

# Chimica Nino

V. Favitta & S. Arena

29 luglio 2022

# Indice

<b>1</b>	<b>Teoria atomica</b>	<b>4</b>
1.1	Idee bizzarre di fisici bizzarri . . . . .	4
1.1.1	Dubbi esistenziali . . . . .	4
1.1.2	Onde elettromagnetiche . . . . .	4
1.1.3	La luce: onda o corpuscolo? . . . . .	4
1.1.4	Fenomeni che supportano la natura ondulatoria della luce (e della materia) . . . . .	5
1.1.5	Esperimento di Young (1801) . . . . .	5
1.1.6	Conseguenze della luce come onda . . . . .	5
1.1.7	Quantizzazione dell'energia . . . . .	6
1.1.8	Effetto fotoelettrico . . . . .	6
1.1.9	Spettro di emissione . . . . .	7
1.1.10	Esperimento di Rutherford . . . . .	7
1.1.11	L'atomo di Bohr (modello ragionevole) . . . . .	8
1.1.12	Problemi insiti nel modello atomico di Bohr . . . . .	9
1.2	L'equazione di Schrödinger . . . . .	10
1.2.1	L'ipotesi di De Broglie . . . . .	10
1.2.2	L'esperimento di Davisson e Germer . . . . .	10
1.2.3	Finalmente sta benedetta equazione . . . . .	11
1.2.4	I numeri quantici . . . . .	12
1.2.5	Il simbolismo degli orbitali . . . . .	14
1.2.6	Il principio di indeterminazione di Heisenberg . . . . .	14
1.2.7	La geometria degli orbitali . . . . .	15
1.2.8	Parte radiale e parte angolare . . . . .	16
1.2.9	L'influenza della carica nucleare . . . . .	20
1.2.10	Sequenza energetica dell'atomo di idrogeno . . . . .	20
1.2.11	La carica efficace . . . . .	21
1.2.12	Notazione per la funzione d'onda . . . . .	24
1.2.13	Alcune configurazioni elettroniche (perlopiù elementi di transizione)	24
1.3	Proprietà periodiche . . . . .	25
1.3.1	Raggio atomico . . . . .	25
1.3.2	Raggio degli ioni . . . . .	26
1.3.3	Potenziale di ionizzazione . . . . .	26
1.3.4	Affinità elettronica . . . . .	29
1.3.5	Excursus: perché l'azoto presenta un'eccezione e il fosforo no? .	32
1.3.6	Energia di legame . . . . .	33
1.3.7	Scala di elettronegatività di Pauling . . . . .	33

<b>2</b>	<b>Il legame chimico</b>	<b>35</b>
2.1	Il formalismo di Lewis . . . . .	35
2.1.1	Rappresentazione grafica . . . . .	35

# 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 ( $\nu$ ): numero di oscillazioni per unità di tempo. È inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda ( $\lambda$ ):  $\lambda\nu = c$ , 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 frequenza<sup>1</sup>. 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

---

<sup>1</sup>Per 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  $\nu$  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  $\Phi$  detto **potenziale di estrazione** e l'eventuale eccesso di energia del pacchetto si trasformerà in energia cinetica del fotoelettrone emesso.

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

$\nu_0$  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  $\alpha$  (ioni  $\text{He}^{2+}$ ). 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 potenziale<sup>2</sup>, 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.

---

<sup>2</sup>Essa 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 <sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup>Ciò 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  $\Psi$  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  $\Psi$ "

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

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  $\Psi$  non ha significato, il suo quadrato  $\Psi^2$  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 principio<sup>4</sup> di indeterminazione di Heisenberg. Esso è legato alla conoscenza probabilistica di alcune grandezze ed è enunciato così:

"Il prodotto tra l'indeterminazione sulla posizione  $\Delta x$  e quella sulla quantità di moto  $\Delta p$  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.

---

<sup>4</sup>È 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  $\Psi$  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 berillio<sup>5</sup> 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)

---

<sup>5</sup>Da 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.

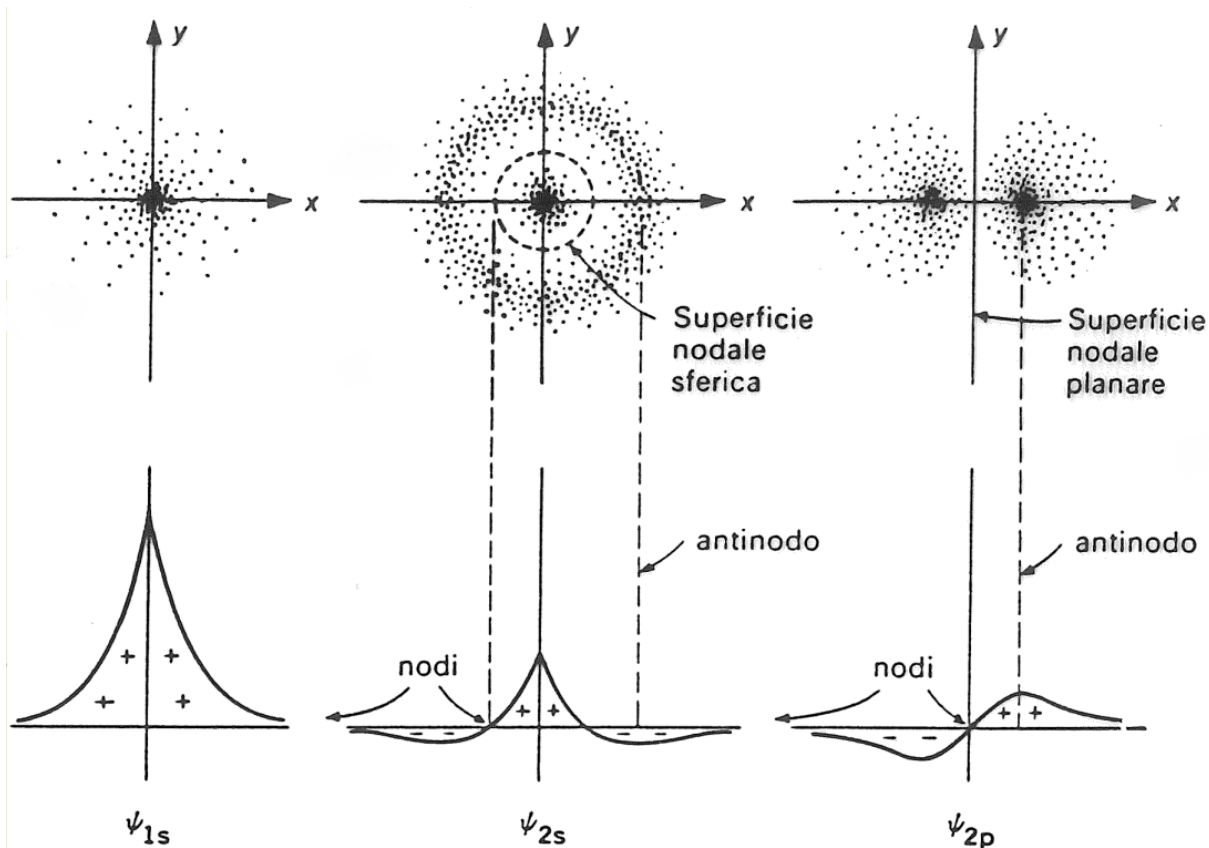


Figura 1.1: Parte radiale

- 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  $\Psi$  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  $0.529 \text{ \AA}$ .

