

Chimica Nino

V. Favitta & S. Arena

2 agosto 2022

Indice

1	Teoria atomica	4
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: equazione di Planck	6
1.1.8	Effetto fotoelettrico	7
1.1.9	Spettro di emissione	7
1.1.10	Esperimento di Rutherford	8
1.1.11	L'atomo di Bohr (modello ragionevole)	8
1.1.12	Problemi insiti nel modello atomico di Bohr	10
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	11
1.2.3	Finalmente sta benedetta equazione	11
1.2.4	I numeri quantici	13
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	16
1.2.8	Parte radiale e parte angolare	17
1.2.9	L'influenza della carica nucleare	21
1.2.10	Sequenza energetica dell'atomo di idrogeno	21
1.2.11	La carica efficace	22
1.2.12	Notazione per la funzione d'onda	25
1.2.13	Alcune configurazioni elettroniche (perlopiù elementi di transizione)	25
1.3	Proprietà periodiche	26
1.3.1	Raggio atomico	26
1.3.2	Raggio degli ioni	27
1.3.3	Potenziale di ionizzazione	27
1.3.4	Affinità elettronica	30
1.3.5	Excursus: perché l'azoto presenta un'eccezione e il fosforo no? .	33
1.3.6	Energia di legame	34
1.3.7	Scala di elettronegatività di Pauling	34

2	Il legame chimico	36
2.1	Il formalismo di Lewis	36
2.1.1	Rappresentazione grafica	36
2.1.2	Eccezioni alla regola dell'ottetto	38
2.1.3	Criteri per scrivere le strutture di Lewis	39
2.1.4	Esempi	40
2.1.5	Strutture molecolari pi sbaddu	48
2.1.6	Il concetto di risonanza	50

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 tra loro 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 $\lambda = c/\nu$

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 è legata alla frequenza della radiazione che emette (e quindi la sua energia).

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: equazione di Planck

Se un pezzo di metallo è riscaldato ad alta temperatura, la radiazione elettromagnetica emessa ha frequenza dipendente dalla temperatura. A temperature inferiori il colore è rosso sbiadito, ma con l'aumentare della temperatura diventa rosso più acceso. Gli occhi rilevano la radiazione emessa nella regione visibile dello spettro elettromagnetico. Sebbene non visibile, anche UV ed infrarossi sono emessi dal metallo caldo. All'aumentare della temperatura, l'intensità massima si sposta verso lunghezze d'onda inferiori (cioè UV). Alla fine del 1800, gli scienziati non erano in grado di spiegare la relazione tra intensità e lunghezza d'onda della radiazione emessa da un oggetto caldo (radiazione di corpo nero). Le teorie disponibili a quel tempo predicevano che l'intensità aumenta col diminuire della lunghezza d'onda, invece di raggiungere un massimo e poi diminuire. Questa situazione era nota come catastrofe ultravioletta perché la predizione falliva nella regione UV. Max Planck offrì una spiegazione per la catastrofe ultravioletta: la radiazione elettromagnetica emessa è originata da vibrazione di atomi dell'oggetto riscaldato. Propose che ogni atomo avesse una frequenza fondamentale di oscillazione e che gli atomi potessero oscillare solo a questa frequenza o ad un multiplo di essa. Quindi la radiazione emessa ha solo certe energie, data dalla equazione

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

Con ν frequenza della radiazione ed h 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.

Planck assunse che ci deve essere una distribuzione di vibrazioni di atomi in un oggetto, cioè alcuni atomi hanno alte frequenze, altri intermedi ed altri basse. I pochi atomi con alta frequenza di vibrazione sono responsabili di alcuna luce, ad esempio UV e quelli con frequenza bassa emettono nell'infrarosso. Tuttavia, la maggior parte della luce deve venire dagli atomi che oscillano a frequenze intermedie (che sono di più). Cioè lo spettro di luce è emesso con un massimo di intensità alle lunghezze d'onda intermedie, in accordo con evidenze sperimentali. L'intensità non diventa maggiore all'avvicinarsi nella regione UV. L'aspetto chiave del lavoro di Planck è l'introduzione di energie quantizzate basate sull'equazione $E = h\nu$.

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

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

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 frequenza. Gli elettroni emessi si chiamano fotoelettroni. Se la radiazione ha bassa frequenza non osserviamo fotoemissione, ma facendo crescere la frequenza 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, particelle prive di massa.

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

$$E = -\frac{2.18 \cdot 10^{-18}}{n^2} J = -\frac{13.6}{n^2} eV$$

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

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.

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) $E = mc^2$.

L'effetto fotoelettrico mostrò che la luce, considerata di solito come onda, può anche avere proprietà corpuscolari sebbene senza massa. 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.

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 "

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

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.

Nello spazio l'equazione diventa

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

In forma contratta

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

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 deve 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 si 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 e determina la **dimensione** di un orbitale. 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 e determina l'**orientamento** dell'orbitale. 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 e determina la **forma** dell'orbitale. 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 :

$$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz} \text{ e } d_{yz}$$

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:

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.

”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.

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.

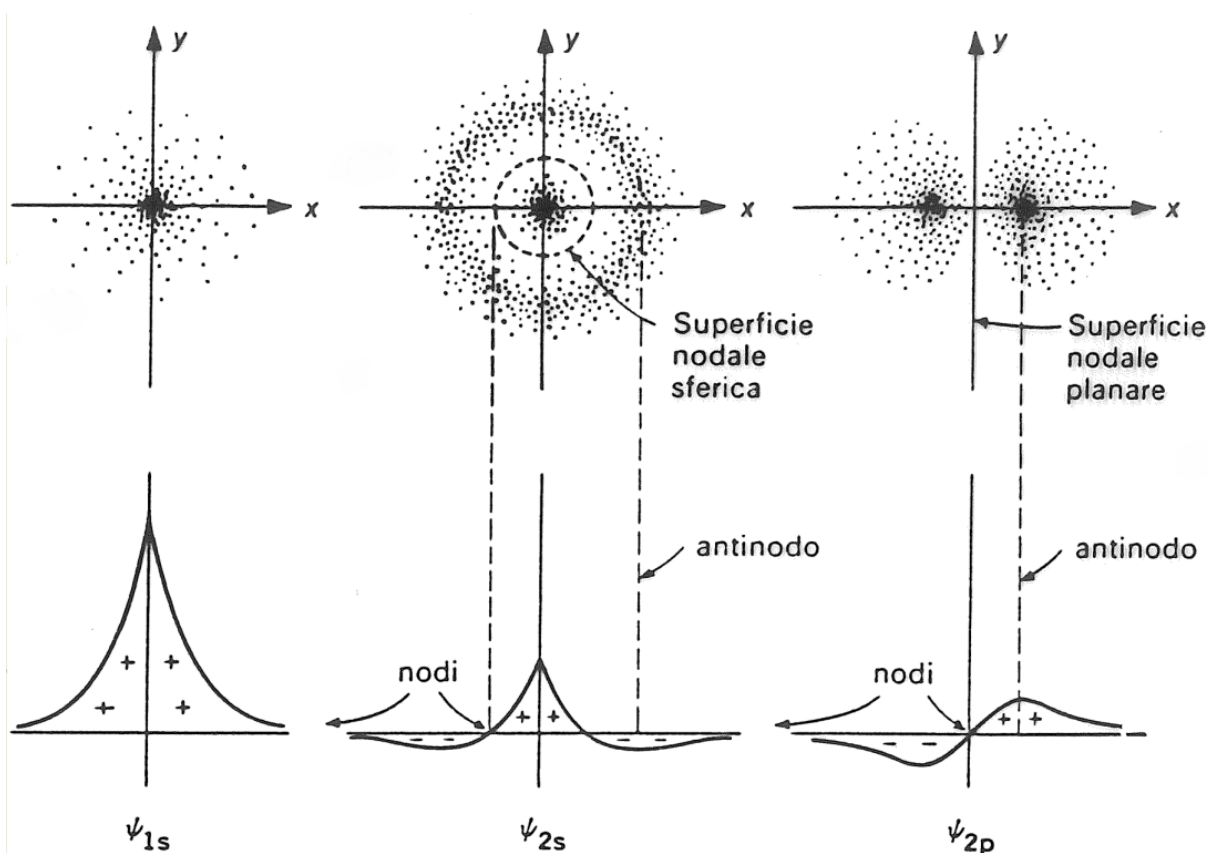


Figura 1.1: Parte radiale

- 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 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 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 :

