



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1656A -

ANNO: 2015

A P P U N T I

STUDENTE: Carena

MATERIA: Chimica. Prof.Mazza-Costanzo

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

30.09.13

L'ATOMO (LEZIONE 1)

↳ QUERO L'INDIVISIBILE, ORA SCOMPOSTO

<http://staggi.polito.it/damiele.mazza>

(CHIMICA GENERALE (10^a EDIZIONE): PRINCIPI DI APPLICAZIONE
↳ RALPH PETRUCCI, HERRING, ...)

ATOMO INDIVISIBILE → DEMOCRITO

↳ COSTITUISCE LA MATERIA (MATRONE FONDAMENTALE DELLA MATERIA, SECONDO GLI ANTICHI GRECI)

PARTICELLE FONDAMENTALI DELL'ATOMO

PARTICELLA	SIMBOLO	MASSA (Kg)	CARICA ELETTRICA (C)
PROTONE	p	$1,672 \cdot 10^{-27}$	$+1,60 \cdot 10^{-19}$
NEUTRONE	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	0
ELETRONE	e	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$-1,60 \cdot 10^{-19}$

↳ $p + n =$ NUCLEONI (99,9% DELL'ATOMO)

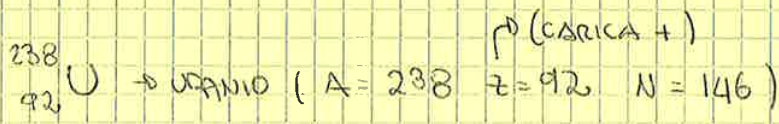
↳ IL PROTONE E IL NEUTRONE NON SONO VERE PARTICELLE ELEMENTARI, PERCHÉ SONO COSTITUITI DA UN ISISTEME DI 3 PARTICELLE, I QUARK, DOTATI DI CARICA ELETTRICA FRAZIONARIA

I NUCLEONI SONO LEGATI DA INTERAZIONI DI TIPO NUCLEARE FORTE

↳ GLI ELETTRONI SONO ATTRATTI DALLA CARICA POSITIVA DEL NUCLEO MEDIANTE INTERAZIONI ELETTRICHE

QUARK = MATRONE FONDAMENTALI DELL'UNIVERSO

↳ PRIMI OGGETTI A COMPARIRE DOPO IL BIG BANG (15 MILIARDI DI ANNI FA)



↳ (CARICA +)

↳ NUMERO DI NEUTRONI (CARICA 0)

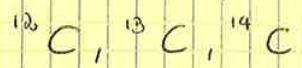
$A - Z = N$

SERVONO A TENERE UNITO IL NUCLEO CON FORZE ATTRATTIVE DI NATURA NUCLEARE

ISOTOPI E MASSE ATOMICHE DEGLI ELEMENTI

TUTTI GLI ATOMI DI UNO STESSO ELEMENTO HANNO LO STESSO NUMERO ATOMICO MA NON LO STESSO NUMERO DI MASSA, PERCHÉ VARIA IL NUMERO DI NEUTRONI

↳ ES. IL CARBONIO HA TRE ISOTOPI NATURALI:



↓ ↓ ↓
 98,89% 1,11% 0,01% } → PERCENTUALI PRESENTI IN NATURA

UNITÀ DI MASSA ATOMICA

LA MASSA ATOMICA DI UN ATOMO È MISURATA RELATIVAMENTE A UN CAMPIONE DI MASSA ATOMICA PRESCELTO

↳ QUESTO CAMPIONE È L'ATOMO DI CARBONIO-12
 ↳ LA MASSA ATOMICA DEL ↑

↳ PER DEFINIZIONE È PARI A 12 UNITÀ DI MASSA ATOMICA

↳ OPPURE dalton / u
 PERCUI L'UNITÀ DI MASSA ATOMICA (SIMBOLLO: u o m_a) È PARI A 1/12 DELLA MASSA DELL'ATOMO DI C-12

$1 \text{ u} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ grammi} = 1/N_A$

↳ È PARI ALL'INVERSO DEL NUMERO DI AVOGADRO

${}_{14}^{28}\text{Si} / {}_{6}^{12}\text{C} = 2,331411$

↳ $2,331411 \cdot 12 \text{ u} = 27,97693 \text{ u}$

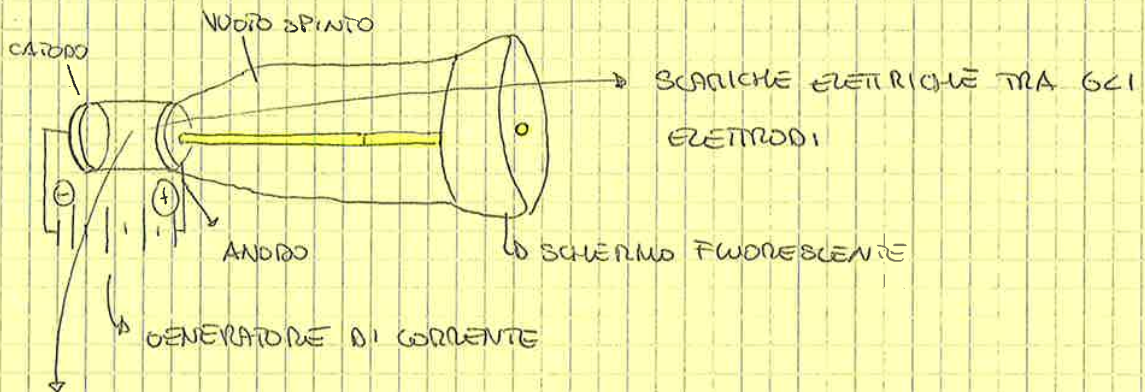
↳ 92,23%

LA STRUTTURA INTERNA DELL'ATOMO

INIZI DEL '900 → SCOPERIA DELL'ELETTRONE GRAZIE AD UNA SERIE DI ESPERIMENTI SULLA **CONDUZIONE ELETTRICA ATRAVVERSO I GAS RAREFATTI** (GIÀ DURANTE GRAN PARTE DELL'OTTOCENTO)

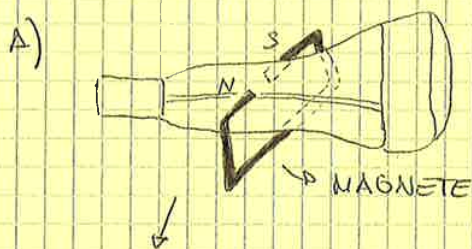
↳ **TUBO DI CROOKES** = TUBO DI VETRO ALLE CUI ESTREMITÀ SONO SACCATI DUE ELETTRODI METALLICI COLLEGATI CON UN GENERATORE DI CORRENTE CONTINUA CON UNA $\Delta V = 10\,000\text{ V}$

↳ ALL'INTERNO L'ARIA VIENE SOSTITUITA DA UN GAS QUALSIASI

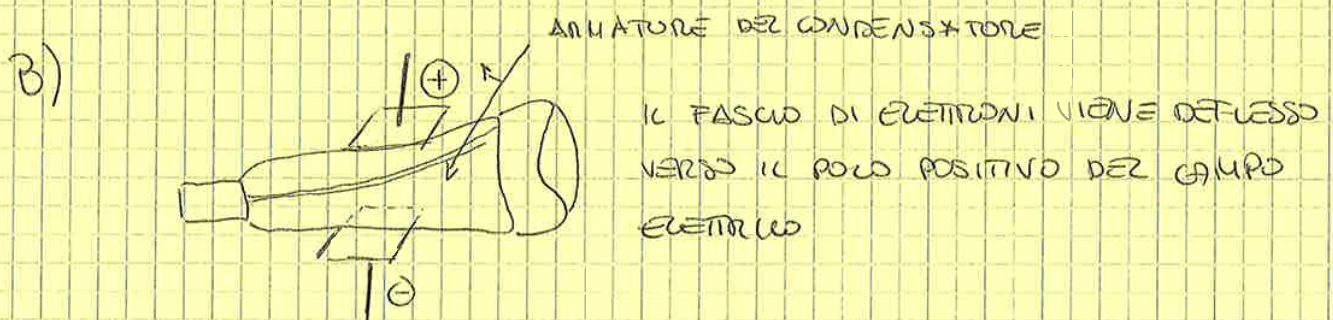


GLI ELETTRONI VENGONO SPINTI DAL CATHODO VERSO L'ANODO E PASSANO ATRAVVERSO UN FORO FORMANDO UN FASCIO DI LUCE, GENERATO A CAUSA DELL'ABBASSAMENTO DI PRESSIONE DA 0.4 atm a 10^{-6} atm

