CAPITOLO

4

Il modello atomico a livelli di energia e il modello quantistico

Ogni elemento firma la propria luce con poche righe colorate: imparare a leggerle ha voluto dire scoprire com'è fatto l'atomo.

OBIETTIVI

1. Usare le relazioni $c = \lambda\nu$ ed $E = h\nu$ per collegare lunghezza d'onda, frequenza ed energia di una radiazione.
2. Spiegare gli spettri a righe con il modello di Bohr e calcolare le righe visibili dell'idrogeno.
3. Interpretare le energie di ionizzazione come prova dei livelli e dei sottolivelli di energia.
4. Descrivere che cos'è un orbitale e il significato dei quattro numeri quantici.
5. Scrivere la configurazione elettronica di atomi e ioni fino a $Z = 36$ e il simbolo di Lewis degli elementi dei gruppi principali.

INDICE DEL CAPITOLO

4.1 La luce: onde e quanti di energia 2
4.2 Gli spettri a righe 5
4.3 Il modello di Bohr 9
4.4 Le prove dei livelli: le energie di ionizzazione 11
4.5 Il modello quantistico dell'atomo 13
4.6 La configurazione elettronica 17

Scienze naturali 3 · Parte I · La quantità chimica e la struttura dell'atomo · versione 1.0
Capitolo 4: Il modello atomico a livelli di energia e il modello quantistico · pagine 85–110 del volume completo · estratto per lo studio

Getta un pizzico di sale da cucina sulla fiamma azzurra del fornello: per un istante la fiamma diventa gialla. Un sale di stronzio la colorerebbe di rosso, uno di rame di verde-azzurro. Sono gli stessi colori dei fuochi d'artificio, e non sono casuali: ogni elemento emette luce di pochi colori ben precisi, sempre gli stessi. Nel capitolo precedente hai visto il problema lasciato aperto dal modello di Rutherford: secondo la fisica dell'Ottocento un elettrone che gira intorno al nucleo dovrebbe irradiare energia di continuo e precipitare sul nucleo in una piccolissima frazione di secondo, mentre gli atomi sono stabili. La chiave per risolvere entrambi gli enigmi, la stabilità dell'atomo e i colori degli elementi, si è trovata studiando la luce. In questo capitolo seguirai la strada che, fra il 1900 e il 1927, ha portato dal modello di Bohr al modello quantistico, quello che ancora oggi usano i chimici.

4.1 La luce: onde e quanti di energia

4.1.1 Le onde elettromagnetiche

La luce è un'**onda elettromagnetica**: un campo elettrico e un campo magnetico che oscillano insieme e si propagano anche nel vuoto, senza bisogno di un mezzo. Come le onde del mare (vedi *Scienze naturali 1*, cap. 15) si descrive con la **lunghezza d'onda** λ, la distanza fra due creste successive, e con la **frequenza** ν (si legge «nu»), il numero di oscillazioni compiute in un secondo; la frequenza si misura in hertz (1 Hz = 1 s^{-1}). Nel vuoto tutte le onde elettromagnetiche viaggiano alla stessa velocità, la velocità della luce $c = 2{,}998 \times 10^8$ m/s; in ogni secondo passano ν creste, ciascuna distante λ dalla precedente, quindi:

$$c = \lambda \cdot \nu$$

Lunghezza d'onda e frequenza sono dunque **inversamente proporzionali**: se una raddoppia, l'altra si dimezza. In Fisica studierai le onde in generale; qui ci basta questa relazione.

L'insieme di tutte le onde elettromagnetiche, ordinate per lunghezza d'onda, forma lo **spettro elettromagnetico** (Figura 4.1). Va dai raggi γ, con lunghezze d'onda più piccole di un nucleo atomico, alle onde radio, lunghe da qualche metro a molti chilometri; in mezzo stanno i raggi X, l'ultravioletto (UV), la luce visibile, l'infrarosso (IR) e le microonde. Il nostro occhio è sensibile solo a una striscia sottilissima, la **luce visibile**, fra circa 400 nm (violetto) e 700 nm (rosso). In *Scienze naturali 1*, cap. 8, hai trovato limiti un po' più ampi, 380–750 nm: la sensibilità dell'occhio cala gradualmente e il confine non è netto. Il forno a microonde lavora a 2,45 GHz, cioè con onde di 12 cm; una stazione radio FM a 100 MHz trasmette onde di 3 m.

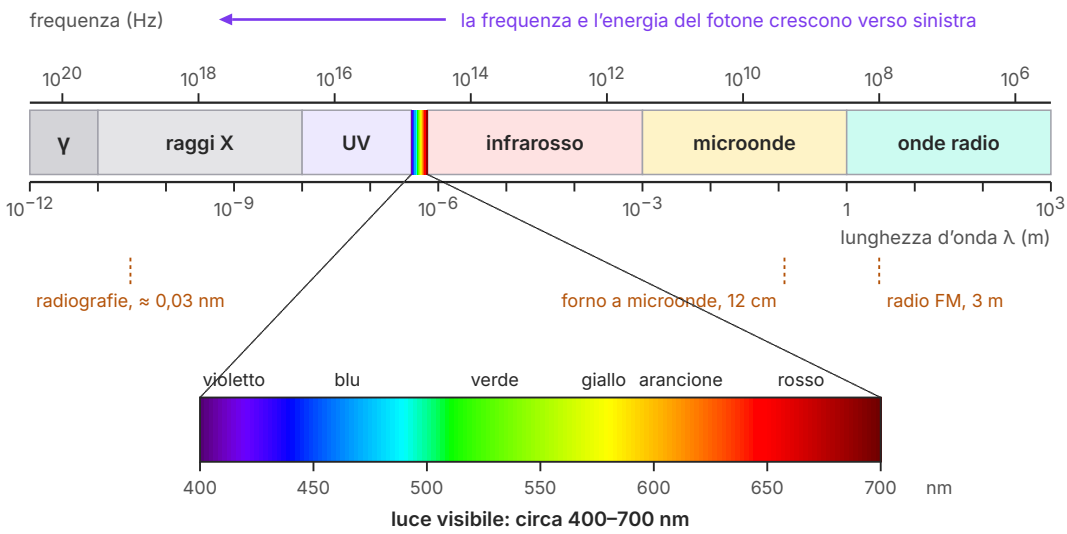


Figura 4.1 Lo spettro elettromagnetico. La scala delle lunghezze d'onda (in basso) e quella delle frequenze (in alto) crescono in versi opposti, perché $v = c/\lambda$; ogni tacca vale 10 volte la precedente. I confini fra le regioni sono convenzionali e approssimati. Sotto, la luce visibile ingrandita: i colori sono resi in modo approssimato.

4.1.2 Planck e i quanti di energia

Alla fine dell'Ottocento la fisica non riusciva a spiegare la luce emessa da un corpo caldo, come il filamento di una lampadina o un ferro rovente: le previsioni teoriche non coincidevano con le misure. Nel 1900 il fisico tedesco Max Planck trovò una formula che le riproduceva, ma a prezzo di un'ipotesi audace: la materia può scambiare energia con la radiazione solo in pacchetti indivisibili, che chiamò **quanti**. L'energia di un quanto è proporzionale alla frequenza della radiazione:

$$E = h \cdot \nu$$

dove $h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J·s è la **costante di Planck**. È un numero minuscolo, ed è per questo che nella vita quotidiana l'energia ci sembra variare con continuità: un quanto di luce visibile vale qualche 10^{-19} J, una quantità del tutto impercettibile. Combinando le due relazioni si ha anche $E = hc/\lambda$: più la lunghezza d'onda è corta, più ogni quanto è energetico.

4.1.3 Einstein e il fotone

Planck pensava che i pacchetti riguardassero solo lo scambio di energia. Nel 1905 Albert Einstein fece un passo in più: la luce stessa è formata da quanti, particelle di energia $h\nu$ che più tardi (1926) il chimico statunitense Gilbert N. Lewis chiamò **fotoni**. Con questa idea Einstein spiegò l'**effetto fotoelettrico**, l'emissione di elettroni da parte di un metallo colpito dalla luce.

Una lastra di zinco carica negativamente si scarica se la illumini con luce ultravioletta, ma non con luce visibile, per quanto intensa. Per la teoria ondulatoria una luce più intensa dovrebbe sempre bastare; per Einstein ogni elettrone viene strappato da un singolo fotone, e solo se quel fotone ha energia sufficiente, cioè frequenza abbastanza alta. L'intensità della luce stabilisce quanti fotoni arrivano, e quindi quanti elettroni escono; la frequenza stabilisce se escono. Per questo lavoro Einstein ricevette il premio Nobel per la fisica del 1921.

La luce si comporta quindi come un'onda quando si propaga (si diffrange, interferisce, ha una lunghezza d'onda) e come un insieme di particelle quando scambia energia con la materia. Non è una contraddizione da risolvere scegliendo una delle due immagini: sono due aspetti dello stesso oggetto, che nessuno dei modelli della fisica classica descrive da solo.

ESEMPIO SVOLTO

Frequenza ed energia della luce gialla del sodio

Problema. La luce gialla di una lampada al sodio ha lunghezza d'onda $\lambda = 589$ nm. Calcola la sua frequenza, l'energia di un fotone (in joule e in elettronvolt) e l'energia di una mole di fotoni.

Soluzione. Prima di tutto si porta la lunghezza d'onda in metri: 589 nm = 589×10^{-9} m = $5{,}89 \times 10^{-7}$ m. Poi:

$\nu = c/\lambda = (2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m/s}) / (5{,}89 \times 10^{-7}\ \text{m}) =$ **$5{,}09 \times 10^{14}$ Hz**.

$E = h\nu = 6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J·s} \times 5{,}09 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1} =$ **$3{,}37 \times 10^{-19}$ J**. Poiché 1 eV = $1{,}602 \times 10^{-19}$ J, $E = 3{,}373 \times 10^{-19} / 1{,}602 \times 10^{-19} =$ **2,11 eV** (nella divisione si usa il valore non arrotondato dell'energia).

Una mole di fotoni contiene N_A fotoni: $3{,}37 \times 10^{-19}$ J $\times$ $6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1} = $2{,}03 \times 10^{5}$ J/mol = **203 kJ/mol**. È un valore dello stesso ordine di grandezza delle energie che tengono uniti gli atomi nelle molecole, che studierai nel cap. 6: per questo la luce visibile e, ancor più, quella ultravioletta possono innescare reazioni chimiche, come la fotosintesi.

