s^22p^4 O- 1s^22s^22p^5 O<sup>2-</sup> 1s^22s^22p^6 = [Ne] 5c [Ar] 3d^14s^2 5c+ [Ar] 3d^14s^1 5c++ [Ar] 3d^1
```

Ioni monoatomici "stabili" hanno spesso configurazione a (ottetto) del gas nobile più vicino: gli anioni di quello seguente, i cationi di quello che precede.

I cationi dei metalli di transizione hanno sempre configurazione "idrogenoide": vengono persi gli e- dagli orbitali ns e preservati (parte di) quelli in (n-1)d, perché il nr quantico n è dominante nel determinare la configurazione elettronica (repulsione elettronica meno rilevante). Al crescere di Z oltre 21(Sc), i 3d diventano sempre più stabili dei 4s: cresce carica (e Z*) del nucleo.