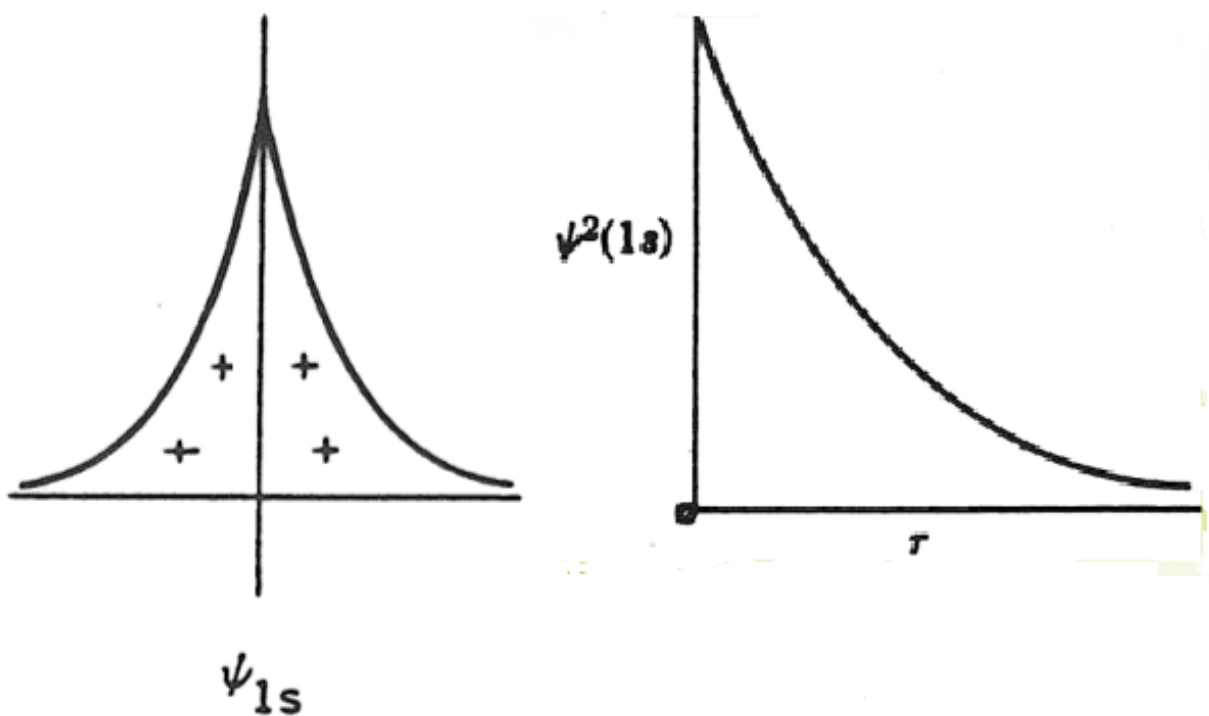


Figura 1.2: Orbitale dell'idrogeno

- 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. Moltiplicando il quadrato della funzione d'onda Ψ^2 per il volume elementare $dV = 4\pi r^2 dr$, è possibile calcolare la probabilità che un elettrone ha di trovarsi in uno spazio sferico definito dallo spessore dr della sfera di raggio r . In particolare, usando la forma Pdr , risulta $P = 4\pi r^2 \Psi^2$ dove P è la **funzione di distribuzione radiale**.

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 .

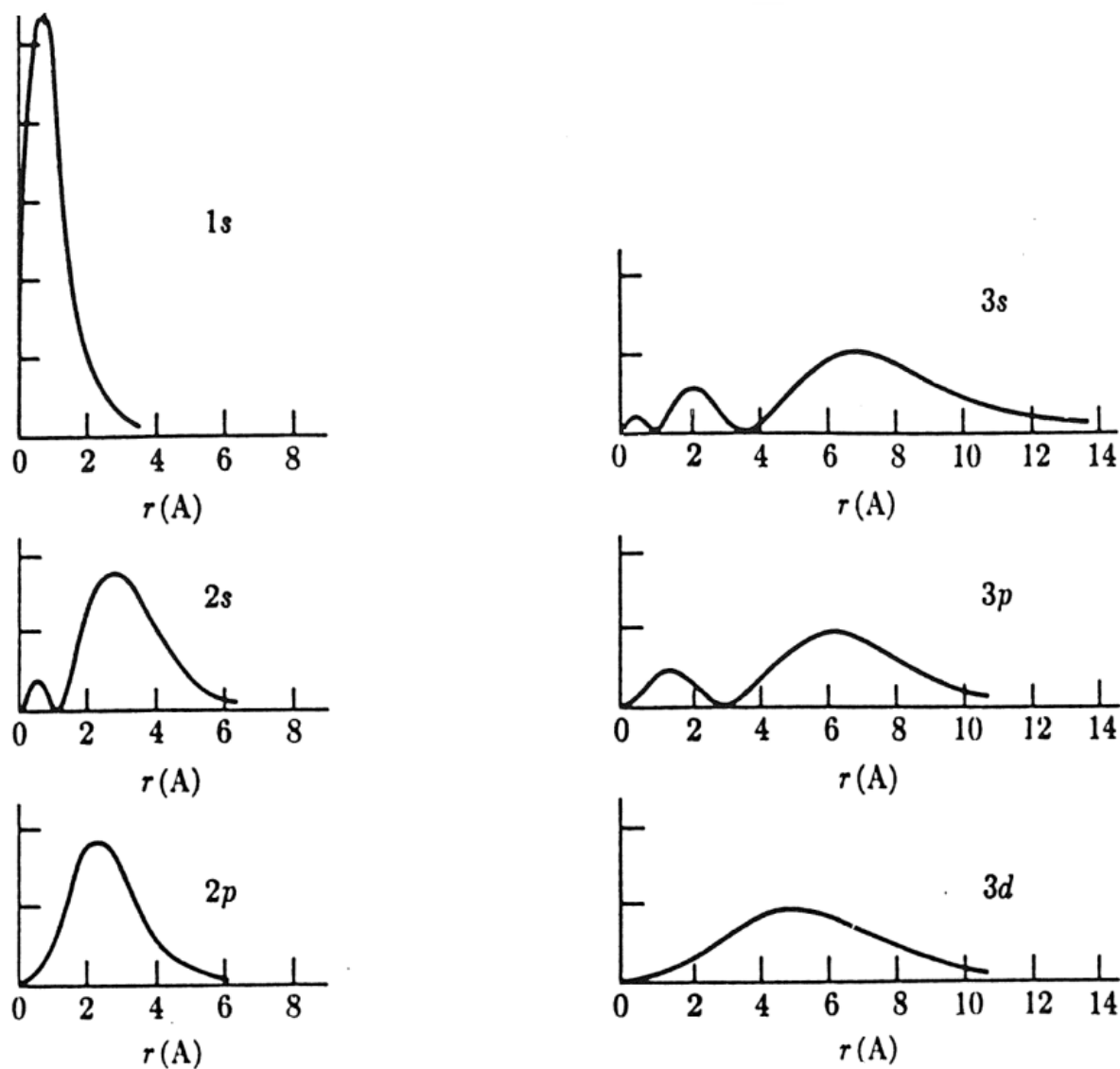
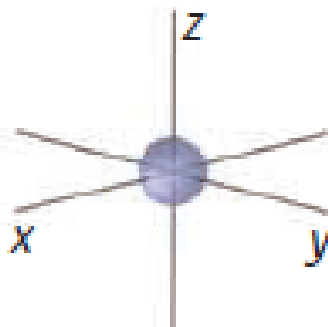
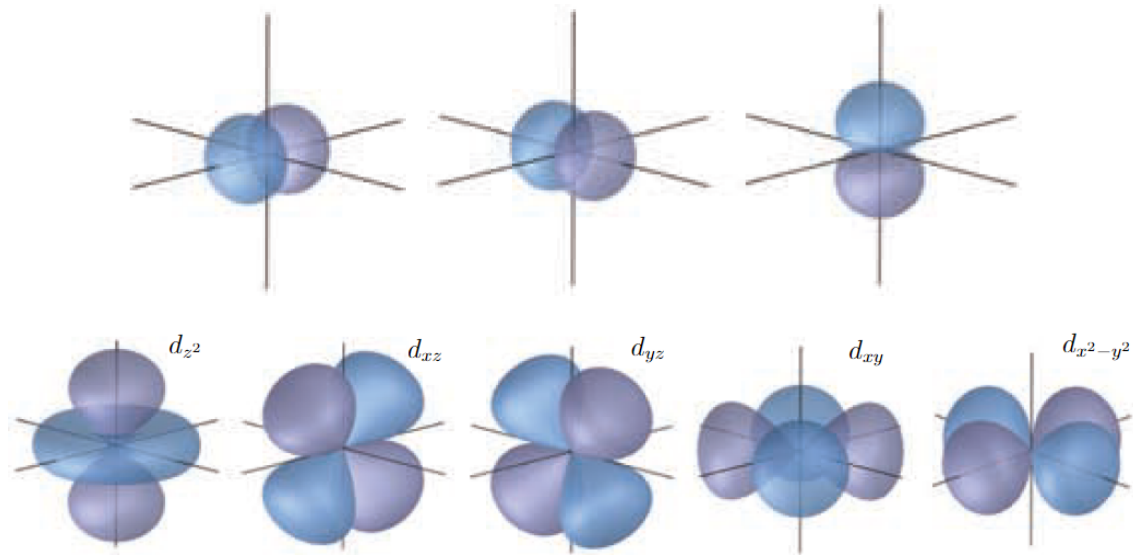


Figura 1.3: Probabilità di trovare l'elettrone in un guscio sferico, ottenuta dal quadrato del modulo della parte radiale dell'orbitale.





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 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 .