Risultato. $\nu = 5{,}09 \times 10^{14}$ Hz; un fotone porta $3{,}37 \times 10^{-19}$ J = 2,11 eV, una mole di fotoni 203 kJ.

COLLEGAMENTI

Educazione alla salute · Perché l'ultravioletto scotta e l'infrarosso no. Una stufa a infrarossi ti scalda, ma non ti abbronza né ti scotta; pochi minuti di sole estivo a mezzogiorno sì. La differenza non sta nella quantità di energia, ma nella dimensione dei pacchetti. Un fotone ultravioletto B di 300 nm porta circa 4,1 eV (circa 400 kJ/mol), abbastanza per rompere o modificare legami chimici nelle molecole delle cellule della pelle, compreso il DNA: nel cap. 14 vedrai che gli UV possono unire fra loro due basi vicine e provocare mutazioni. Un fotone infrarosso di 1000 nm porta solo 1,2 eV: tanti fotoni IR fanno vibrare più in fretta le molecole, cioè le scaldano, ma nessuno di essi da solo è in grado di danneggiarle. Per questo le creme solari e gli indumenti proteggono soprattutto dagli UV; quanto e come proteggersi lo stabiliscono le indicazioni del medico, non questo libro.

4.2 Gli spettri a righe

DA RICORDARE

Richiamo · I tre tipi di spettro (*Scienze naturali 1*, cap. 8). Un corpo caldo e denso emette uno **spettro continuo**, con tutti i colori. Un gas caldo e rarefatto emette uno **spettro di emissione**, formato da poche righe luminose su fondo scuro. Un gas più freddo attraversato da luce continua ne assorbe proprio le lunghezze d'onda che sarebbe capace di emettere e produce uno **spettro di assorbimento**, con righe scure nelle stesse posizioni. Lo strumento che scompone la luce e misura le lunghezze d'onda è lo spettroscopio.

In *Scienze naturali 1*, cap. 8, gli spettri ti servivano per leggere la composizione delle stelle; ora ci chiediamo *perché* esistono le righe. Il punto di partenza è sperimentale. Fra il 1859 e il 1860, a Heidelberg, il chimico Robert Bunsen e il fisico Gustav Kirchhoff osservarono sistematicamente allo spettroscopio la luce emessa dai sali dei vari elementi nella fiamma del becco che porta il nome di Bunsen. Scoprirono che ogni elemento produce righe proprie, sempre nelle stesse posizioni, qualunque sia il composto di partenza: il sodio del cloruro di sodio e quello del carbonato di sodio danno la stessa coppia di righe gialle. Lo spettro di righe è come un'impronta digitale dell'elemento (Figura 4.2).

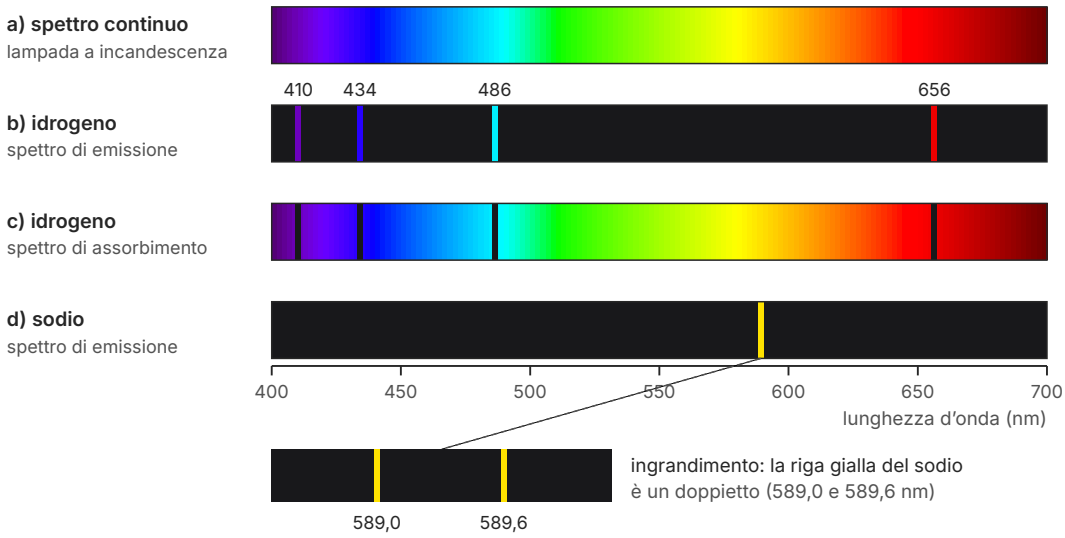


Figura 4.2 a) Spettro continuo. b) Spettro di emissione dell'idrogeno nel visibile: le quattro righe di Balmer, con le lunghezze d'onda calcolate nel paragrafo sul modello di Bohr. c) Spettro di assorbimento dell'idrogeno: le righe scure stanno nelle stesse posizioni. d) Spettro di emissione del sodio: nel visibile domina la riga gialla, che a forte ingrandimento si rivela un doppietto (588,995 e 589,592 nm; valori NIST, nell'aria); le altre righe, molto più deboli, non sono disegnate.

Due conseguenze di questa scoperta furono immediate. La prima: la spettroscopia permette di riconoscere un elemento anche in tracce, e di scoprirne di nuovi. Bunsen e Kirchhoff trovarono così il cesio (1860) e il rubidio (1861), chiamati dal colore delle loro righe più evidenti (dal latino *caesius*, «azzurro», e *rubidus*, «rosso»). La seconda: se lo spettro è un'impronta dell'atomo, deve dipendere da com'è fatto l'atomo. Le righe, però, sono separate: un atomo eccitato emette solo certe energie e non quelle intermedie. Con un elettrone che orbita come un pianeta, libero di avere qualunque energia, non si riusciva a capire perché.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Un elemento scoperto nel Sole

Il 18 agosto 1868, durante un'eclissi totale di Sole visibile dall'India, l'astronomo francese Jules Janssen osservò allo spettroscopio le protuberanze solari e vi notò una riga gialla brillante. Nei mesi successivi l'inglese Norman Lockyer stabilì che la riga era vicina, ma non coincidente, alle due righe gialle del sodio, e con il chimico Edward Frankland propose che appartenesse a un elemento sconosciuto sulla Terra: lo chiamarono *elio*, dal greco ἥλιος, «Sole». Per anni molti rimasero scettici. Solo nel 1895 il chimico scozzese William Ramsay isolò l'elio da un minerale di uranio e ne riconobbe la riga gialla, oggi misurata a 587,6 nm. Fu la prima volta che un elemento veniva identificato altrove prima che sulla Terra, e una prova spettacolare della potenza della spettroscopia.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

I saggi alla fiamma

Obiettivo. Riconoscere alcuni metalli dal colore che i loro sali danno alla fiamma.

Materiale. Becco Bunsen, ansa di nichel-cromo con manico isolante (o, in alternativa, stecchini di legno lasciati a bagno per una notte nelle soluzioni), acido cloridrico diluito in un vetrino da orologio, soluzioni o piccole quantità solide dei cloruri di litio, sodio, potassio, calcio, stronzio e rame(II); un vetrino al cobalto (blu).

Procedimento. 1) si pulisce l'ansa immergendola nell'acido e scaldandola nella parte più calda della fiamma, finché non colora più la fiamma; 2) si preleva un po' di sale e si porta l'ansa al bordo della fiamma; 3) si annota il colore e si ripulisce l'ansa prima del campione successivo. Il campione di sodio va per ultimo: il suo giallo è così intenso che anche una traccia copre gli altri colori.

Tabella 4.1 Colori tipici dei saggi alla fiamma (osservazione a occhio nudo; le sfumature dipendono dalla fiamma e dalla concentrazione).

Elemento	Colore della fiamma	Elemento	Colore della fiamma
litio	rosso carminio	calcio	rosso-arancio
sodio	giallo-arancio, intenso	stronzio	rosso
potassio	violetto pallido	bario	verde-giallo
rame	verde-azzurro		

Sicurezza. Occhiali e camice; capelli raccolti; nessun solvente infiammabile sul banco. L'acido cloridrico diluito è irritante: si maneggia con i guanti. I sali di litio, di stronzio e di rame sono nocivi se ingeriti; i sali solubili di bario, che danno una fiamma verde-gialla, sono tossici e si osservano solo in una dimostrazione dell'insegnante. L'ansa resta rovente a lungo: si appoggia sul supporto, mai sul banco. I residui vanno nel contenitore indicato dall'insegnante, non nel lavandino.

Risultato atteso. Il calore della fiamma porta gli elettroni degli atomi a energie più alte; quando ritornano alle energie di partenza, emettono luce di lunghezze d'onda caratteristiche (vedrai fra poco perché). Il potassio è difficile da vedere se c'è anche poco sodio: guardando la fiamma attraverso il vetrino al cobalto, che assorbe il giallo, il violetto del potassio diventa riconoscibile.

Domande. 1) Perché si pulisce l'ansa fra un campione e l'altro? 2) Il cloruro di sodio e il nitrato di sodio danno lo stesso colore: che cosa ne deduci su chi produce la luce? 3) Perché il saggio alla fiamma non basta a riconoscere due sali che danno colori simili, come quelli di litio e di stronzio? Che cosa useresti al suo posto?

COLLEGAMENTI

Vita quotidiana · Fuochi d'artificio e lampioni. I colori dei fuochi d'artificio si ottengono proprio come nei saggi alla fiamma: composti dello stronzio per il rosso, del bario per il verde, del sodio per il giallo, del rame per l'azzurro. L'esplosione fornisce il calore che eccita gli atomi, il colore lo decide l'elemento. Anche le vecchie lampade stradali al sodio a bassa pressione emettevano quasi soltanto la luce gialla del doppietto a 589 nm: sotto quella luce un'auto rossa e una blu sembravano entrambe grigiastre, perché non c'era luce rossa o blu da riflettere. Le lampade a LED che le stanno sostituendo emettono uno spettro molto più ampio.

4.3 Il modello di Bohr

4.3.1 Orbite stazionarie e livelli di energia

Nel 1913 il fisico danese Niels Bohr, che aveva lavorato a Manchester con Rutherford, applicò l'idea dei quanti all'atomo di idrogeno. Il suo **modello** si fonda su tre ipotesi, che Bohr non dimostrò ma propose perché portavano a conseguenze verificabili.

