

Chimica Nino

V. Favitta & S. Arena

21 luglio 2022

Indice

1	Teoria atomica	3
1.1	Idee bizzarre di fisici bizzarri	3
1.1.1	Dubbi esistenziali	3
1.1.2	Onde elettromagnetiche	3
1.1.3	La luce: onda o corpuscolo?	3
1.1.4	Fenomeni che supportano la natura ondulatoria della luce (e della materia)	4
1.1.5	Esperimento di Young (1801)	4
1.1.6	Conseguenze della luce come onda	4
1.1.7	Quantizzazione dell'energia	5
1.1.8	Effetto fotoelettrico	5
1.1.9	Spettro di emissione	6
1.1.10	Esperimento di Rutherford	6
1.1.11	L'atomo di Bohr (modello ragionevole)	7
1.1.12	Problemi insiti nel modello atomico di Bohr	8
1.2	L'equazione di Schrödinger	9
1.2.1	L'ipotesi di De Broglie	9
1.2.2	L'esperimento di Davisson e Germer	9
1.2.3	Finalmente sta benedetta equazione	10
1.2.4	I numeri quantici	11
1.2.5	Il simbolismo degli orbitali	13
1.2.6	Il principio di indeterminazione di Heisenberg	13
1.2.7	La geometria degli orbitali	14
1.2.8	Parte radiale e parte angolare	15
1.2.9	L'influenza della carica nucleare	19
1.2.10	Sequenza energetica dell'atomo di idrogeno	19
1.2.11	La carica efficace	20

Capitolo 1

Teoria atomica

1.1 Idee bizzarre di fisici bizzarri

1.1.1 Dubbi esistenziali

Su scala macroscopica la materia è continua, ma per spiegare alcune proprietà dobbiamo assumere sia discontinua, costituita da atomi, i quali possono avere carica e quindi esistono gli ioni. Inoltre esistono le molecole.

Cerchiamo ora di spiegare:

1. Come sono fatti gli atomi;
2. Perché e come si legano insieme producendo molecole;
3. Perché abbiamo atomi che portano cariche se fondamentalmente dovrebbero essere neutri;
4. Se quando formiamo molecole, esse abbiano o meno relazioni con gli atomi costituenti (cioè se hanno proprietà che dipendono da essi).

1.1.2 Onde elettromagnetiche

Le onde elettromagnetiche sono costituite da due vettori: campo elettrico \vec{E} e campo magnetico \vec{H} , perpendicolari l'un l'altro che oscillano nel tempo. La velocità dell'onda è la velocità della luce c .

DEF Ampiezza: altezza massima di un'onda rispetto alla direzione di propagazione.

DEF Frequenza (ν): numero di oscillazioni per unità di tempo. È inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda (λ): $\lambda\nu = c$, cioè $\lambda\nu = c/\nu$

1.1.3 La luce: onda o corpuscolo?

Nella fisica classica (?) moto ondulatorio e moto dei corpi sono due teorie a sè stanti, ognuna con le proprie leggi. In particolare per i fenomeni ondulatori esiste il fenomeno dell'interferenza, che consiste nella sovrapposizione di due onde. Per la luce ci sono due ipotesi:

- La teoria di Newton: la luce ha natura corpuscolare, cioè è formata da fotoni;

- La teoria di Huygens: la luce è un fenomeno ondulatorio, priva di massa e dotata solo di energia.

1.1.4 Fenomeni che supportano la natura ondulatoria della luce (e della materia)

- Diffrazione: è un fenomeno associato alla deviazione della traiettoria di propagazione delle onde quando queste incontrano un ostacolo sul loro cammino.
- Interferenza: due o più onde elettromagnetiche si sovrappongono in un punto dello spazio in modo costruttivo (si intensificano) o distruttivo (si indeboliscono fin quando si annullano a vicenda).
- Riflessione: un'onda che si propaga lungo l'interfaccia tra differenti mezzi, cambia direzione a causa di un impatto con un materiale riflettente.
- Rifrazione: deviazione subita da un'onda che ha luogo quando questa passa da un mezzo ad un altro otticamente differenti nel quale la sua velocità di propagazione cambia.

1.1.5 Esperimento di Young (1801)

Rafforza la teoria di Huygens. Si pone una sorgente luminosa dietro una superficie con una fenditura. La fenditura diventa a sua volta sorgente di fronti d'onda sferici (diffrazione). Oltre questa superficie ce n'è un'altra con 2 fenditure che a loro volta diventano sorgenti di fronti d'onda sferici. Proiettando il risultato su uno schermo si ottengono zone luminose e zone buie alternate. Se la luce da origine alla diffrazione, allora deve avere natura ondulatoria e non corpuscolare.

1.1.6 Conseguenze della luce come onda

Se la luce è un'onda, allora la sua energia è proporzionale a E^2 ed H^2 , cioè dipende dalla ampiezza e non dalla sua frequenza.

Ciò fu messo in crisi dalle evidenze sperimentali sulla radiazione emessa da un corpo caldo: quando si riscalda un corpo, esso riemetterà tale energia sotto forma di radiazione con frequenza che **dipende** dalla sua temperatura e dalla sua composizione chimica. Ma ciò non dovrebbe accadere se l'energia non dipende dalla frequenza! Dunque la temperatura del corpo (e quindi la sua energia) è legata alla frequenza della radiazione che emette.

Un corpo nero è un oggetto ideale capace di assorbire radiazione incidente di qualunque frequenza¹. La migliore approssimazione reale di corpo nero è una sfera di nerofumo con un piccolo foro in cui inviamo radiazione. Essa verrà riflessa varie volte all'interno riscaldando la sfera. Aumentando la temperatura, gli atomi si eccitano ed emettono radiazione diseccitandosi. Classicamente avremmo dovuto osservare uno spettro di emissione su tutte le frequenze fino all'UV, invece ci sono delle frequenze in cui l'intensità

¹Per conservazione dell'energia emette anche radiazione a tutte le frequenze.

è maggiore: maggiore è la temperatura, più il picco di emissione si sposta a frequenze maggiori.

Il massimo dello spettro è legato alla temperatura dalla legge di Wien

$$T \cdot \lambda_{max} = \text{cost} = 2.8977 \cdot 10^{-3} \text{ m K}$$

1.1.7 Quantizzazione dell'energia

Max Planck fu il primo a parlare di energie "discrete": per un corpo non sono permesse tutte le energie, ma solo alcune (quindi non si può osservare una emissione in tutto il visibile). L'intuizione di Planck fu che gli atomi che compongono un corpo possono mostrare energie che soddisfano l'equazione

$$E = nh\nu \quad n \in \mathbb{N}, n \neq 0$$

In essa ν è la frequenza della radiazione e h la costante di Planck.

Per la prima volta si parla di quantizzazione: etichettato $h\nu$ un pacchetto di energia, l'energia varrà 1, 2, ..., n volte questa quantità con n numero intero. Si dice quindi che n quantizza la quantità di energia. Dunque mentre prima tutte le energie erano permesse, ora si parla di energie permesse: un atomo o i suoi elettroni non possono possedere qualunque valore di energia, ma solo alcuni. L'energia quindi non è più continua ma quantizzata.

Quando osservo un oggetto di un certo colore, ciò che succede nei suoi atomi è che i loro elettroni si erano eccitati passando ad un valore più alto di energia e, diseccitandosi, emettono proprio la differenza di energia tra quel livello e lo stato fondamentale, a cui dall'eq. di Planck corrisponde una certa frequenza e quindi un certo colore. In altre parole, i livelli energetici degli atomi sono quantizzati, per cui i loro elettroni non possono avere qualsiasi valore energetico ma solo alcuni detti "stati permessi".