L'ESPERIENZA DI THOMSON

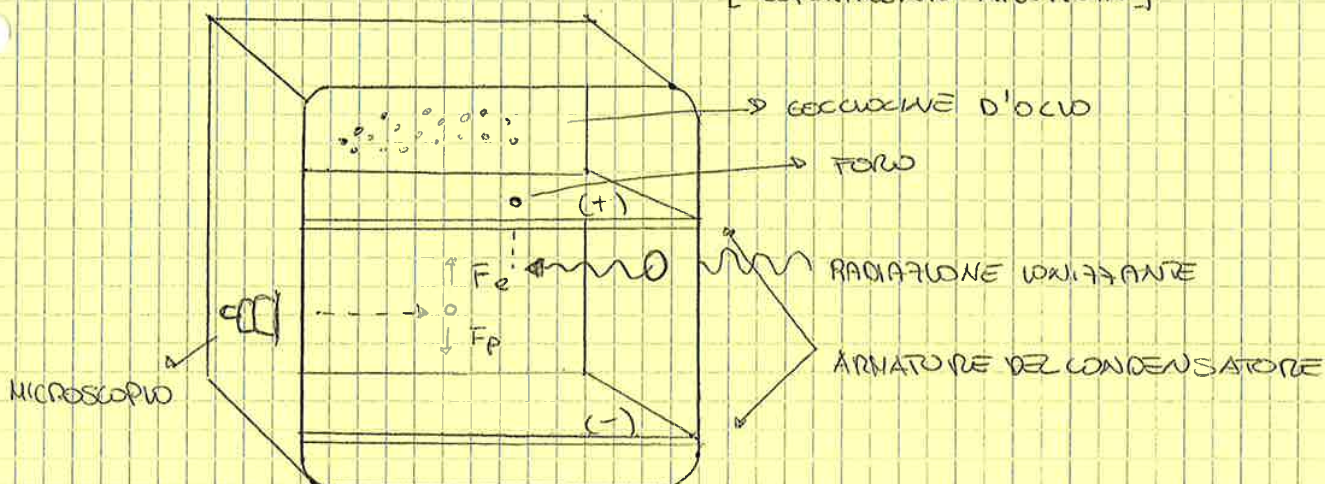


UN CAMPO MAGNETICO DI INTENSITÀ H DEVIA LE PARTICELLE IN MOVIMENTO ED ELETTRICAMENTE CARICHE CON UNA FORZA PERPENDICOLARE AL VETTORE VELOCITÀ



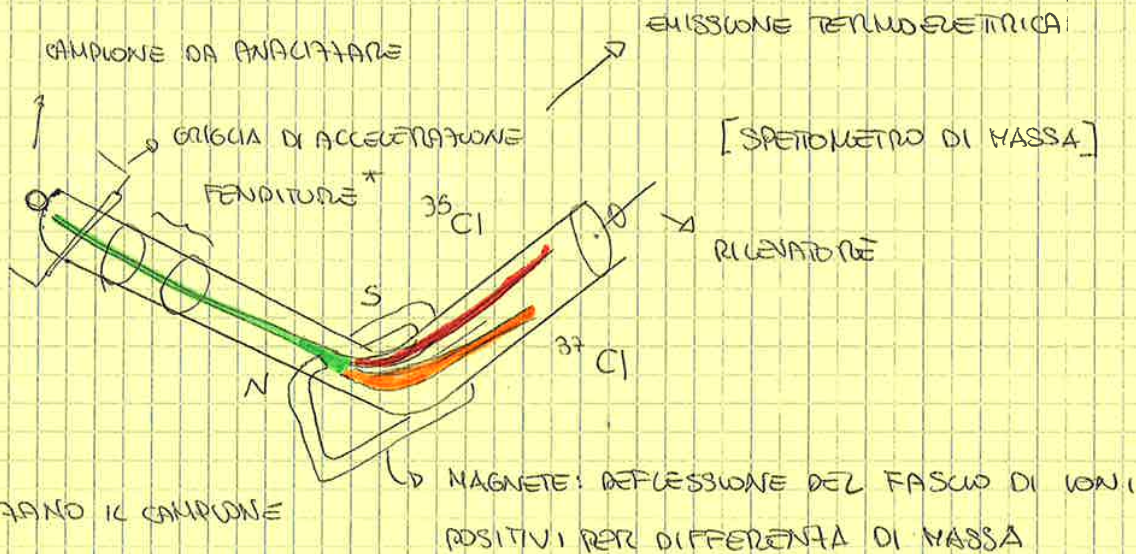
ESPERIMENTO DI MILLIKAN E SPETTOMETRO DI MASSA

[ESPERIMENTO MILLIKAN]

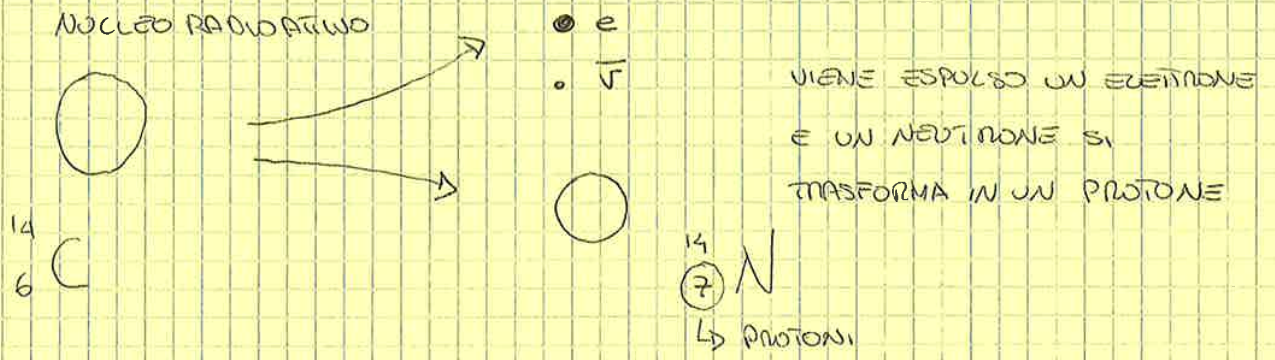


CIASCUNA GOCCELINE È SOTTOPOSTA ALLA $F_e = Eq$ E ALLA $F_p = mg$
 VARIANDO SPONTANAMENTE L'INTENSITÀ DI E È POSSIBILE EQUAGLIARE
 LA F_e E F_p : IN QUESTO MODO LA GOCCELINE RIMARRÀ SOSPESA TRA
 LE 2 ARMATURE

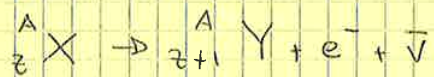
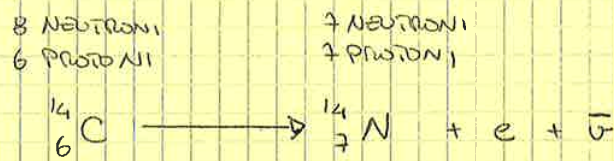
CON IL MICROSCOPIO SI MISURA IL DIAMETRO DELLA GOCCELINE; CONOSCENDO
 LA DENSITÀ DELL'OLIO SI PUÒ CALCOLARE LA MASSA m DELLA GOCCELINE.
 DI CONSEGUENZA SI PUESSA MISURARE ANCHE q CHE SARÀ UN MULTIPLO
 DI $1,6 \cdot 10^{-19}$ C (CARICA ELEMENTARE = CARICA DELL'ELETTRONE)



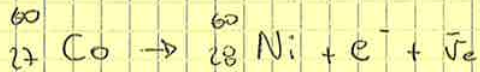
⇒ THOMSON SCOPRI' NEL 1907 CHE ALL'INTERNO DI UNO STESSO ELEMENTO
 ERANO PRESENTI GRUPPI DI ATOMI AVENTI LE STESSO CARATTERISTICHE
 CHIMICHE, MA MASSA DIVERSA → ISOTOPI



$\bar{\nu}$ = ANTINEUTRINO = PARTICELLA NEUTRA
MASSA QUASI 0



ES.