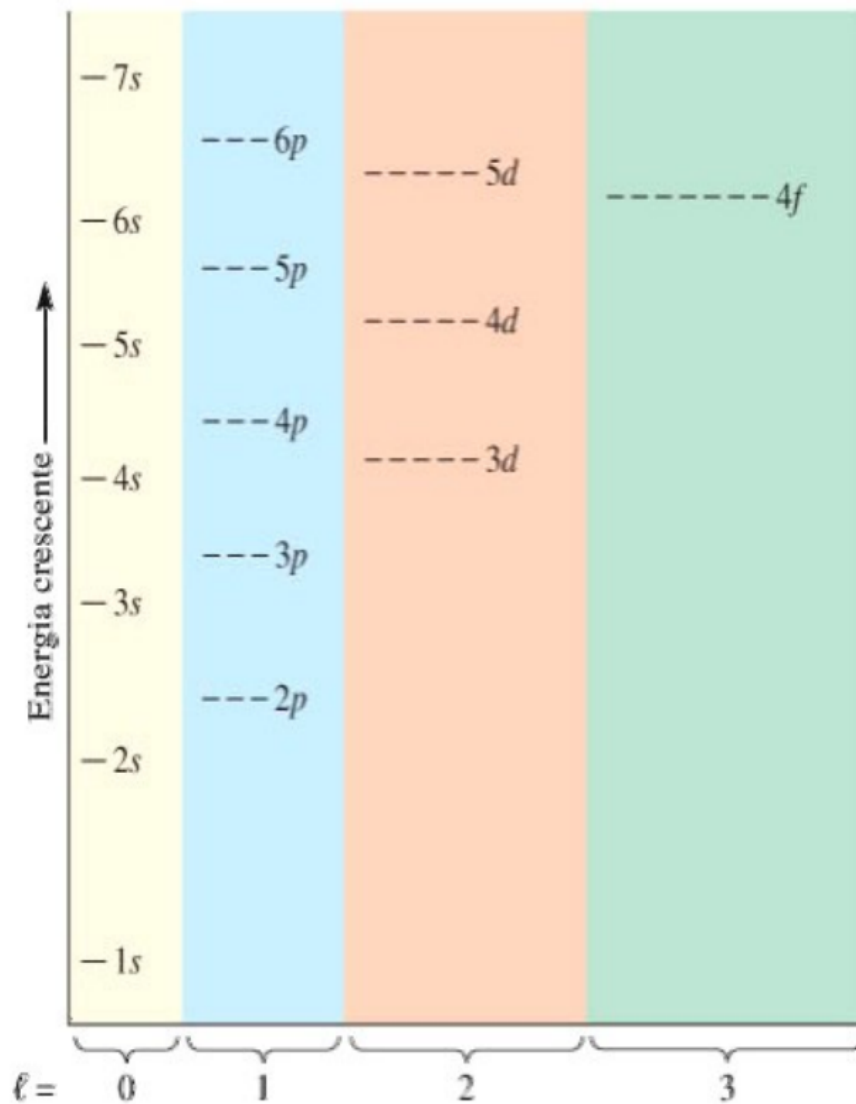


Figura 1.4: Ordine di occupazione degli orbitali

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 immediatamente 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.

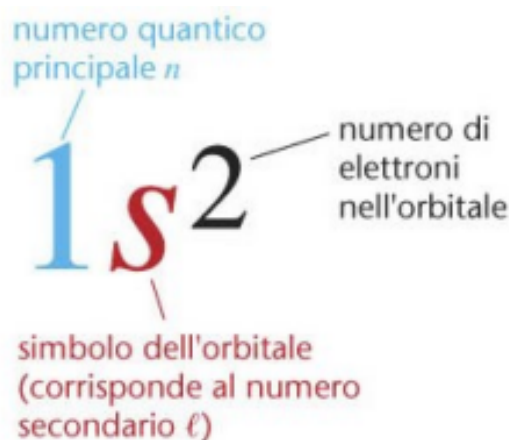
Va da ricordare che vige il principio di esclusione di Pauli, che afferma che un orbitale non può contenere più di due elettroni, per cui:

- 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 N^{3-} con 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.).

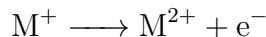
In generale con potenziale di ionizzazione indichiamo l'idea concettuale di Einstein: l'energia necessaria per far sì che l'elettrone vinca l'attrazione elettrone-nucleo.

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



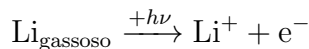
E così a crescere: terza, quarta ecc.

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:



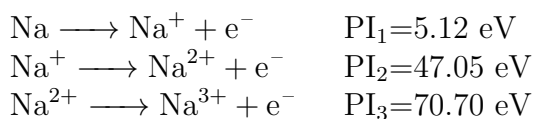
L'energia richiesta non è elevatissima. Lo ione Li^+ avrà la configurazione elettronica dell'elio.

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 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. Na^+ ha la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede, il neon. Se volessi strappare il secondo elettrone al sodio 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.

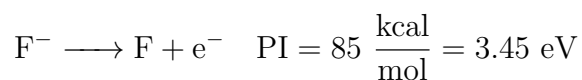
- Per l'ossigeno serve meno energia perché esso ha 4 elettroni negli orbitali 2p, per cui il quarto elettrone si posiziona in un orbitale che era già parzialmente occupato. Quindi un orbitale ha due elettroni, ma l'avere due elettroni nello stesso orbitale destabilizza il sistema perché i due elettroni 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.

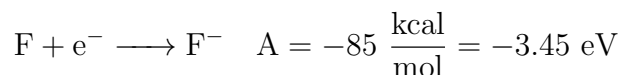
1.3.4 Affinità elettronica

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 ΔH è positivo, se cede energia all'ambiente circostante è negativo.

ES

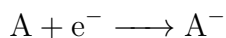


Il potenziale di ionizzazione è positivo perché noi diamo energia ad un sistema per strappargli un elettrone.



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:

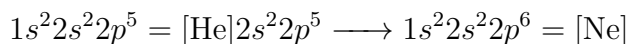
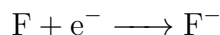


Riprendiamo l'esempio del fluoro: cedendogli un elettrone otteniamo uno ione negativo e la liberazione di energia. Si osserva che il potenziale di ionizzazione definito per l'anione è il fenomeno inverso, ossia se volessimo strappare un elettrone a F^- e farlo ridiventare fluoro neutro atomico, l'energia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

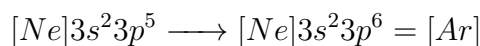
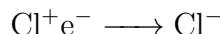
Scendendo lungo un gruppo il valore di affinità elettronica diminuisce, cioè diventa meno negativo, mentre lungo un periodo diventa più negativo.

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 Ψ 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).

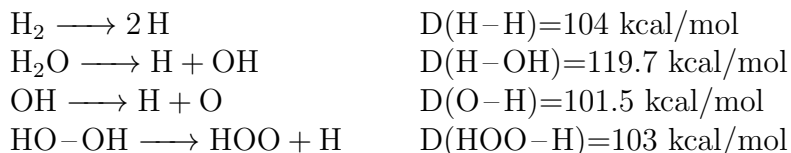
Nel fosforo ci sono orbitali 3p e il disturbo sarà più contenuto in quanto tali orbitali sono più espansi, cosa che implica che l'interazione tra due elettroni sia meno incisiva

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.

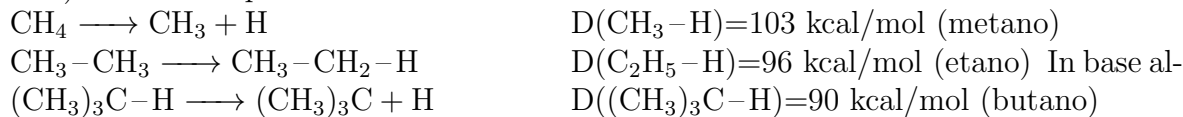
Esempi di dissociazione senza carica:



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 χ l'elettronegatività, χ_A sarà l'elettronegatività relativa all'atomo A e χ_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

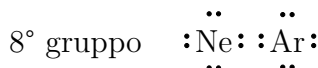
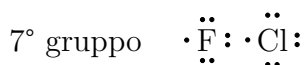
2.1 Il formalismo di Lewis

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. In altre parole, gli elementi perdono o acquistano elettroni in modo tale da raggiungere la configurazione esterna del gas nobile. Tale comportamento prende il nome di **regola dell'ottetto**:

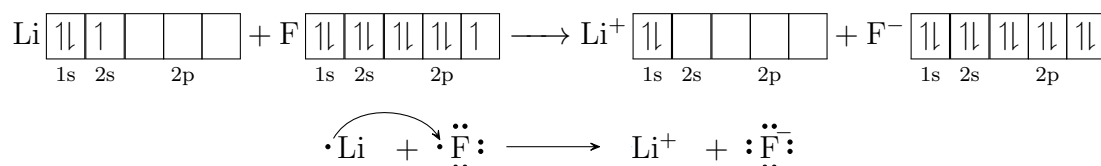
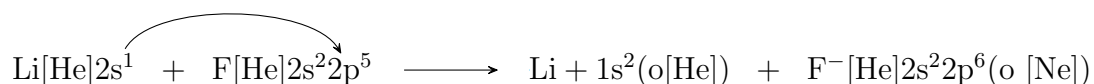
"Gli atomi, nel legarsi tra loro, perdono, acquistano o cedono elettroni per raggiungere uno strato esterno di 8 elettroni. Gli atomi tendono a fare ciò per assumere la configurazione del gas nobile più vicino".

Tale regola vale per elementi del secondo e del terzo periodo e per una gran parte degli altri in composti semplici.