In questo modo Planck spiega la radiazione del corpo nero.

Le energie delle radiazioni elettromagnetiche si distribuiscono secondo la legge di distribuzione di Boltzmann:

$$P = e^{-\frac{nh\nu}{kT}}$$

1.1.8 Effetto fotoelettrico

Altro fenomeno che non si riusciva a spiegare con la teoria classica.

Esso consiste nell'emissione di elettroni da parte di una superficie metallica quando questa viene colpita da una radiazione elettromagnetica avente opportuna energia. Gli elettroni emessi si chiamano fotoelettroni. Se la radiazione ha bassa energia non osserviamo fotoemissione, ma facendo crescere l'energia ci accorgiamo che a un certo punto tale fenomeno inizia a verificarsi. Da ciò si deduce che c'è una soglia minima da superare affinché si emettano elettroni. Inoltre se aumenta l'intensità della radiazione incidente l'energia degli elettroni emessi non cambia, aumenta solo il loro numero. Se invece aumenta la frequenza della radiazione l'energia cinetica dei fotoelettroni emessi aumenta.

Einstein ebbe l'intuizione di usare l'espressione di Planck e di applicare il principio di conservazione dell'energia: se invio una certa quantità di energia al materiale, affinché

avvenga fotoemissione essa deve essere almeno uguale alla quantità necessaria per vincere la forza di attrazione elettrone-nucleo (energia di legame), che costituisce la soglia di emissione. Dopodiché, usando l'espressione di Planck fu chiaro che, essendo l'energia funzione della frequenza, se cambia la frequenza della radiazione incidente cambia anche l'energia. Usata una parte dell'energia per vincere l'energia di legame, il resto si trasforma in energia cinetica del fotoelettrone emesso. Pertanto all'aumentare della frequenza aumenta l'energia cinetica dell'elettrone.

In generale quindi il pacchetto di energia dovrà essere uguale a un valore costante Φ detto **potenziale di estrazione** e l'eventuale eccesso di energia del pacchetto si trasformerà in energia cinetica del fotoelettrone emesso.

$$h\nu = \Phi + \frac{1}{2}mv^2 \quad E_k = h\nu - h\nu_0$$

ν_0 è detta frequenza di soglia.

A questo punto Einstein affermò che la radiazione che arriva su una superficie deve essere composta da particelle, le quali arrivano sulla superficie e ad essa trasferiscono energia: ecco l'idea dei fotoni.

Si torna quindi all'ipotesi di Newton.

Ma se la luce è fatta di particelle, come mai osservo fenomeni ondulatori?

1.1.9 Spettro di emissione

Supponiamo di eccitare singoli atomi, inviando varie energie. Questi ne assorbiranno alcune soltanto, e nella fase di diseccitazione le riemetteranno. Si osserva che emettono righe ben precise, a lunghezze d'onda ben precise. L'insieme di queste righe costituisce lo spettro di emissione di un atomo.

Il fatto che ci siano più righe implica che ci siano più stati permessi per l'elettrone.

1.1.10 Esperimento di Rutherford

Che tipo di modello atomico (struttura atomica) dobbiamo allora considerare per razionalizzare le emissioni?

Inizialmente si pensava al modello a panettone di Thomson, poi si passò a quello di Rutherford.

Rutherford bombardò una lamina d'oro dallo spessore di un migliaio di atomi con raggi α (ioni He^{2+}). Egli osservò che la maggior parte di queste particelle attraversava indisturbata la lamina, come se non avessero incontrato ostacoli. Qualche particella invece subiva deviazioni molto grandi, e in qualche caso tornava persino indietro. Allora suppose che la maggior parte della materia fosse costituita da spazio vuoto e che la maggior parte della massa fosse concentrata in una piccolissima porzione dello spazio, quindi nella maggior parte dei casi le particelle passano indisturbate, ma nel caso in cui colpiscono la materia subiscono grandi deviazioni. Ecco l'idea della materia come spazio vuoto.

Rutherford propose per primo che l'atomo fosse costituito da un nucleo localizzato al centro, dove era concentrata tutta la massa, mentre gli elettroni dovevano essere a grande distanza dal nucleo stesso.

1.1.11 L'atomo di Bohr (modello ragionevole)

Bohr fece una prima ipotesi, con cui riuscì a spiegare lo spettro di emissione dell'atomo di idrogeno.

Egli pensò che l'atomo avesse una struttura simile a quella del sistema planetario, con un nucleo centrale dove c'è la massa e gli elettroni che ruotano a grande distanza dal nucleo.

Il nucleo è fatto da protoni (le cariche positive) e un certo numero di neutroni che schermano i protoni fra di loro (se questi non ci fossero i protoni sarebbero instabili perché hanno la stessa carica e si respingerebbero). Gli elettroni infine rendono neutro l'atomo.

Tuttavia, se l'elettrone ruota attorno al nucleo secondo la fisica classica deve compiere un moto a spirale fino a cadere sul nucleo perdendo energia, ovvero secondo il modello classico il modello degli elettroni che ruotano attorno al nucleo non era stabile.

Bohr allora ipotizzò una condizione di equilibrio: un elettrone che ruota a una certa distanza dal nucleo subisce una forza centrifuga che tende ad allontanarlo dal nucleo, ma siccome sull'elettrone agisce anche la forza di attrazione nucleo-elettrone affinché il sistema sia stabile queste due quantità devono essere uguali.

$$F_c = \frac{m_e v^2}{r} \quad (\text{Forza centrifuga}) \quad F_{el} = -\frac{e^2}{r^2} \quad (\text{Forza elettrica})$$

$$\text{Condizione di equilibrio} \quad F_c = -F_{el} \implies \frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$

In queste condizioni l'elettrone è in uno stato stazionario.

Condizioni di Bohr:

1. L'elettrone in un atomo deve occupare stati stazionari: non può avere qualunque energia, ma solo quella permessa da tali stati. Quando l'elettrone si trova in uno di questi, non emette né assorbe energia. Se invio una radiazione posso far sì che l'elettrone assorba esattamente la differenza di energia tra questi due stati, ma deve essere proprio quella: se ne invio meno non basta, se ne invio di più non serve. Facendo così l'elettrone transirà da uno stato ad uno a più alta energia.

2. In questi stati l'elettrone si muove in orbite circolari attorno al nucleo.

Ci sono due errori in questa frase:

- Il termine "orbite": l'elettrone non si muove in un'orbita. Se così fosse, potrei conoscere con esattezza posizione e velocità in qualunque istante. Si parla infatti di orbitale.
- Il termine "circolare": se ci fosse una traiettoria, sarebbe ellittica.

3. Gli stati permessi sono quelli in cui il momento angolare dell'elettrone è un multiplo intero di $\hbar = h/2\pi$. In altre parole si quantizza il momento angolare dell'elettrone.

Matematicamente, la quantizzazione del momento angolare si esprime come

$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi} \xrightarrow{\text{elevo al quadrato}} m_e^2 v^2 r^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2}$$

Ricavo il raggio

$$r^2 = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m_e^2 v^2}$$

Sostituisco nella condizione di equilibrio e ricavo il raggio:

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2 4\pi^2 m_e^2 v^2}{m^2 h^2} \rightarrow r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e^2 m_e}$$

Esso è detto "raggio delle orbite di Bohr". Tale relazione ci dice che i raggi delle orbite sono quantizzati da n , ossia il modello di Bohr ci dice che oltre al momento angolare dell'elettrone, anche il raggio dell'orbita che esso segue è quantizzato. Si deduce quindi che l'elettrone non può stare a qualunque distanza dal nucleo, ma solo a distanze ben precise che dipendono da n .