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  $\Psi$  è positiva, una superficie nodale e un'altra sfera più grande concentrica alla prima in cui la  $\Psi$  è negativa e la cui superficie esterna coincide anche qui 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  $\Psi$  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  $\Psi^2$ :

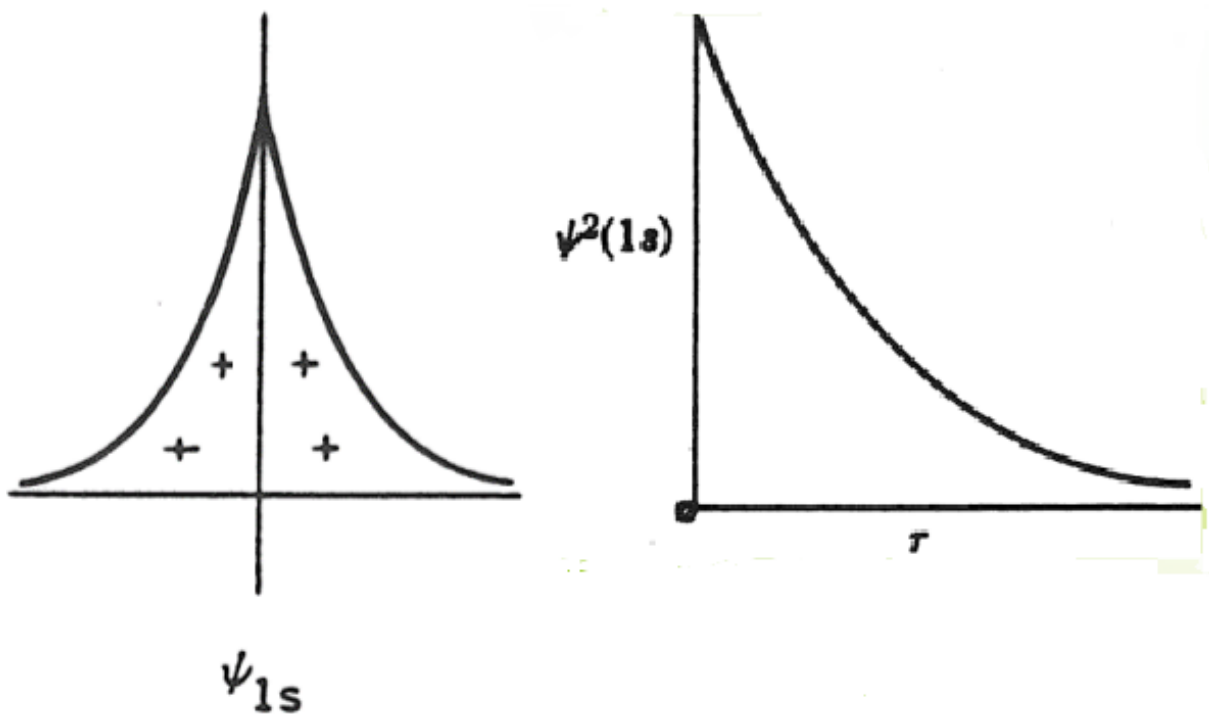


Figura 1.2: Orbitale dell'idrogeno

- 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  $\Psi$  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.

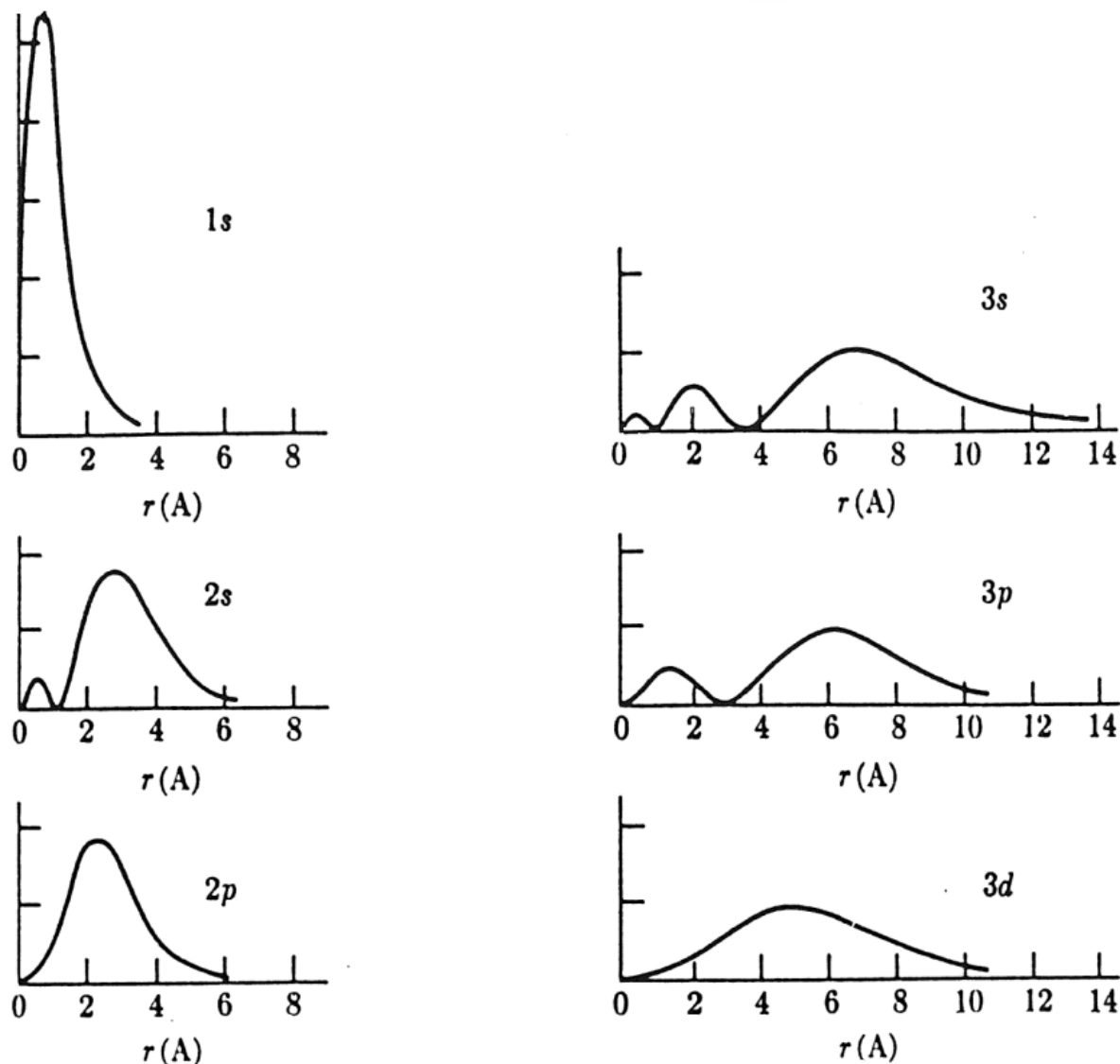


Figura 1.3: Probabilità di trovare l'elettrone in un guscio sferico, ottenuta dal quadrato del modulo della parte radiale dell'orbitale.