ES1

Consideriamo il fluoruro di litio LiF. Il litio ha un solo elettrone esterno di valenza, l'elettrone s². Il fluoro appartiene al settimo gruppo e ha quindi 7 elettroni esterni, che sono 2 elettroni 2s e 5 elettroni 2p (2s²2p⁵), quindi per entrambi gli elementi gli elettroni 1s non sono di valenza.

Immaginiamo che la molecola LiF sia rappresentabile come un sistema puramente ionico nel quale il litio abbia ceduto il suo unico elettrone esterno al fluoro:



Dopo la freccia il litio non ha più l'elettrone 2s (quindi gli orbitali 2s e 2p sono tutti vuoti). Il fluoro invece ha acquistato questo elettrone ceduto dal litio e adesso ha i livelli 2p pieni, quindi su di esso abbiamo 8 elettroni di valenza, cioè esterni: 2 nel livello 2s e 6 nei tre livelli 2p. In questo modo raggiunge quindi l'ottetto. Il litio, avendo perso l'unico suo elettrone esterno 2s, ha assunto la configurazione elettronica esterna del gas nobile che lo precede, cioè l'elio.

Quindi nel sistema LiF sia il litio, rappresentato in forma cationica, che il litio, rappresentato in forma anionica, si trovano ad avere la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede (litio) o che lo segue (fluoro). Utilizzando il formalismo di Lewis si vede come il litio abbia formalmente ceduto un elettrone al fluoro e su quest'ultimo si abbiano 4 coppie, ossia 8 elettroni esterni.

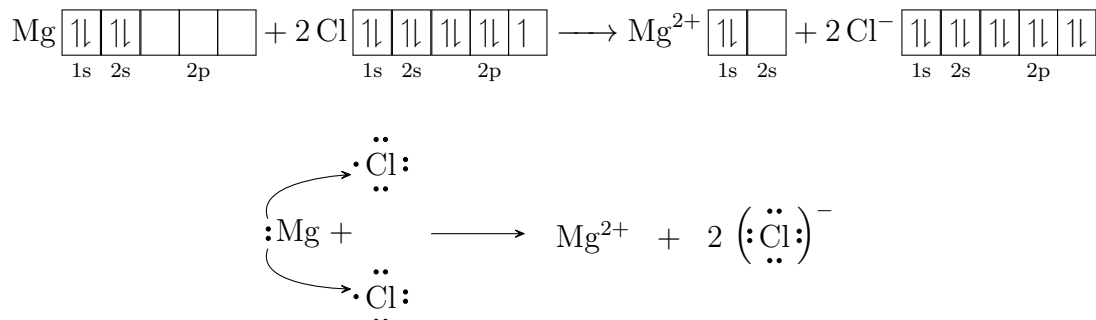
Questo esempio ci indica il modo di ragionare per ottenere le strutture di Lewis.

Attenzione! il formalismo di Lewis non ci permette di ragionare sulle geometrie delle molecole: non ci sono dati che ci permettono di dire nulla sulle geometrie, anche se scriveremo delle molecole tutte su un piano, ma questo approccio non rappresenta una disposizione spaziale della molecola che andremo a scrivere/disegnare.

Es2 MgCl₂

Il magnesio è un elemento del secondo gruppo, ed ha 2 elettroni di tipo s. I suoi orbitali di tipo p sono totalmente vuoti. Il cloro invece è un alogeno, cioè appartiene al 7° gruppo e ha quindi sette elettroni esterni: due nel livello 2s e cinque nel livello 2p.

Immaginiamo che il sistema sia puramente ionico. Sotto questa ipotesi ciò che avviene è che i due elettroni del magnesio vengono ceduti a due diversi atomi di cloro, i quali hanno ciascuno sette elettroni esterni, e in questo modo raggiungono l'ottetto:



Ciò significa che stiamo immaginando che il magnesio perda totalmente due elettroni di tipo s, per cui avrà una carica due volte positiva, e il cloro acquisti un elettrone donato dal magnesio per completare il riempimento dei suoi livelli p. Ovviamente, se il magnesio cede due elettroni e il cloro può acquistarne solo uno, serviranno due atomi di cloro, i quali diventeranno due anioni cloruro.

2.1.2 Eccezioni alla regola dell'ottetto

La regola dell'ottetto parte dall'idea che riempire totalmente i livelli di valenza conferisce elevata stabilità al sistema. Quindi, ragionando in termini di blocco s e p, questo significa avere otto elettroni esterni al massimo, perché nei livelli s e p in totale riusciamo a mettere 8 elettroni. Tuttavia per alcuni composti essa non vale più:

- Per gli elementi di transizione e i loro sistemi molecolari si parla di "**regola dei 18 elettroni**". Tali elementi presentano orbitali 4s, 3d e 4p. Ciò significa che possono ospitare 2 elettroni sui 4s, 10 elettroni sui 3d e 6 elettroni sui 4p, per un totale di 18 elettroni.
- Ci sono molecole che non hanno la struttura tale da raggiungere la somma degli elettroni pari a 8. Ad esempio la molecola H_2 , due atomi di idrogeno che danno luogo alla sua forma molecolare, avrà un totale di due elettroni, in quanto l'atomo di idrogeno ne possiede solo uno. Altri esempi sono gli idruri: LiH , BeH_2 .
- Ci sono molecole che presentano un numero di elettroni superiore a 8. In questi casi si parla di "**valenza espansa**".
- Ci sono infine vari casi in cui il numero di elettroni è dispari, per cui ovviamente non può essere 8.

2.1.3 Criteri per scrivere le strutture di Lewis

- L'atomo di idrogeno è sempre un atomo terminale, quindi in molecole con più atomi sappiamo per certo che l'atomo di idrogeno non andrà al centro;
- L'atomo che presenta la più bassa elettronegatività (esclusi H e ioni metallici) è quello centrale e gli altri vanno disposti attorno ad esso. Se quindi ad esempio in una molecola avessi carbonio e ossigeno al centro ci starebbe il carbonio, perché l'ossigeno è più elettronegativo del carbonio e quindi non si mette al centro. Se avessi zolfo e ossigeno, metterei lo zolfo al centro e l'ossigeno ai lati;
- Si dispongono gli atomi restanti attorno (tenendo presente che non c'è una regola su come metterli attorno, perché non sto ragionando sulla reale geometria, che questa teoria non mi permette di vedere)
- Si considera il numero totale di elettroni di valenza, tenendo conto di eventuali cariche formali (ioni). Cioè: contiamo tutti gli elettroni di valenza di tutti gli atomi e li sommiamo, in modo tale da sapere quanti siamo gli elettroni totali di valenza della molecola. Se poi il sistema molecolare fosse carico ne dovremmo tenere conto, ossia se ha una carica n volte negativa dovremo aggiungere n elettroni al conteggio, se avesse carica m volte positiva dovremo sottrarre m elettroni;
- Si uniscono gli atomi attorno a quello centrale con un legame singolo (detto legame σ), formato una coppia di elettroni, che immagino essere la rappresentazione di una coppia di elettroni di legame.
- Si sottrae dal numero di elettroni totali quelli usati per i legami semplici σ ;
- Le coppie di elettroni restanti vanno assegnate agli atomi esterni, tentando di far raggiungere ad ognuno di questi l'ottetto elettronico. Se continuano ad avanzarne anche dopo che tutti gli elettroni esterni hanno raggiunto l'ottetto, li assegno all'atomo centrale.
- Se dopo quest'ultima operazione l'atomo centrale non risulta ancora circondato da quattro coppie elettroniche, si trasformano alcuni doppietti degli atomi periferici, cioè alcune coppie di elettroni degli atomi esterni, in doppi legami, con l'obiettivo di far raggiungere anche all'atomo centrale l'ottetto elettronico. Secondo questa teoria, se i legami iniziali erano etichettati legami semplici di tipo σ , i successivi (cioè laddove avremo per esempio un doppio legame) verranno etichettati legami π (presenti in genere con atomi quali C, N, O e S).

Per quanto riguarda gli orbitali: orbitale di natura σ significa che c'è densità di carica lungo l'asse di legame, cioè lungo la congiungente dei due nuclei; orbitale di natura π significa che lungo l'asse di legame ci sarà un piano nodale

Attenzione! La regola di Lewis per cui il secondo legame che si forma è di tipo π non è sempre vera, infatti ci sono alcune molecole in cui sono presenti due legami, ma non è vero che sono uno σ e uno π . Una di queste è la molecola C_2 , in cui i due atomi di carbonio sono legati da un doppio legame ed entrambi i legami hanno natura π .

Come abbiamo visto si lavora solo con gli elettroni di valenza. Va da ricordare:

- Gli elementi del 1° gruppo hanno un solo elettrone di valenza;
- Quelli del 2° gruppo ne hanno due;
- Quelli del 3° gruppo ne hanno tre;
- Quelli del 4° gruppo ne hanno quattro;
- Così via

Se quindi volessi sapere ad esempio quanti elettroni di valenza ha il silicio, come scrivo la configurazione elettronica?

Il silicio ha pieni gli orbitali 1s, 2s e 2p. Ha poi come elettroni di valenza i 3s e i 3p. In particolare il silicio sta sotto l'ossigeno¹, quindi esso avrà due elettroni nei livelli 3s e due elettroni sui 3p (come l'ossigeno, che ha configurazione $2s^2 2p^2$). Inoltre la configurazione $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ può essere scritta come configurazione del neon (che è il gas nobile che precede il silicio) più i suoi elettroni di valenza: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$.