2^a IPOTESI DI BOHR (IPOTESI QUANTISTICA)

CONDIZIONE DI QUANTIZZAZIONE

TRA LE INFINITE ORBITE CHE SODDISFANO $r = \frac{ke^2}{mv^2}$ SONO PERMESSE

SOLO QUELLE CHE SODDISFANO LA SEGUENTE RELAZIONE

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

MOMENTO ANGOLARE ORBITALE

(MOMENTO DELLA QUANTITÀ DI MOTO DELL'E⁻ ATTORNO AL SUO NUCLEO)

$$r = n^2 \cdot 5,292 \cdot 10^{-11} \text{ m} = \text{RAGGIO QUANTIZZATO}$$

↳ SI OTTIENE RICAVANDO LA VELOCITÀ

$$\text{SE } n=1 \rightarrow r = 5,3 \cdot 10^{-11} = 0,53 \text{ \AA}$$

ENERGIA POTENZIALE + ENERGIA CINETICA = ENERGIA QUANTIZZATA O LIVELLO ENERGETICO

$$-k \frac{e^2}{r} + \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{SE SOSTITUIAMO } m v^2 \text{ CON } k \frac{e^2}{r}, \text{ OTTIENIAMO}$$

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

SOSTITUENDO r CON IL VALORE DEL RAGGIO QUANTIZZATO SI OTTIENE:

$$E = - \frac{2,180 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{n^2} = - \frac{13,6 \text{ eV}}{n^2}$$

↳ LIVELLI ENERGETICI QUANTIZZATI

$n = \infty$	-----	0 eV	} STATI ECCITATI $\rightarrow n > 1$
$n = 5$	-----	- 0,54 eV	
$n = 4$	-----	- 0,85 eV	
$n = 3$	-----	- 1,5 eV	
$n = 2$	-----	- 3,4 eV	
$n = 1$	-----	- 13,6 eV	↳ STATO FONDAMENTALE $\rightarrow n = 1$

→ L'ELETTRONE QUINDI RITORNA NELL'ORBITA DI PARTENZA EMETTENDO L'ENERGIA TRAMITE UN FOTONE, LA CUI ENERGIA È:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h \cdot \nu$$

$$\left[10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m} \right]$$

↳ RADIATIONE MONOCROMATICA = BEN DETERMINATA RIGA ALLO SPETTROSCOPIO

BANDA DI ONDE CHE L'OCCHIO RIESCE A VEDERE COMPRESA TRA $\lambda = 0.76 \mu\text{m}$ (ROSSO) E $\lambda = 0.39 \mu\text{m}$ (VIOLETTA)

↳ SPETTRO VISIBILE

LUNGHEZZA D'ONDA MAGGIORE → INFRAROSSO, ONDE RADAR, ONDE RADIO E MICROONDE

LUNGHEZZA D'ONDA MINORE → ULTRAVIOLETO, RAGGI X, RAGGI GAMMA

↳ LE ONDE ELETTROMAGNETICHE TRASPORTANO ENERGIA CHE È INVERSA-MENTE PROPORZIONALE ALLA LUNGHEZZA D'ONDA

SPETTRO DI EMISSIONE DEGLI ATOMI

↳ CONTINUO:

LA RADIATIONE DI UN CORPO LIQUIDO O SOLIDO PRESENTA TUTE LE RADIATIONI MONOCROMATICHE IN UNA SERIE CONTINUA (A QUALSIASI T)

TEMPERATURA E LUNGHEZZA D'ONDA DI MASSIMA EMISSIONE RISULTANO ESSERE INVERSA-MENTE PROPORZIONALI

ES. UNA BARRA DI METALLO AD ALTA TEMPERATURA CI APPARE PRIMA ROSSA, POI GIALLA, POI BIANCA-ALBA

IL SOLE CI APPARE GIALLO PERCHÉ IL GIALLO È LA LUNGHEZZA D'ONDA DI MASSIMA EMISSIONE DI UN CORPO AVENTE TEMPERATURA SUPERFICIALE DI 6000 K



• DIFFERENZA DI ENERGIA PER PASSARE DAL LIVELLO 3 AL LIVELLO 2

$$\Delta E = - \frac{13,6}{9} - \left(- \frac{13,6}{4} \right) = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

↳ DA QUI SI PUÒ CALCOLARE LA LUNGHEZZA D'ONDA

* COME MAI LA LUCE DEL SOLE È GIALLA?

↳ LA LUNGHEZZA D'ONDA NON È QUANTIZZATA E PRODUCE UNA CURVA, CHE VIENE FILTRATA DALL'ATMOSFERA TERRESTRE E NOI VEDIAMO SOLO IL ROSSO - GIALLO CHE È LA LUNGHEZZA D'ONDA DI MASSIMA EMISSIONE DI UN CORPO AVENTE TEMPERATURA SUPERFICIALE DI 6000 K

$n_i = 1 \Rightarrow$ **SERIE DI LYMAN**: TRANSIZIONI ELETTRONICHE DALLE ORBITE PIÙ ESTERNE VERSO LA PRIMA.

$n_i = 2 \Rightarrow$ **SERIE DI BALMER** (NEL VISIBILE): TRANSIZIONI ELETTRONICHE DALLE ORBITE PIÙ ESTERNE VERSO LA SECONDA E COSÌ VIA.

n = NUMERO QUANTICO PRINCIPALE

↳ GLI ATOMI CONOSCIUTI SISTEMANO I LORO ELETTRONI IN MASSIMO 7 LIVELLI ENERGETICI, SPESSE INDICATI CON LE LETTERE K, L, M, N, O, P, Q.

INSUFFICIENZA DEL MODELLO DI BOHR - SOMMERFELD \rightarrow PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE

IL MODELLO ATOMICO DI BOHR VENNE PERFETTORIZZATO DA SOMMERFELD

↓

OGNI LIVELLO ENERGETICO CARATTERIZZATO DALLO STESSO NUMERO QUANTICO PRINCIPALE, VENNE SUDDIVISO IN DIVERSI SOTTO-LIVELLI, CORRISPONDENTI AD ORBITE ELLITTICHE AVENTI TUTTE LO STESSO SEMIASSE MAGGIORE, MA DIVERSA ECCENTRICITÀ

VENNE INTRODOTTI UN **NUMERO QUANTICO SECONDARIO (ANGOLARE)** ED UN TERZO NUMERO QUANTICO, **NUMERO QUANTICO MAGNETICO**

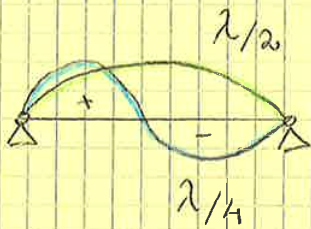
↓

PER DEFINIRE L'ORIENTAZIONE

L'atomo si spiega in base ad onde stazionarie di elettroni

LEZIONE 3

→ BISOGNA IMMAGINARE L'ATOMO COME UN SISTEMA CHE VIBRA, IN CUI L'ELETTRONE È UN'ONDA CHE OSCILLA INTORNO AL NUCLEO, E NON PIÙ COME UN SISTEMA PLANETARIO



[LIMITATEZZA DEL MODELLO DI BOHR:

- ORBITE STAZIONARIE DUE L'ELETTRONE NON IRRAGGIA
- CONDIZIONE DI QUANTIZZAZIONE RISULTAVA INTRODotta ARBITRARIAMENTE
- IL MODELLO OTTENEVA RISULTATI BUONI

SOLAMENTE PER LO SPETTRO DELL'IDROGENO E NON RUSCIVA A FARE PREVISIONI SODDISFACENTI PER GLI ATOMI PLURI-ELETTRONICI]

LA NATURA ONDULATORIA DELLA MATERIA: DE BROGLIE

DE BROGLIE → FISICO FRANCESE

↳ AVANZÒ L'IPOTESI CHE NON SOLO L'ENERGIA LUMINOSA, HA ANCHE LA MATERIA POSSEDESSE UNA NATURA DUALE, CORPUSCOLARE E ONDULATORIA.

→ AD OGNI CORPO È POSSIBILE ASSOCIARE UN'ONDA: **ONDA DI MATERIA**

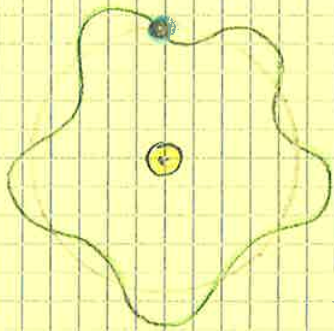
↳ ERA NECESSARIO CALCOLARE LA LUNGHEZZA D'ONDA ASSOCIATA AD UN ELETTRONE E POI CONTROLLARE SE L'ELETTRONE POTEVA PROPORRE FENOMENI TIPICAMENTE ONDULATORI (INTERFERENZA O DIFFRAZIONE)

DE BROGLIE PROPOSÈ DI ASSIMILARE LA TRATTAZIONE DELLE PARTICELLE MATERIALI A QUELLA DEI FOTONI:

QUANTITÀ DI MOTO DEI FOTONI:

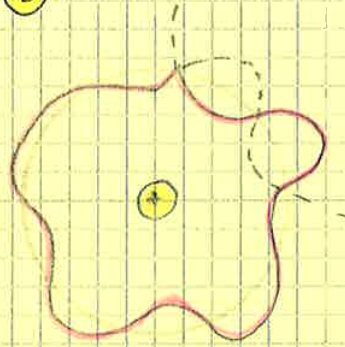
$$p\gamma = m c = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

A



ORBITA PERMESSA: CONTIENE UN NUMERO INTERO DI LUNGHEZZE D'ONDA DI DE BROGLIE

B



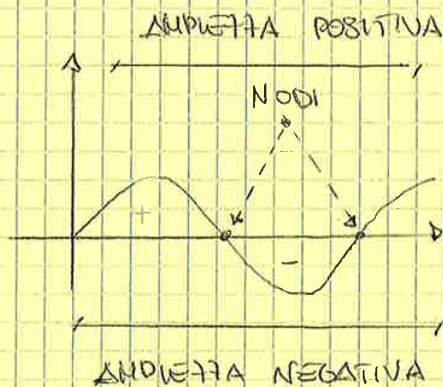
ORBITA NON PERMESSA: L'ONDA DI DE BROGLIE È FUORI FASE E GENERA INTERFERENZA DISTRUTTIVA
↳ L'ONDA SI ESTINGUE E CON ESSA LA **PROBABILITÀ DI TROVARE L'ELETTRONE**