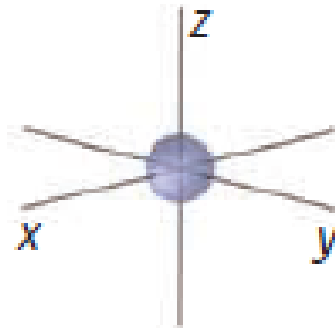
Dovremo quindi ricordare che:

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

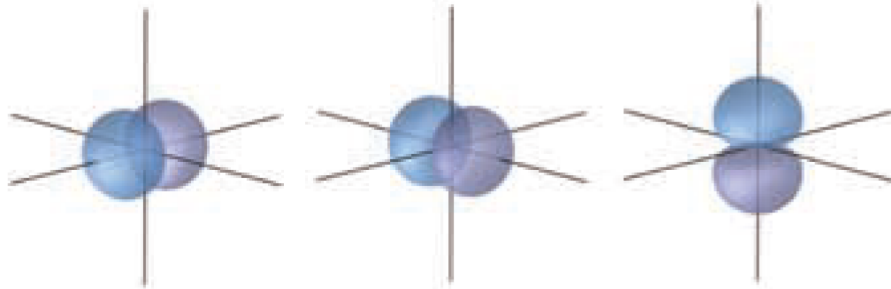
- Quelli 3p hanno un ulteriore massimo;
- I 3d non ne hanno.

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  $\Psi^2$  sia 0.95.

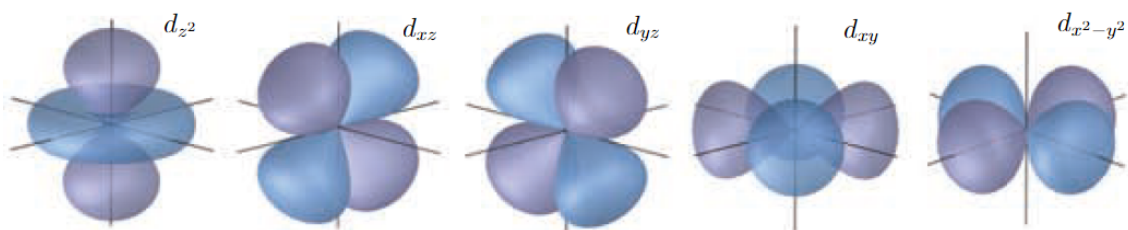
- Forma dell'orbitale s: sferica



- 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  $\Psi$  vale zero e quindi anche la  $\Psi^2$ , 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  $\Psi$ .

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 ed 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  $l$ .

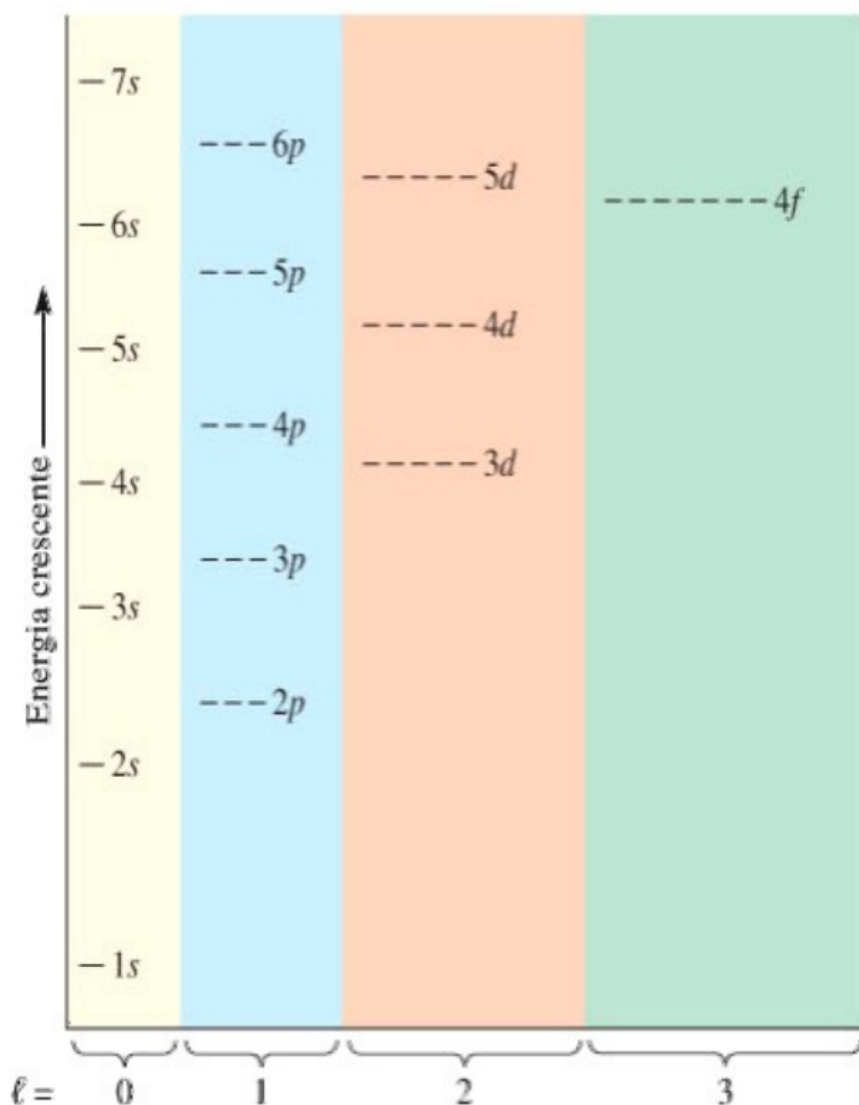


Figura 1.4: Ordine di occupazione degli orbitali

La differenza nella capacità di penetrazione determina la separazione in energia degli orbitali s, p, d ed 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 perché questi risentono di più del passaggio da 18 protoni nell'argon a 19 nel potassio e quindi si stabilizzano prima. Affinché la carica nucleare faccia abbassare in energia i livelli 3d si deve arrivare allo scandio, col quale si stabilizzano e iniziano a riempirsi. Quando saranno riempiti (con lo zinco) si tornerà agli orbitali col numero quantico 4, ossia ai 4p.

L'ordine con cui si riempiono gli orbitali è quindi 3p, 4s, 3d e 4p.

Questa anomalia si ripercuote sui 4d, 5d, 4f, 5f ecc.

Gli effetti di questa sequenza energetica di orbitali sono

- La capacità di penetrazione di alcuni orbitali più vicino al nucleo tanto da risentire dell'intera carica nucleare molto più di quanto non accada per livelli a numero quantico inferiore ma che non hanno massimi in prossimità del nucleo.
- Lo schermaggio degli elettroni interni nei confronti di quelli esterni dall'influenza della carica nucleare.

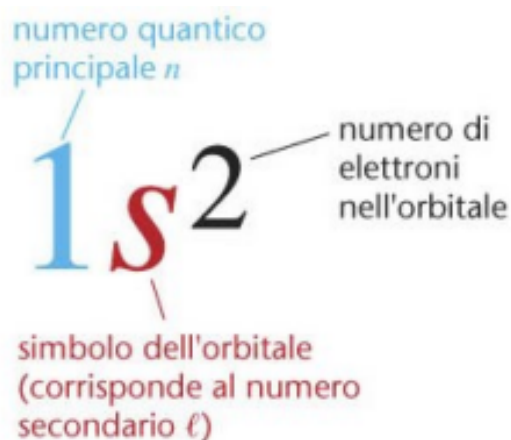
Va da ricordare che vige il principio di esclusione di Pauli, che afferma che un orbitale non può contenere più di due elettroni, per cui:

- Gli orbitali s possono contenere 2 elettroni
- Gli orbitali p possono contenere 6 elettroni
- Gli orbitali d possono contenere 10 elettroni
- Gli orbitali f possono contenere 14 elettroni

Gli atomi che contengono elettroni di tipo 4f si chiamano lantanidi. Prendono il nome dal primo elemento con elettroni di questo tipo, il lantanio.