2.1.4 Esempi

- ES1 N_2 n.e.=10

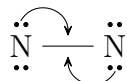
L'azoto appartiene al quinto gruppo (azoto, fosforo, arsenico, antimonio e bismuto), quindi i suoi elettroni di valenza sono 5: due di tipo s e tre di tipo p. Avendone due atomi, in totale avremo 10 elettroni.

Avendo solo due atomi dello stesso tipo, non si pone il problema di chi porre al centro, si possono considerare come due punti uniti da una linea, quindi li mettiamo accanto e li uniamo con un segmento che rappresenta un legame, il quale è costituito da una coppia di elettroni:



Ciò significa che adesso restano 8 elettroni, che dovrò distribuire a coppie sui due atomi. Riusciamo a mettere due coppie su un azoto e due coppie sull'altro.

A questo punto contiamo gli elettroni su ogni atomo. Va da notare che i due elettroni impiegati nel legame contano come 2 elettroni per ciascun atomo, per cui per entrambi avremo 4 elettroni dati da due coppie più due elettroni di legame, per un totale di 6. Entrambi gli atomi di azoto quindi non raggiungono l'ottetto. Siccome la formula di Lewis prevede che ci siano 8 elettroni attorno a tutti gli atomi andiamo avanti: per ognuno dei due atomi, trasformiamo un doppietto in un doppio legame:



Se trasformassi un solo doppietto in doppio legame (ad esempio uno dell'azoto a sinistra), sull'atomo a sinistra avrei 2 elettroni dati dai doppietti più 4 elettroni di legame, quindi il totale è ancora 6 e l'ottetto non è stato raggiunto; sull'atomo a destra invece avremmo 4 elettroni dai doppietti più 4 di legame, dunque totale è 8: l'ottetto è stato raggiunto.

¹La sequenza è: ossigeno, silicio, germanio, stagno e piombo

Per far raggiungere l'ottetto anche all'azoto a sinistra, trasformo un doppietto dell'atomo a destra in un legame. Così facendo avremo un triplo legame tra i due atomi di azoto e un solo doppietto su ciascuno di esso:



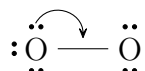
A questo punto entrambi gli atomi hanno raggiunto l'ottetto, perché ambedue avranno 6 elettroni dai legami e 2 dai doppietti, per un totale di 8.

- ES2 O₂ n.e.=12

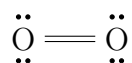
L'ossigeno è al sesto gruppo quindi ha 6 elettroni esterni, avendone due atomi in totale ci sono 12 elettroni. Mettiamo accanto i due atomi e li uniamo con un legame che consuma 2 elettroni:



I 10 elettroni restanti vanno distribuiti a coppie tra i due atomi. Mettiamo una coppia su un ossigeno e una sull'altro. Restano 6 elettroni. Se diamo ancora una coppia ciascuno resta una coppia, che assegniamo in modo arbitrario ad uno dei due, ad esempio a quello sinistro. In questo modo un atomo di ossigeno avrà 8 elettroni (3 coppie più 2 di legame) e raggiunge l'ottetto, l'altro ha 6 elettroni (2 coppie più 2 di legame) e non lo raggiunge.



Trasformiamo allora uno dei doppietti dell'ossigeno che ne ha 3 in doppio legame:



Contando adesso gli elettroni, sia a sinistra che a destra avremo attorno 8 elettroni (2 coppie più 4 di legame)

Va da notare che non potevamo prevedere che un sistema a 10 elettroni quale N₂, propone un triplo legame, mentre un sistema a 12 elettroni quale O₂ è formato da un doppio legame. Questa regola quindi ci permette di scrivere le formule di struttura delle molecole

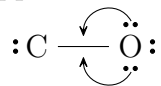
- ES3 CO n.e.=10

Il monossido di carbonio è formato da un atomo di carbonio, che è del quarto gruppo e ha 4 elettroni di valenza, e da un atomo di ossigeno, che è del sesto gruppo e ha 6 elettroni di valenza, per un totale di 10 come nel caso di N₂, quindi ci troveremo in una situazione analoga.

Per prima cosa scriviamo il carbonio e l'ossigeno e li leghiamo con un legame semplice



Abbiamo consumato due elettroni, quindi ne restano 8. Essendoci atomi diversi, si inizia ad assegnare doppietti all'atomo più elettronegativo fin quando non raggiunge l'ottetto. In questo caso l'ossigeno è più elettronegativo, quindi ad esso assegno 3 coppie e solo dopo la coppia che resta la metto sul carbonio



L'ossigeno qui ha già raggiunto l'ottetto (3 coppie + un legame semplice), mentre il carbonio ha solo 4 elettroni (un doppietto e un legame semplice).

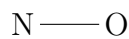
Allora trasformiamo prima un doppietto dell'ossigeno in legame, ma così facendo il carbonio non raggiunge ancora l'ottetto, dunque trasformiamo anche un secondo doppietto in legame. In questo modo otterremo un triplo legame e ci sarà un doppietto sul carbonio e uno sull'ossigeno:



L'ottetto è così raggiunto per entrambi gli atomi (un doppietto e 6 elettroni di legame)

- ES4 NO n.e.=11

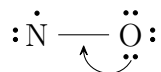
L'azoto ha 5 elettroni di valenza, mentre l'ossigeno ne ha 6. In totale abbiamo 11 elettroni, ed è il primo esempio con numero di elettroni dispari. Mettiamo i due atomi accanto e li leghiamo con un legame semplice:



Restano 9 elettroni. Essendo dispari non possiamo ottenere solo doppietti: avremo 4 doppietti e un elettrone.

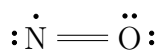
Iniziamo ad assegnare a coppie questi elettroni all'atomo più elettronegativo fino a fargli raggiungere l'ottetto. In questo caso è l'ossigeno, a cui diamo 3 doppietti. Restano 3 elettroni, che diventano un doppietto e un elettrone dispari posti sull'azoto.

Mentre l'ossigeno ha raggiunto l'ottetto, l'azoto no ed è anche lontano dal raggiungerlo, perché intorno ha 5 elettroni (due dal legame, una coppia e un elettrone spaiato). Trasformiamo allora un doppietto dell'ossigeno in doppio legame:



L'ossigeno continua ad aver raggiunto l'ottetto (4 dai legami più 4 dai doppietti), l'azoto avrà 7 elettroni (4 dai legami più 2 dai doppietti più 1 spaiato). Dobbiamo fermarci, non abbiamo cos'altro fare: l'ottetto, per l'azoto, non può essere raggiunto. Se trasformassimo un ulteriore doppietto dell'ossigeno in legame, sull'azoto ci sarebbero 9 elettroni, cosa impossibile perché al massimo attorno ad un atomo possono stare 8 elettroni.

Secondo la descrizione di Lewis avremo un elettrone spaiato su questa molecola, cosa che comporta l'avere proprietà paramagnetiche. Infatti i fenomeni magnetici sono dovuti all'esistenza di elettroni spaiati sulla molecola



- ES5 NO⁺

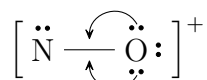
Consideriamo il catione della molecola precedente. Abbiamo strappato un elettrone, per cui nel conteggio finale dovremo togliere un elettrone. L'azoto dà 5 elettroni, l'ossigeno 6, meno uno in totale 10.

Uniamo i due atomi con un legame:

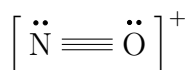


Consumiamo due elettroni, ne restano 8. Inizio a completare l'ottetto dell'elemento più elettronegativo che è l'ossigeno: ad esso diamo 3 doppietti. Resta un doppietto che diamo all'azoto.

L'ossigeno ha raggiunto l'ottetto, l'azoto ha solo 4 elettroni (un doppietto e due dal legame). Trasformiamo allora due diversi doppietti dell'ossigeno in ulteriori legami:



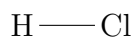
In questo modo si ottiene un triplo legame che contiamo come 6 elettroni, in più su ciascun atomo c'è un doppietto per cui entrambi hanno 8 elettroni intorno. Quindi quello che succede togliendo un elettrone a questa molecola è che il numero di legami aumenta: da 2 nella molecola NO a 3 nella molecola NO⁺



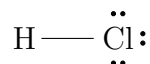
- ES6 HCl n.e.=8

L'acido cloridrico è formato da idrogeno, che ha un solo elettrone e cloro, che ne ha 7, per un totale di 8.

Leghiamo i due atomi usando due elettroni per formare un legame semplice:



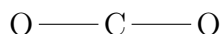
Restano 6 elettroni da assegnare all'atomo più elettronegativo, ossia al cloro:



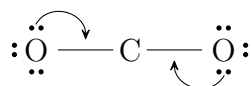
Il cloro ha raggiunto l'ottetto. Ovviamente non ci poniamo il problema per l'idrogeno perché esso ha solo un orbitale 1s e al massimo può avere attorno a sé 2 elettroni, che sono quelli del legame.