1. L'elettrone si muove intorno al nucleo solo su alcune orbite circolari permesse, dette **orbite stazionarie**; finché resta su una di esse **non emette energia**, contrariamente a quanto prevede la fisica classica.
2. A ogni orbita corrisponde un valore preciso dell'energia dell'elettrone: l'energia è **quantizzata**. Le orbite si numerano con un numero intero $n = 1, 2, 3, \ldots$ a partire dal nucleo.
3. L'elettrone emette o assorbe energia solo quando passa da un'orbita all'altra, sotto forma di un fotone la cui energia è esattamente la differenza fra le energie delle due orbite: $E_{\text{fotone}} = h\nu = E_{\text{iniziale}} - E_{\text{finale}}$.

Ogni valore permesso dell'energia è un **livello di energia**. Per l'atomo di idrogeno Bohr ricavò:

$$E_n = -\frac{13{,}6\ \text{eV}}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

L'energia si esprime spesso in elettronvolt ($1\ \text{eV} = 1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{J}$), una unità comoda per le energie atomiche. Il segno meno ha un significato preciso. Lo zero dell'energia corrisponde all'elettrone libero, lontanissimo dal nucleo e fermo; un elettrone legato ha meno energia di uno libero, e per staccarlo bisogna fornirgliene. Il livello più basso, $n = 1$, con $E_1 = -13{,}6$ eV, è lo **stato fondamentale**, quello in cui l'atomo si trova normalmente; il raggio della sua orbita, secondo Bohr, è di 0,053 nm. I livelli superiori ($E_2 = -3{,}40$ eV, $E_3 = -1{,}51$ eV, $E_4 = -0{,}850$ eV …) sono **stati eccitati**: l'atomo vi arriva quando assorbe energia, per urto in una fiamma o in una scarica elettrica oppure assorbendo un fotone, e ne esce in una piccola frazione di secondo, tornando verso lo stato fondamentale. Come mostra la Figura 4.3, i livelli si infittiscono salendo e si avvicinano

a zero: oltre lo zero l'elettrone è libero e l'atomo è diventato uno ione H^+. Servono quindi 13,6 eV per ionizzare un atomo di idrogeno nello stato fondamentale, proprio il valore misurato.

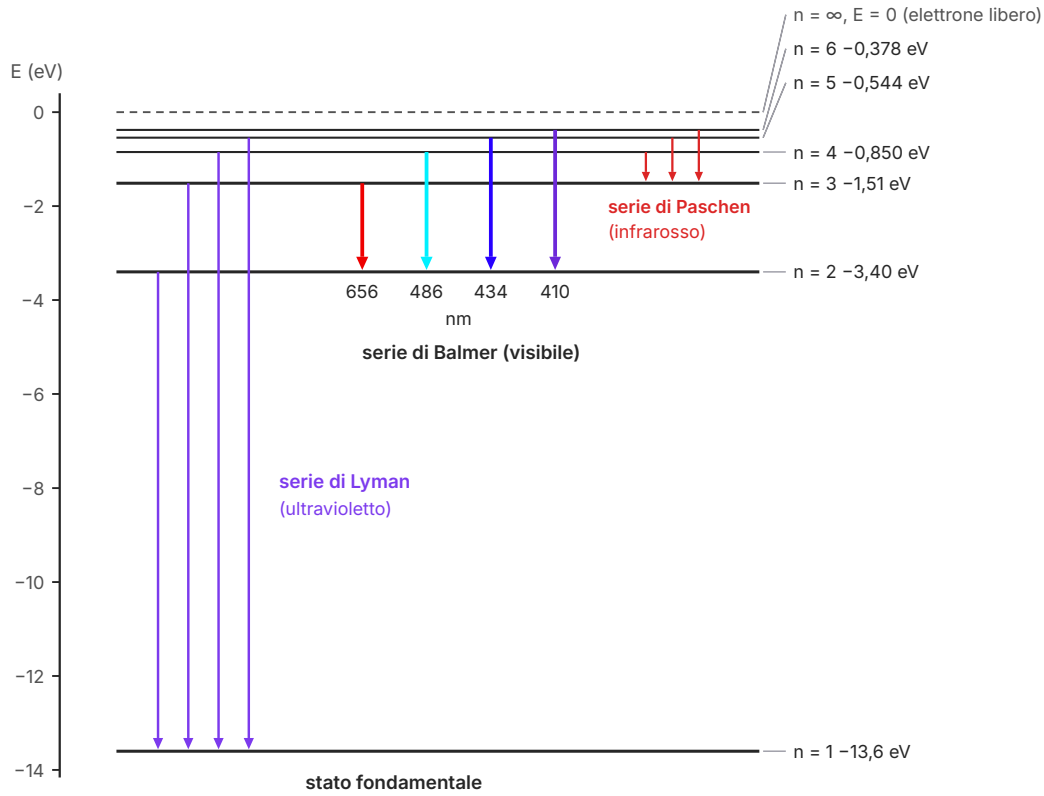


Figura 4.3 I livelli di energia dell'atomo di idrogeno calcolati con la formula di Bohr (scala dell'energia lineare). Ogni freccia è un salto verso un livello più basso, con emissione di un fotone: verso $n = 1$ (serie di Lyman, ultravioletto), verso $n = 2$ (serie di Balmer, quattro righe nel visibile, con le lunghezze d'onda calcolate) e verso $n = 3$ (serie di Paschen, infrarosso).

4.3.2 Come nascono le righe

Ora le righe si spiegano. Un atomo eccitato può tornare verso lo stato fondamentale solo saltando da un livello all'altro, e ogni salto produce un fotone di energia ben precisa: poiché i livelli sono pochi e fissi, le energie dei fotoni, e quindi le lunghezze d'onda, sono poche e fisse. Lo spettro di assorbimento è il processo inverso: l'atomo assorbe solo i fotoni la cui energia porta l'elettrone esattamente da un livello a uno superiore. Per questo righe di emissione e di assorbimento stanno nelle stesse posizioni.

Le quattro righe visibili dell'idrogeno corrispondono ai salti che terminano sul livello $n = 2$, partendo da $n = 3$, 4, 5 e 6. Già nel 1885 l'insegnante svizzero Johann Balmer aveva trovato una

formula empirica che ne riproduceva le lunghezze d'onda, senza saperne il perché; la serie porta il suo nome. Con il modello di Bohr si calcolano 656, 486, 434 e 410 nm (vedi l'esempio svolto), in accordo con le misure entro lo 0,03 %. I salti che terminano su $n = 1$ sono più grandi e producono fotoni ultravioletti (**serie di Lyman**; il primo, da $n = 2$, ha $\lambda = 122$ nm); quelli che terminano su $n = 3$ producono fotoni infrarossi (**serie di Paschen**). Tutte e tre le serie sono state osservate dove il modello le prevede.

ESEMPIO SVOLTO

Una riga di Balmer dal modello di Bohr

Problema. Calcola la lunghezza d'onda del fotone emesso da un atomo di idrogeno quando l'elettrone passa dal livello $n = 4$ al livello $n = 2$. Di che colore è la riga?

Soluzione. Energie dei due livelli: $E_4 = -13{,}6\ \text{eV} / 16 = -0{,}850\ \text{eV}$; $E_2 = -13{,}6\ \text{eV} / 4 = -3{,}40\ \text{eV}$.

Energia del fotone: $E = E_4 - E_2 = -0{,}850\ \text{eV} - (-3{,}40\ \text{eV}) = 2{,}55\ \text{eV} = 2{,}55 \times 1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{J} = 4{,}09 \times 10^{-19}\ \text{J}$.

Lunghezza d'onda: $\lambda = hc/E = (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J·s} \times 2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m/s}) / (4{,}09 \times 10^{-19}\ \text{J}) = 4{,}86 \times 10^{-7}\ \text{m} =$ **486 nm**, una riga azzurra (blu-verde). È la seconda riga di Balmer della Figura 4.2.

Risultato. $\lambda = 486$ nm: una riga azzurra, la seconda della serie di Balmer.

4.3.3 Successi e limiti del modello

Il modello di Bohr ebbe un successo enorme: spiegava la stabilità dell'atomo (sulle orbite stazionarie l'elettrone non irradia), calcolava con grande precisione lo spettro dell'idrogeno e l'energia necessaria a ionizzarlo, e funzionava anche per gli ioni con un solo elettrone, come He^+ e Li^{2+}. Bohr ricevette il premio Nobel per la fisica nel 1922.

I limiti erano però altrettanto chiari. Il modello non riusciva a calcolare gli spettri degli atomi con due o più elettroni, già a partire dall'elio, né a spiegare dettagli come il doppietto giallo del sodio. Inoltre era un compromesso: prendeva dalla fisica classica l'immagine dell'elettrone che percorre un'orbita, e vi aggiungeva per decreto la regola dei quanti, senza spiegare *perché* solo certe orbite fossero permesse. Di Bohr resta un'idea fondamentale, confermata da tutti i modelli successivi: **l'energia degli elettroni in un atomo è quantizzata**, e gli elettroni occupano livelli di energia.

4.4 Le prove dei livelli: le energie di ionizzazione

Gli spettri non sono l'unica prova dei livelli di energia. Un'altra, più diretta, viene dall'energia necessaria a strappare gli elettroni a un atomo. L'**energia di ionizzazione** (EI) è l'energia minima necessaria per allontanare un elettrone da un atomo isolato, allo stato gassoso, nel suo stato fondamentale: $X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$. Si misura in elettronvolt per atomo oppure, moltiplicando per N_A, in kilojoule per mole (1 eV per atomo corrisponde a circa 96,5 kJ/mol). Per l'idrogeno vale

13,6 eV, cioè 1312 kJ/mol. Un atomo con più elettroni può perderli uno dopo l'altro: si parla allora di energia di prima, seconda, terza ionizzazione e così via, e ogni volta l'elettrone si strappa a uno ione sempre più positivo, quindi l'energia cresce.

La Figura 4.4 riporta tutte le energie di ionizzazione successive di sodio, magnesio e alluminio. Nel sodio la prima vale 496 kJ/mol, la seconda 4562 kJ/mol: più di nove volte tanto. Poi le energie crescono gradualmente fino al decimo elettrone, e c'è un secondo salto enorme per gli ultimi due. Gli undici elettroni del sodio sono dunque divisi in tre gruppi: 1 elettrone facile da staccare, 8 più legati, 2 legatissimi. È la firma di tre livelli di energia, $n = 3$, 2 e 1, che contengono 1, 8 e 2 elettroni. Nel magnesio il grande salto arriva dopo il secondo elettrone (da 1451 a 7733 kJ/mol), nell'alluminio dopo il terzo (da 2745 a 11 578 kJ/mol): il livello più esterno contiene 2 e 3 elettroni rispettivamente.