Gli atomi che contengono elettroni di tipo 5f si chiamano attinidi. Prendono il nome dal primo elemento con elettroni di questo tipo, l'attinio.

### 1.2.12 Notazione per la funzione d'onda



In questo caso con questa notazione stiamo dicendo che abbiamo due elettroni nell'orbitale  $1s$ .

### 1.2.13 Alcune configurazioni elettroniche (perlopiù elementi di transizione)

Gli elementi di transizione hanno orbitali  $d$  parzialmente occupati. Ne segue che zinco, cadmio e mercurio non sono elementi di transizione perché completano i livelli  $d$ . L'ultimo elemento di transizione è il rame.

- Il potassio mostra un elettrone  $4s$  e i  $3d$  sono vuoti.
- Il calcio ha due elettroni  $4s$  e i  $3d$  sono vuoti.
- Lo scandio ha due elettroni  $4s$  e il primo elettrone  $3d$  (è il primo elemento di transizione).
- Il titanio ha due elettroni  $4s$  e il secondo elettrone  $3d$  ( $4s^2 3d^2$ ).
- Il vanadio ha configurazione elettronica  $4s^2 3d^3$ .
- Il cromo anziché avere configurazione elettronica  $4s^2 3d^4$  mostra una configurazione  $4s^1 3d^5$ . Questo perché gli orbitali  $d$  sono 5, e le configurazioni elettroniche  $d^0$  (nessun elettrone  $d$ ),  $d^5$  (un elettrone per ogni orbitale) e  $d^{10}$  (orbitali  $d$  totalmente pieni) sono altamente stabili, quindi il cromo preferisce spostare un elettrone dai  $4s$  ai  $3d$ . Quello che succede è che un elettrone salta: mentre fino al vanadio avevamo l'orbitale  $4s$  pieno, ora si svuota parzialmente in modo tale che i 6 elettroni figurino uno sull'orbitale  $s$  e 5 sul  $d$ .
- Il manganese ha configurazione  $4s^2 3d^5$ .
- Il ferro ha configurazione  $4s^2 3d^6$ .
- Il cobalto ha configurazione  $4s^2 3d^7$ .



- Il Nichel ha configurazione  $4s^2 3d^8$ .
- Il rame, anziché mostrare configurazione  $4s^2 3d^9$ , sposta un elettrone di tipo s per riempire tutti gli orbitali d e arrivare quindi a  $d^{10}$ , ed ha quindi una configurazione elettronica  $4s^1 3d^{10}$ .

Le anomalie del cromo e del rame sono quindi dovute alla propensione ad avere gli orbitali d, rispettivamente, tutti singolarmente occupati e tutti pieni. Preferiscono dunque creare una lacuna negli orbitali 4s.

Questo fenomeno si ripete nel gruppo zinco, cadmio e mercurio e in quello cromo, molibdeno e tungsteno.

## 1.3 Proprietà periodiche

Osserviamo l'andamento di alcune quantità che dipendono dal riempimento con elettroni dei livelli di un atomo.

### 1.3.1 Raggio atomico

Questa grandezza è in teoria infinita, ma abbiamo deciso di assegnare un raggio ad ogni atomo e dire che il nucleo è sostanzialmente piccolissimo e le dimensioni dell'atomo sono dovute agli orbitali, quindi agli elettroni (in particolar modo a quelli più esterni, che poi sono quelli di valenza). Stiamo inoltre imponendo che la probabilità di trovare l'elettrone sia confinata entro un certo valore che riteniamo accettabile. Fare questo ragionamento ha senso, perché nell'istante in cui avessi una molecola, se essa è formata da due atomi a raggi infiniti, quale sarebbe la distanza di legame tra i due atomi? Sarebbe infinita, ma ciò non è vero, perché noi siamo in grado di misurare le distanze nucleari e le distanze interatomiche nelle molecole. Quindi l'assunzione di confinare le dimensioni dei raggi degli atomi e degli ioni ragionando sul concetto probabilistico è indispensabile, ed è ciò che i parametri metrici delle molecole ci suggeriscono, ossia possiamo fare misure di distanze interatomiche sia in solidi che in sistemi molecolari gassosi, e pertanto l'aver pensato che gli ioni abbiano dimensioni ben precise è più che ragionevole.

Si osserva che i raggi degli atomi crescono all'aumentare del numero quantico principale  $n$ , in quanto l'energia dell'elettrone cresce in valore assoluto e dunque aumenta la distanza elettrone-nucleo. Quindi scendendo lungo un gruppo il raggio atomico aumenta.

Alcuni elementi non rispettano questa regola, come ad esempio il gallio, la cui anomalia è causata dal fatto che esso è un metallo allo stato liquido, per cui entrano in gioco altri fattori.

Lungo i periodi invece si nota esattamente il contrario: le dimensioni dell'atomo diminuiscono. Il motivo è che a differenza dei gruppi dove il fattore preponderante è  $n$ , qui lo è l'aumento di carica nucleare. Se la carica nucleare aumenta, ma  $n$  rimane uguale, gli elettroni si schermano poco reciprocamente e quindi l'aumento di carica nucleare fa sì che le dimensioni dell'atomo diminuiscano.

Andando un gruppo succede l'esatto contrario: i livelli interni schermano molto gli elettroni esterni dalla carica nucleare, per cui questi ultimi non la sentono tutta ma solo una parte, col risultato di essere meno legati e quindi più distanti dal nucleo.

Quindi la carica nucleare:

- Si sente molto lungo un periodo perché gli elettroni a parità di  $n$  si schermano poco reciprocamente.
- Si sente meno lungo un gruppo perché i livelli interni sono pieni (quando si arriva al gas nobile abbiamo riempito tutti i livelli interni), gli elettroni al loro interno schermano tantissimo quelli esterni dalla carica nucleare.

### 1.3.2 Raggio degli ioni

Quanto osservato per i raggi atomici in larga misura vale anche per i raggi degli ioni: crescono lungo un gruppo perché cresce il valore di  $n$ , mentre per quello che succede lungo un periodo bisogna ragionare in termini di stato d'ossidazione dato che abbiamo a che fare con ioni, e non ha senso confrontare ad esempio uno ione  $+1$  con uno  $+2$  o  $+3$ , dobbiamo confrontare ioni con la stessa carica. Infatti non avrebbe senso confrontare ad esempio  $\text{N}^{3-}$  con  $\text{N}$ : il primo ha acquistato elettroni, e risulta quindi più grande. Quindi quando si va lungo un periodo, per i raggi ionici bisogna fare ragionamenti che tengano conto della carica, mentre per un gruppo il ragionamento è più immediato: lungo esso le dimensioni aumentano così come aumentavano per gli atomi, perché all'interno di un gruppo si ha la stessa carica (Es 1° gruppo  $\rightarrow$  un solo elettrone esterno. Se diventano ioni hanno tutti perso l'unico elettrone esterno, quindi sono tutti nella stessa situazione, avranno la configurazione elettronica del gas nobile che li precede, perché avevano un elettrone 2s, 3s, 4s ecc. da atomo, lo hanno perso e quindi hanno acquisito la configurazione dell'atomo che li precede, simile al gas nobile. Quindi ciò che osservo nel gas nobile lo riosservo nella sequenza. Analogamente si ragiona per gli elementi del secondo gruppo se perdono 2 elettroni, i quali avranno configurazione elettronica del gas nobile che li precede. Infine per gli elementi del terzo gruppo, se hanno stato di ossidazione  $+3$  devo osservare lo stesso fenomeno. Se invece lo stato di ossidazione cambia la situazione si complica). Quindi quando si parla di raggi ionici si devono confrontare ioni con la stessa carica.