Ragioniamo ora sull'energia.

L'energia totale di un sistema è dato dalla somma di energia cinetica e potenziale², che per un elettrone legato all'atomo si esprime come

$$E = E_{cin} + E_{pot} = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{r}$$

$$m_e v^2 = \frac{e^2}{r} \implies E = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}$$

Sostituendo il valore di r si ha

$$E = -\frac{2\pi^2 m_e e^4}{n^2 h^2}$$

Cioè anche l'energia è quantizzata e dipende da n .

Per esattezza si ha

$$E = -\frac{2.18 \cdot 10^{-18}}{n^2} J$$

1.1.12 Problemi insiti nel modello atomico di Bohr

- Nel momento in cui il numero di elettroni cresce si ottengono più righe di emissioni, non spiegabili tramite il modello di Bohr. Un esempio sono i doppietti, che producono righe molto vicine tra loro.
- Se l'atomo che sta emettendo si trova in una regione sede di un campo magnetico, lo spettro di emissione si complica perché si separano gli stati con lo stesso spin (Effetto Zeeman: in presenza di campi magnetici lo spin influenza l'energia).
- La quantizzazione è imposta, non è motivata.
- Non viene spiegato perché gli stati degli elettroni debbano essere stazionari e perché gli elettroni non debbano emettere energia e cadere sul nucleo.

²Essa è negativa, perché siamo in uno stato legato, cioè l'elettrone è legato all'atomo.

1.2 L'equazione di Schrödinger

1.2.1 L'ipotesi di De Broglie

Il modello di Bohr doveva quindi essere superato. Per fare ciò si suppose che l'energia e la massa fossero aspetti diversi (e ciò significa che caratteristiche ondulatorie e corpuscolari sono entrambe presenti) in tutte le radiazioni ed i corpi.

Equazione di Einstein (1915) $E = mc^2$

Nel 1924 De Broglie per primo parlò di dualismo onda-particella, affermando che le particelle elementari (quindi anche gli elettroni) avessero proprietà ondulatorie, in analogia alle radiazioni. In altre parole suppose che gli elettroni potessero dar luogo a fenomeni ondulatori. Egli partì dalla relazione di Planck $E = h\nu$ e ipotizzò che la frequenza sia inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda con la relazione $\nu = c/\lambda$. Sostituendo

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

La quantità di moto è $p = mv$, per la velocità della luce $p = mc$, da cui

$$E = mc \cdot c = pc$$

Uguagliando le due formule dell'energia

$$pc = h \frac{c}{\lambda} \implies p = \frac{h}{\lambda}$$

Cioè la quantità di moto è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda, il che implica che lo sia anche la massa. Questa è l'ipotesi di De Broglie.

A favore di questa ipotesi, sperimentalmente si osserva che per oggetti microscopici le lunghezze d'onda sono ragionevolmente simili alle dimensioni dell'oggetto stesso e con quelle delle distanze interatomiche, e le proprietà corpuscolari diventano meno evidenti in quanto prendono il sopravvento quelle ondulatorie. Per oggetti macroscopici invece le lunghezze d'onda diventano estremamente piccole, per cui le proprietà ondulatorie associate a tali oggetti non sono evidenti alla nostra esperienza.

Se quindi voglio studiare il comportamento di un elettrone all'interno dell'atomo, più che immaginarlo come un corpo si devono studiare le sue proprietà ondulatorie: devo immaginare che sia un'onda elettromagnetica.

1.2.2 L'esperimento di Davisson e Germer

La conferma sperimentale all'ipotesi di De Broglie arrivò nel 1927 con l'esperimento di Davisson e Germer, che compivano studi di diffrazione. Loro volevano studiare la diffrazione dei raggi X inviati ad un cristallo di Nichel, solo che per errore inviarono un fascio di elettroni. Inizialmente non si accorsero di questo errore, perché la diffrazione ottenuta era la stessa di quella che si sarebbe ottenuta coi raggi X. Questo esperimento pose le basi per lo studio della funzione d'onda per l'elettrone inteso come radiazione elettromagnetica ³.

³Ciò implicherà che l'elettrone non è più localizzato: è in tutti i posti perché la radiazione copre tutto lo spazio, infatti si passa dal concetto di orbita a quello di orbitale.

Considerando l'elettrone come radiazione elettromagnetica si riesce facilmente a spiegare gli spettri di emissione: fornendo energia ad un elettrone esso si sposta da uno stato ad un altro (emissione \rightarrow righe). Se invece forniamo tantissima energia l'elettrone riesce a sfuggire al nucleo e manifesta caratteristiche corpuscolari.

Elettrone dentro l'atomo \rightarrow natura ondulatoria.

Elettrone emesso \rightarrow natura corpuscolare.

1.2.3 Finalmente sta benedetta equazione

Serve ora una funzione d'onda.

Si parte dall'energia dell'elettrone all'interno di un atomo:

$$E = E_{cin} + E_{pot} = \frac{1}{2}m_e v^2 - \frac{e^2}{r}$$

Inoltre

$$p = mv \implies p^2 = m^2 v^2 \implies mv^2 = \frac{p^2}{m}$$

Ne segue

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$$

Mentre in meccanica classica p è un vettore, in quella ondulatoria è un operatore, che si esprime come

$$p = \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dx} \implies p^2 = -\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$E = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{e^2}{r}$$

Chiamata Ψ la funzione d'onda che ci serve per studiare l'elettrone, se la moltiplico per l'energia E ottengo l'energia totale del sistema. Quest'espressione si chiama "Hamiltoniana di Ψ "

$$H\Psi = E\Psi \rightarrow \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{e^2}{r} \right) \Psi = E\Psi$$

Nello spazio l'equazione diventa

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r} \Psi = E\Psi$$

In forma contratta

$$H\Psi = E\Psi \quad \textbf{Equazione di Schrödinger}$$

Questa è l'equazione d'onda per l'elettrone. Essa mette in relazione la funzione d'onda con la sua energia, ed essa prende il nome di "equazione agli autovalori", nel senso che possiamo immaginare l'energia dell'elettrone come data dalla combinazione lineare delle varie funzioni d'onda (che costituiscono le autofunzioni) moltiplicate per le rispettive energie (che costituiscono gli autovalori).

Tuttavia questa equazione ammette un numero infinito di soluzioni, ma noi consideriamo solo quelle che hanno significato fisico e pertanto imponiamo due condizioni a contorno affinché restringiamo l'insieme delle soluzioni:

- Le funzioni e le loro derivate prime devono essere finite, continue e ad un solo valore in ogni punto dello spazio;
- Condizione di normalizzazione: mentre la funzione d'onda Ψ non ha significato, il suo quadrato Ψ^2 rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone attorno al nucleo. Essa deve corrispondere al 100%, cioè devo avere certezza di ragionare su un volume dello spazio in cui la probabilità di trovare l'elettrone è totale. Questa condizione si scrive integrando su tutto lo spazio:

$$\iiint \Psi^2 dV = 1$$

Il significato di tale integrale è che per avere il 100% di probabilità di trovare l'elettrone dovremmo considerare volumi infiniti. Nella pratica si scende al 95% di probabilità, che è ragionevole in quanto per tale valore il volume diventa piccolissimo. Ciò significa che l'elettrone ha un'alta probabilità di trovarsi vicino al nucleo, e man mano che ci sia allontana da esso la probabilità crolla drasticamente, per cui l'errore commesso nel considerare solo un volume piccolo attorno al nucleo è accettabile. Attenzione però: l'elettrone occupa interamente il volume considerato e in ogni punto la probabilità di trovarlo è la stessa.