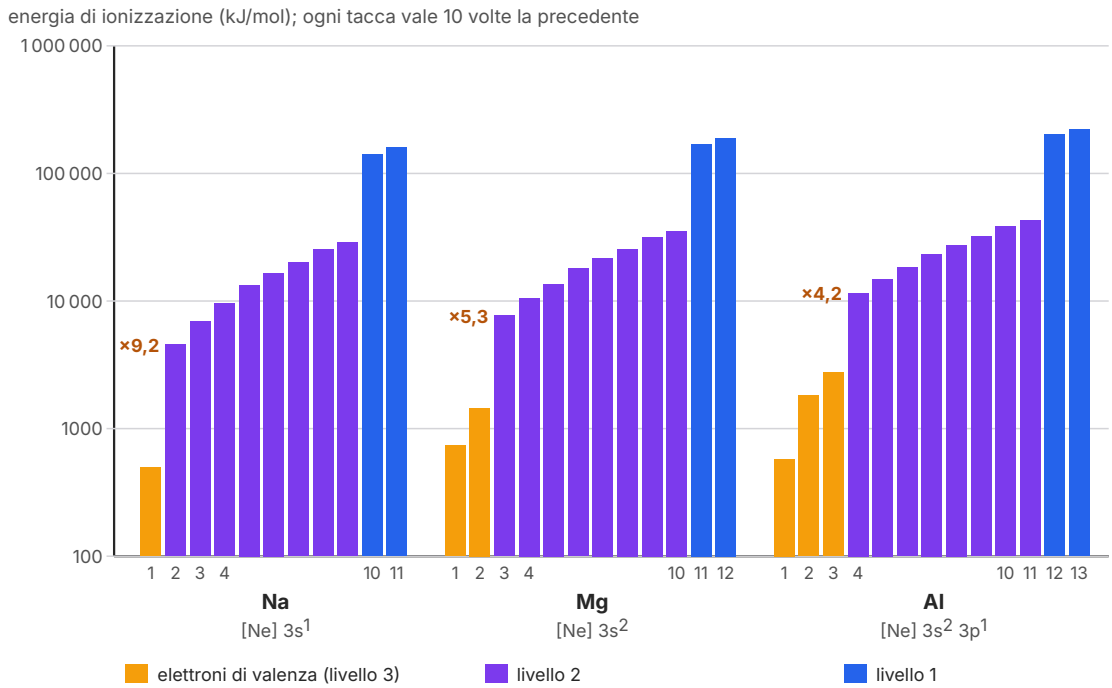


Figura 4.4 Energie di ionizzazione successive di sodio, magnesio e alluminio (scala in cui ogni tacca vale 10 volte la precedente). Sotto le barre, il numero d'ordine dell'elettrone strappato; accanto a ogni grande salto, di quante volte cresce l'energia. Dati: NIST Atomic Spectra Database, consultato il 12 ottobre 2026, convertiti da eV a kJ/mol.

Anche le energie di **prima** ionizzazione dei primi venti elementi (Tabella 4.2) raccontano la stessa storia. Sono massime nei gas nobili (elio, neon, argon), che trattengono con forza i loro elettroni, e crollano all'elemento successivo (litio, sodio, potassio), il cui ultimo elettrone sta da solo in un livello nuovo, più lontano dal nucleo. I «crolli» cadono dopo 2, 10 e 18 elettroni: i

primi gruppi di elettroni si chiudono con 2, 8 e 8 elettroni (il livello 3 può contenerne fino a 18, ma il 3d si riempie solo dopo il 4s, come vedrai fra poco).

Tabella 4.2 Energie di prima ionizzazione degli elementi da Z = 1 a Z = 20, in kJ/mol (NIST Atomic Spectra Database, consultato il 12 ottobre 2026; valori in eV convertiti e arrotondati).

Z	Elemento	EI (kJ/mol)	*Z*	Elemento	EI (kJ/mol)
1	H	1312	11	Na	496
2	He	2372	12	Mg	738
3	Li	520	13	Al	578
4	Be	900	14	Si	787
5	B	801	15	P	1012
6	C	1086	16	S	1000
7	N	1402	17	Cl	1251
8	O	1314	18	Ar	1521
9	F	1681	19	K	419
10	Ne	2081	20	Ca	590

Guardando meglio si nota qualcosa di più fine. Dentro un periodo l'energia non cresce in modo regolare: il boro (801 kJ/mol) ha un'energia di prima ionizzazione *minore* del berillio (900 kJ/mol) che lo precede, e lo stesso accade fra magnesio (738) e alluminio (578), e fra azoto (1402) e ossigeno (1314). Se in un livello tutti gli elettroni avessero la stessa energia, questi cali non ci sarebbero. I livelli devono quindi essere divisi in **sottolivelli** di energia leggermente diversa: il quinto elettrone del boro e il tredicesimo dell'alluminio occupano un sottolivello un po' più alto di quello dei due elettroni precedenti. Il modello di Bohr non prevede i sottolivelli; li spiega il modello quantistico, che vedrai fra poco. La spiegazione completa di questi andamenti, compreso il calo fra azoto e ossigeno, è nel cap. 5.

4.5 Il modello quantistico dell'atomo

4.5.1 Il dualismo onda–particella

Nel 1924 il fisico francese Louis de Broglie, nella sua tesi di dottorato, rovesciò il ragionamento di Einstein: se la luce, che si credeva un'onda, si comporta anche come un insieme di particelle, forse le particelle, come l'elettrone, si comportano anche come onde. A una particella di massa m e velocità v associò una lunghezza d'onda:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Questo è il **dualismo onda–particella**: ogni oggetto ha insieme proprietà di particella e di onda, e quale delle due si manifesta dipende dall'esperimento. Per un oggetto ordinario la lunghezza d'onda è così piccola da non avere alcun effetto osservabile; per un elettrone è paragonabile alle dimensioni di un atomo. Nel 1927 Clinton Davisson e Lester Germer, negli Stati Uniti, e George P. Thomson, in Scozia, osservarono la diffrazione degli elettroni da parte dei cristalli, un comportamento tipico delle onde, con le lunghezze d'onda previste da de Broglie. Su questa proprietà si basa il microscopio elettronico che conosci da *Scienze naturali 2*, cap. 1.

ESEMPIO SVOLTO

La lunghezza d'onda di un elettrone e di una pallina

Problema. Calcola la lunghezza d'onda di de Broglie di un elettrone ($m = 9{,}109 \times 10^{-31}$ kg) che si muove a $1{,}0 \times 10^{6}$ m/s e quella di una pallina da tennis di 57 g lanciata a 50 m/s.

Soluzione. Elettrone: $\lambda = h/(mv) = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J·s / ($9{,}109 \times 10^{-31}$ kg × $1{,}0 \times 10^{6}$ m/s) = **$7{,}3 \times 10^{-10}$ m**, cioè 0,73 nm: qualche volta il diametro di un atomo.

Pallina: $\lambda = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J·s / (0,057 kg × 50 m/s) = **$2{,}3 \times 10^{-34}$ m**, circa 10^{19} volte più piccola di un nucleo atomico. (Ricorda che 1 J·s = 1 kg·m^2/s, quindi il risultato è in metri.) Nessun esperimento può rivelare un'onda così corta: per la pallina la descrizione classica funziona benissimo, per l'elettrone no.

Risultato. Elettrone: $\lambda = 7{,}3 \times 10^{-10}$ m (0,73 nm); pallina: $\lambda = 2{,}3 \times 10^{-34}$ m.

4.5.2 Il principio di indeterminazione

Se l'elettrone è anche un'onda, che senso ha chiedersi in quale punto preciso si trovi e quale traiettoria percorra? Nel 1927 il fisico tedesco Werner Heisenberg mostrò che c'è un limite di principio: il **principio di indeterminazione** afferma che non si possono conoscere contemporaneamente, con precisione arbitraria, la posizione e la velocità di una particella; più si precisa l'una, più diventa incerta l'altra. Non è un difetto degli strumenti, ma una conseguenza della natura ondulatoria dell'elettrone: un'onda non sta tutta in un punto. Un'immagine aiuta a intuirlo: per «vedere» un elettrone bisogna colpirlo almeno con un fotone, e il fotone ne cambia la velocità in modo imprevedibile. Per un'automobile o una pallina questo limite è irrilevante; per un elettrone in un atomo è decisivo. Conseguenza: le orbite di Bohr, traiettorie precise percorse a velocità precise, non possono esistere. Dell'elettrone si può conoscere solo la **probabilità** di trovarlo in una certa regione.

4.5.3 L'equazione di Schrödinger e l'orbitale

Nel 1926 il fisico austriaco Erwin Schrödinger scrisse l'equazione che descrive l'elettrone come un'onda, l'**equazione di Schrödinger**. Le sue soluzioni sono funzioni matematiche, dette **funzioni d'onda** (simbolo ψ, «psi»), che esistono solo per certi valori dell'energia: la quantizzazione, che Bohr aveva imposto per decreto, qui nasce da sola dalle equazioni, come le note di una corda di chitarra, che può vibrare solo con certe frequenze. Il quadrato della funzione d'onda indica, punto per punto, la probabilità di trovare l'elettrone. Non serve saper risolvere l'equazione, compito della fisica universitaria; servono i suoi risultati.

Un **orbitale** è la regione di spazio intorno al nucleo in cui la probabilità di trovare un elettrone con una certa energia è elevata, per convenzione circa il 90 %. Puoi immaginarlo come una nuvola, più densa dove l'elettrone si trova più spesso, di cui si disegna il contorno che racchiude il 90 % della probabilità (Figura 4.5). L'orbitale non dice dove l'elettrone passa né come si muove: dice soltanto dove è probabile trovarlo. Il **modello quantistico** (o meccanico-ondulatorio) dell'atomo è quello che descrive gli elettroni mediante orbitali.

> **ERRORE FREQUENTE**
>
> **Orbitale non vuol dire orbita.** Le due parole si somigliano, ma indicano idee opposte. Un'*orbita*, nel modello di Bohr, è una traiettoria: una linea percorsa dall'elettrone. Un *orbitale* è una regione di spazio di forma definita, dentro la quale l'elettrone ha una certa probabilità di trovarsi; nel modello quantistico l'elettrone non percorre alcuna traiettoria, e non «gira» dentro l'orbitale. Un orbitale p non è un percorso a forma di 8. Ricorda anche che il modello di Bohr vale solo per l'idrogeno e per gli ioni con un elettrone: non usarlo per descrivere l'atomo di sodio o di ferro.