I lantanidi sono elettroluminescenti, infatti gli schermi, i display, sono costruiti con essi. In essi si osserva che la dimensione dell'atomo diminuisce man mano che si va lungo la serie. Si parla dunque di "**contrazione lantanidica**", perché interviene un effetto relativistico: la massa di un elettrone aumenta all'aumentare della sua velocità, man mano che si avvicina alla velocità della luce. Gli elettroni s e p degli elementi "pesanti" hanno aumenti di massa fino al 20%. Il raggio di un atomo è inversamente proporzionale alla massa di un elettrone.

### 1.3.3 Potenziale di ionizzazione

Quando due elementi o due composti reagiscono tra loro, ciò che avviene è uno scambio di elettroni (scambio non significa cessione totale, ma in qualche modo c'è una messa in comune, una condivisione di elettroni, ossia cambia l'assetto elettronico degli atomi, si

ha una struttura elettronica diversa, pertanto l'idea di perdere o di acquistare elettroni sono due situazioni limite valide solo per sistemi puramente ionici. Ciò è da tenere a mente perché se un elemento ha i suoi elettroni esterni fortemente legati sarà poco reattivo, se si verifica il contrario sarà propenso a reagire.).

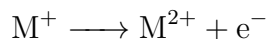
In generale con potenziale di ionizzazione indichiamo l'idea concettuale di Einstein: l'energia necessaria per far sì che l'elettrone vinca l'attrazione elettrone-nucleo.

Oggi misurare il potenziale di ionizzazione è semplice: si strappano gli elettroni e si verifica l'energia richiesta, così da costruire la configurazione elettronica in funzione delle varie energie richieste.

Ragioniamo sull'aspetto formale di questo fenomeno: immaginiamo di avere un elemento e vogliamo che esso sia libero, cioè non abbia costrizioni di natura geometrica dovute ad un eventuale solido nel quale esso si trovi, in altre parole consideriamo atomi gassosi in sistemi rarefatti, in modo tale che il generico atomo o molecola sia effettivamente immaginabile come isolato e quindi non sottoposto ad alcun'altra interazione. A quest'atomo inviamo un'energia  $h\nu$ , e se è sufficiente l'atomo espellerà un elettrone e si caricherà positivamente perché avrà un eccesso di carica positiva:



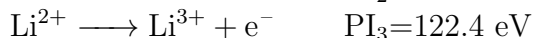
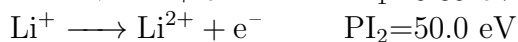
È chiaro che  $M^+$  ha un tempo di vita molto piccolo ed è difficile studiarlo perché è difficile fare misure con un tempo di vita basso, pertanto la probabilità che si abbia una seconda ionizzazione, ossia che inviando un'alta energia questa ionizzi  $M^+$  ad  $M^{2+}$  è scarsa, ma supponendo che avvenga chiameremo l'energia necessaria potenziale di seconda ionizzazione  $PI_2$



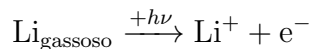
E così a crescere: terza, quarta ecc.

Da notare che nei composti è più facile da ottenere una seconda ionizzazione, infatti si conoscono alcuni di questi che cedono anche 3 elettroni (soprattutto nei composti ionici).

### ES 1



Il litio sta sotto l'idrogeno, quindi ha gli orbitali 1s totalmente pieni, e un terzo elettrone nell'orbitale 2s, quindi se volessi strappargli questo elettrone esterno, avrei:



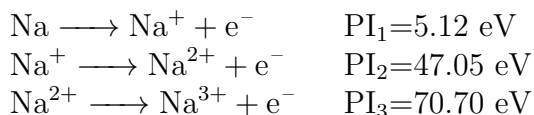
L'energia richiesta non è elevatissima. Lo ione  $Li^+$  avrà la configurazione elettronica dell'elio.

Se volessimo strappare un secondo elettrone al litio, stavolta dovremmo prenderlo dal livello 1s, a numero quantico inferiore, mentre il primo stava nel 2s, che è un orbitale di valenza perché è il più esterno, a numero quantico massimo per il litio. L'orbitale 1s è estremamente più vicino al nucleo, e il valore del potenziale di ionizzazione cambia drasticamente. Ciò dipende dal fatto che non sto strappando più elettroni di valenza ma "elettroni di core", interni, ad un livello a numero quantico inferiore.

Se volessi strappare anche il terzo ed ultimo elettrone del litio, l'energia richiesta aumenta ulteriormente.

È quindi ragionevole pensare che, nei suoi composti, la reattività del litio sia confinata all'esistenza dello ione  $\text{Li}^+$ , cioè nelle reazioni chimiche lavoriamo con gli elettroni di valenza, non riusciremo mai a coinvolgere così attivamente gli elettroni interni: essi sentiranno l'intorno chimico, ma non avremo stati di ossidazione che dipendono dal mettere in gioco anche elettroni a numero quantico inferiore, ossia elettroni interni.

## ES 2



Il sodio sta sotto al litio, quindi ha esattamente la stessa configurazione elettronica esterna, con la differenza che il singolo elettrone esterno sta nell'orbitale 3s invece del 2s. Quindi l'energia di prima ionizzazione del sodio è minore di quella del litio perché questo elettrone è più esterno.  $\text{Na}^+$  ha la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede, il neon. Se volessi strappare il secondo elettrone al sodio  $\text{Na}^+$ , dovrei strappare elettroni appartenenti ad un orbitale relativo ad un numero quantico inferiore e l'energia di ionizzazione aumenterebbe, stessa cosa per un terzo elettrone.

Risulta chiaro che, quando c'è un salto di numero quantico principale, le energie in gioco cambiano drasticamente e quando si fa reattività chimica si lavora sempre ed esclusivamente con gli elettroni di valenza, cioè quelli più esterni.

Osserviamo ora come vari, atomo per atomo, il potenziale di ionizzazione:

- L'idrogeno ha potenziale di prima ionizzazione di circa 1500 kJ/mol.
- L'elio richiede circa 2400 kJ/mol perché è aumentata di una unità il suo numero atomico (due protoni invece di uno che attraggono gli elettroni) per cui, pur essendo 2 gli elettroni 1s, si ha un aumento in energia.
- Il litio richiede circa 500 kJ/mol: l'energia richiesta crolla perché l'elettrone da ionizzare sta nell'orbitale 2s e gli elettroni nell'orbitale 1s schermano l'elettrone più esterno (nel 2s) dalla carica nucleare.
- Il berillio richiede invece più energia perché aumenta di una unità la carica nucleare ma l'elettrone più esterno si trova comunque nell'orbitale 2s, cioè stesso numero quantico principale del litio.
- Il boro richiede meno energia del berillio perché l'elettrone più esterno si trova nel 2p che è ancora meno legato del 2s.
- Per il carbonio serve più energia perché, nonostante l'elettrone più esterno si trovi nel 2p, la sua carica nucleare è aumentata.
- Analogamente per l'azoto perché gli orbitali 2p sono 3 e quindi col boro, carbonio e azoto si riempiono con un elettrone per orbitale con spin paralleli.