LA MECCANICA ONDULATORIA DI SHRODINGER

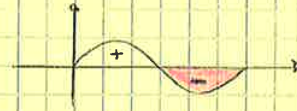


OBTENNE UN'EQUAZIONE VALIDA PER IL MOTO DI UNA QUALSIASI PARTICELLA IN UN CAMPO DI FORZA DETTA **EQUAZIONE D'ONDA ψ**

- L'ONDA MODIFICA LA SUA AMPIEZZA PASSANDO ALTERNATIVAMENTE DA VALORI POSITIVI A VALORI NEGATIVI
- I PUNTI IN CUI IL SEGNO CAMBIA E L'ONDA PRESENTA AMPIEZZA NULLA SI CHIAMANO NODI



ψ PUÒ ASSUMERE ANCHE VALORI NEGATIVI



ψ^2 ASSUME SOLO VALORI POSITIVI [COMPRESI TRA 0 E 1]

LE FUNZIONI D'ONDA PIÙ SEMPLICI SONO QUELLE CHE DESCRIVONO GLI ORBITALI S



SONO SFERICAMENTE SIMMETRICHE

1) MODO PIÙ DIRETTO DI RAPPRESENTARE L'ORBITALE:

- TRACCIARE LA **FUNZIONE ORBITALE ψ** IN DIPENDENZA DEL RAGGIO

↳ PER L'ORBITALE 1s DELL'ATOMO DI IDROGENO ESSA VALE

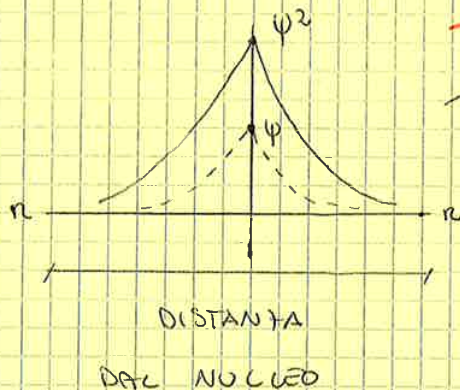
$$\psi(1s) = \frac{1}{\sqrt{\pi(a_0)^3}} e^{-(r/a_0)}$$

e = BASE DEI LOGARITMI NATURALI
 $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$

PER $r \rightarrow 0$ IL VALORE DELLA FUNZIONE TENDE A $\psi(1s) = 1 / \sqrt{\pi \cdot (a_0)^3}$

PER $r \rightarrow \infty$ LA FUNZIONE TENDE A ZERO

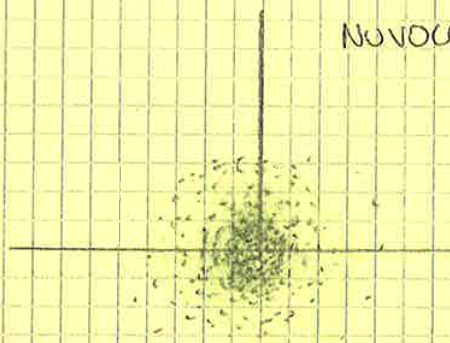
↳ IL SUO VALORE DECRESCE IN MODO ESPONENZIALE MAN MANO CHE CI ALLONTANIAMO DAL NUCLEO



→ **PROBABILITÀ PUNTUALE**

L'ORBITALE 1s È INFINITAMENTE ESTESO (TUTTI GLI ORBITALI LO SONO)

NUVOVA ELETTRONICA

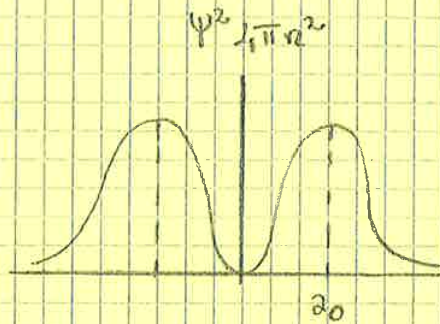


EQUAZIONE DIFFERENZIALE:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{d^2 \psi}{dy^2} + \frac{d^2 \psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot (E - V) \psi = 0$$

↳ ENERGIA POTENZIALE DELLA PARTICELLA

↳ ENERGIA TOTALE

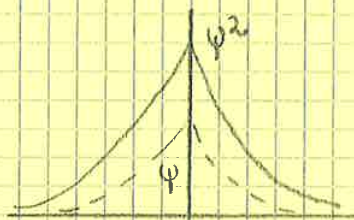


TALE FUNZIONE VALE ZERO IN CORRISPONDENZA DEL NUCLEO ($r=0$) IN QUANTO POSSI ERE UN VOLUME NULLO, PRESENTA UN MASSIMO IN CORRISPONDENZA DI r_0 (CHE PER L'ATOMO DI H È PARI A 0.53 \AA E CORRISPONDE AL RAGGIO DELLA PRIMA ORBITA DI BOHR) E SI ANNULLA ALL'INFINITO

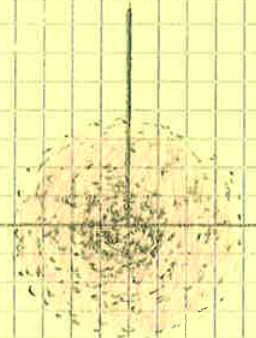
4) SE CI ACCONTENTIAMO DI UNA PROBABILITÀ INTERLORE (PER 95% O 98%) POSSIAMO INDIVIDUARE UNA SUPERFICIE TALE CHE LA PROBABILITÀ DI TROVARVI L'ELETTRONE ALL'INTERNO SIA QUELLA DESIDERATA ED ASSUMERE IL VOLUME COSÌ INDIVIDUATO COME RAPPRESENTATIVO DELL'ORBITALE IN QUESTIONE

↳ TALE SUPERFICIE È DETTA **SUPERFICIE DI CONTORNO** ED È SFERICA PER GLI ORBITALI S

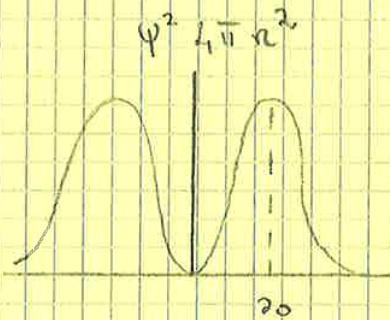
ORBITALE 1s



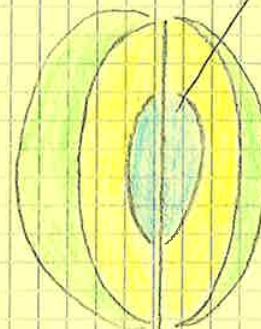
- FUNZIONE ORBITALICA
- DENSITÀ DI PROB. ψ^2



• NUVOLA ELETTRONICA

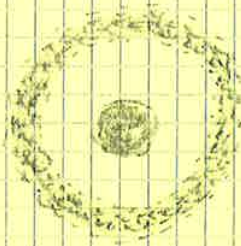


- DISTRIBUZIONE RADIALE DI PROBA



• ZONA CON MASSIMA PROBABILITÀ RADIALE

- SUPERFICIE DI CONTORNO

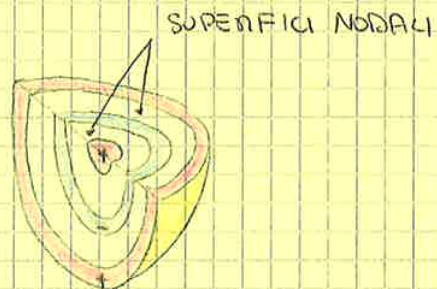
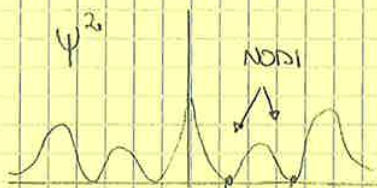
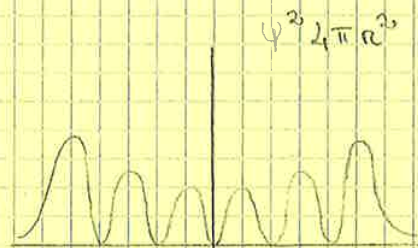


-> DUE SFERE CONCENTRICHE

ORBITALE 3s

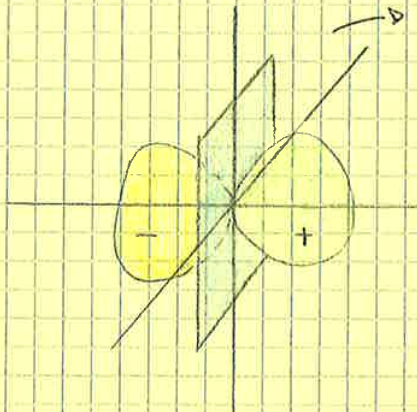
$m=3$ $l=0$

3 MASSIMI DI PROBABILITÀ RADIALE (2 SECONDARI E UNO MASSIMO PRINCIPALE)



-> 3 SFERE CONCENTRICHE

GLI ORBITALI NS DEI LIVELLI SUPERIORI MANTENGONO LA SIMMETRIA SFERICA E PRESENTANO n MASSIMI DI DENSITÀ ELETTRONICA E $n-1$ SUPERFICI NODALI (CON n = LIVELLO ENERGETICO DI APPARTENENZA).