4.5.4 I numeri quantici

Ogni orbitale è identificato da tre **numeri quantici**, che nascono dalla soluzione dell'equazione di Schrödinger e possono avere solo certi valori interi; un quarto numero quantico descrive una proprietà dell'elettrone stesso.

- **Numero quantico principale n** = 1, 2, 3, … Indica il **livello** di energia: più n è grande, più l'orbitale è esteso e più alta è l'energia dell'elettrone. Corrisponde, in modo approssimato, al numero dell'orbita di Bohr.
- **Numero quantico secondario (o angolare) l** = 0, 1, …, $n - 1$. Indica la **forma** dell'orbitale. Gli orbitali con lo stesso n e lo stesso l formano un **sottolivello**, indicato con una lettera: $l = 0 \rightarrow$ s, $l = 1 \rightarrow$ p, $l = 2 \rightarrow$ d, $l = 3 \rightarrow$ f. Nell'idrogeno l'energia dipende solo da n; negli atomi con più elettroni dipende anche da l: ecco i sottolivelli di energia diversa che le energie di ionizzazione avevano rivelato.

- **Numero quantico magnetico m_l** = $-l$, …, 0, …, $+l$. Indica l'**orientamento** dell'orbitale nello spazio. Un sottolivello contiene quindi $2l + 1$ orbitali: 1 orbitale s, 3 orbitali p, 5 d, 7 f.
- **Numero quantico di spin m_s** = +½ oppure −½. Non riguarda l'orbitale ma l'elettrone, che si comporta come una minuscola calamita con due soli orientamenti possibili; si rappresentano con una freccia verso l'alto (↑) o verso il basso (↓).

Tabella 4.3 Livelli, sottolivelli e orbitali per n = 1–4. Ogni orbitale contiene al massimo 2 elettroni.

n	valori di l	sottolivelli	orbitali per sottolivello	orbitali nel livello (n^2)	elettroni nel livello ($2n^2$)
1	0	1s	1	1	2
2	0, 1	2s, 2p	1 + 3	4	8
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d	1 + 3 + 5	9	18
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f	1 + 3 + 5 + 7	16	32

La Tabella 4.3 riassume le combinazioni permesse: il livello n contiene n sottolivelli e n^2 orbitali, e quindi al massimo $2n^2$ elettroni. Le forme sono quelle della Figura 4.5. Gli orbitali **s** sono sferici, sempre più grandi al crescere di n. Gli orbitali **p** sono tre per livello, ciascuno formato da due lobi opposti rispetto al nucleo, orientati lungo gli assi x, y e z (p_x, p_y, p_z); nel nucleo e nel piano fra i due lobi la probabilità di trovare l'elettrone è nulla. Gli orbitali **d** sono cinque, quasi tutti a quattro lobi; gli **f**, sette, hanno forme ancora più complesse e qui ci basta nominarli.

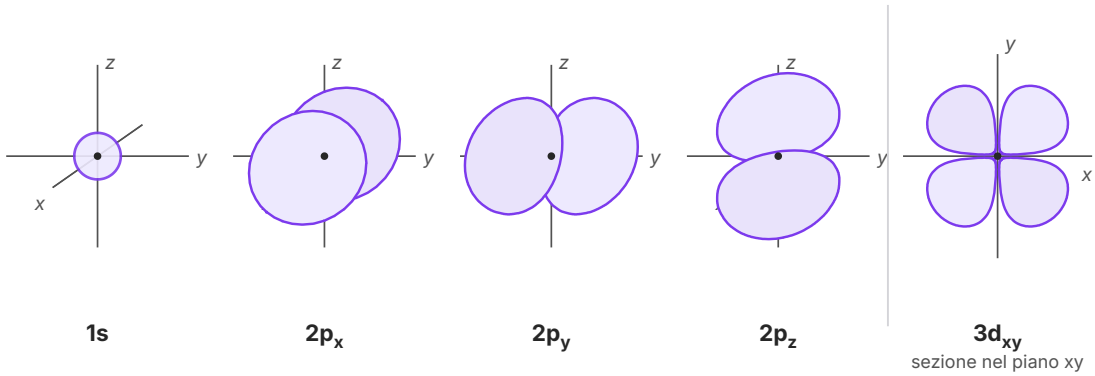


Figura 4.5 Superfici che racchiudono il 90 % della probabilità di trovare l'elettrone, calcolate dalle funzioni d'onda dell'idrogeno: l'orbitale 1s e i tre orbitali 2p (alla stessa scala; il punto è il nucleo); a destra uno dei cinque orbitali 3d, il $3d_{xy}$, sezionato nel piano xy e disegnato in scala ridotta (è circa due volte più esteso di un 2p).

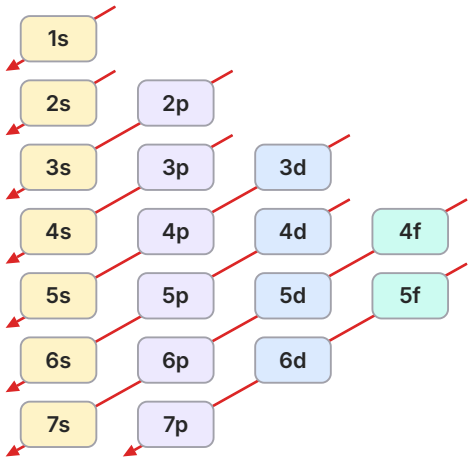
4.6 La configurazione elettronica

La **configurazione elettronica** di un atomo è la distribuzione dei suoi elettroni negli orbitali. Si scrive indicando ciascun sottolivello occupato con il numero di elettroni ad apice: l'idrogeno è $1s^1$, il litio $1s^2\ 2s^1$, il sodio $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$. Per scrivere la configurazione dello stato fondamentale si seguono tre regole.

4.6.1 Tre regole per riempire gli orbitali

1. **Principio di Aufbau** (dal tedesco, «costruzione»): gli elettroni occupano prima gli orbitali di energia più bassa, e solo quando questi sono pieni passano ai successivi.
2. **Principio di esclusione di Pauli** (Wolfgang Pauli, 1925): in un atomo due elettroni non possono avere tutti e quattro i numeri quantici uguali. Di conseguenza un orbitale contiene al massimo **due elettroni**, con spin opposti (↑↓): un sottolivello s ne contiene al massimo 2, un p 6, un d 10, un f 14.
3. **Regola di Hund** (Friedrich Hund, 1925): negli orbitali di uno stesso sottolivello, che hanno la stessa energia, gli elettroni si dispongono prima uno per orbitale, con spin paralleli; solo dopo si appaiano.

Per l'ordine di energia dei sottolivelli c'è una complicazione: negli atomi con molti elettroni i sottolivelli di livelli diversi si «accavallano», e per esempio il 4s si riempie prima del 3d. L'ordine si ricava con una regola empirica, la regola $n + l$: si riempie prima il sottolivello con la somma $n + l$ minore e, a parità di somma, quello con n minore. Il 4s ($4 + 0 = 4$) viene prima del 3d ($3 + 2 = 5$). La stessa regola si visualizza con il **diagramma diagonale** della Figura 4.6: si scrivono i sottolivelli in righe e si leggono lungo le diagonali, dall'alto in basso.



Ordine di riempimento

(energia crescente, da sinistra a destra, riga per riga)

$1s^2 \to 2s^2 \to 2p^6 \to 3s^2 \to 3p^6 \to$

$4s^2 \to 3d^{10} \to 4p^6 \to 5s^2 \to 4d^{10} \to$

$5p^6 \to 6s^2 \to 4f^{14} \to 5d^{10} \to 6p^6 \to$

$7s^2 \to 5f^{14} \to 6d^{10} \to 7p^6$

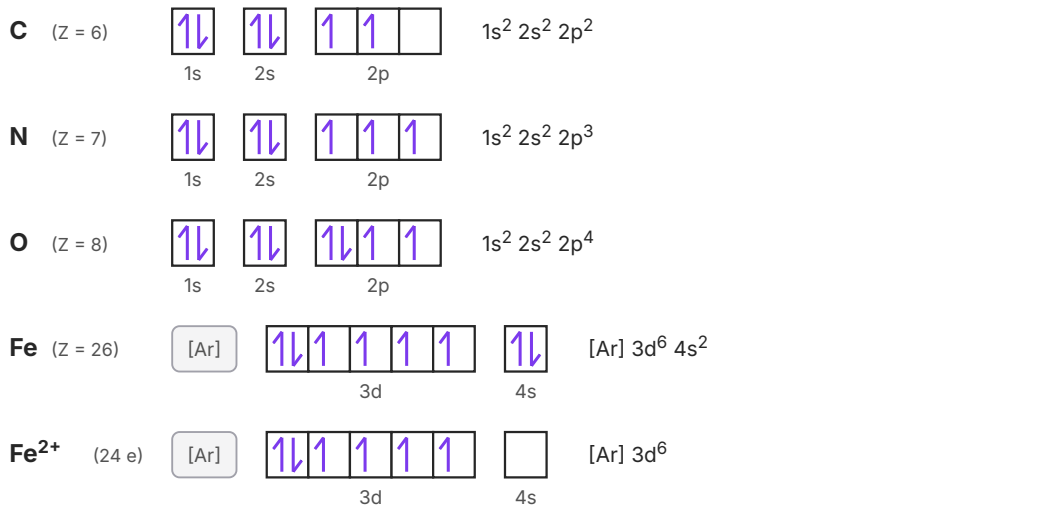
ad apice, il numero massimo di elettroni del sottolivello (2, 6, 10, 14)

Figura 4.6 La regola della diagonale. A sinistra i sottolivelli, un livello per riga; seguendo le frecce rosse, dall'alto verso il basso, si ottiene l'ordine di riempimento, riportato a destra con il numero massimo di elettroni di ciascun sottolivello. L'ordine coincide con la regola $n + l$.

4.6.2 Diagrammi a caselle e notazione abbreviata

Le regole di Pauli e di Hund si vedono bene nei **diagrammi a caselle** (Figura 4.7), in cui ogni casella è un orbitale e ogni mezza freccia un elettrone. Il carbonio ($Z = 6$) ha configurazione $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$: i due elettroni 2p stanno in due orbitali p diversi, con spin parallelo, e il carbonio ha quindi due elettroni spaiati. L'azoto ($2p^3$) ne ha tre, uno per orbitale p; nell'ossigeno ($2p^4$) il quarto elettrone p deve appaiarsi, e gli spaiati tornano due.

