

# Il modello atomico a orbitali

Il modello atomico di Bohr ha rappresentato un notevole passo avanti nel tentativo di dare spiegazione ai fatti sperimentali. In effetti l'idea di utilizzare i concetti della meccanica quantistica per proporre il modello delle orbite stazionarie nonché le brillanti conferme ricavate dall'analisi degli spettri di emissione degli atomi di idrogeno si dimostrò convincente. Tuttavia anche il modello di Bohr fu superato nel giro di pochi anni, grazie soprattutto agli studi di altrettanto grandi scienziati, come De Broglie, Heisenberg e Schrödinger. Fu quindi elaborato un nuovo modello, più complesso, chiamato *modello quantomeccanico su base ondulatoria* o, più semplicemente, *modello atomico a orbitali*. Pertanto con la disposizione dei singoli elettroni negli orbitali dei diversi livelli di energia possiamo rappresentare la configurazione elettronica di un atomo.

## I numeri quantici

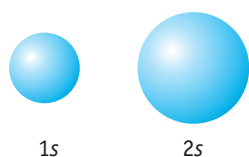
In base al modello atomico a orbitali, per definire lo stato energetico di ciascun elettrone è necessario precisare una sequenza di quattro parametri numerici tra loro collegati, i cosiddetti *numeri quantici*.

Il **numero quantico principale** ( $n$ ) è associato alla dimensione dell'orbitale; al crescere di  $n$  aumenta la distanza media dell'elettrone dal nucleo e il suo livello di energia. In teoria  $n$  può assumere valori interi positivi da 1 all'infinito, ma di fatto, quando un atomo è nel suo stato fondamentale, il valore di  $n$  può arrivare solo fino a 7.

Il **numero quantico secondario** ( $l$ ) è in relazione con la forma degli orbitali; esso è strettamente legato al numero quantico principale, infatti può assumere solo i valori interi compresi tra 0 e  $n - 1$ . Nella tabella ►1 sono mostrati i valori che assume il numero quantico  $l$  in riferimento ai primi quattro valori di  $n$ .

Il numero quantico principale seguito da una delle lettere scritte in corsivo, che indica il tipo di orbitale, individua un sottolivello energetico. Per esempio, per indicare il sottolivello individuato da  $n = 3$  e  $l = 1$  si usa sinteticamente l'espressione  $3p$ .

Nella figura ►1 si vuole sottolineare che gli orbitali dello stesso tipo (cioè con lo stesso valore di  $l$ ), per esempio gli orbitali di tipo  $s$ , hanno la stessa forma, quale che sia il livello  $n$  in cui si trovano. Bisogna però tener presente che l'energia degli elettroni cresce al crescere del numero quantico principale  $n$ ; un elettrone nell'orbitale  $1s$  ha meno energia di un elettrone nell'orbitale  $2s$ .



L'energia dei sottolivelli che hanno lo stesso numero  $n$  non è uguale: essa aumenta all'aumentare del numero quantico secondario  $l$ . Così, per esempio, l'energia di un orbitale  $3d$  è maggiore di quella di un orbitale  $3p$  perché l'orbitale  $3d$  è caratterizzato da  $l = 2$  mentre l'orbitale  $3p$  ha  $l = 1$ .

Il **numero quantico magnetico** ( $m$ ) descrive l'orientazione nello spazio degli orbitali che appartengono allo stesso sottolivello. I valori che può assumere  $m$

▼ **Tabella 1**

La tabella mostra che il numero quantico  $l$  individua i tipi di orbitali presenti in ogni livello. I valori di  $l$  sono di solito indicati con le lettere  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ed  $f$ .

| $n$ | $l$ | tipo di orbitale |
|-----|-----|------------------|
| 1   | 0   | $s$              |
| 2   | 0   | $s$              |
|     | 1   | $p$              |
| 3   | 0   | $s$              |
|     | 1   | $p$              |
|     | 2   | $d$              |
| 4   | 0   | $s$              |
|     | 1   | $p$              |
|     | 2   | $d$              |
|     | 3   | $f$              |

◀ **Figura 1**

La forma dell'orbitale  $2s$  è sferica così come quella dell'orbitale  $1s$ , ma il suo volume è maggiore perché si trova in un livello  $n$  più lontano dal nucleo.