PIANO NODALE → SEPARA I DUE LOBI IN CUI ψ PRESENTA SEGNI OPPOSTI SENZA ALCUNA ALTRA SUPERFICIE NODALE AL LORO INTERNO

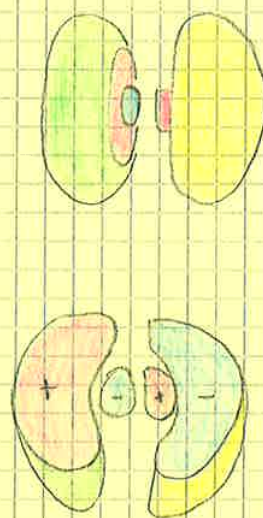
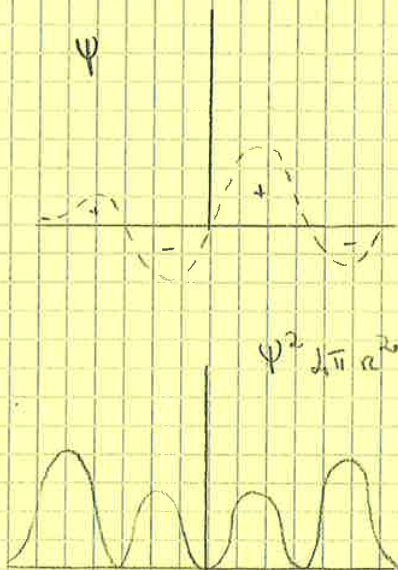


SE $l=1$ ALLORA $m = -1, 0, +1$

ORBITALE 3p

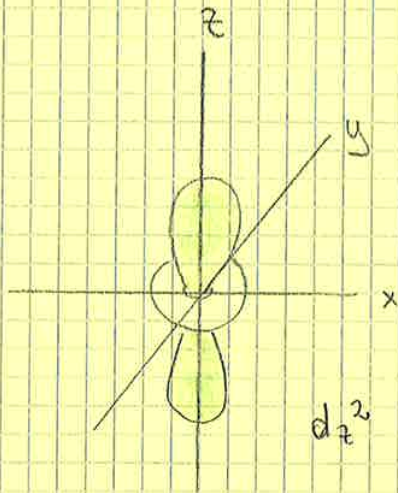
$n=3$ $l=1$ ($m = -1, 0, +1$)

2 MASSIMI DI PROBABILITÀ, UNO SECONDARIO PIÙ VICINO AL NUCLEO E UNO PRINCIPALE PIÙ LONTANO



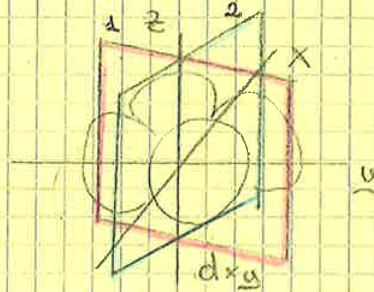
• CIASCUN LOBO È DIVISO DA UNA SUPERFICIE NODALE IN DUE REGIONI IN CUI ψ PRESENTA SEGNI OPPOSTI

SEZIONE LONGITUDINALE



$l = 3$
 $l = 2$ } ORBITALE 3d

↳ IL 2d NON ESISTE



64 ORBITALI d TETRAORBITALI PRESENTANO 2 PIANI NODALI

→ ORBITALI f $l = 3$ $l = 3$

↳ SONO 7 PER LIVELLO ENERGETICO (TRANNE I PRIMI 3 LIVELLI ENERGETICI)

	l
s	0
p	1
d	2
f	3

A) **l** DETERMINA L'ENERGIA DELL'ORBITALE ED INDIVIDUA I 4 LIVELLI ENERGETICI POSSIBILI, DETTI ANCHE STRATI O GUSCI

→ B) **l** → TIPO E FORMA DELL'ORBITALE: 4 TIPI DI ORBITALE. s → SIMMETRIA SFERICA, p → FORMA A OTTO DI ROTAZIONE, d e f → FORME COMPLESSE

C) **l** → NUMERO DI ORBITALI PER TIPO PRESENTI IN CIASCUN LIVELLO ENERGETICO

D) ESISTENZA DI UN QUARTO NUMERO QUANTICO DI SPIN NON POSSONO ESSERE PRESENTI PIÙ DI 2 ELETTRONI PER ORBITALE

1° LIVELLO ENERGETICO

1 ORBITALE s (1s): CAPACITÀ MAX → 2 ELETTRONI

2° LIVELLO ENERGETICO

1 ORBITALE s (2s): CAPACITÀ MAX → 2 ELETTRONI

3 ORBITALI p (2p): CAPACITÀ MAX → 6 ELETTRONI

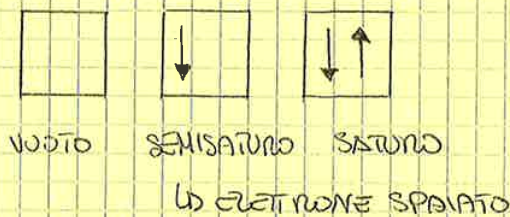
3° LIVELLO ENERGETICO

1 ORBITALE s (3s): CAPACITÀ MAX → 2 ELETTRONI

I numeri quantici all'opera... gli atomi diventano plurielettronici

9.10.13

IL RIEMPIMENTO DEGLI ORBITALI



USCENDO OPPOSTO = SPIN ANTI PARALLELO

- NUMERO DA 1 A ∞ = LIVELLO ENERGETICO
- LETTERA (s, p, d, f) = TIPO DI ORBITALE

ES. (ORBITALE) 1s = UNICO ORBITALE DEL PRIMO LIVELLO ENERGETICO

2p = 3 ORBITALI p DEL SECONDO LIVELLO ENERGETICO

6d = 5 ORBITALI d DEL SESTO LIVELLO ENERGETICO

→ DATO UN ELEMENTO DI NUMERO ATOMICO Z , È POSSIBILE DISTRIBUIRE CORRETTAMENTE I SUOI Z ELETTRONI NEI DIVERSI ORBITALI SEGUENDO LE SEGUENTI TRE REGOLE DI RIEMPIMENTO (REGOLE DI AUFBAU):

1) PRINCIPIO DI MINIMA ENERGIA

- GLI ELETTRONI SI DISPONGONO SPONTANEAMENTE NEGLI ORBITALI VUOTI MENO ENERGETICI

↳ L'ORDINE DI RIEMPIMENTO NON RISPETTA SEMPRE L'ORDINE CHE CI SI ATTENDEREBBE IN BASE ALLA SEQUENZA ORDINATA DEI LIVELLI ENERGETICI, A CAUSA DI INTERAZIONI TRA GLI ELETTRONI STESSI NEI VARI ORBITALI

SCHEMA →

E DUNQUE:



2) PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI

OGNI ORBITALE PUÒ CONTENERE AL MASSIMO DUE ELETTRONI CON SPIN ANTIPARALLELI

SPIN = MOMENTO ANGOLARE INTRINSECO \rightarrow È UNA CARATTERISTICA VETTORIALE DEGLI ELETTRONI (È QUANTIZZATO)

UN ELETTRONE PUÒ POSSEDERE SOLO DUE VALORI DI SPIN ($+\frac{1}{2} \downarrow$; $-\frac{1}{2} \uparrow$)

\rightarrow UN ORBITALE SATURO PRESENTA I DUE ELETTRONI CON SPIN ANTIPARALLELI

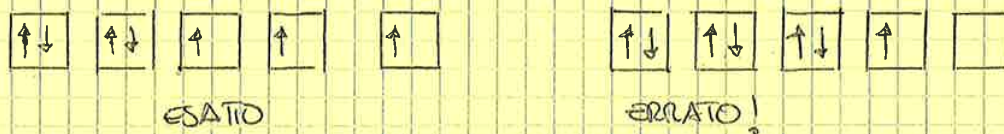
3) PRINCIPIO DI MASSIMA MOLTEPLICITÀ DI HUND

GLI ELETTRONI SI DISPONGONO NEGLI ORBITALI DEGENERI UNO PER ORBITALE CON SPIN PARALLELO FINO A SEMISATURARLI TUTTI, SUCCESSIVAMENTE LI SATURANO SEGUENDO IL PRINCIPIO DI ESCLUSIONE PAULI.