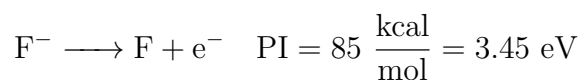
- Per l'ossigeno serve meno energia perché esso ha 4 elettroni negli orbitali 2p, per cui il quarto elettrone si posiziona in un orbitale che era già parzialmente occupato. Quindi un orbitale ha due elettroni, ma l'avere due elettroni nello stesso orbitale destabilizza il sistema perché i due elettroni si respingono (elettricamente): la repulsione tra i due elettroni fa sì che serva meno energia per ionizzare l'atomo.
- Per il fluoro nonostante riempiamo con un ulteriore elettrone (sono 5) gli orbitali p, la carica nucleare aumenta ed il suo effetto si sente di più, per cui è richiesta più energia.
- Per il neon questo effetto culmina perché si riempiono tutti gli orbitali p ma l'aumento di carica nucleare mi determina l'aumento, da ossigeno, fluoro a neon, del potenziale di ionizzazione.

Quanto detto si generalizza per ciascun periodo della tavola periodica. I valori maggiori di potenziali osservati sono quelli dei gas nobili: elio e neon. Dopo il neon crolla nuovamente il potenziale richiesto per ionizzare l'unico elettrone esterno del sodio, che sta nel 3s. Sebbene sia aumentata la carica nucleare, è aumentato pure il numero quantico principale e dunque l'elettrone è più esterno. Poi, come abbiamo visto per il berillio, osserviamo un aumento pure per il magnesio perché aumenta la carica nucleare. In seguito come per il boro l'energia di ionizzazione dell'alluminio diminuisce perché è il primo elemento del terzo periodo a contenere elettroni p. Poi come per il carbonio e azoto, l'energia sale per silicio e fosforo. Poi con lo zolfo scende come per l'ossigeno. Con zolfo, cloro e argon va a risalire come con ossigeno, fluoro e neon. Anche qui il valore più alto di energia è osservato per l'argon, un altro gas nobile, e così come per il litio osservavo il valore inferiore di energia di ionizzazione, noto che il sodio, che sta sotto il litio (che ha quindi stessa configurazione elettronica esterna), ha la minore energia di ionizzazione. E tutto si ripete partendo dal potassio. Quindi questo trend, che cambia con gli elementi di transizione, è generico ed è ragionevole averlo interpretato conoscendo le loro strutture elettroniche, ossia ci siamo accorti che semplici considerazioni che derivano dall'aver imparato quali siano le strutture elettroniche di questi atomi ci permettono di ragionare e razionalizzare le **proprietà periodiche**: raggio atomico, raggio ionico e potenziale di prima ionizzazione. Qui non c'è reattività chimica coinvolta, ma essa è tutta derivabile dalle strutture elettroniche dei sistemi interagenti, cioè in base al riempimento degli orbitali.

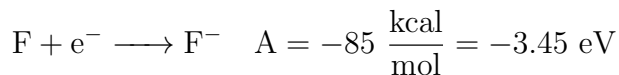
### 1.3.4 Affinità elettronica

L'affinità elettronica è un'altra proprietà che spieghiamo mediante le strutture elettroniche. È il contrario del potenziale di ionizzazione: col potenziale di ionizzazione inviamo energia per strappar elettroni, mentre con l'affinità elettronica diamo elettroni al sistema, il quale cede energia (nella maggior parte dei casi). Si parla quindi di energia liberata. Secondo la concezione termodinamica infatti, se un sistema acquista energia il  $\Delta H$  è positivo, se cede energia all'ambiente circostante è negativo.

ES

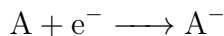


Il potenziale di ionizzazione è positivo perché noi diamo energia ad un sistema per strappargli un elettrone.



L'affinità elettronica è negativa: il sistema si stabilizza quando acquista l'elettrone e quindi cede energia.

**DEF** Affinità elettronica: è l'energia (di norma) liberata quando si forma uno ione negativo:

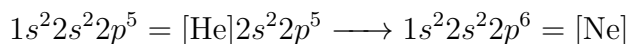
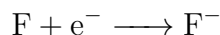


Riprendiamo l'esempio del fluoro: cedendogli un elettrone otteniamo uno ione negativo e la liberazione di energia. Si osserva che il potenziale di ionizzazione definito per l'anione è il fenomeno inverso, ossia se volessimo strappare un elettrone a  $\text{F}^-$  e farlo ridiventare fluoro neutro atomico, l'energia richiesta sarebbe la stessa di quella ceduta ma cambiata di segno. Quindi per l'anione, l'affinità elettronica corrisponde al suo potenziale di ionizzazione.

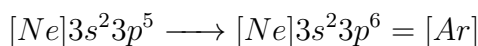
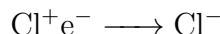
Scendendo lungo un gruppo il valore di affinità elettronica diminuisce, cioè diventa meno negativo, mentre lungo un periodo diventa più negativo.

F	-3.45 eV
Cl	-3.61 eV
Br	-3.36 eV
I	-3.06 eV

Fluoro, cloro, bromo e iodio sono tutti alogeni, fanno quindi parte dello stesso gruppo. Per tutti eccetto il fluoro, si osserva che il valore di affinità elettronica diminuisce. Il motivo per cui il fluoro fa eccezione è perché lo ione fluoruro è piccolo rispetto agli ioni cloruro, bromuro e ioduro, e quindi a causa delle sue dimensioni le repulsioni elettroniche dovute agli elettroni sono incisive tanto che il suo valore scarta da quello che è l'andamento. Nello specifico il fluoro ha 7 elettroni esterni,  $2s^2 2p^5$ , più gli elettroni interni che possiamo dire ( $1s^2$ ) o dire che ha la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede, più gli altri. Quando diventa negativo acquista un ultimo (e non può acquistarne di più) elettrone per completare il riempimento dei suoi orbitali di valenza: 2s e 2p pieni adesso (2 elettroni nel 2s e 6 nel 2p). Così assume la configurazione elettronica del gas nobile che lo segue:



Quindi l'alogenuro, cioè l'alogeno negativo, ha la configurazione elettronica del gas nobile che lo segue. Analogamente il cloro: esso ha pieni gli orbitali 1s, 2s e 2p, cioè ha piena la configurazione del gas nobile neon e poi ha 7 elettroni, due di tipo 3s e cinque di tipo 3p. Se diventa negativo completa i livelli p che avranno in totale 6 elettroni, e a questo punto avrà la configurazione elettronica del gas nobile che lo segue, l'argon:



Risulta quindi chiaro quali siano gli elementi che preferiscono perdere elettroni o acquistarli: il fluoro ha 7 elettroni esterni, la configurazione elettronica del gas nobile che lo segue è ad otto elettroni e quindi ne vuole acquistare uno. Ecco perché il valore di affinità elettronica del fluoro è elevatissimo. Lo stesso dicesi per il cloro, ossia si tratta di numeri molto grandi perché giustificati dalla forte tendenza di questi atomi ad assumere la configurazione elettronica esterna del gas nobile che li segue con l'acquisto di un unico elettrone.