La funzione d'onda viene chiamata **orbitale**. Esso è come la casa di una persona: se una persona esiste potrebbe avere una casa, ma se non esiste sicuramente non esiste nemmeno casa sua. L'orbitale è una regione dello spazio dove può esserci l'elettrone: se c'è riempie tutto quello spazio, non è in un punto solo. Ecco perché era sbagliata l'orbita di Bohr in cui si muovevano gli elettroni.

In un atomo si hanno tante funzioni d'onda quanti sono gli elettroni (infatti più che di orbitali si parla di spin-orbitali).

1.2.4 I numeri quantici

Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger a cui sono state applicate le condizioni al contorno sono legate a 4 numeri interi detti numeri quantici. Tali numeri sono gli stessi che erano stati imposti nei calcoli sia nell'equazione di Planck che nel modello atomico di Bohr, solo che adesso vengono fuori dalla risoluzione di tale equazione.

Reminder: I risultati che seguono valgono solo per l'atomo di idrogeno, perché è solo per esso che siamo in grado di calcolare le soluzioni esatte dell'equazione di Schrödinger, poiché con più elettroni nell'equazione figura un termine misto di interazione di energia potenziale repulsiva tra gli elettroni, il quale non permette di separare le variabili e di fatto l'equazione non può essere risolta. Pertanto per gli altri atomi faremo approssimazioni.

I numeri quantici permettono di classificare le diverse funzioni d'onda. Essi sono 4 e si indicano con **n**, **l**, **m** e **s**:

- **n** è il numero quantico principale, quello che quantizza l'energia del sistema. Può assumere tutti i valori interi positivi:

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

n può assumere valori molto grandi perché per avere certezza matematica di trovare l'elettrone in quell'orbitale dobbiamo integrare in tutto lo spazio.

- **l** è il numero quantico che quantizza il momento angolare. Può assumere tutti i valori compresi tra 0 e $n-1$:

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

ES

$$n = 3 \implies l = 0, 1, 2$$

$$n = 5 \implies l = 0, 1, 2, 3, 4$$

Esso "dà" la forma dell'orbitale.

- **m** è il numero quantico magnetico. Esso quantizza il momento magnetico dell'elettrone. Se infatti per un momento torniamo all'idea di Bohr, l'elettrone si muove attorno al nucleo, ed essendo una particella carica in movimento genererà un campo magnetico e un conseguente momento magnetico.

Esso può assumere valori che dipendono da l . In particolare assume tutti i valori compresi tra $-l$ e l , incluso lo zero:

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

ES

$$n = 3 \implies l = 0, 1, 2$$

$$l = 0 \implies m = 0$$

$$l = 1 \implies m = -1, 0, 1$$

$$l = 2 \implies m = -2, -1, 0, 1, 2$$

- **s** è il numero quantico di spin. Esso ci dà informazioni sulla rotazione oraria o antioraria dell'elettrone attorno a se stesso. Può assumere valore pari $\pm \frac{1}{2}$

$$s = \frac{1}{2} \implies \text{rotazione oraria}$$

$$s = -\frac{1}{2} \implies \text{rotazione antioraria}$$

Per un atomo vale poi il **Principio di esclusione di Pauli**: in un orbitale non possono stare più di due elettroni, e se ce ne sono due devono avere spin opposto.

Un modo più completo per enunciarlo è il seguente:

"In un atomo non possono esistere due elettroni che abbiano la stessa sequenza di numeri quantici."

In realtà stiamo dicendo la stessa cosa perché elettroni che stanno su orbitali diversi hanno i primi tre numeri quantici diversi, mentre elettroni che stanno nello stesso orbitale hanno i primi tre numeri quantici uguali ma spin opposto.

Poiché tali numeri nascono da esigenze matematiche e non sono imposti, è chiaro che la funzione d'onda dipende da essi: $\Psi \rightarrow \Psi(n, l, m, s)$.

1.2.5 Il simbolismo degli orbitali

Al posto dei numeri quantici si usa un simbolismo che li riassume:

- Se $l=0$ si parla di orbitale s.
In questo caso può essere solo $m=0$ e quindi si ha un solo tipo di orbitale s;
- Se $l=1$ si parla di orbitale p
In questo caso $m=-1, 0, 1$ per cui ci sono tre tipi di orbitali p: p_x , p_y e p_z ;
- Se $l=2$ si parla di orbitale d
In questo caso $m=-2, -1, 0, 1, 2$ per cui ci sono cinque tipi di orbitali d:
 d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} e d_{yz}

Tale classificazione vale $\forall n$, quindi avremo orbitale 1s, 2s, 3s ecc; orbitali 2p, 3p ecc.; orbitali 3d ecc.

1.2.6 Il principio di indeterminazione di Heisenberg

Il concetto di orbita quindi si perde, perché si è intuito che l'elettrone è interamente diffuso in una regione dello spazio. Da ciò segue che non abbiamo modo di conoscere con esattezza la sua posizione, e dunque si parla di probabilità (analogamente avviene per la velocità). Si introduce quindi il principio⁴ di indeterminazione di Heisenberg. Esso è legato alla conoscenza probabilistica di alcune grandezze ed è enunciato così: "Il prodotto tra l'indeterminazione sulla posizione Δx e quella sulla quantità di moto Δp deve sempre essere maggiore o uguale di $h/4\pi$ "

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

Tale principio ci dice che se riusciamo a determinare la posizione con precisione elevata (il che significa commettere un errore piccolo), inevitabilmente crescerà l'errore che commetteremo sulla quantità di moto. Chiaramente vale anche il viceversa.

Può essere riscritto anche come

$$\Delta x \Delta v \geq \frac{\hbar}{2m} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

- Per particelle macroscopiche la massa è grande, perciò $\hbar/2m$ è piccolo e di conseguenza possiamo conoscere con buona precisione la loro velocità e posizione;
- Per particelle microscopiche la massa è piccola, perciò $\hbar/2m$ è molto grande e di conseguenza il prodotto tra le indeterminazioni di velocità e posizione, il che significa che se tentiamo di minimizzare uno dei due l'altro cresce di molto.

⁴È un principio perché non può essere dimostrato, ma che viene assunto vero in quanto non si è mai osservato un fenomeno che lo contraddicesse.

1.2.7 La geometria degli orbitali

Le sequenze di numeri quantici ci danno energia e forma dell'orbitale (nel senso che ci dicono come varia la probabilità di trovare l'elettrone attorno al nucleo).

Per l'atomo di idrogeno vale quanto Bohr aveva già affermato, cioè che l'energia è quantizzata da n . Egli infatti affermava (col raggio di Bohr) che all'aumentare di n aumenta anche la distanza media elettrone-nucleo, cioè il limite esterno dell'orbitale.

Infatti all'aumentare di n l'energia dell'elettrone aumenta in valore assoluto (l'energia di uno stato legato è sempre negativa), e man mano che l'elettrone si allontana dall'atomo tende a zero.

Il numero quantico l dà la forma dell'orbitale, la dipendenza angolare. A seconda della forma, l'orbitale potrà avere delle superfici nodali:

DEF Superficie nodale: superficie dello spazio su cui la Ψ vale zero. Passando da una faccia all'altra della superficie, la funzione d'onda cambia segno.