• 3 ELETTRONI NEI 3 ORBITALI DEGENERI 2p:



• 7 ELETTRONI NEI 5 ORBITALI DEGENERI 4d:



\rightarrow APPLICANDO LE 3 REGOLE DI AUFBAU POSSIAMO OTTENERE LA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA DELL'OSSIGENO ($Z=8$)



\rightarrow SI PUÒ RIASSUMERE SCRIVENDO GLI ELETTRONI AD ESPONENTE NEGLI ORBITALI CHE LI CONTENGONO



ELETRONI DEL LIVELLO ENERGETICO PIÙ ESTERNO = **ELETRONI SUPERFICIALI** O **ELETRONI DI VALENZA**

↳ L'IMPORTANZA DELL'ULTIMO LIVELLO ENERGETICO

↓

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA SUPERFICIALE / CONFIGURAZIONE DELLO STRATO DI VALENZA

⇒ LE CARATTERISTICHE SIMILI DEGLI ELEMENTI CHE APPARTENGONO AD UNO STESSO GRUPPO CHIMICO DIPENDONO ESSENZIALMENTE DAL NUMERO DI ELETRONI PRESENTI SUL LIVELLO ENERGETICO PIÙ SUPERFICIALE

⇒ N° D'ORDINE DEL GRUPPO = QUANTI ELETRONI SONO PRESENTI NEL LIVELLO ENERGETICO SUPERFICIALE

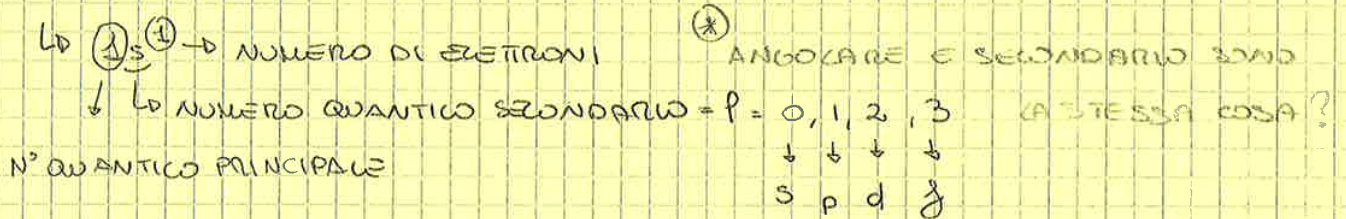
GRUPPO	CONFIG. ELETTRONICA SUPERF.	NUMERO DI e ⁻
1	ms^1	1
2	ms^2	2
13	ms^2mp^1	3
14	ms^2mp^2	4
15	ms^2mp^3	5
16	ms^2mp^4	6
17	ms^2mp^5	7
18	ms^2mp^6	8

→ TUTTI GLI ELEMENTI APPARTENENTI A UN MEDESIMO GRUPPO CHIMICO PRESENTANO LA STESSA STRUTTURA DI LEWIS (PERCHÉ HANNO LA STESSA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA SUPERFICIALE)

ENERGIA E SUCCESSIONE DEI LIVELLI

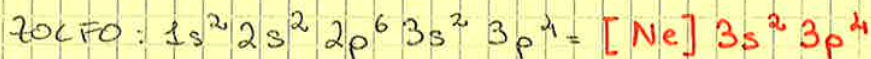
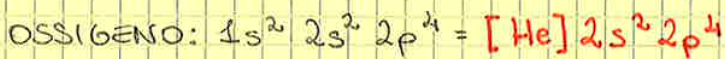
1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p...

IDROGENO → UN ELETTRONE CHE OCCUPA L'ORBITALE A NUMERO QUANTICO PRINCIPALE 1 E NUMERI QUANTICI ANGOLARE E MAGNETICO 0.



MODO SINTETICO PER SCRIVERE LA CONFIGURAZIONE DEGLI ELEMENTI:

- SI FA RIFERIMENTO AL GAS NOBILE CHE PRECEDE L'ELEMENTO NELLA TAVOLA PERIODICA E CHE PRESENTA TUTTI I SUOI LIVELLI ENERGETICI
- SI AGGIUNGE SOLO LA CONFIGURAZIONE SUPERFICIALE DELL'ELEMENTO ES.



→ L'OSSIGENO PRESENTA LA STESSA CONFIGURAZIONE DELL'ELIO PIÙ LA SUA CONFIGURAZIONE SUPERFICIALE

IDEM PER ZOLFO E NEON

[PER I QUIBBI VEDERE DISEGNI SUL LIBRO PAG 49 = 52]

- 1° STRATO = K → 1
- 2° STRATO = L → 2
- 3° STRATO = M → 3



→ L'INVERSIONE ENERGETICA 4s-3d SI VERIFICA SOLTANTO PER K E CA MA POI PER I METALLI DELLA PRIMA SERIE DI TRANSIZIONE L'ORBITALE ESTERNO 4s RIDUCE AD ENERGIA MAGGIORE RISPETTO AGLI ALTRI (3d COMPRESO) QUINDI LA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA DEI METALLI DI TRANSIZIONE ALLONTANA PRIMA GLI ELETTRONI 3d PIÙ

ETIMOLOGIA

AFNIO → Hf (72)	FRANCIO → Fr (87)
ALLUMINIO → Al (13)	GADOLINIO → Gd (64)
AMERICIO → Am (95)	GALLIO → Ga (31)
ANTIMONIO → Sb (51)	GERMANIO → Ge (32)
ARGENTO → Ag (47)	IDROGENO → H (1)
ARGON → Ar (18)	INDIO → In (49)
ARSENICO → As (33)	IODIO → I (53)
ASTATO → At (85)	IRIDIO → Ir (77)
ATINIO → Ac (89)	ITERBIO → Yb (40)
AZOTO → N (7)	ITRIO → Y (39)
BARIO → Ba (56)	KRIPTON → Kr (36)
BERILLO → Be (4)	LANTANIO → La (57)
BERKEZIO → Bk (247)	LAURENZIO → Lr (103)
BISMUTO → Bi (83)	LITIO → Li (3)
BORO → B (5)	LUTEZIO → Lu (71)
BROMO → Br (35)	MAGNESIO → Mg (12)
CADMIO → Cd (48)	MANGANESE → Mn (25)
CALCIO → Ca (20)	MENDELEVIO → Md (101)
CALIFORNIO → Cf (98)	MERCURIO → Hg (80)
CARBONIO → C (6)	MOLIBDENO → Mo (42)
CERIO → Ce (58)	NEODIMIO → Nd (60)
CESIO → Cs (55)	NEON → Ne (10)
CLORO → Cl (17)	NETTUNIO → Np (93)
COBALTO → Co (27)	NICHEL → Ni (28)
CROMO → Cr (24)	NIOBIO → Nb (41)
CURIO → Cm (96)	NOBELIO → No (102)
DISPROSIO → Dy (66)	OLMIO → Ho (67)
EINSTEINIO → Es (99)	ORO → Au (79)
ELIO → He (2)	OSMIO → Os (76)
ERBIO → Er (68)	OSSIGENO → O (8)
EUROPIO → Eu (63)	PALLADIO → Pd (46)
FERMIO → Fm (100)	PLOMBO → Pb (82)
FERRO → Fe (26)	PLATINO → Pt (48)
FLUORO → F (9)	PLUTONIO → Pu (94)
FOSFORO → P (15)	POLONIO → Po (84)

14.10.13

La Tavola periodica degli elementi

LA TAVOLA PERIODICA E LE PROPRIETÀ DEGLI ELEMENTI

LINEA OBLIQUA CHE PASSA PER Si, As, Te E VA DA B A AT

↳ DIVIDE TUTTI GLI ELEMENTI IN 2 GRANDI GRUPPI: A SINISTRA I **METALLI** E A DESTRA I **NON METALLI**

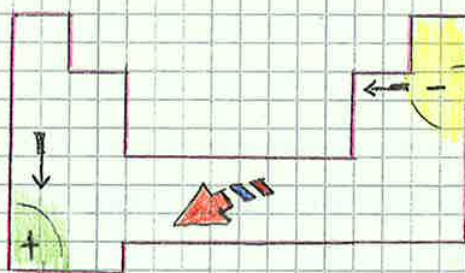
↳ ELEMENTI CHE SI TROVANO ADIACENTI ALLA LINEA DI SEPARAZIONE = **SEMI-METALLI** ↳ CARATTERISTICHE INTERMEDIE TRA QUELLE DEI METALLI E QUELLE DEI NON METALLI