Per gli atomi più grandi si usa la **notazione abbreviata**: al posto degli elettroni interni si scrive, fra parentesi quadre, il simbolo del gas nobile che precede l'elemento, che ha la stessa configurazione interna. Il sodio diventa [Ne] $3s^1$, il cloro [Ne] $3s^2\ 3p^5$. Le configurazioni di tutti gli elementi da $Z = 1$ a 36 sono nella Tabella B.1 delle tavole di riferimento in fondo al volume; lì, come in molti testi, i sottolivelli sono scritti in ordine di n ([Ar] $3d^6\ 4s^2$) anche se il 4s si riempie prima; l'ordine di riempimento ([Ar] $4s^2\ 3d^6$) è altrettanto corretto.



Nel ferro(II) mancano i due elettroni 4s: negli ioni dei metalli di transizione si perdono per primi.

Simboli di Lewis del secondo periodo



Figura 4.7 Diagrammi a caselle di carbonio, azoto e ossigeno, del ferro e dello ione ferro(II); ogni casella è un orbitale, ogni mezza freccia un elettrone con il suo spin. In basso, i simboli di Lewis degli elementi del secondo periodo: un punto per ogni elettrone di valenza.

ESEMPIO SVOLTO

Le configurazioni dello zolfo e del ferro

Problema. Scrivi la configurazione elettronica completa e abbreviata dello zolfo ($Z = 16$) e del ferro ($Z = 26$). Quanti elettroni spaiati hanno?

Soluzione. Zolfo: si distribuiscono 16 elettroni seguendo l'ordine 1s, 2s, 2p, 3s, 3p: 2 + 2 + 6 + 2 = 12, ne restano 4 per il 3p. Configurazione: **$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$** = **[Ne] $3s^2\ 3p^4$**. Nei tre orbitali 3p, per la regola di Hund, i primi tre elettroni vanno uno per orbitale e il quarto si appaia: ↑↓ ↑ ↑. Lo zolfo ha **2 elettroni spaiati**, come l'ossigeno che gli sta sopra nella tavola periodica.

Ferro: dopo l'argon (18 elettroni) restano 8 elettroni; l'ordine è 4s, poi 3d. Il 4s ne prende 2, il 3d i restanti 6. Configurazione: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$ = **[Ar] $3d^6\ 4s^2$**. Nei cinque orbitali 3d, per la regola di Hund, cinque elettroni vanno uno per orbitale e il sesto si appaia: ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑. Il ferro ha **4 elettroni spaiati** (Figura 4.7).

Risultato. S: [Ne] $3s^2\ 3p^4$, 2 elettroni spaiati; Fe: [Ar] $3d^6\ 4s^2$, 4 elettroni spaiati.

4.6.3 Il quarto periodo e due eccezioni

Dopo l'argon ([Ne] $3s^2\ 3p^6$) il potassio e il calcio mettono i loro elettroni nel 4s: [Ar] $4s^1$ e [Ar] $4s^2$. Dallo scandio ($Z = 21$) allo zinco ($Z = 30$) si riempiono uno dopo l'altro i cinque orbitali 3d: sono i dieci elementi della prima serie di transizione. Dal gallio al kripton, infine, si riempie il 4p, fino alla configurazione [Ar] $3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$ del kripton. Due elementi non seguono la regola: il cromo è [Ar] $3d^5\ 4s^1$ invece di $3d^4\ 4s^2$, il rame è [Ar] $3d^{10}\ 4s^1$ invece di $3d^9\ 4s^2$. In modo semplificato, si spiegano con la particolare stabilità di un sottolivello d semipieno (5 elettroni, uno per orbitale) o pieno (10 elettroni): un elettrone 4s passa nel 3d per completarlo.

4.6.4 La configurazione degli ioni

Nel cap. 3 hai visto che un catione ha perso elettroni e un anione ne ha acquistati. Per scrivere la configurazione di un anione si aggiungono elettroni seguendo le stesse regole: Cl ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$) diventa Cl^- = [Ne] $3s^2\ 3p^6$, la stessa configurazione dell'argon. Per un catione si tolgono elettroni dal livello più esterno: $Na^+ = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$, come il neon. Per i metalli di transizione serve attenzione: gli elettroni che si perdono per primi sono quelli del **4s**, il livello con n più alto, anche se il 4s si è riempito prima del 3d. Così Fe^{2+} è [Ar] $3d^6$, Fe^{3+} è [Ar] $3d^5$ e Zn^{2+} è [Ar] $3d^{10}$.

> **ERRORE FREQUENTE**
>
> **Gli elettroni 4s escono per primi.** Poiché il 4s si riempie prima del 3d, viene spontaneo pensare che si svuoti per ultimo, e scrivere Fe^{2+} = [Ar] $3d^4\ 4s^2$. È sbagliato: misure e calcoli mostrano che negli ioni dei metalli di transizione gli elettroni del 4s si perdono prima di quelli del 3d. La configurazione corretta è Fe^{2+} = [Ar] $3d^6$, con 4 elettroni spaiati (Figura 4.7). Il controllo è semplice: lo ione Fe^{2+} ha 26 protoni e 24 elettroni, e 18 + 6 = 24.

4.6.5 Elettroni di valenza e simboli di Lewis

Gli elettroni del livello più esterno sono quelli che un atomo può perdere, acquistare o mettere in comune quando reagisce con altri atomi: si chiamano **elettroni di valenza**. Per gli elementi dei gruppi principali sono gli elettroni s e p del livello con n più alto: 1 nel sodio ($3s^1$), 6 nello zolfo ($3s^2\ 3p^4$), 7 nel cloro. Atomi con lo stesso numero di elettroni di valenza, nella stessa disposizione, hanno proprietà chimiche simili, ed è per questo che stanno nella stessa colonna della tavola periodica: lo vedrai nel cap. 5.

Il chimico statunitense Gilbert N. Lewis, lo stesso che diede il nome al fotone, propose nel 1916 un modo semplice per rappresentarli: il **simbolo di Lewis** è il simbolo dell'elemento circondato da tanti punti quanti sono i suoi elettroni di valenza, disposti sui quattro lati, prima uno per lato e poi a coppie (Figura 4.7, in basso). Il litio ha un punto, il carbonio quattro punti singoli, l'azoto una coppia e tre punti singoli, il neon quattro coppie. Nel cap. 6 userai questi simboli per costruire le formule dei composti e capire come si formano i legami.

IN SINTESI

Relazioni del capitolo. Velocità della luce: $c = \lambda \cdot \nu$, con $c = 2{,}998 \times 10^{8}$ m/s. Energia di un fotone: $E = h \cdot \nu = hc/\lambda$, con $h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J·s. Livelli dell'idrogeno (Bohr): $E_n = -13{,}6\ \text{eV}/n^2$; fotone emesso: $E = E_{\text{iniziale}} - E_{\text{finale}}$. Lunghezza d'onda di de Broglie: $\lambda = h/(m \cdot v)$. Unità: 1 nm = 10^{-9} m; 1 eV = $1{,}602 \times 10^{-19}$ J; 1 J·s = 1 kg·m^2/s.

Configurazioni. Livello n: n^2 orbitali, $2n^2$ elettroni. Sottolivelli s, p, d, f: 1, 3, 5, 7 orbitali; 2, 6, 10, 14 elettroni. Ordine: 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p.

SINTESI

- La luce è un'**onda elettromagnetica**: $c = \lambda\nu$. Lo **spettro elettromagnetico** va dai raggi γ alle onde radio; il visibile è la striscia fra circa 400 e 700 nm.
- Planck (1900): l'energia si scambia in **quanti**, $E = h\nu$. Einstein (1905): la luce è formata da **fotoni**, come mostra l'**effetto fotoelettrico**. La luce ha natura sia ondulatoria sia corpuscolare.
- Ogni elemento ha uno spettro a righe caratteristico (Bunsen e Kirchhoff, 1859–1860): con la spettroscopia si identificano gli elementi, anche in tracce o nel Sole (elio, 1868). Su questo si basano i saggi alla fiamma.
- Modello di Bohr (1913): l'elettrone dell'idrogeno occupa solo **livelli di energia** permessi, $E_n = -13{,}6\ \text{eV}/n^2$, senza irradiare; emette o assorbe un fotone solo saltando fra due livelli. Calcola le righe di Balmer (656, 486, 434, 410 nm).
- Il modello di Bohr non funziona per gli atomi con più elettroni e non spiega perché le orbite siano permesse; ne resta l'idea dei **livelli quantizzati**.
- Le **energie di ionizzazione** successive mostrano grandi salti quando si comincia a togliere elettroni da un livello più interno; le energie di prima ionizzazione rivelano livelli con 2, 8, 8 elettroni e, con i loro piccoli cali, l'esistenza dei **sottolivelli**.
- De Broglie (1924): ogni particella ha anche una lunghezza d'onda, $\lambda = h/(mv)$. Heisenberg (1927): posizione e velocità di un elettrone non si possono conoscere insieme con precisione; non esistono traiettorie.
- Schrödinger (1926): l'elettrone è descritto da funzioni d'onda. Un **orbitale** è la regione in cui la probabilità di trovare l'elettrone è circa il 90 %: non è un'orbita.
- I **numeri quantici** n (livello, energia e dimensione), l (forma: s, p, d, f), m_l (orientamento) e m_s (spin, ±½). Il livello n ha n^2 orbitali e al massimo $2n^2$ elettroni.
- La **configurazione elettronica** segue il principio di Aufbau (ordine $n + l$: 4s prima del 3d), il principio di Pauli (al massimo 2 elettroni per orbitale, con spin opposti) e la regola di Hund. Eccezioni: Cr [Ar] $3d^5\ 4s^1$, Cu [Ar] $3d^{10}\ 4s^1$.
- Negli ioni dei metalli di transizione si perdono prima gli elettroni 4s: Fe^{2+} = [Ar] $3d^6$.
- Gli **elettroni di valenza** sono quelli del livello più esterno; il **simbolo di Lewis** li rappresenta con punti intorno al simbolo dell'elemento.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Quale relazione lega la lunghezza d'onda λ e la frequenza ν di un'onda elettromagnetica nel vuoto?
   - **A.** $\lambda = c \cdot \nu$
   - **B.** $c = \lambda \cdot \nu$
   - **C.** $\nu = c \cdot \lambda$
   - **D.** $E = \lambda \cdot \nu$