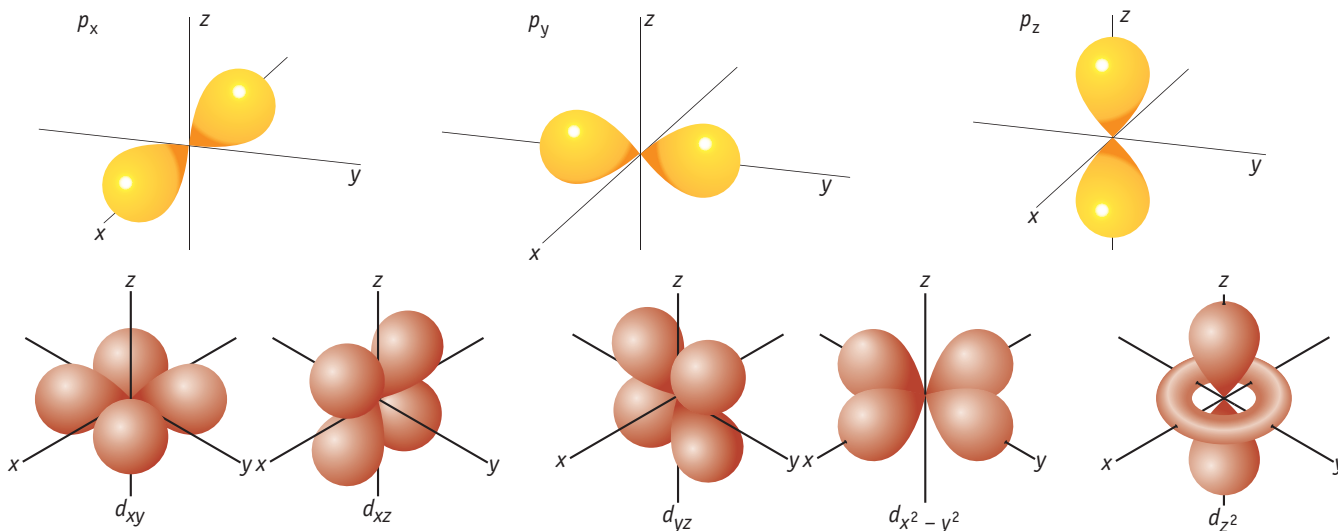
## Approfondimento

sono i numeri interi che vanno da  $-l$  a  $+l$ , compreso lo 0. Nella tabella ► 2 sono mostrati i valori di  $m$  al variare del numero quantico secondario  $l$  da 0 a 3 e di conseguenza il numero totale di orbitali che corrispondono a ogni sottolivello.

▼ **Tabella 2** Nel conteggiare il numero di orbitali presenti in ogni sottolivello non si deve dimenticare il valore 0 compreso tra  $-l$  e  $+l$ .

| $l$ | tipo di orbitale | $m$                 | numero di orbitali |
|-----|------------------|---------------------|--------------------|
| 0   | $s$              | 0                   | 1                  |
| 1   | $p$              | -1 0 +1             | 3                  |
| 2   | $d$              | -2 -1 0 +1 +2       | 5                  |
| 3   | $f$              | -3 -2 -1 0 +1 +2 +3 | 7                  |

Con il numero quantico  $m$  si precisa quanti sono gli orbitali dello stesso tipo presenti in ogni sottolivello. In tutti i livelli è sempre presente un solo orbitale di tipo  $s$  ( $m = 0$ ), nel secondo livello ci sono anche tre orbitali di tipo  $p$ , nel terzo livello si aggiungono anche cinque orbitali di tipo  $d$ . La figura ► 2 mostra la forma e la relativa orientazione nello spazio degli orbitali  $p$  e la figura ► 3 mostra quelle degli orbitali  $d$ .



▼ **Figura 2**

L'orientazione dell'asse dei lobi degli orbitali  $p$  è quello dei tre assi tra loro perpendicolari.