- ES7 CO₂

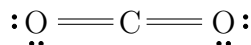
Nell'anidride carbonica l'elemento meno elettronegativo è il carbonio, che quindi va al centro, mentre ai lati opposti vanno i due atomi di ossigeno:



I due atomi di ossigeno danno 12 elettroni, il carbonio ne dà 4. In totale sono 16, ma ne abbiamo usati 4 per formare i legami e quindi ne restano 12, che distribuiamo agli atomi esterni più elettronegativi. Essendoci 2 ossigeni, assegnamo a ciascuno una coppia alla volta:



Riusciamo a distribuire tutti gli elettroni mettendo 3 coppie su ciascun ossigeno, senza che ne rimangano. Questi avranno così raggiunto l'ottetto (6 elettroni dalle coppie e due dal legame), a differenza del carbonio che attorno a sé solo 4 elettroni dovuti ai due legami semplici. Pertanto trasformiamo un doppietto dell'ossigeno a sinistra in doppio legame e altrettanto facciamo con l'ossigeno a destra:



In questo modo sia gli ossigeni (con due doppietti e 4 elettroni di legame) che il carbonio (con 8 elettroni di legame) hanno completato l'ottetto.

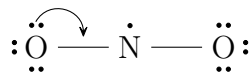
Il formalismo di Lewis quindi ci dice che l'anidride carbonica va scritta con doppi legami carbonio-ossigeno. Ribadiamo poi che tale formalismo non entra nel merito della vera geometria della molecola, cionostante l'abitudine è quella di scrivere gli atomi che stanno attorno a quello centrale in modo tale che siano più distanti possibile.

• ES8 NO₂ n.e.=17

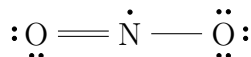
Nel diossido di azoto i due ossigeni danno 12 elettroni, l'azoto 5, per un totale di 17 elettroni. L'azoto è l'atomo più elettronegativo tra i due, quindi lo mettiamo al centro e ai suoi lati poniamo gli ossigeni, che leghiamo all'azoto con due legami semplici:



Abbiamo consumato 4 elettroni, ne restano 13 che distribuiamo attorno agli atomi esterni, perché più elettronegativi. Assegnando una coppia per volta alternando gli ossigeni fino a che questi raggiungano l'ottetto, consumiamo 12 elettroni (3 coppie per atomo). L'elettrone restante viene assegnato all'azoto centrale:



In questo modo l'azoto ha 5 elettroni. Avendo attorno a sé un numero dispari di elettroni possiamo già prevedere che non raggiungerà l'ottetto. L'unica cosa che si può fare è prendere un doppietto qualunque di uno dei due ossigeni e trasformarlo in doppio legame:

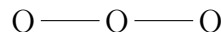


In questo modo l'ossigeno di sinistra ha raggiunto l'ottetto (4 dai doppietti più 4 dai legami), quello di destra pure (6 dai doppietti e 2 dal legame), ma l'azoto ha solo 7 elettroni (4 dal doppio legame, 2 dal legame singolo e 1 spaiato). Non possiamo fare altro.

Tuttavia questo formalismo ci suggerisce che questa molecola, avendo un elettrone spaiato, mostrerà proprietà paramagnetiche.

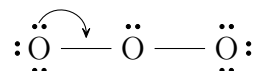
- ES9 O_3^2 n.e.=18

Essendo composto da 3 atomi di ossigeno, ne mettiamo uno qualunque al centro e gli altri due ai lati e leghiamo i tre atomi con due legami semplici

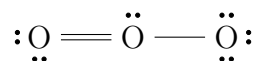


In totale abbiamo 18 elettroni, meno 4 usati per i legami ne restano 14, che dobbiamo distribuire col criterio finora usato. Infatti, sebbene abbiano la stessa elettronegatività perché sono tutti identici, gli elettroni vanno comunque assegnati prima agli atomi periferici e se restano a quello centrale.

14 elettroni significa 7 coppie. Assegniamo 3 coppie all'atomo a sinistra e 3 coppie all'atomo di destra così che raggiungano l'ottetto, e la coppia che resta la assegniamo all'atomo centrale:



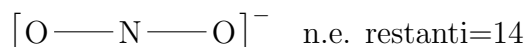
A differenza di quelli periferici, l'ossigeno centrale non ha raggiunto l'ottetto. Prendiamo allora uno qualunque dei 6 doppietti degli atomi periferici e lo trasformiamo in un ulteriore legame:



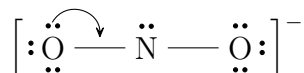
In questo modo l'atomo di sinistra (con 4 elettroni dai doppietti e 4 dai legami), che quello centrale (con 2 elettroni dai doppietti e 6 dai legami), che quello di destra (con 6 elettroni dai doppietti e 2 dai legami) hanno raggiunto l'ottetto

- ES10 NO_2^- n.e.=18

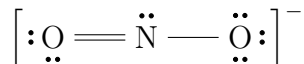
Nell'anione nitrato i due ossigeni forniscono 12 elettroni, l'azoto 5 per un totale di 17, più una carica negativa si arriva a 18. Mettiamo al centro l'azoto perché meno elettronegativo, ai lati i due ossigeni e li leghiamo all'azoto con due legami semplici:



Consumiamo 4 elettroni coi legami, ne restano 14, ovvero 7 coppie. Assegniamo 6 di queste ai due ossigeni laterali che così raggiungono l'ottetto, e quella restante all'azoto:



L'azoto avrà solo 6 elettroni intorno, quindi prendiamo un doppietto qualunque da uno dei due atomi e lo trasformiamo in un ulteriore legame:



Si ottiene una formula in cui l'ossigeno a sinistra (con 4 elettroni dai doppietti e 4 dai legami), quello a destra (con 6 elettroni dai doppietti e 2 dal legame) e l'azoto (con 2 elettroni dal doppietto e 6 dai legami) hanno raggiunto l'ottetto.

²L'ozono è un allotropo dell'ossigeno. Se ne sente l'odore quando durante un temporale vi sono forti fulmini e l'ossigeno dell'aria viene in parte trasformato in ozono. L'odore è simile a quello della pioggia. Inoltre esso è molto ossidante, tant'è che in alcuni posti viene utilizzato per rendere potabili le acque

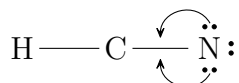
Non avendo elettroni spaiati, questo anione non presenta proprietà paramagnetiche ma solo diamagnetiche, che sono una proprietà intrinseca di tutti i sistemi (anche di quelli che hanno elettroni spaiati, in quel caso si sommano proprietà paramagnetiche e diamagnetiche), dovuta a livelli elettronici pieni, e gli elementi, anche quando hanno elettroni spaiati, hanno i livelli interni pieni. Fa eccezione solo l'idrogeno, perché non ha livelli interni.

- ES11 HCN n.e.=10

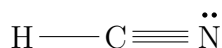
Per disegnare l'acido cianidrico ricordiamo che l'idrogeno è sempre un atomo terminale, per cui per quale atomo mettere al centro confrontiamo solo l'elettronegatività di carbonio e azoto. Il carbonio è meno elettronegativo, quindi va al centro:



L'idrogeno contribuisce con un elettrone, il carbonio con 4 e l'azoto con 5 per un totale di 10. Legando idrogeno e azoto consumiamo 4 elettroni, quindi ne restano 6 ossia 3 doppietti che assegnamo all'atomo esterno più elettronegativo, cioè l'azoto



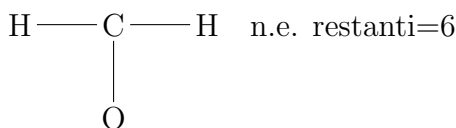
L'azoto raggiunge l'ottetto (6 dai doppietti e 2 dal legame), per l'idrogeno non si pone il problema perché può ospitare solo due elettroni. Il carbonio invece ha solo 4 elettroni dai legami, quindi trasformiamo due doppietti dell'azoto in ulteriori legami (se ne trasformassimo solo uno attorno al carbonio ci sarebbero 6 elettroni):



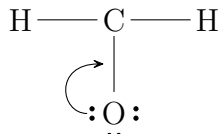
Carbonio e azoto saranno quindi legati da un triplo legame. In questo modo sia carbonio (con 8 elettroni di legame) e l'azoto (con 6 elettroni di legame e 2 dal doppietto) raggiungono l'ottetto

- ES12 CH₂O n.e.=12

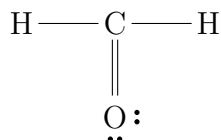
La formaldeide va scritta con carbonio al centro (è il meno elettronegativo) e i due idrogeni e l'ossigeno intorno legati ad esso con un legame semplice:



N.B.: sebbene in questa formula i legati siano posti a 90° l'uno dall'altro, ciò non è un'indicazione sulla vera geometria della molecola. Due atomi di idrogeno danno 2 elettroni, l'ossigeno 6 e il carbonio 4, per un totale di 12. Consumiamo però 6 elettroni nei legami, quindi ne restano 6, che assegnamo all'ossigeno in quanto più elettronegativo e che raggiunge così l'ottetto (6 elettroni dai doppietti più 2 dal legame). Il carbonio centrale invece non lo ha raggiunto, quindi trasformiamo un doppietto dell'ossigeno in doppio legame:

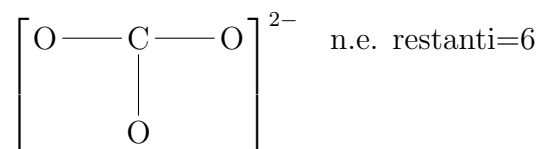


Si forma quindi un doppio legame tra carbonio e ossigeno. In questo modo il carbonio (con 8 elettroni di legame) e l'ossigeno (con 4 elettroni dai doppietti e 4 dai legami) raggiungono l'ottetto.