Se dovessi invece ragione con l'affinità elettronica del sodio o del potassio essi non hanno molta tendenza ad acquistare elettroni: il sodio vorrebbe raggiungere la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede cedendo un elettrone, non acquistandone 7. Quindi l'affinità elettronica del sodio, che è l'energia che esso emette quando acquista un elettrone, non ce la aspettiamo così grande. Quelli che hanno il valore maggiore sono infatti fluoro e cloro, ossia gli alogeni, perché con un elettrone raggiungono la configurazione elettronica esterna completa, mentre gli elementi a valori più bassi sono litio, berillio, sodio, magnesio ... ossia sono quegli elementi che preferiscono perdere elettroni piuttosto che acquistarli.

Abbiamo detto che con l'acquisto di elettroni di norma viene ceduta energia, ma non è sempre così. Ad esempio;

- Lo zinco, se acquista un elettrone non libera energia perché con lo zinco avevamo completato i livelli  $4s^2 3d^{10}$ , ed avendo i livelli pieni dovrebbe usare quelli suoi vuoti  $4p$  per ospitare l'elettrone, ma a quale scopo se ha già i livelli pieni? Ossia: l'obiettivo è riempire i livelli esterni, che lo zinco ha pieni. Quindi perché dovrebbe cedere energia per acquistare un elettrone? Al contrario, faticiamo a cedere un elettrone allo zinco.
- Il manganese ha 7 elettroni esterni, cioè ha 2 elettroni nei  $4s$  (potassio e calcio) e 5 elettroni (uno ciascuno) sui  $3d$ . Trovandosi in una situazione in cui ha i livelli  $d$  tutti singolarmente occupati, non gradisce molto ricevere un ulteriore elettrone che andrà ad occupare un livello già parzialmente occupato.
- Berillio, magnesio e calcio hanno come livello esterno rispettivamente  $2s$ ,  $3s$  e  $4s$ , i quali sono totalmente occupati. L'ulteriore elettrone, se ceduto ad essi, dovrà andare ad occupare orbitali di tipo  $p$ . Poiché hanno gli orbitali esterni pieni, non cedono energia, al contrario spendiamo energia per fargli acquistare questo elettrone.

Dunque l'affinità elettronica è un'energia di norma liberata. Essa viene liberata quando si forma lo ione negativo. Se vogliamo giustificare questi numeri dobbiamo vedere la tendenza che ogni atomo ha a formare lo ione negativo, cioè la tendenza ad acquistare un elettrone: poiché c'è una tendenza ad avere gli orbitali esterni pieni (regola dell'ottetto), se acquistando quel dato elettrone i suoi orbitali esterni diventano totalmente pieni, o si avvicina di molto a questa situazione, allora questi atomi avranno una buona affinità elettronica, ossia libereranno una elevata quantità di energia nel formare l'anione, altrimenti le energie saranno molto contenute, e in qualche caso addirittura non liberano affatto energia.

### 1.3.5 Excursus: perché l'azoto presenta un'eccezione e il fosforo no?

L'azoto ha come orbitali esterni i 2s e i 2p. Il suo orbitale successivo, tolti i 2s, è il 3s. Il fosforo ha come orbitali esterni, partendo dal sodio, 3s, 3p e, sebbene non si riempiano perché prima si riempiono i 4s, a parità di numero quantico dopo i 3p ci sono i 3d, ossia il fosforo ha orbitali 3d virtuali a bassa energia che si pensa siano parzialmente coinvolti (anche se vuoti, virtuali, ma a bassa energia perché di valenza), cosa che non ha l'azoto. Quindi tra azoto e fosforo c'è una profonda differenza di comportamento anche nella comune reattività, infatti le ammine (composti contenenti azoto) reagiscono un po' con tutti gli elementi che conosciamo, mentre le fosfine (composti contenenti fosforo) quasi esclusivamente con gli elementi di transizione, ossia c'è un chimismo (=fenomeno dovuto a cause chimiche) profondo perché alcuni di questi orbitali si riempiono dopo, ma sono a numero quantico 3, ossia sono di valenza per il fosforo, ma non esistono per l'azoto, cioè l'azoto completa i suoi livelli con i p. Il fosforo ha riempiti orbitali s e p, ma ha a disposizione anche i d. In questo caso non è che stiamo coinvolgendo i d nel cedere un elettrone in più all'azoto e al fosforo, ma formalmente quando si studiano le energie dei sistemi degli atomi si fa la "interazione di configurazione", ossia: scrivo l'equazione d'onda dello stato fondamentale e poi mi accorgo che se voglio dare una descrizione precisa e voglio una soluzione approssimata dell'equazione di Schrödinger i cui numeri siano ragionevoli rispetto ai dati sperimentali, devo inserire una piccola percentuale di stati eccitati che ci accorgiamo effettivamente essere coinvolti nella descrizione della funzione d'onda totale, ossia eventuali stati eccitati contribuiscono in una piccola proporzione nell'espressione della funzione d'onda globale, quindi non posso dire che se volessi studiare perfettamente la struttura elettronica dell'azoto mi basta considerare gli elettroni 2s e 2p, certamente ci metterei i 3s pur non avendoli, perché la probabilità che parte di questi elettroni possano essere per una piccolissima parte del loro tempo anche in orbitali vuoti, virtuali non è zero. Ciò diventa incisivo per il fosforo, perché per esso gli orbitali 3d sono vuoti, virtuali, ma allo stesso numero quantico principale e quindi se volessi descrivere bene la configurazione elettronica di un composto del fosforo so che devo indispensabilmente inserire anche i suoi orbitali 3d, altrimenti il sistema non andrà mai a "convergenza", ossia non troverò mai delle espressioni di energia ragionevoli, perché questi orbitali, che per noi sono vuoti e quindi non coinvolti nella reattività, devono essere considerati. Se devo descrivere bene la funzione d'onda, magari il 90% di  $\Psi$  sarà data dagli stati fondamentali che sono quelli dovuti all'orbitale di valenza, ma c'è una piccola percentuale di livelli virtuali che devo coinvolgere nella descrizione della funzione d'onda totale del sistema, altrimenti non otterrò dati affidabili, ovvero: ho dei dati sperimentali, cerco di simulare con un calcolo teorico questi dati e mi accorgo che effettivamente troverò un buon accordo quando descrivo benissimo la funzione d'onda per questi atomi e descriverla benissimo significa aggiungere con certezza orbitali in teoria vuoti ma che alla fine, in una certa proporzione, contribuiscono al legame chimico.

Dunque l'azoto nei fatti ha 3 elettroni sui 3 orbitali p, quindi per ogni orbitale p, il quarto elettrone creerà un disturbo, perché andrà ad occupare un orbitale già parzialmente occupato (qui si parla di orbitali 2p).

Nel fosforo ci sono orbitali 3p e il disturbo sarà più contenuto in quanto tali orbitali sono più espansi, cosa che implica che l'interazione tra due elettroni sia meno incisiva

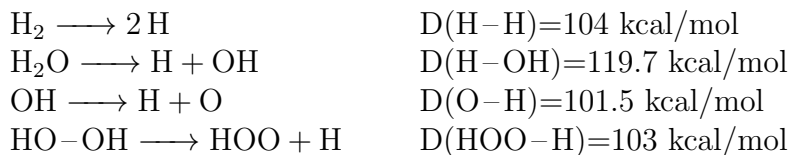


### 1.3.6 Energia di legame

Con energia di legame etichettiamo, immaginando di avere due o più atomi legati fra loro, l'energia minima richiesta per rompere quel legame. Si parla quindi di energia di dissociazione.