• **METALLI**: **TENDENZA A PERDERE ELETTRONI** (SI OSSIDANO PIÙ O MENO FACILMENTE); SONO **LUCENTI**, **TENACI** (SI ROMPONO CON DIFFICOLTÀ), **DUTILI** (POSSONO ESSERE TIRATI IN FILI SOTILI), **MALLEABILI** (POSSONO ESSERE TIRATI IN LAMINE SOTILI), **BUONI CONDUTTORI** DI CALORE E DI ELETTRICITÀ

• **NON METALLI**: **TENDENZA AD ACQUISTARE ELETTRONI** (SI RIDUCONO PIÙ O MENO FACILMENTE)

NON SONO LUCENTI, SONO FRAGILI, NON PRESENTANO NÉ DUTILITÀ, NÉ MALLEABILITÀ, SONO CATTIVI CONDUTTORI O ADDIRITTURA ISOLANTI TERMICI ED ELETTRICI

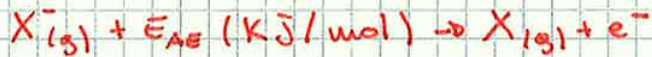
↳ LE CARATTERISTICHE METALLICHE AUMENTANO SPOSTANDO SI VERSO UN GRUPPO E SPOSTANDOSI VERSO SINISTRA LUNGO UN PERIODO



↳ ELEMENTI CHE PRESENTANO CARATTERISTICHE METALLICHE PIÙ SPICcate

L'ENERGIA LIBERATA DURANTE UNA REAZIONE HA SEGNO NEGATIVO

↳ A VOLTE SI PREFERISCE DEFINIRE L'AFFINITÀ ELETTRONICA COME L'ENERGIA DI IONIZZAZIONE DEGLI IONI NEGATIVI, CIOÈ COME L'ENERGIA CHE DEVE ESSERE FORNITA (CON SEGNO +) AD UNO IONE NEGATIVO PER STRAPPARGLI IL SUO ELETTRONE



↳ L'ANDAMENTO DEI VALORI DELL'AFFINITÀ ELETTRONICA È ANALOGO A QUELLO DEL POTENZIALE DI 1^a IONIZZAZIONE

Γ **PESO ATOMICO RELATIVO** (ESPRESSO IN UMA O DALTON) = RAPPORTO TRA IL PESO DI UN ELEMENTO (MISCELA DEI SUOI ISOTOP) E 1/12 DELLA MASSA DEL CARBONIO 12. IL PESO ATOMICO RELATIVO È NUMERICAMENTE PARI AL PESO MOLECOLARE (P_M) DELL'ELEMENTO STESSO.]

→ CONCETTO DI MOLE (* LEZIONE 17):

IMPORTANTE

$$N_A = \frac{1}{0,001 \text{ umol}}$$

H₂O PESO MOLECOLARE 2,02 (1,01 · 2) + 16,00 = 18,02 ≈ 18 uma
↳ DI UNA MOLECOLA

PESO MOLECOLARE DI UNA MOLE = 18 GRAMMI

1 MOLE DI UMA = 1 GRAMMO

QUANTE MOLECOLE CI SONO IN 1 L D'ACQUA?

SE DENSITÀ = 1 1 L DI H₂O = 1000 g / 18g = 55,5 moli

55,5 · 6,022 · 10²³ ≈ 3 · 10²⁵ → MOLECOLE DI H₂O

(HO MOLTIPLICATO IL NUMERO DI MOLI PER IL NUMERO DI AVOGARRO E HO OTTENUTO IL NUMERO DI MOLECOLE)

→ LA TENDENZA A PERDERE O ACQUISTARE ELETTRONI DI UN ELEMENTO DIPENDE DALL'ENERGIA DI 1^a IONIZZAZIONE E DALL'AFFINITÀ ELETTRONICA

- **LEGAME COVALENTE** → SI PRESENTA TIPICAMENTE TRA GLI ATOMI CON ELEVATA AFFINITÀ ELETTRONICA (NON METALLI)
- **LEGAME IONICO** → SI PRESENTA TIPICAMENTE TRA ATOMI CON ELEVATA AFFINITÀ ELETTRONICA (NON METALLI) E ATOMI A BASSA ENERGIA DI IONIZZAZIONE (METALLI)
- **LEGAME METALLICO** → SI PRESENTA TIPICAMENTE TRA ATOMI DI ELEMENTI A BASSA ENERGIA DI IONIZZAZIONE (METALLI)

IL LEGAME COVALENTE: TEORIA DI LEWIS

- SE IL LEGAME UNISCE ATOMI DI UN MEDESIMO ELEMENTO = **COVALENTE PURO**
O **COVALENTE OMOPOLOARE**
- SE IL LEGAME UNISCE ATOMI DI ELEMENTI DIVERSI = **COVALENTE POLARE**
O **COVALENTE ETERO-POLARE**

→ **CONDIVISIONE** DEGLI ELETTRONI SUPERFICIALI SPAIATI, AL FINE DI RAGGIUNGERE UNA CONFIGURAZIONE PIÙ STABILE (**REGOLA DELL'OTTO**)

◦ 2 ATOMI DI Cl → CONFIGURAZIONE $3s^2 3p^5$ → UN ELETTRONE SPAIATO SULL'ULTIMO ORBITALE p → TENDENZA (FORTE) AD ACQUISTARE UN ULTERIORE ELETTRONE (ELEVATA AFFINITÀ ELETTRONICA)

↓

ENTRAMBI I NUCLEI ATRANO L'ELETTRONE SPAIATO DELL'ALTRO ATOMO SENZA PERO' RIUSCIRE A STRAPPARLO

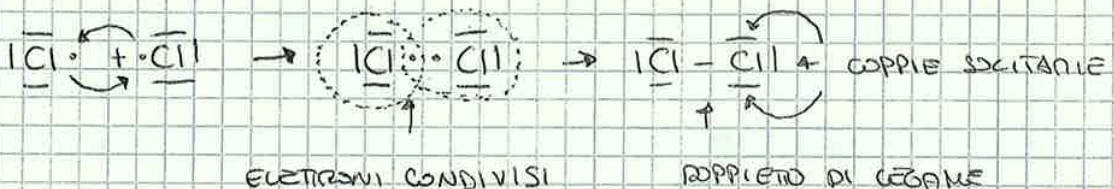
↓

I 2 ELETTRONI SPAIATI VENGONO ALLA FINE CONDIVISI E IL DOPIETTO ELETTRONICO FUNGE DA LEGAME

→ I DUE ATOMI DI CLORO "CONDIVIDONO" UNA COPPIA DI ELETTRONI E TALE "CONDIVISIONE" COSTITUISCE IL LEGAME COVALENTE

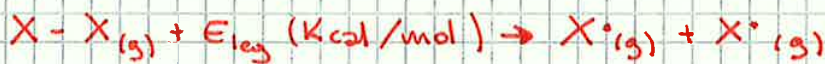
↓

I 2 ELETTRONI SONO STATI MESSI IN COMUNE



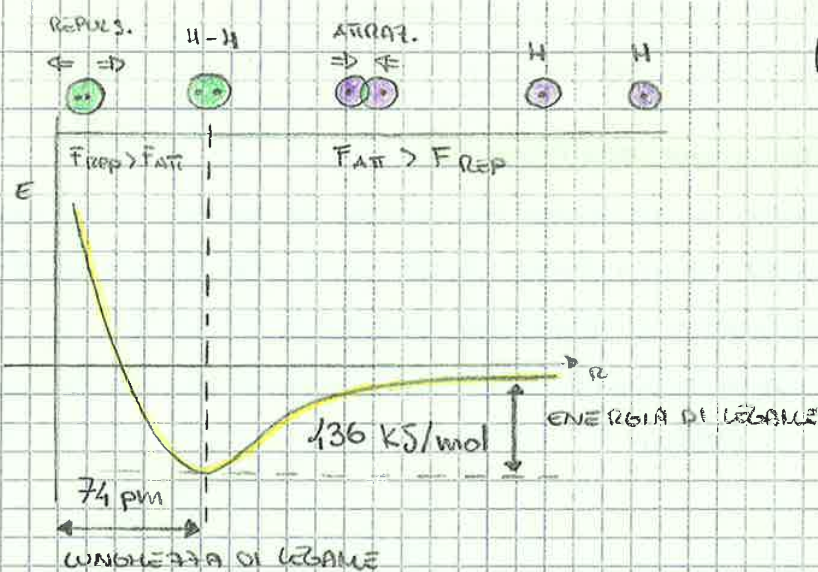
LUNGHEZZA DI LEGAME = PARAMETRO SOLITAMENTE MISURATO IN ÅNGSTRÖM
 ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) O IN PICOMETRI ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$)

ENERGIA DI LEGAME = MISURATA IN Kcal/mol (O IN KJ/mol) → ENERGIA
 LIBERATA QUANDO DUE ATOMI ALLO STATO GASSOSO PASSANO DA DISTANZA
 INFINITA ALLA DISTANZA DI LEGAME
 ↳ COINCIDE CON L'ENERGIA CHE È NECESSARIO FORNIRE AL SISTEMA (ALLO
 STATO GASSOSO) PER ROMPERE IL LEGAME, PORTANDO I DUE ATOMI A DISTANZA
 INFINITA