Vediamo in dettaglio le varie simmetrie:

- $n = 1$.

Può essere soltanto $l = 0 \rightarrow$ simmetria sferica.

I valori di spin concessi sono 2, per cui avremo due sequenze

$$n = 1, l = 0, m = 0, s = \frac{1}{2} \quad n = 1, l = 0, m = 0, s = -\frac{1}{2}$$

Infatti nella prima riga della tavola periodica esistono solo due elementi: idrogeno ed elio.

- $n = 2$.

Se $l = 0$, la simmetria è sferica ma stavolta avremo anche una superficie nodale;

Se $l = 1 \rightarrow$ forma a doppia goccia + un piano nodale

$m = -1, 0, 1$. Per ogni valore assunto da m , s può valere $\pm\frac{1}{2}$, quindi 6 sequenze.

In totale per $n=2$ ci sono 8 possibilità, e infatti la seconda riga ha 8 elementi.

Anziché parlare di sequenze numeriche parleremo di orbitali, e diremo che l'idrogeno e l'elio hanno elettroni solo nell'orbitale $1s$, litio e berillio⁵ nel $2s$ e a partire dal boro si iniziano a riempire i $2p$, che essendo 3 possono contenere 6 elettroni in totale, perché in ogni orbitale possono stare due elettroni, uno avente spin $\frac{1}{2}$ e l'altro $-\frac{1}{2}$.

Il numero degli orbitali è determinato da l : fissato un certo valore di questo, avremo $2l + 1$ orientazioni:

- $l = 1 \rightarrow 2l + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$ (gli orbitali p sono 3)
- $l = 2 \rightarrow 2l + 1 = 2 \times 2 + 1 = 5$ (gli orbitali d sono 5)
- $l = 3 \rightarrow 2l + 1 = 2 \times 3 + 1 = 7$ (gli orbitali f sono 7)

⁵Da qui in poi ci stiamo riferendo agli elettroni più esterni

1.2.8 Parte radiale e parte angolare

Gli orbitali s hanno simmetria sferica, cioè qualunque sia l'orientazione la probabilità di trovare l'elettrone è la stessa. Tutti gli altri orbitali invece hanno proprietà direzionali e ciò significa che hanno un'orientazione specifica rispetto agli assi cartesiani: i lobi degli orbitali puntano specificatamente in certe direzioni, e queste diverse orientazioni danno luogo ad un'ampia varietà di geometrie molecolari.

La funzione d'onda viene espressa in coordinate polari:

$$\Psi \rightarrow \Psi(r, \theta, \varphi)$$

Inoltre può essere fattorizzata nel prodotto tra una funzione che dipende solo da r , detta "parte radiale" $R(r)$ e una funzione che dipende solo dall'angolo detta "parte angolare" $\chi(\theta, \varphi)$:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\chi(\theta, \varphi)$$

In base all'orbitale la parte angolare ha sempre la stessa forma, mentre la parte radiale cambia in funzione del numero quantico principale.

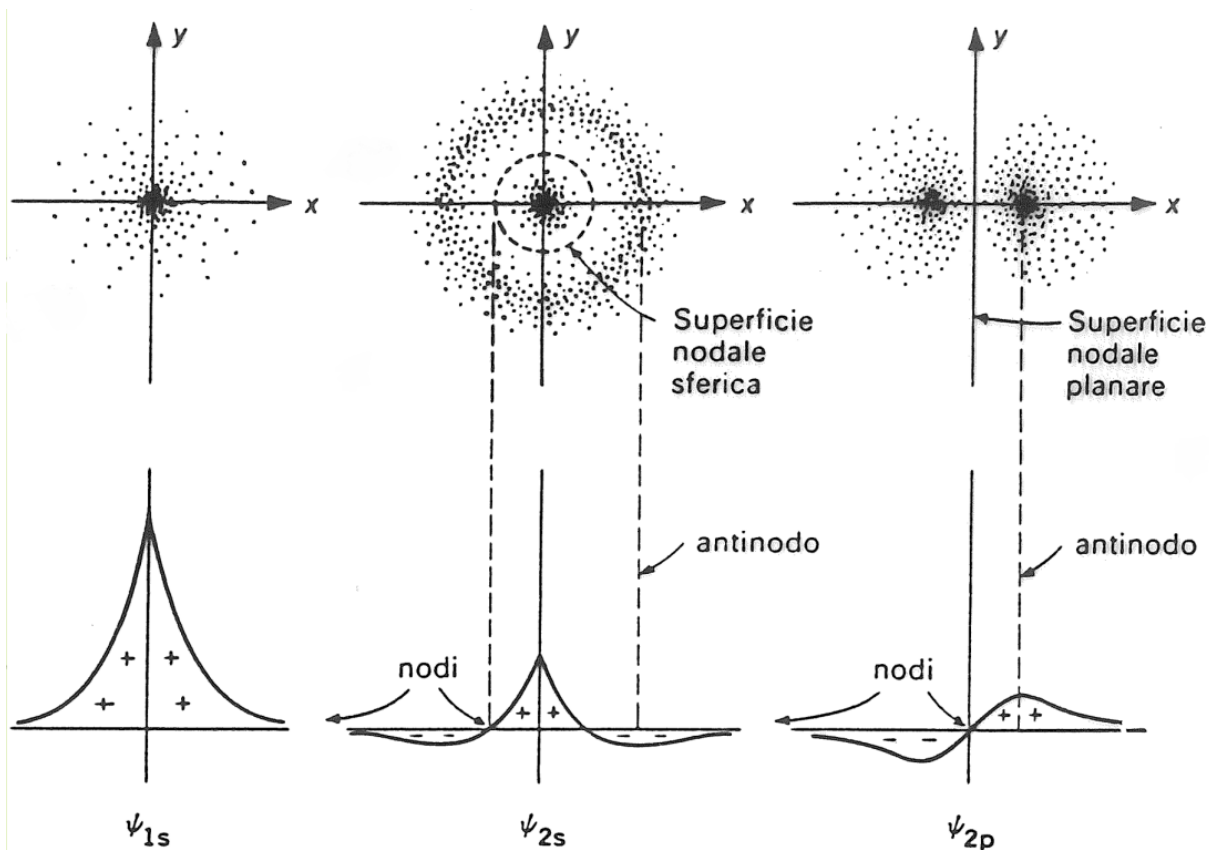


Figura 1.1: Parte radiale

- L'orbitale 1s dell'atomo di idrogeno immagino abbia la forma di un pallone da calcio, dove al centro vi è il nucleo, mentre come superficie esterna del pallone scegliamo la superficie su cui la Ψ vale zero, perché ho immaginato di accontentarmi

del 95% di probabilità di trovare l'elettrone, ed essa per l'orbitale s corrisponde al raggio di questa sfera, che Bohr aveva calcolato essere 0.529 \AA .

Quindi per l'orbitale s si ha un andamento tale da immaginarlo come una sfera che contiene l'elettrone, il quale è diffuso all'interno di tutta la sfera.

- Il 2s lo immagino con la stessa simmetria dell'1s, solo che stavolta avremo una prima sfera centrata nel nucleo in cui la Ψ è positiva, una superficie nodale e un'altra sfera più grande concentrica alla prima in cui la Ψ è negativa e la cui superficie esterna coincide anche col 95% di probabilità.
- Un orbitale 2p lungo un'asse viene rappresentato come due gocce che si uniscono per le due punte. In questo caso al centro il valore della Ψ è zero, mentre nei lobi aumenterà positivamente in uno e negativamente nell'altro.
- Un orbitale 3p è simile al 2p, solo che in esso vi è un'altra coppia di lobi che contiene i primi 2 (uno ciascuno).