Quando parliamo di dissociazione immaginiamo che essa sia omolitica, cioè non si generano cariche rompendo il legame. Se quindi immaginiamo un legame formato da due elettroni, immaginiamo che questi due elettroni vadano uno ad un atomo e uno all'altro atomo.

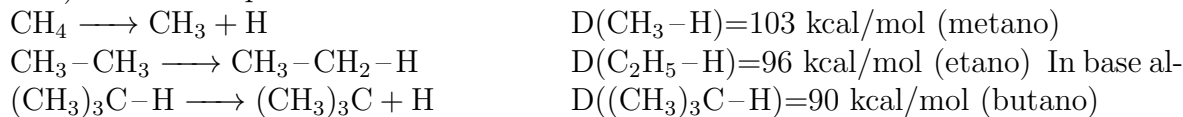
Esempi di dissociazione senza carica:



Gli ultimi 3 esempi sono energie idrogeno-ossigeno e sono tutti e tre composti che immaginiamo di rompere in modo tale da avere un frammento più un atomo di idrogeno (rompendo un legame ossigeno-idrogeno). Si nota che queste energie sono abbastanza simili, addirittura possiamo pensare di fare una media e dire che il valore dell'energia di legame tra ossigeno e idrogeno è in media di circa 108 Kcal/mol:

$$\overline{D}(\text{O}-\text{H})=108 \text{ kcal/mol}$$

Possiamo fare la stessa cosa per esempio per il legame tra carbonio e idrogeno (legame C-H) C-H in composti diversi:



le varie misure, si ottiene che in media l'energia di legame carbonio-idrogeno è 97 kcal/mol

$$\overline{D}(\text{C}-\text{H})=97 \text{ kcal/mol}$$

C'è quindi un modo ragionevole per stimare in modo abbastanza generale le energie richieste per rompere alcuni legami.

### 1.3.7 Scala di elettronegatività di Pauling

DEFL'elettronegatività è la tendenza che ha più o meno un atomo ad attrarre la carica di legame su se stesso.

Ci sono molte scale di elettronegatività, principalmente tratteremo quella di Pauling ma anche quella di Mulliken. Essendo una tendenza, l'elettronegatività è una quantità che non ha una unità di misura. Ciononostante partiamo da precisi valori sperimentali, che sono le energie di legame di cui abbiamo appena parlato, o meglio le entalpie di legame. Partiamo quindi da valori che hanno una precisa unità di misura, ma alla fine, di proposito, si fa in modo di avere delle quantità adimensionali.

Consideriamo due atomi A e B diversi. Immaginiamo che si formi un legame tra essi (parliamo di legame covalente, per evitare sistemi ionici). Ciò che si nota è che in genere il legame tra A e B è più forte dei legami che si formano tra due atomi di tipo A o due atomi di tipo B, cioè le molecole omonucleari AA e BB hanno energie in genere

inferiori a quella osservata nella molecola AB. Si è allora pensato che questa differenza di energia (chiamiamola "eccesso di energia") sia dovuta al fatto che intervengono scambi di elettroni, ossia qualche atomo preferisce attrarre su di sé più dell'altro gli elettroni in gioco nel legame chimico tra A e B, cioè A o B è più propenso ad attrarre su di sé la carica degli elettroni di legame. Si parla di "forme ioniche", non in senso totale, cioè non c'è cessione totale dell'elettrone ma solo parziale dislocamento della carica di legame.

Pauling allora fece questo assunto: chiamata  $\chi$  l'elettronegatività,  $\chi_A$  sarà l'elettronegatività relativa all'atomo A e  $\chi_B$  quella relativa all'atomo B. Consideriamone la differenza in valore assoluto: essa sarà uguale alla radice quadrata dell'energia di dissociazione della molecola AB meno la media tra l'energia di dissociazione della molecola AA e quella della molecola BB. Poiché Pauling esprimeva i valori di energia in elettronvolt, per ottenere un numero adimensionale si divide per un elettronvolt:

$$|\chi_A - \chi_B| = (eV)^{-\frac{1}{2}} \sqrt{E_d(AB) - \frac{E_d(AA) + E_d(BB)}{2}}$$

A questo punto Pauling prese l'idrogeno come riferimento, assegnandogli arbitrariamente valore di elettronegatività pari a 2.1 (in modo tale da avere come valore del fluoro un numero intero). Avendo un riferimento si può calcolare l'elettronegatività per tutti gli altri atomi, ottenendo così una scala di elettronegatività che vede il fluoro come elemento più elettronegativo (Il suo valore è 4). Infatti elevatissima affinità elettronica implica elevatissima elettronegatività: quell'elemento che cede tantissima energia quando acquista un elettrone è l'elemento che tende ad attrarre su di sé la carica degli elettroni di legame, spostandola sul suo nucleo.

La scala di Pauling è la più usata. Vi è poi la **scala di Mulliken**, definita come la media aritmetica tra il potenziale di ionizzazione  $I$  e l'affinità elettronica  $E_A$ :

$$\chi_M = \frac{1}{2}(E_A + I)$$

# Capitolo 2

## Il legame chimico

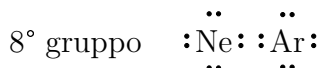
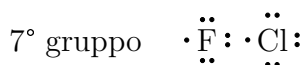
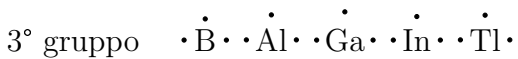
### 2.1 Il formalismo di Lewis

Utilizzeremo il formalismo di Lewis per descrivere il legame in molecole semplici perché i risultati spesso sono confrontabili con quelli delle teorie più sofisticate, cioè in molti casi il formalismo di Lewis descrive bene il legame chimico.

#### 2.1.1 Rappresentazione grafica

Immaginiamo di avere due atomi A e B legati tra loro con un legame semplice. Questo legame si rappresenta con una lineetta che unisce A e B, e immaginiamo che sia dovuto a una coppia di elettroni. Gli elettroni esterni che invece non partecipano ai legami vengono raffigurati con dei puntini.

Es:



Facciamo attenzione alla disposizione dei puntini successivamente al carbonio: il carbonio ha 4 elettroni esterni, quindi abbiamo 4 punti a 90° l'uno dall'altro. Nell'istante in cui il numero di elettroni è superiore a 4 gli elettroni iniziano ad accoppiarsi, quindi l'azoto avrà una coppia di elettroni e tre elettroni liberi, l'ossigeno due coppie di elettroni e due elettroni liberi, il fluoro tre coppie di elettroni e un elettrone libero, il neon quattro coppie di elettroni.

Stiamo quindi parlando soltanto degli elettroni di valenza, non di quelli interni.

Quindi, dopo aver messo un puntino su ogni "lato" a 90° l'uno dall'altro (e ci arriviamo col carbonio) iniziamo ad appaiare questi elettroni in modo tale da formare delle coppie che arrivano ad essere 4 col neon. Va poi da ricordare che il fondamento di questa teoria sta nel fatto che per gli elementi che stiamo considerando il numero di elettroni

esterni rappresenta la configurazione elettronica esterna del gas nobile che segue questi elementi, ossia questi elementi tenderanno in qualche modo ad avere una configurazione elettronica esterna tipo gas nobile.