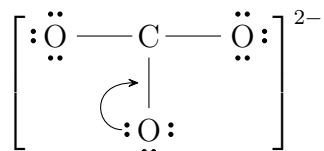


- ES13 CO_3^{2-} n.e.=24

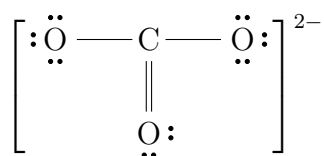
Nell'anione carbonato il carbonio fornisce 4 elettroni, i tre ossigeni in totale 18, più le due cariche in totale abbiamo 24 elettroni. Al centro mettiamo il carbonio che è meno elettronegativo e mettiamo i tre ossigeni attorno, legandoli ad esso con legami semplici:



Con i legami consumiamo 6 elettroni, ne restano 18 cioè 9 coppie, che distribuiamo ai 3 ossigeni, esaurendoli tutti:



Così facendo i 3 ossigeni hanno raggiunto l'ottetto, mentre il carbonio ha 6 elettroni dati da tre legami. Scegliamo allora un qualunque doppietto da uno qualsiasi dei tre ossigeni e lo trasformiamo in doppio legame



In questo modo il carbonio raggiunge l'ottetto (8 elettroni di legame).

Con quale criterio abbiamo scelto di usare un doppietto di uno dei tre atomi di ossigeno e non degli altri?

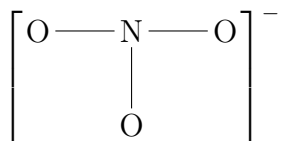
Nessun criterio, in modo arbitrario. Siamo noi a scegliere quale dei tre ossigeni sia legato al carbonio con un doppio legame. Quindi quando abbiamo due o più atomi esterni identici e scegliamo quale debba essere legato all'atomo centrale con un doppio legame quello che stiamo facendo è ipotizzare che ci sia una "formula limite" tra le varie possibili, perché avremmo potuto benissimo scegliere che fosse l'atomo di sinistra a essere legato con un doppio legame, o quello a destra. Tutte e tre le formule sono possibili.

Verrà chiarito meglio dopo, per il momento diciamo che stiamo scrivendo una delle possibili formule-limite.

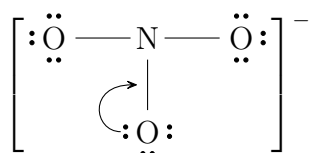
- ES14 NO_3^- n.e.=24

Nell'anione nitrato i tre ossigeni forniscono 18 elettroni, l'azoto fornisce 5 elettroni e siamo a 23, avendo una carica negativa abbiamo un elettrone extra da considerare per cui in totale 24, come nel caso precedente.

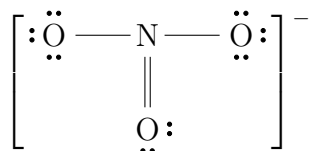
L'azoto va al centro in quanto meno elettronegativo, mentre gli ossigeni vanno messi attorno. Per legarli all'azoto consumiamo 6 elettroni:



Restano 18 elettroni, cioè 9 coppie: ne assegniamo 3 a ciascun ossigeno, esaurendole tutte:



Gli ossigeni hanno raggiunto l'ottetto, l'azoto no. Allora ancora una volta, in modo del tutto arbitrario, trasformiamo un doppietto di uno qualunque tra i tre ossigeni in doppio legame:

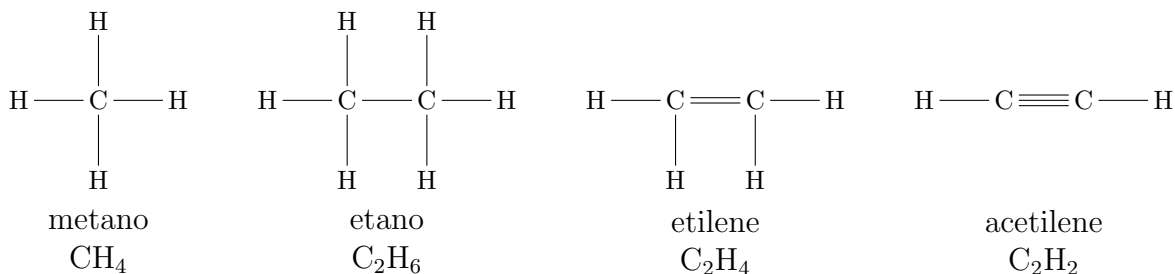


Adesso anche l'azoto ha raggiunto l'ottetto (8 elettroni di legame).

Anche in questo caso abbiamo scelto una delle tre possibili formule limite, che corrispondono ad avere un doppio legame con l'ossigeno a sinistra, in basso o a destra. Quello che si dovrebbe fare è scriverle tutte e tre e dire che le formule sono ugualmente probabili.

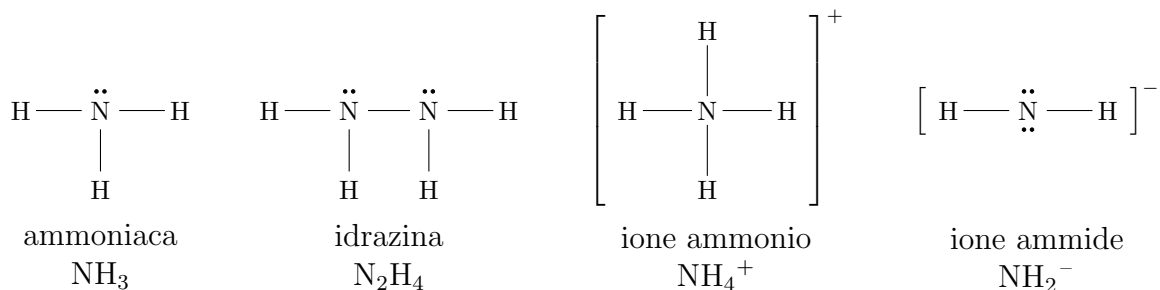
2.1.5 Strutture molecolari pi sbaddu

- Gruppo 4A

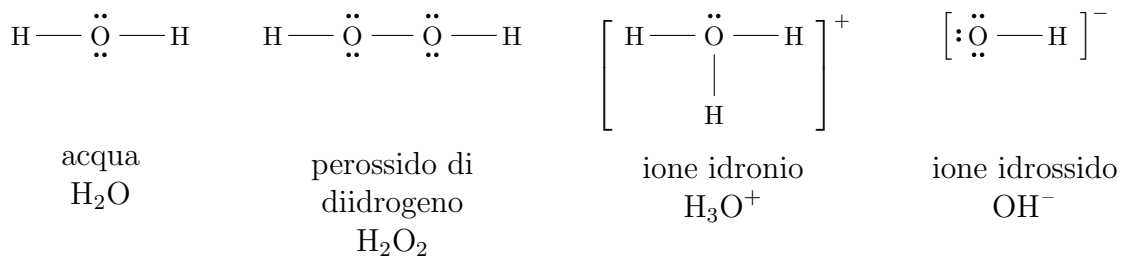


Nota: il metano è il gas che arriva nelle tubature. Considerando le regole di Lewis, l'idrogeno è periferico, quindi il carbonio va al centro. In totale la molecola ha 8 elettroni (4 dal carbonio e 4 dai quattro idrogeni), che consumiamo tutti nel legare gli atomi di idrogeno al carbonio, il quale così raggiunge l'ottetto. Analogamente per le altre molecole, che sono simili.