Da notare che se consideriamo solo le superfici più esterne si parla solo di orbitali s e p. Per quanto riguarda la Ψ^2 :

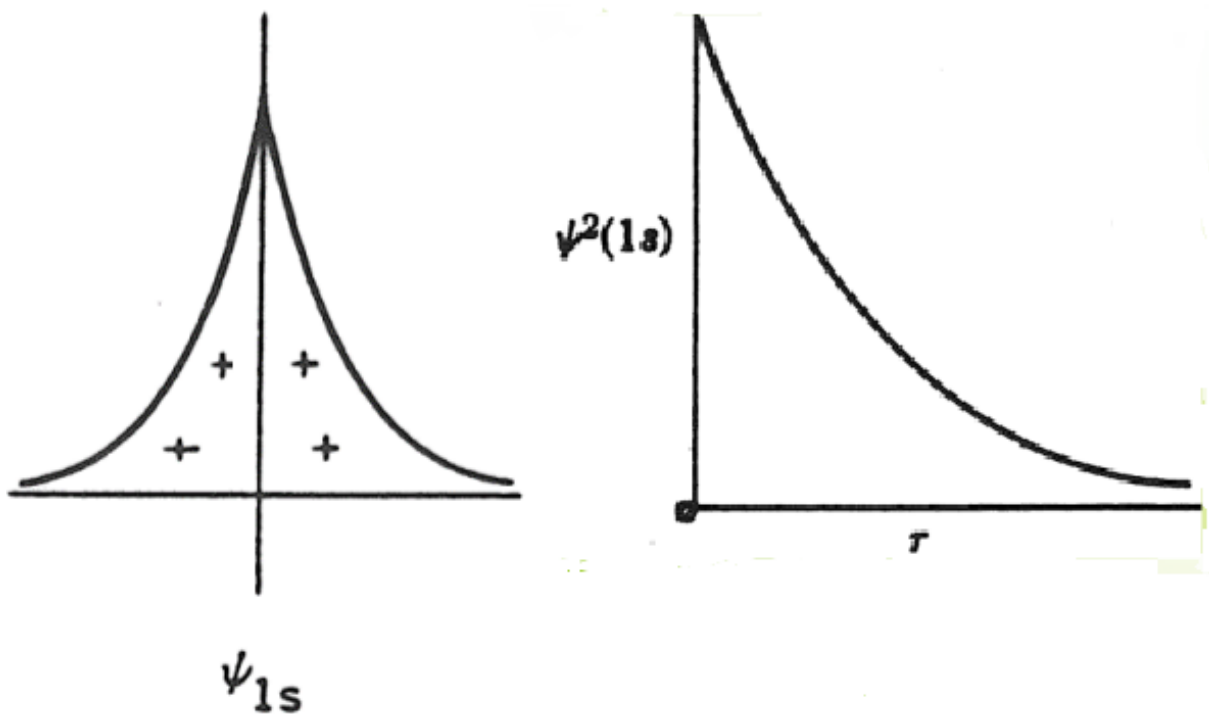


Figura 1.2: Orbitale dell'idrogeno

- Per l'orbitale 1s essa non ha la parte negativa del grafico. Essa ha valore massimo sul nucleo, ma all'aumentare della distanza da questo diminuisce asintoticamente. Anche per essa si taglia al valore in cui abbiamo il 95% di probabilità, che corrisponderà al raggio dell'orbitale.

DEF Si dice probabilità radiale la parte radiale della Ψ al quadrato ($R^2(r)$).

DEF Si dice densità di probabilità radiale l'insieme dei possibili valori del raggio e la relativa probabilità.

Dai grafici possiamo capire quanto l'elettrone penetri fin dentro il nucleo.

Gli orbitali s penetrano di più nel nucleo rispetto agli altri orbitali, cioè risentono di più della carica nucleare.

Per l'idrogeno i vari orbitali a parità di n sono degeneri, cioè hanno la stessa energia.

Ciò non vale più appena aumentano gli elettroni.

Partendo da queste considerazioni si spiega perché in atomi polielettronici gli orbitali s hanno energia più bassa rispetto agli altri.

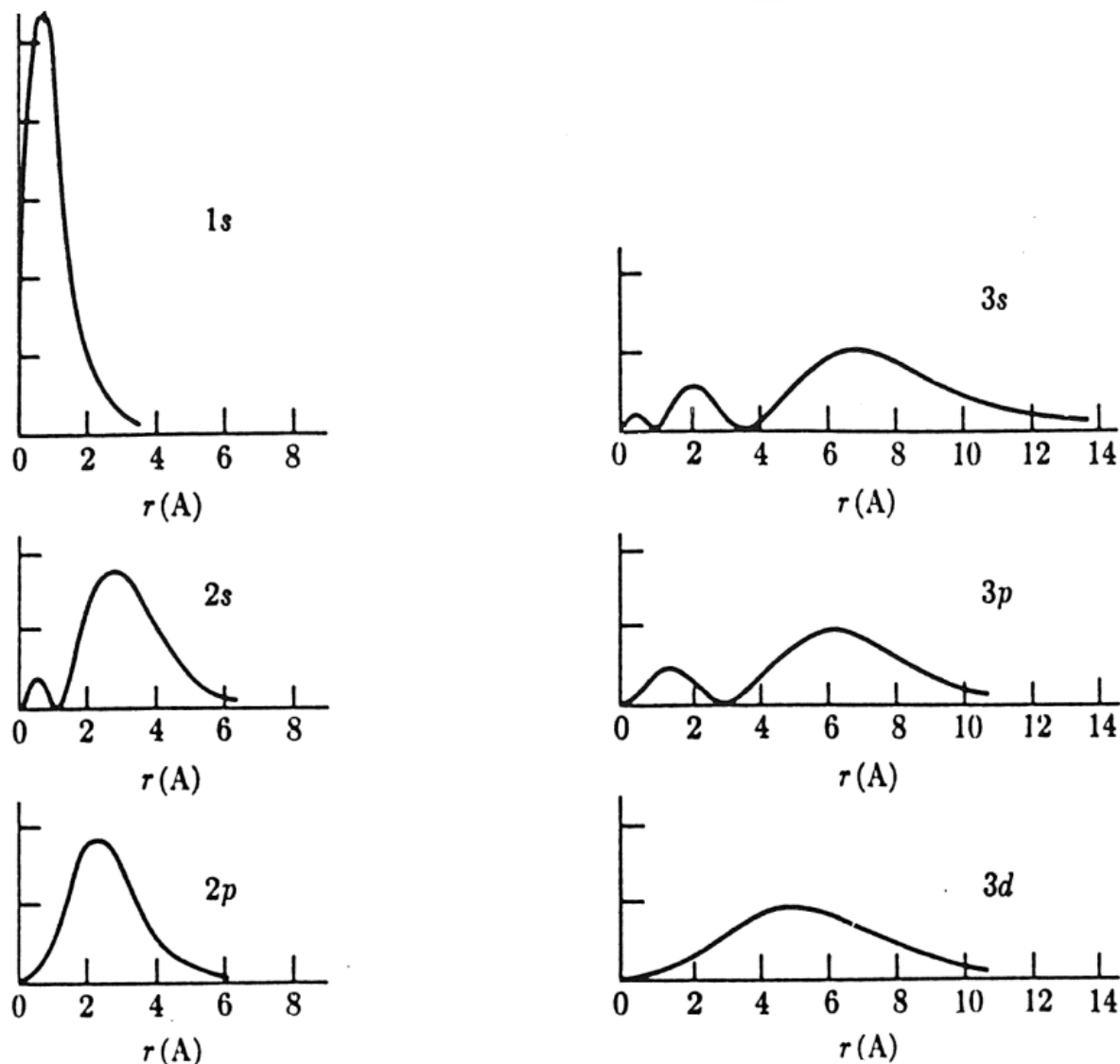


Figura 1.3: Probabilità di trovare l'elettrone in un guscio sferico, ottenuta dal quadrato del modulo della parte radiale dell'orbitale.