2. ● Rispetto a un fotone di luce rossa, un fotone di luce violetta ha:
   - **A.** lunghezza d'onda maggiore ed energia maggiore
   - **B.** frequenza minore ed energia minore
   - **C.** frequenza maggiore ed energia maggiore
   - **D.** la stessa energia, perché viaggia alla stessa velocità

3. ● Secondo il modello di Bohr, un atomo di idrogeno emette luce quando:
   - **A.** il suo elettrone passa da un livello di energia più alto a uno più basso
   - **B.** il suo elettrone percorre un'orbita stazionaria
   - **C.** il suo elettrone passa da un livello più basso a uno più alto
   - **D.** il nucleo emette un fotone

4. ● Che cos'è un orbitale?
   - **A.** La traiettoria circolare percorsa dall'elettrone
   - **B.** Il percorso a forma di 8 di un elettrone p
   - **C.** Il livello di energia di un atomo
   - **D.** La regione di spazio in cui la probabilità di trovare l'elettrone è elevata, circa il 90 %

5. ● Se il numero quantico principale è $n = 3$, il numero quantico secondario l può valere:
   - **A.** 1, 2, 3
   - **B.** 0, 1, 2
   - **C.** solo 3
   - **D.** −3, …, +3

6. ●● Qual è il numero massimo di elettroni nel livello $n = 3$?
   - **A.** 8
   - **B.** 9
   - **C.** 18
   - **D.** 32

7. ● Il principio di esclusione di Pauli afferma che:
   A. in un atomo due elettroni non possono avere tutti e quattro i numeri quantici uguali
   B. gli elettroni occupano prima gli orbitali di energia più bassa
   C. negli orbitali di uguale energia gli elettroni restano spaiati il più possibile
   D. non si possono conoscere insieme la posizione e la velocità di un elettrone

8. ●● Quale diagramma a caselle dei tre orbitali 2p rappresenta lo stato fondamentale dell'azoto ($2p^3$)?
   A. ↑↓ | ↑ | (vuota)
   B. ↑↓ | ↓ | (vuota)
   C. ↑ | ↓ | ↑
   D. ↑ | ↑ | ↑

9. ●● Qual è la configurazione elettronica del rame ($Z = 29$) nello stato fondamentale?
   A. [Ar] $3d^9\ 4s^2$
   B. [Ar] $3d^{10}\ 4s^1$
   C. [Ar] $4s^2\ 4p^9$
   D. [Kr] $4s^1$

Vero o falso

10. ● Vero o falso? La luce visibile occupa una parte molto piccola dello spettro elettromagnetico.

11. ●● Vero o falso? Il modello di Bohr permette di calcolare gli spettri di righe di tutti gli elementi.

12. ●● Vero o falso? Quando il ferro forma lo ione Fe^{2+}, perde due elettroni 3d.

13. ● Vero o falso? Un elettrone che occupa un orbitale 2p percorre una traiettoria a forma di 8 intorno al nucleo.

14. ●● Vero o falso? La lunghezza d'onda di de Broglie di un pallone da calcio in volo esiste, ma è troppo piccola per produrre effetti osservabili.

Applicare

15. ● La riga rossa dell'idrogeno ha $\lambda = 656$ nm. Calcola la sua frequenza.

16. ● Una radiazione ha frequenza $1{,}00 \times 10^{15}$ Hz. Calcola l'energia di un suo fotone e la sua lunghezza d'onda. A quale regione dello spettro appartiene?

17. ●● Le lampade germicide usate per disinfettare superfici e acqua emettono luce ultravioletta di 254 nm. Calcola l'energia di un fotone, in joule e in elettronvolt, e l'energia di una mole di fotoni in kJ/mol.

18. ●● Con la formula di Bohr calcola l'energia dei livelli $n = 3$ e $n = 5$ dell'idrogeno e la lunghezza d'onda del fotone emesso nel salto da $n = 5$ a $n = 2$.

19. ●●● Calcola la lunghezza d'onda del fotone emesso dall'idrogeno nel salto da $n = 2$ a $n = 1$. In quale regione dello spettro cade? Quante volte è più energetico del fotone della riga rossa (salto 3 → 2)?

20. ●●● Un atomo di idrogeno si trova nello stato eccitato $n = 2$. Qual è l'energia minima necessaria per ionizzarlo? Qual è la lunghezza d'onda massima di un fotone capace di farlo?

21. ● Scrivi la configurazione elettronica completa e abbreviata di fosforo ($Z = 15$), potassio ($Z = 19$) e titanio ($Z = 22$).

22. ●● Scrivi la configurazione elettronica degli ioni Mg^{2+}, S^{2-}, Fe^{3+} e Zn^{2+}. Quali hanno la configurazione di un gas nobile?

23. ●●● Quali di queste combinazioni di numeri quantici (n, l, m_l, m_s) sono impossibili? Spiega perché e, per quelle possibili, indica il sottolivello. a) (2, 2, 0, +½); b) (3, 1, −1, −½); c) (1, 0, 0, +½); d) (3, 2, 3, +½); e) (4, 0, 0, 0).

24. ●●● In un microscopio elettronico gli elettroni hanno lunghezza d'onda di 0,150 nm. A quale velocità si muovono? ($m_e = 9{,}109 \times 10^{-31}$ kg)

25. ●●● Quanti elettroni spaiati hanno, nello stato fondamentale, C, O, Mn ($Z = 25$), Cr ($Z = 24$) e lo ione Fe^{2+}? Quanti elettroni di valenza hanno N, S e Br? Disegna i loro simboli di Lewis.

Leggere dati e figure

26. ● Usa la Tabella 4.2. a) Quale elemento ha l'energia di prima ionizzazione più alta, e quale la più bassa? b) Di quante volte cala l'energia passando dal neon al sodio? c) Che cosa hanno in comune gli elementi che si trovano subito dopo un «crollo»?

27. ●● Le prime cinque energie di ionizzazione di un elemento X del terzo periodo sono 787, 1577, 3232, 4356 e 16 091 kJ/mol (dati NIST). Quanti elettroni di valenza ha X? Di quale elemento si tratta? Scrivi la sua configurazione abbreviata.

28. ●● Osserva la Figura 4.3. a) Perché le righe della serie di Lyman sono nell'ultravioletto, mentre quelle di Balmer sono nel visibile? b) Calcola la lunghezza d'onda del salto da $n = 7$ a $n = 2$: la riga è visibile? c) Il fotone del salto 6 → 2 è più o meno energetico di quello del salto 3 → 2, e di quanto?

29. ●●● Nella Figura 4.2 la riga gialla del sodio, ingrandita, si rivela un doppietto: 588,995 e 589,592 nm. Calcola l'energia dei due fotoni in eV e la loro differenza. Che cosa suggerisce l'esistenza di due righe così vicine sui livelli di energia del sodio? Il modello di Bohr può spiegarlo?

Indagare e argomentare

30. ●●● Hai quattro soluzioni incolori, senza etichetta: cloruro di litio, cloruro di sodio, cloruro di potassio e cloruro di stronzio. Progetta un procedimento per riconoscerle con i saggi alla fiamma: indica come eviti le contaminazioni, quali campioni di riferimento (controlli) usi, l'ordine delle prove, le norme di sicurezza e come distingueresti litio e stronzio, che danno colori simili.

31. ●●● «Il modello di Bohr è sbagliato, quindi è inutile studiarlo.» Discuti questa affermazione: che cosa spiegava il modello, perché è stato superato e che cosa ne resta nel modello quantistico?

32. ●● Sotto le vecchie lampade stradali al sodio a bassa pressione era quasi impossibile distinguere un'auto rossa da una blu. Spiega perché, usando lo spettro di emissione del sodio. Perché sotto la luce del Sole, o di una lampada a LED bianca, il problema non c'è?

PER APPROFONDIRE

- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles*: il capitolo sui quanti e sull'atomo, con la radiazione, gli spettri, il modello quantistico e le configurazioni, in un inglese accessibile.
- [TRO] N. J. Tro, *Chemistry: A Molecular Approach*: i capitoli sul modello quantomeccanico dell'atomo e sulle configurazioni elettroniche, ricchi di esempi svolti ed esercizi graduati.

Glossario del capitolo

Configurazione elettronica
Distribuzione degli elettroni di un atomo o di uno ione negli orbitali, per esempio [Ne] $3s^2\ 3p^4$ per lo zolfo.

Dualismo onda–particella
Proprietà della luce e della materia di comportarsi sia come onde sia come particelle; per una particella $\lambda = h/(mv)$ (de Broglie, 1924).

Effetto fotoelettrico
Emissione di elettroni da un metallo colpito da radiazione; avviene solo se la frequenza supera un valore minimo, qualunque sia l'intensità.

Elettroni di valenza
Gli elettroni del livello più esterno di un atomo, che partecipano alle reazioni chimiche; nei gruppi principali sono gli elettroni s e p di n più alto.

Energia di ionizzazione
Energia minima necessaria per allontanare un elettrone da un atomo isolato allo stato gassoso, nel suo stato fondamentale; si misura in eV o in kJ/mol.

Fotone
Particella di luce, cioè quanto di radiazione elettromagnetica, di energia $E = h\nu$ (Einstein, 1905).

Frequenza
Numero di oscillazioni compiute da un'onda in un secondo; si indica con ν e si misura in hertz ($Hz = s^{-1}$). Per la luce $c = \lambda\nu$.

Livello di energia
Ciascuno dei valori di energia permessi a un elettrone in un atomo; i livelli si indicano con il numero quantico principale n.

Numeri quantici
I numeri che identificano lo stato di un elettrone: n (livello), l (forma dell'orbitale), m_l (orientamento), m_s (spin).

Onda elettromagnetica
Oscillazione di un campo elettrico e di un campo magnetico che si propaga anche nel vuoto, alla velocità della luce; la luce ne è un esempio.

Orbitale
Regione di spazio intorno al nucleo in cui la probabilità di trovare un elettrone di una data energia è elevata (circa 90 %); non è una traiettoria.

Principio di Aufbau
Regola secondo cui gli elettroni occupano prima gli orbitali di energia più bassa (ordine $n + l$).

Principio di esclusione di Pauli
In un atomo due elettroni non possono avere i quattro numeri quantici uguali: un orbitale contiene al massimo due elettroni, con spin opposti.

Principio di indeterminazione
Principio di Heisenberg (1927): non si possono conoscere contemporaneamente, con precisione arbitraria, la posizione e la velocità di una particella.