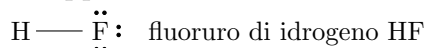
- Gruppo 5A



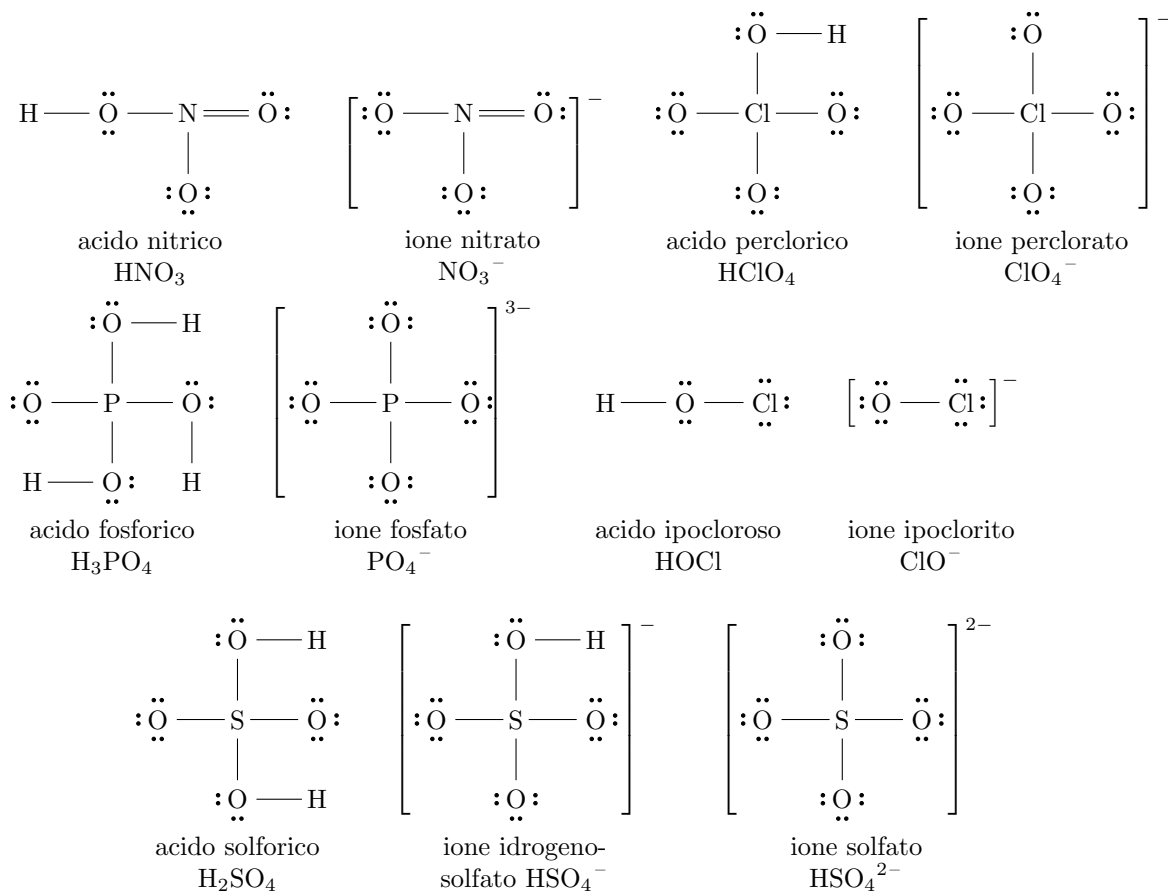
- Gruppo 6A



- Gruppo 7A



- Ossiacidi comuni e i loro anioni



Nota: a volte la formula dell'acido solforico viene scritta con dei doppi legami zolfo ossigeno. Il motivo è che inizialmente, partendo dal concetto di valenza, si facevano partire dall'atomo tanti

legami quant'era la sua valenza. Nell'acido solforico lo zolfo ha valenza 6, quindi per legarlo a 4 ossigeni due di questi dovranno avere un doppio legame. In questo modo però attorno allo zolfo ci sarebbero 12 elettroni, quindi la regola dell'ottetto sarebbe violata. È quindi più corretto rappresentarlo come abbiamo fatto noi. Analogamente per i due ioni solfati.

2.1.6 Il concetto di risonanza

Entriamo nel merito di quei composti che possono presentare più formule-limite, come ad esempio gli ioni nitrato NO_3^- e carbonato CO_3^{2-} . Ci chiediamo quindi perché scriviamo solo una delle varie formule possibili e cosa implica che ci sia più di una possibilità

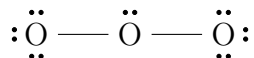
Per rispondere a queste domanda, dobbiamo introdurre una definizione impropria dell'**ordine di legame**(o bond order): per il momento questa sarà sufficiente, in seguito ne daremo una più precisa.

Per il momento consideriamo l'ordine di legame come il numero di legame. Quindi un legame semplice ha ordine di legame 1, un legame doppio ordine di legame 2, un triplo ordine 3 ecc.

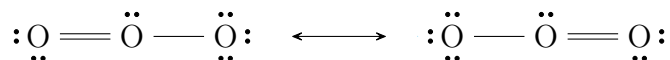
Dobbiamo capire quali formule diverse possono essere scritte e come queste contribuiscano alla formula reale, perché è chiaro che se possiamo scrivere più formule queste saranno o tutte vere o tutte false, oppure se è vera solo una di questa dovremmo il perché, dato che l'abbiamo scelta arbitrariamente.

Riprendiamo quindi alcuni esempi delle formule di struttura:

- ES1 O_3



Osservando gli elettroni esterni degli ossigeni notavamo che quello centrale non raggiungeva l'ottetto, per cui sceglievamo un doppietto dell'ossigeno o di sinistra o di destra e lo trasformavamo in doppio legame:

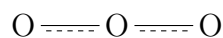


Entrambe le scelte sono valide, perché in entrambi i casi tutti e tre gli atomi hanno raggiunto l'ottetto. Qual è allora quella vera?

Se non potessimo distinguere i due atomi di ossigeno, potremmo pensare che la formula a destra non sia altro che quella di sinistra ruotata di 180° , quindi sarebbero la stessa formula. Nella realtà invece possiamo distinguere i due ossigeni, ad esempio imponendo che siano due isotopi diversi, per cui le formule-limite sono diverse. Tuttavia esse non sono vere, perché nella realtà l'ozono può essere descritto al 50% da una formula e al 50%, dall'altra, ossia la funzione d'onda molecolare sarà data da una combinazione lineare della funzione d'onda che descrive la struttura a sinistra e di quella che descrive la struttura a destra.

In altre parole, nella molecola dell'ozono non abbiamo un doppio legame e uno semplice: entrambi i legami saranno una via di mezzo tra un legame semplice e uno doppio. Ne segue che l'ordine di legame non è 1 per un legame e 2 per l'altro, ma vale 1.5 per entrambi. Ciò significa che essi mostrano solo in parte carattere di doppio legame. Ciò si può anche verificare sperimentalmente, perché conosciamo

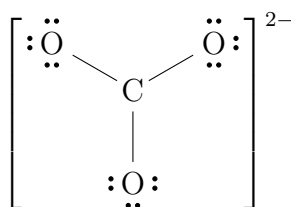
il valore delle distanze di legame sia nel caso di legame semplice che nel caso di legame doppio. Se ci fosse un legame semplice e uno doppio, uno dovrebbe essere più lungo dell'altro³, ma il valore della distanza di legame che si misura per questi due legami è tra quello di un legame semplice e quello di un legame doppio



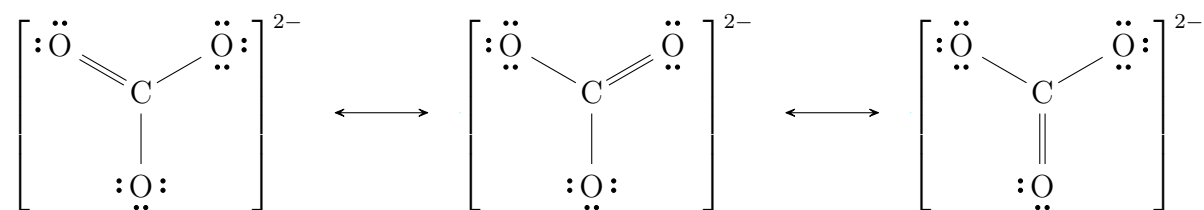
Quindi nella realtà le formule limite non sono vere, ma sono vere le loro combinazioni lineari, sebbene nella pratica poi le scriviamo, avendo però coscienza che nel dire che uno dei legami è semplice e l'altro è doppio stiamo ragionando sul concetto di formula-limite, che non è reale.

- ES2 CO_3^{2-} Osserviamo i valori sperimentali della distanza di legame carbonio-ossigeno:

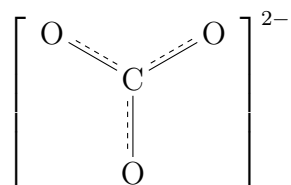
legame	distanza
C-O	143 pm
C=O	122 pm
C≡O	113 pm



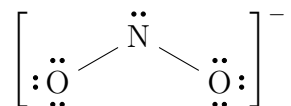
paperino



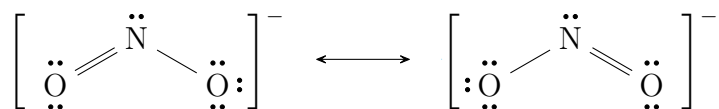
paperino



- ES3

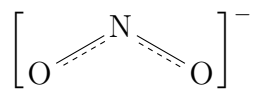


paperino

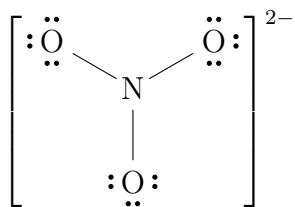


³maggiore è il numero del legame, minore sarà la distanza di legame, perché i due atomi risulteranno più legati

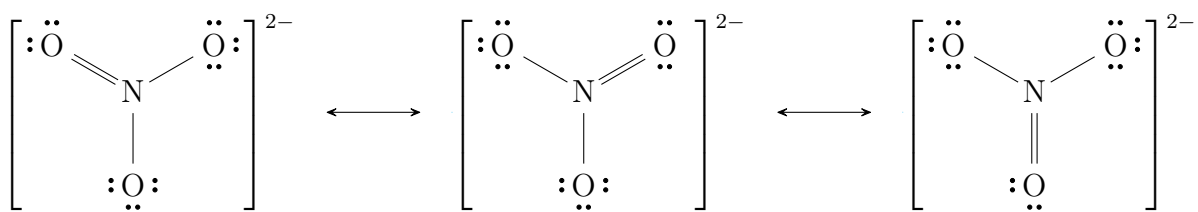
paperino



• ES4



paperino



paperino