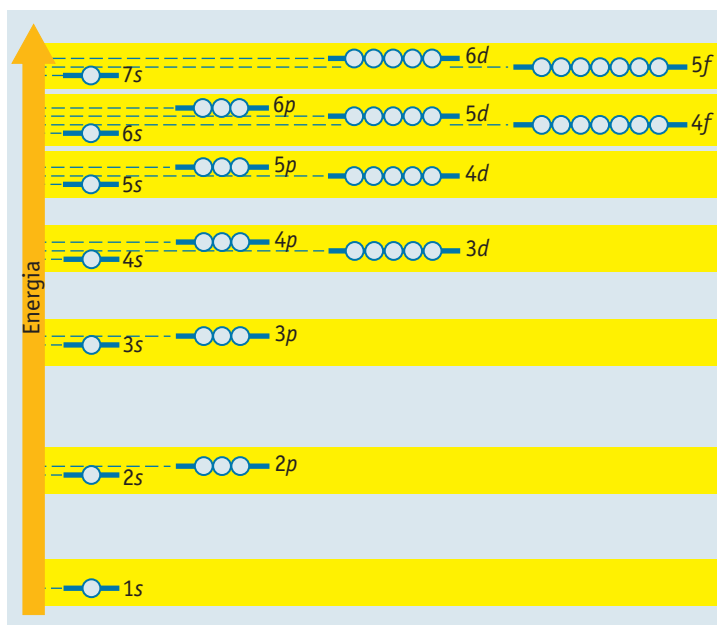
La tabella che segue riassume e illustra la relazione tra i primi tre numeri quantici per i primi quattro valori di  $n$ .

| $n$ | $l$ | $m$ | $l$ | $m$           | $l$ | $m$                       | $l$ | $m$                                   |
|-----|-----|-----|-----|---------------|-----|---------------------------|-----|---------------------------------------|
| 1   | 0   | 0   |     |               |     |                           |     |                                       |
| 2   | 0   | 0   | 1   | +1<br>0<br>-1 |     |                           |     |                                       |
| 3   | 0   | 0   | 1   | +1<br>0<br>-1 | 2   | +2<br>+1<br>0<br>-1<br>-2 |     |                                       |
| 4   | 0   | 0   | 1   | +1<br>0<br>-1 | 2   | +2<br>+1<br>0<br>-1<br>-2 | 3   | +3<br>+2<br>+1<br>0<br>-1<br>-2<br>-3 |
|     | $s$ |     | $p$ |               | $d$ |                           | $f$ |                                       |

▲ **Figura 3**

Gli orbitali di tipo  $d$  sono cinque perché il numero quantico  $m$  può assumere i valori  $-2, -1, 0, +1, +2$ .

## Approfondimento



◀ **Figura 4**

Lo schema mostra a livello qualitativo la distribuzione degli orbitali a energia e distanza crescenti dal nucleo.

Disponendo gli orbitali in base al valore di energia otteniamo lo schema riportato nella figura ▶ 4. Ogni orbitale è rappresentato con un cerchietto che porta accanto l'espressione che lo identifica.

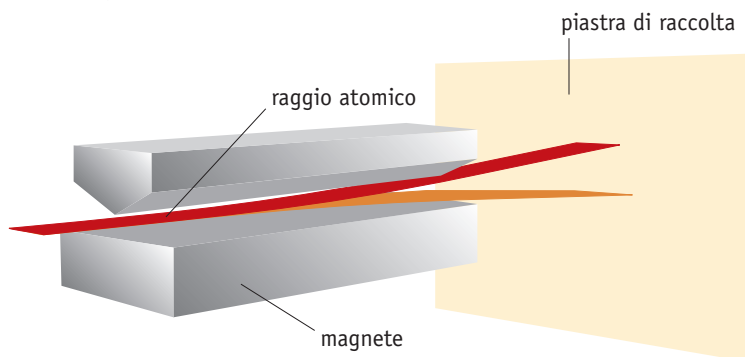
La figura 4 evidenzia quanto già detto: gli orbitali dei diversi sottolivelli che appartengono allo stesso livello  $n$  hanno valori di energia diversi. Inoltre occorre osservare un altro aspetto importante: al crescere di  $n$ , la differenza di energia tra i livelli diminuisce e questo porta a una sorta di «mescolamento delle carte». Si osserva infatti, per esempio, che l'energia degli orbitali  $3d$  è maggiore di quella dell'orbitale  $4s$  nonostante quest'ultimo abbia il numero quantico principale maggiore. Questa situazione si verifica anche in altri casi; addirittura l'energia degli orbitali  $5f$  è, sia pure di poco, superiore a quella dell'orbitale  $7s$ .

A seguito di ciò nella figura si possono distinguere **sette livelli energetici**, cioè sette raggruppamenti di orbitali con energia simile; si può notare che dal quarto raggruppamento in poi i livelli energetici contengono sottolivelli che non hanno tutti lo stesso numero quantico principale  $n$ . Se, per esempio, si osserva il sesto raggruppamento si individuano, oltre all'orbitale  $6s$  e ai tre orbitali  $6p$ , anche i cinque orbitali  $5d$  e i sette orbitali  $4f$ .