Quanto
Pacchetto indivisibile di energia scambiato fra materia e radiazione; per una radiazione di frequenza ν vale $E = h\nu$ (Planck, 1900).

Regola di Hund
Negli orbitali di uguale energia gli elettroni si dispongono prima uno per orbitale, con spin paralleli, e solo dopo si appaiano.

Simbolo di Lewis
Rappresentazione di un atomo con il suo simbolo chimico circondato da un punto per ogni elettrone di valenza.

Sottolivello
Insieme degli orbitali con gli stessi numeri quantici n e l, indicato con il numero e una lettera (2p, 3d…).

Spettro elettromagnetico
L'insieme di tutte le onde elettromagnetiche ordinate per lunghezza d'onda: raggi γ, raggi X, ultravioletto, visibile, infrarosso, microonde, onde radio.

Stato fondamentale / stato eccitato
Lo stato di energia più bassa di un atomo (fondamentale) e ogni stato di energia più alta, raggiunto assorbendo energia (eccitato).

Soluzioni

1. B. $c = \lambda\nu$: lunghezza d'onda e frequenza sono inversamente proporzionali.

2. C. Il violetto ha λ più corta, quindi ν più alta ed $E = h\nu$ maggiore.

3. A. Sull'orbita stazionaria l'elettrone non irradia; passando a un livello più basso emette un fotone di energia uguale alla differenza fra i livelli (il passaggio inverso richiede di assorbirlo).

4. D. L'orbitale è una regione di probabilità, non una traiettoria.

5. B. l va da 0 a $n - 1$: per $n = 3$, i sottolivelli 3s, 3p e 3d.

6. C. Il livello ha $n^2 = 9$ orbitali (1 + 3 + 5) e al massimo $2n^2 = 18$ elettroni. Il numero 8 è quello degli elettroni del terzo periodo, perché il 3d si riempie solo dopo il 4s.

7. A. Ne segue che un orbitale contiene al massimo due elettroni con spin opposti. B è il principio di Aufbau, C la regola di Hund, D il principio di indeterminazione.

8. D. Per la regola di Hund i tre elettroni occupano i tre orbitali uno per uno, con spin paralleli. C rispetta la disposizione ma non il parallelismo degli spin.

9. B. Il rame è una delle due eccezioni del quarto periodo: un sottolivello 3d pieno è particolarmente stabile.

10. V. Solo le lunghezze d'onda fra circa 400 e 700 nm, contro un intervallo che va da meno di 10^{-12} m a molti chilometri.

11. F. Funziona solo per l'idrogeno e per gli ioni con un solo elettrone (He^+, Li^{2+}); fallisce già con l'elio.

12. F. Perde i due elettroni 4s: Fe^{2+} = [Ar] $3d^6$.

13. F. L'orbitale è una regione di probabilità a due lobi; l'elettrone non percorre traiettorie (principio di indeterminazione).

14. V. Con una massa così grande $\lambda = h/(m\nu)$ è di molti ordini di grandezza più piccola di un nucleo atomico.

15. $\nu = c/\lambda = 2{,}998 \times 10^8$ m/s / $6{,}56 \times 10^{-7}$ m = **$4{,}57 \times 10^{14}$ Hz**.

16. $E = h\nu = 6{,}626 \times 10^{-34}$ J·s × $1{,}00 \times 10^{15}$ s^{-1} = **$6{,}63 \times 10^{-19}$ J**. $\lambda = c/\nu = 3{,}00 \times 10^{-7}$ m = **300 nm**: ultravioletto.

17. $E = hc/\lambda = (6{,}626 \times 10^{-34} \times 2{,}998 \times 10^8) / 2{,}54 \times 10^{-7}$ = **$7{,}82 \times 10^{-19}$ J** = $7{,}82 \times 10^{-19} / 1{,}602 \times 10^{-19}$ = **4,88 eV**. Per una mole: $7{,}82 \times 10^{-19}$ J × $6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1} = $4{,}71 \times 10^5$ J/mol = **471 kJ/mol**, più di quanto serve per rompere molti legami delle molecole biologiche.

18. $E_3 = -13{,}6/9$ = **−1,51 eV**; $E_5 = -13{,}6/25$ = **−0,544 eV**. Salto 5 → 2: $E = -0{,}544 - (-3{,}40)$ = 2,856 eV = $4{,}58 \times 10^{-19}$ J; $\lambda = hc/E$ = **434 nm** (violetto), la terza riga di Balmer.

19. $E = -3{,}40 - (-13{,}6) = 10{,}2$ eV = $1{,}63 \times 10^{-18}$ J; $\lambda = hc/E = 1{,}22 \times 10^{-7}$ m = **122 nm**, nell'ultravioletto (prima riga di Lyman). La riga rossa corrisponde a 3,40 − 1,51 = 1,89 eV: il rapporto è 10,2/1,89 = **5,4**.

20. Bisogna portare l'elettrone da −3,40 eV a 0: servono **3,40 eV** = $5{,}45 \times 10^{-19}$ J. $\lambda_{max} = hc/E = 3{,}65 \times 10^{-7}$ m = **365 nm** (ultravioletto vicino); fotoni di lunghezza d'onda maggiore hanno meno energia e non bastano.

21. P: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$ = **[Ne] $3s^2\ 3p^3$**. K: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$ = **[Ar] $4s^1$**. Ti: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2$ = **[Ar] $3d^2\ 4s^2$** (anche scritta [Ar] $4s^2\ 3d^2$).

22. Mg^{2+} (10 e): **$1s^2\ 2s^2\ 2p^6$**, come il neon. S^{2-} (18 e): **[Ne] $3s^2\ 3p^6$**, come l'argon. Fe^{3+} (23 e): **[Ar] $3d^5$**, perché si perdono prima i due elettroni 4s e poi uno 3d. Zn^{2+} (28 e): **[Ar] $3d^{10}$**. Solo Mg^{2+} e S^{2-} hanno la configurazione di un gas nobile.

23. a) Impossibile: l deve essere minore di n. b) Possibile: orbitale **3p**. c) Possibile: **1s**. d) Impossibile:

con $l = 2$, m_l va da −2 a +2. e) Impossibile: m_s vale solo +½ o −½.

24. $v = h/(m\lambda) = 6{,}626 \times 10^{-34} / (9{,}109 \times 10^{-31} \times 1{,}50 \times 10^{-10})$ = **$4{,}85 \times 10^6$ m/s**, circa l'1,6 % della velocità della luce.

25. C ($2p^2$): **2**; O ($2p^4$): **2**; Mn ([Ar] $3d^5\ 4s^2$): **5**; Cr ([Ar] $3d^5\ 4s^1$): **6**; Fe^{2+} ([Ar] $3d^6$): **4**. Elettroni di valenza: N **5** ($2s^2\ 2p^3$), una coppia e tre punti singoli; S **6** ($3s^2\ 3p^4$), due coppie e due punti singoli; Br **7** ($4s^2\ 4p^5$), tre coppie e un punto singolo.

26. a) La più alta è quella dell'elio (2372 kJ/mol), la più bassa quella del potassio (419 kJ/mol). b) Da 2081 a 496 kJ/mol: circa 4,2 volte. c) Litio, sodio e potassio hanno un solo elettrone nel livello più esterno (ns^1), in un livello nuovo, più lontano dal nucleo e schermato dagli elettroni interni: è facile da strappare.

27. Il grande salto è fra la quarta e la quinta energia (16 091/4356 ≈ 3,7, mentre i rapporti precedenti sono circa 2,0, 2,0 e 1,3): X ha **4 elettroni di valenza**. Nel terzo periodo è il **silicio**, [Ne] $3s^2\ 3p^2$.

28. a) I salti verso $n = 1$ sono molto più grandi (almeno 10,2 eV) di quelli verso $n = 2$ (fra 1,89 e 3,40 eV): fotoni più energetici, quindi lunghezze d'onda più corte. b) $E = 3{,}40 - 13{,}6/49 = 3{,}12$ eV; λ = **397 nm**: al limite del violetto, difficile da vedere a occhio nudo ma misurabile con lo spettroscopio. c) Più energetico: $(3{,}40 - 0{,}378)/(3{,}40 - 1{,}51)$ = **1,6 volte**.

29. Con $E = hc/\lambda$: **2,105 eV** e **2,103 eV**; la differenza è circa **0,002 eV**, un millesimo dell'energia di ciascun fotone. Due righe vicinissime indicano che il livello di partenza (il sottolivello 3p) è in realtà diviso in due livelli di energia quasi uguale. Il modello di Bohr, che prevede un solo valore di energia per ogni n, non può spiegarlo: è uno dei suoi limiti.

30. Traccia: ansa pulita con HCl diluito e fiamma fino a nessuna colorazione, ripulita fra un campione e l'altro (o uno stecchino nuovo per ogni soluzione); prima una prova «in bianco» con la sola ansa pulita, poi i quattro sali noti come riferimento, osservati nelle stesse condizioni; il sodio per ultimo, perché il suo giallo copre gli altri colori; il vetrino al cobalto per riconoscere il violetto del potassio. Litio e stronzio danno entrambi rosso: si confrontano con i campioni noti, oppure si osserva lo spettro con uno spettroscopio, perché le righe sono diverse anche quando il colore sembra uguale. Sicurezza: occhiali, capelli raccolti, guanti per l'acido, ansa sul supporto, nessun solvente infiammabile, residui nel contenitore indicato.

31. Traccia: il modello spiegava la stabilità dell'atomo di idrogeno, le sue righe (Balmer, Lyman, Paschen) con precisione e l'energia di ionizzazione di 13,6 eV. È stato superato perché non funziona con più elettroni, non spiega la struttura fine delle righe e mescola traiettorie classiche e quanti imposti senza giustificazione; il principio di indeterminazione esclude le traiettorie. Ne restano i livelli di energia quantizzati, il numero n, l'emissione di fotoni come salti fra livelli e l'ordine di grandezza dell'atomo. Ogni modello scientifico vale entro un ambito: anche quello quantistico è un modello.

32. Traccia: la lampada emette quasi solo la luce del doppietto a 589 nm. Un oggetto rosso riflette la luce rossa e assorbe le altre, uno blu riflette il blu: se arriva solo luce gialla, entrambi ne riflettono poca e appaiono scuri, grigiastri, distinguibili solo per luminosità. Il Sole e i LED bianchi emettono uno spettro continuo o molto ampio, che contiene tutti i colori da riflettere.