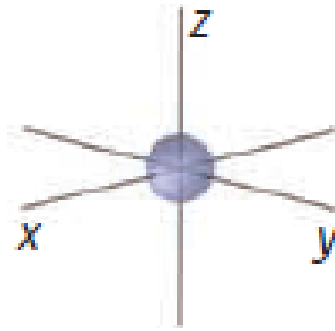
Dovremo quindi ricordare che:

- Gli orbitali 3s hanno ulteriori massimi vicino al nucleo oltre quello esterno (sono 3);

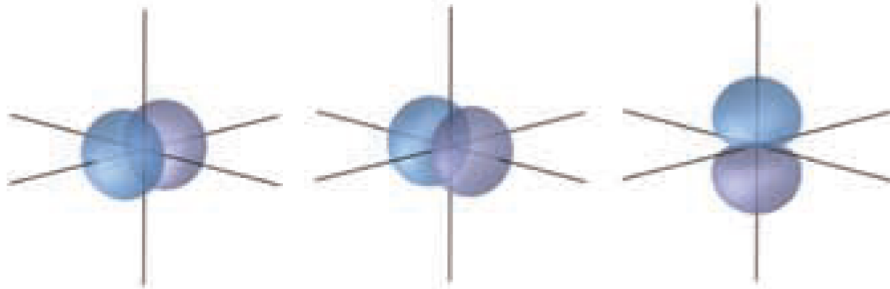
- Quelli 3p hanno un ulteriore massimo;
- I 3d non ne hanno.

Siamo soliti descrivere gli orbitali chiudendo ad una data distanza l'orbitale stesso, ossia diamo una dimensione all'orbitale, non lo rappresentiamo come qualcosa di dimensione infinita perché ci accontentiamo che Ψ^2 sia 0,95.

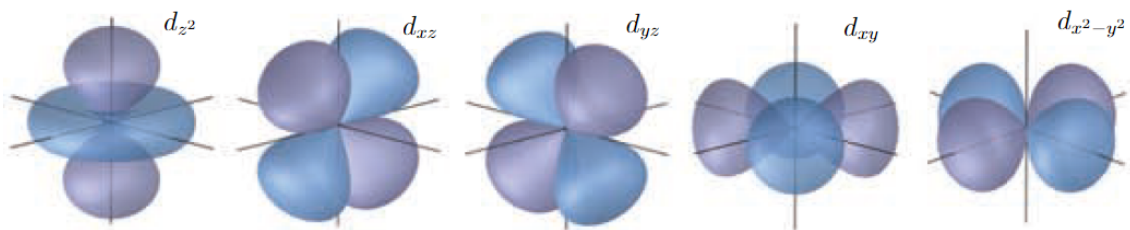
- Forma dell'orbitale s: sferica



- Forma dell'orbitale p: due gocce o lobi. Essi sono di segno opposto e il segno segue quello degli assi.



- Forma degli orbitali d: sono tutti e 5 di forma diversa. Per ognuno di questi orbitali, lobi opposti hanno lo stesso segno.



- L'orbitale d_{z^2} ha due lobi che giacciono lungo l'asse z, entrambi di segno positivo. Nel piano xy c'è una corona di segno negativo;

- L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ ha due lobi positivi lungo l'asse x e due lobi negativi lungo l'asse y;
- Gli orbitali d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} hanno lobi che giacciono fra gli assi.

Il comportamento di questi orbitali è importante, perché se gli altri leganti puntano lungo gli assi ci saranno sia lobi che puntano direttamente su di essi che lobi che puntano fra di essi.

I piani nelle immagini sono dei nodi perché su di essi la Ψ vale zero e quindi anche la Ψ^2 , cioè la probabilità di trovare elettroni è nulla.

Gli orbitali f iniziano a riempirsi nei lantanidi, il primo è il lantanio.

Nell'atomo di idrogeno gli orbitali sono degeneri perché l'energia è funzione solo di n .

1.2.9 L'influenza della carica nucleare

DEF Atomi idrogenoidi: atomi che hanno un solo elettrone, così come l'atomo di idrogeno. Per essi siamo capaci di studiarne l'equazione di Schrödinger e capire come influisca il nucleo con la sua carica.

Si osserva che all'aumentare della carica nucleare si contraggono gli orbitali, nonché la parte radiale della Ψ .

La carica nucleare fa aumentare drasticamente il potenziale di ionizzazione.

I valori energetici possono essere ottenuti dalla equazione di Schrödinger, correggendola:

$$E = \frac{-313,6(Z^2)}{n^2} = -\frac{RZ^2}{n^2}$$

dove 313,6 è l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno, che viene indicata anche con la costante di Rydberg R . Z è la carica nucleare.

A partire dall'elio ciò non vale più: i valori sperimentali dell'energia non coincidono e gli orbitali 2s e 2p non sono degeneri. Non si hanno quindi soluzioni analitiche.

Supponiamo per assurdo che non ci sia repulsione tra gli elettroni che occupano lo stesso orbitale, in questo caso il valore sperimentale dovrebbe coincidere con quello dato dall'equazione. Ciò che succede nella realtà è che gli elettroni si respingono l'un l'altro, destabilizzando il sistema (più è negativa l'energia, più stabile sarà il sistema) e pertanto è più facile strappare un elettrone (ricorda: l'energia di un elettrone in un dato orbitale è misurabile dal potenziale di ionizzazione di quell'orbitale). Ciò dipende dal fatto che gli elettroni non amano stare nello stesso orbitale, si respingono l'un l'altro in quanto aventi cariche dello stesso segno e per questo motivo il sistema è destabilizzato.

1.2.10 Sequenza energetica dell'atomo di idrogeno

- 1s più vicini al nucleo e energia più negativa.
- 2s e 2p degeneri (4 totali).
- 3s, 3p e 3d degeneri (1s+3p+5d=9 livelli).

Quando abbiamo a che fare con più elettroni questi livelli si separeranno in energia. Il motivo è che ci sono orbitali, cioè funzioni d'onda, che penetrano più vicino il nucleo, quindi gli elettroni che li occupano sentiranno l'intera carica nucleare, mentre orbitali

più esterni, che penetrano meno nel nucleo, se occupati vedranno elettroni che sentono una carica nucleare inferiore, perché c'è un'azione di schermaggio da parte degli elettroni interni. Essendo meno legati, la loro energia è minore in valore assoluto.

1.2.11 La carica efficace

Con atomi polielettronici non c'è più la degenerazione dei livelli a parità di numero quantico principale, ma l'energia oltre che da n dipenderà anche da l .