### Orbitali e configurazione elettronica

Nel 1921 i due scienziati tedeschi Otto Stern e Walther Gerlach effettuarono nell'università di Rostock (Germania) un esperimento a seguito del quale fu possibile individuare il **quarto numero quantico** denominato *spin*.

Come mostra lo schema in figura, un fascio di particelle formato da atomi di argento (o di un metallo alcalino) attraversa una fenditura ed entra in un campo magnetico disomogeneo, come quello che si forma tra due poli di un magnete di forma irregolare: all'uscita il fascio di atomi risulta diviso in due raggi. Questo fatto dimostra che gli atomi di argento si comportano come altrettanti microscopici magneti di orientazione opposta.



## Approfondimento

Nel 1925, per interpretare i risultati dell'esperimento descritto, gli scienziati olandesi George Eugene Uhlenbeck e Samuel Abraham Goudsmit fecero l'ipotesi secondo la quale le proprietà magnetiche degli atomi sono dovute agli elettroni. Ogni elettrone dell'atomo è dotato di un momento angolare intrinseco al quale è associato un piccolissimo campo magnetico: ad esso venne in seguito dato il nome di **spin** (*trottola* in inglese).

Il fatto importante che ora si deve sottolineare è che l'orientazione dell'elettrone nel campo magnetico può assumere solo due posizioni, quella parallela al campo magnetico esterno (poli magnetici corrispondenti) o quella antiparallela (poli magnetici opposti); alla prima corrisponde il minimo valore di energia. Questo dimostra che quando l'elettrone si trova in un campo magnetico può esistere su due diversi livelli di energia: ognuna di queste due situazioni corrisponde a un diverso numero quantico a cui è stato attribuito convenzionalmente il simbolo  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$ .

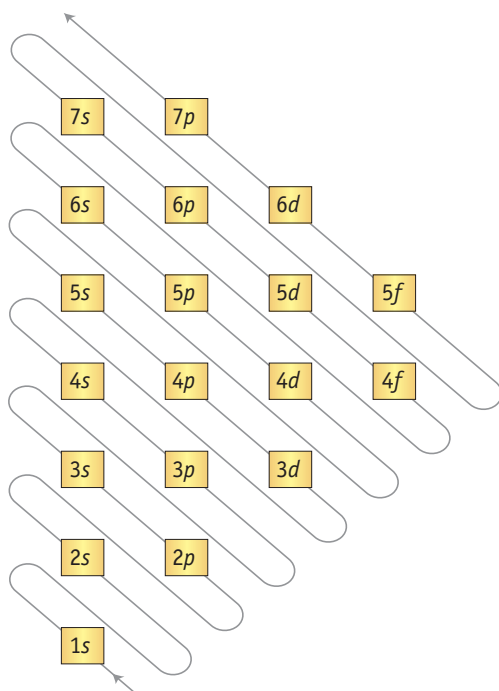
Sempre nel 1925 il fisico austriaco Wolfgang Pauli chiarì tutta l'importanza dello spin con un principio ordinatore della distribuzione degli elettroni attorno al nucleo, il cosiddetto **principio di esclusione di Pauli**: *in un atomo non possono esistere due elettroni che abbiano uguali tutti e quattro i numeri quantici*.

La conseguenza immediata di questo enunciato è che gli elettroni di un orbitale, avendo i primi tre numeri quantici uguali, devono avere lo spin opposto e ne consegue che in ogni orbitale possono trovare posto al massimo 2 elettroni. Per esempio, nei tre orbitali di tipo *p* dello stesso livello possono trovare posto al massimo 6 elettroni.

Per affrontare il problema di come «distribuire» gli elettroni di un atomo negli orbitali occorre ancora tener conto di due regole.

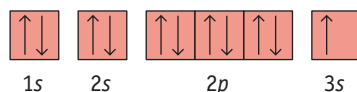
La prima regola è nota anche come **principio di Aufbau**, una parola tedesca che significa costruzione: *gli elettroni si distribuiscono negli orbitali partendo da quello a energia minore*.

La figura seguente mostra uno schema che riassume la sequenza di riempimento degli orbitali. Per collocare gli elettroni negli orbitali si segue l'andamento della freccia partendo dal basso, dall'orbitale 1s fino all'esaurimento degli elettroni stessi.