Ricorda: l'energia di un elettrone in un dato orbitale equivale all'energia necessaria per strappare questi elettroni e ionizzare l'atomo usando l'equazione di Einstein per interpretare l'effetto fotoelettrico (inviamo una certa energia, misuriamo l'energia cinetica degli elettroni emessi e la differenza sarà il potenziale di ionizzazione. (Approssimazione di Koopmans: l'energia dell'elettrone di un orbitale è pari all'energia richiesta per ionizzare quegli elettroni))

Per l'atomo di elio si ottiene, dall'equazione corretta, un potenziale di ionizzazione di -1254,4 Kcal/mol per l'orbitale 1s, mentre sperimentalmente si trova un valore di -567 Kcal/mol. Com'è possibile?

Si pensa subito al fatto che a causa della presenza di due elettroni nello stesso orbitale ci sia una forte energia repulsiva che destabilizza il sistema. Tale termine repulsivo non permette di risolvere l'equazione di Schrödinger.

Cerchiamo quindi di correggere ulteriormente l'equazione mettendo al posto della carica Z la carica effettiva o efficace Z^* . Ciò in pratica corrisponde al partire dal valore sperimentale osservato per valutare Z^* :

$$E = \frac{-313,6(Z^{*2})}{n^2} \implies -567,7 = -313,6 \frac{Z^{*2}}{1} \implies Z^* = 1,34$$

Noi invece ci aspettavamo $Z=2$, perché nell'elio abbiamo 2 protoni. La carica quindi risulta inferiore. Ciò significa che gli elettroni si schermano a vicenda dalla carica nucleare, e quindi anziché sentire la carica nucleare di 2 protoni ne avvertono una inferiore, pari a 1,34 protoni, quindi risultano meno legati.

Ciò vale per lo stato fondamentale dell'atomo di elio. Consideriamo altri 2 casi in cui gli elettroni hanno spin paralleli.

Se costringiamo il sistema, pur avendo elettroni in orbitali diversi, ad accoppiare lo spin, il sistema sarebbe ancora meno stabile. Si dice che un sistema con elettroni spaiati tende ad avere la massima molteplicità di spin, ossia tende ad avere gli spin paralleli. Se pensiamo di accoppiare due spin in orbitali diversi spendiamo energia. Due elettroni con spin diverso non possono essere scambiati, due elettroni con lo stesso spin invece sì. Poter scambiare gli elettroni abbassa l'energia.

Per gli orbitali 2s e 2p, con i valori sperimentali dell'energia si ottengono valori di Z^* pari rispettivamente a 1,08 e 0,997 protoni. Quindi l'elettrone 2s è fortemente schermato dalla carica nucleare dall'elettrone 1s, tant'è che sente poco più di 1 protone. Analogamente per l'elettrone 2p.

Si deduce che la carica nucleare sentita dagli elettroni esterni è inferiore rispetto al valore totale, perché gli elettroni interni schermano questi dall'influenza della carica nucleare.

Diventa quindi chiaro capire perché serve sapere quali orbitali sono stati occupati oltre quello esterno, perché se strappo elettroni inizio strappando quelli più esterni, la cui energia dipende anche da quali altri orbitali interni sono occupati in quanto sarà più o meno schermato.

L'energia pertanto non dipende più solo dal numero quantico principale n , ma dipende sia da n che da l .

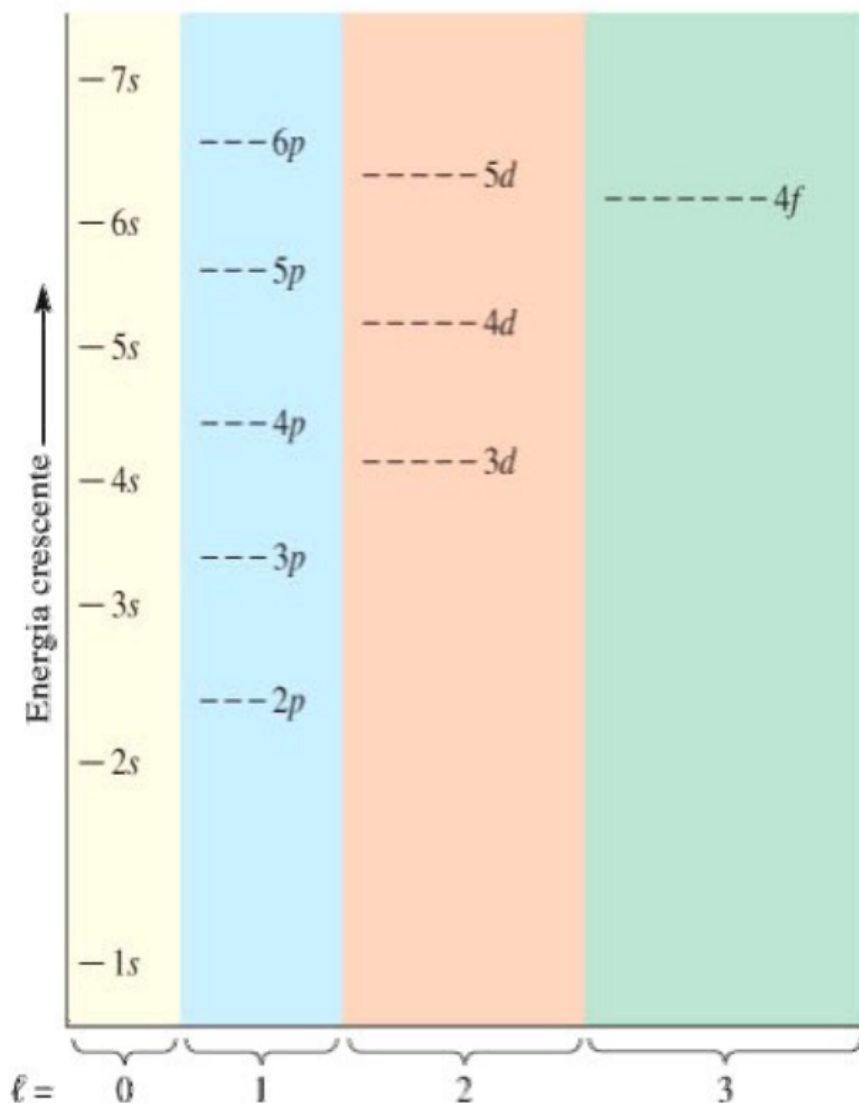


Figura 1.4: Occupazione degli orbitali

La differenza nella capacità di penetrazione determina la separazione in energia degli orbitali s, p, d e f a parità numero quantico principale negli atomi polielettronici.

Quando $n=3$ si riempiono i livelli 3s e poi i 3p. Dopo ci aspetteremmo che l'elettrone successivo vada negli orbitali 3d, ma non è così.

Consideriamo l'argon. Con i suoi 18 elettroni si raggiunge la configurazione elettronica fatta così: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p.

Se passiamo al potassio che ha 19 elettroni, seguendo la logica di quella sequenza si penserebbe che ospiti il 19° elettrone in orbitali 3d (che in teoria sono quelli immedia-

tamente disponibili dopo aver riempito i 3p) perché a stesso numero quantico, ma non è così: lo osserviamo nel 4s, lasciando quindi vuoti i 5 orbitali 3d.

Il motivo per cui si riempie prima tale livello, è che la sua densità di probabilità radiale ha un massimo principale più esterno rispetto al 3d, ma gli ulteriori massimi sono a distanze prossime a quelle del nucleo, pertanto gli elettroni 4s sentiranno l'intera carica nucleare molto di più di quanto la sentano gli elettroni 3d, e in conseguenza a ciò i 4s si riempiono prima dei 3d.