## Approfondimento

Vediamo alcuni esempi. Gli atomi di idrogeno possiedono un solo elettrone e quando un atomo di idrogeno è nello stato fondamentale il suo elettrone si trova nell'orbitale  $1s$ . Gli atomi di sodio hanno undici elettroni e possiamo mostrare la loro distribuzione nei diversi livelli con una rappresentazione come quella riportata in figura ►5.

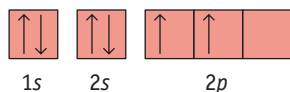


◀ **Figura 5**  
Distribuzione degli elettroni dell'atomo di sodio nei diversi orbitali.

Nel primo livello si trovano due elettroni nell'orbitale  $1s$ , nel secondo livello trovano posto otto elettroni (2 nell'orbitale  $2s$  e 6 nei tre orbitali  $2p$ ) e infine nel terzo livello si ha un solo elettrone nell'orbitale  $3s$ . In ogni orbitale del 1° e del 2° livello ci sono sempre due elettroni che hanno spin opposto (elettroni appaiati); nell'orbitale  $3s$  c'è un solo elettrone (elettrone spaiato).

Il fisico tedesco Friedrich Hund ha legato il suo nome alla seconda regola, chiamata appunto la **regola di Hund**: *gli elettroni che si dispongono in orbitali con la stessa energia tendono a occuparne il maggior numero in modo da avere il maggior numero di elettroni spaiati.*

Per applicare questa regola consideriamo, per esempio, la distribuzione degli elettroni nell'atomo di carbonio; dato che esso possiede sei elettroni, due si sistemano nell'orbitale  $1s$ , due nell'orbitale  $2s$  e altri due nei tre orbitali  $2p$ ; dato che i tre orbitali  $p$  hanno la stessa energia, in base alla regola di Hund, i due elettroni si dispongono in due orbitali  $p$  differenti:



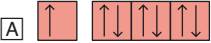




Come si vede i due elettroni negli orbitali  $2p$  sono spaiati e hanno lo stesso spin.

La **struttura elettronica** o **configurazione elettronica**, cioè il modo con cui gli elettroni si dispongono attorno al nucleo, può essere scritta senza schematizzare gli orbitali (con un quadratino o un cerchietto) e gli elettroni (con le freccette), ma più semplicemente scrivendo il simbolo dell'elemento e indicando di seguito gli orbitali con la sigla identificativa e gli elettroni in esso contenuti con un numero intero scritto in apice.

Consideriamo per esempio l'atomo più semplice, quello di idrogeno: per indicare la sua struttura elettronica scriviamo:  $H \Rightarrow 1s^1$ .

Quando l'atomo ha un numero maggiore di elettroni si devono riportare gli orbitali partendo dall' $1s$  e seguendo l'ordine di riempimento, così come viene presentato nella figura della pagina precedente fino a esaurire il numero di elettroni. Per esempio, per lo zinco ( $Z = 30$ ) si scrive:



- 1 Qual è la differenza fondamentale tra gli orbitali  $3p$  e gli orbitali  $4p$ ?
- 2 Quanti elettroni spaiati si trovano nello stato fondamentale degli atomi di calcio e degli atomi di fosforo?
- 3 Quale delle seguenti rappresentazioni descrive correttamente la struttura elettronica di un atomo?
- A 
- B 
- C 
- D 
- E 
- 4 In relazione a due orbitali con lo stesso numero quantico principale e diverso numero quantico secondario, qual è l'unica affermazione corretta?
- A Appartengono allo stesso livello e hanno la stessa forma
- B Appartengono allo stesso sottolivello e hanno forma diversa
- C Hanno la stessa forma e appartengono allo stesso sottolivello
- D Hanno forma diversa e appartengono allo stesso livello
- E Appartengono allo stesso sottolivello
- 5 Utilizzando la simbologia dei quadretti e delle frecce, descrivi la disposizione degli elettroni negli atomi di silicio e in quelli dell'azoto tenendo conto del principio di Aufbau e della regola di Hund.
- 6 Quale tra le seguenti rappresenta la distribuzione degli elettroni dello iodio nell'ultimo livello occupato?
- A  $4s^1 3d^5$
- B  $4s^2 3d^4 4p^3$
- C  $5s^2 4d^{10} 5p^5$
- D  $6s^2 4f^7$
- E  $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$