↳ L'ENERGIA DI LEGAME È UNA MISURA DELLA "FORZA" DI UN LEGAME
 CHIMICO (MAGGIORE È L'ENERGIA DI LEGAME, PIÙ FORTE È UN LEGAME)
 ↳ ENERGIA DI LEGAME = "FORZA DI LEGAME"

$H + H = H_2 = H - H \rightarrow$ LEGAME SEMPLICE \rightarrow **LIBERA ROTAZIONE** INTORNO
 ALL'ASSE DI LEGAME



↳ NO DOPPIO E TRIPLO

$O + O = O_2 = O = O$ (LEGAME DOPPIO) \rightarrow 2 COPPIE DI e^- CONDIVISE
 ↳ È PIÙ CORTO E PIÙ FORTE DI UN LEGAME SEMPLICE

[VEDERE ENERGIA E LUNGHEZZA DI LEGAME PAG. 68]

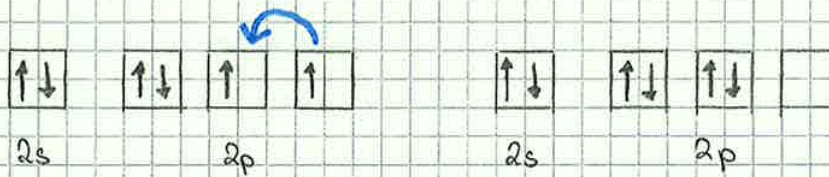
NUMERO DI POPPIETI CHE
 TENGONO UNITI 2 ATOMI
 ||

UN LEGAME TRIPLO È PIÙ FORTE E PIÙ
 CORTO DI UN LEGAME DOPPIO
 ES. $N \equiv N$

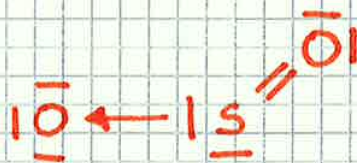
ORDINE DI LEGAME

LO ZOLFO REAGISCE CON L'OSSIGENO E GENERA SO_2 (ANIDRIDE SOLFOROSA) E SO_3 (ANIDRIDE SOLFORICA), RIUSCENDO IN TAL MODO A LEGARE FINO AD ALTRI DUE ATOMI DI OSSIGENO IN PIÙ RISPETTO A QUANTO PREVISTO

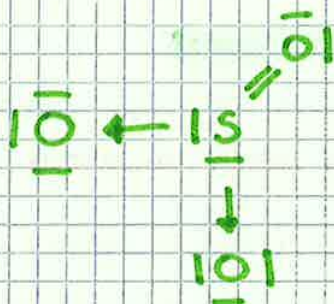
-> L'OSSIGENO PUÒ SUBIRE UNA TRANSIZIONE DELLA CONFIGURAZIONE PIÙ STABILE, PREVISTA DALLA REGOLA DI HUND, AD UNA CONFIGURAZIONE, MENO STABILE NELLA QUALE UN ELETTRONE VIENE SPOSTATO DA UN ORBITALE p SEMIPIENO, GENERANDO UN ORBITALE VUOTO, ALL'ALTRO ORBITALE p SEMIPIENO



L'OSSIGENO POSSIODE ORA UN ORBITALE p VUOTO CHE PUÒ UTILIZZARE COME ACCETTORE DI UN DOPPIETTO ELETTRONICO PER FORMARE UN'ULTERIORE LEGAME CHIMICO CON ZOLFO DI TIPO DATIVO, PER DARE L'ANIDRIDE SOLFOROSA SO_2



-> QUANDO LO ZOLFO UTILIZZA ENTRAMBI I SUOI DOPPIETTI SOLITARI PER FORMARE DUE LEGAMI DATIVI CON ALTERNATIVI ATOMI DI OSSIGENO SI FORMA L'ANIDRIDE SOLFORICA SO_3



LA FORZA REPULSIVA È PIÙ STABILE L'INTERA MOLECOLA

→ I COPPIETTI SOLITARI OCCUPANO UN VOLUME MAGGIORE RISPETTO AI COPPIETTI CONDIVISI ED ESERCITANO UNA FORZA REPULSIVA PIÙ INTENSA

• INTENSITÀ DELLA REPULSIONE ESERCITATA TRA COPPIE DI ELETTRONI:

REPULSIONE TRA COPPIE SOLITARIE > REPULSIONE TRA COPPIE SOLITARIE E COPPIE DI LEGAME > REPULSIONE TRA COPPIE DI LEGAME

→ I LEGAMI DOPPI E TRIPLI VENGONO CONSIDERATI LEGAMI SEMPLICI E LA GEOMETRIA DELLA MOLECOLA DIPENDE UNICAMENTE DAL NUMERO DI LEGAMI E DI COPPIE SOLITARIE CHE PRESENTA L'ATOMO CENTRALE (NUMERO STERICO)

→ **NUMERO STERICO = NUMERO DI LEGAMI + NUMERO DI COPPIE SOLITARIE**

↳ **SN (NS IN ITALIANO)**

A) SN = 2 - GEOMETRIA LINEARE (AX_2)

↳ DUE SOLI LEGAMI, NESSUN COPPIETTO SOLITARIO

COPPIE DI LEGAME EQUIDISTANTI → ANGOLI DI LEGAME DI 180°



ES.

$H - Be - H$ (BeH_2) → IDRURO DI BERILLIO

$O = C = O$ (CO_2) → ANIDRIDE CARBONICA

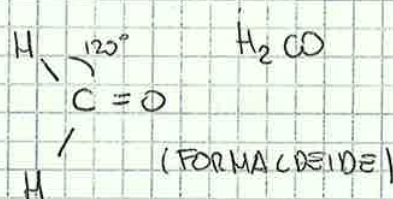
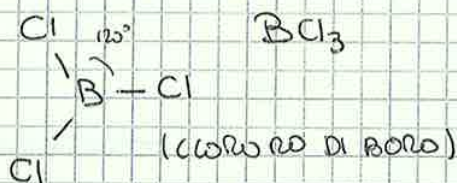
$H - C \equiv N$ (HCN) → ACIDO CIANIDRICO

B) SN = 3 - GEOMETRIA TRIGONALE PLANARE (AX_3 , AX_2E)

• MOLECOLE CON TRE LEGAMI E NESSUN COPPIETTO SOLITARIO (AX_3)

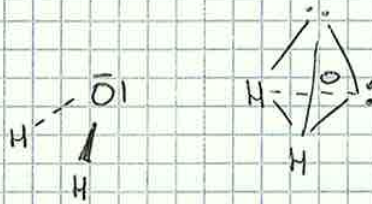
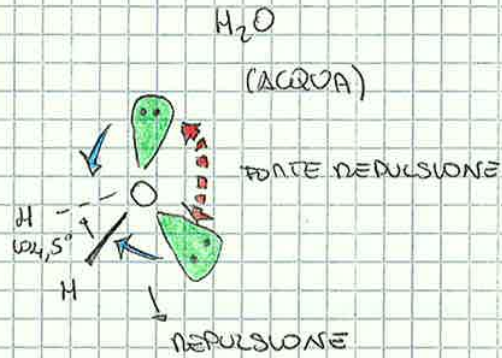
↳ COPPIE DI LEGAME DISPOSTE EQUIDISTANTI SU DI UN PIANO

ANGOLI DI LEGAME = 120°



• MOLECOLE CON DUE LEGAMI E UN COPPIETTO SOLITARIO (AX_2E)

↳ ANGOLO DI LEGAME LEGGERMENTE $< 120^\circ$ = MAGGIOR REPULSIONE DEL COPPIETTO SOLITARIO SUI COPPIETTI DI LEGAME



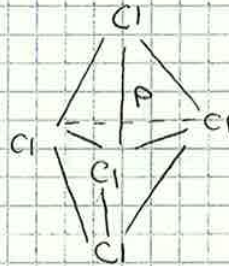
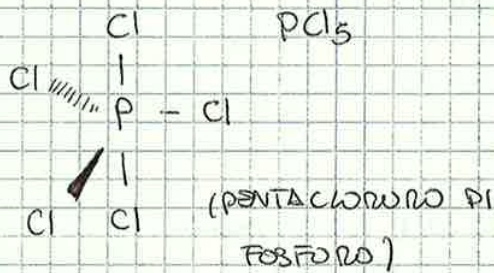
D) SN=5 - GEOMETRIA BIPIRAMIDALE TRIGONALE (AX₅, AX₄E, AX₃E₂, AX₂E₃)

• MOLECOLE CON 5 LEGAMI E NESSUN DOPIETTO SOLITARIO (AX₅)

↳ 3 LEGAMI → SU UN PIANO A 120° L'UNO DALL'ALTRO (LEGAMI EQUATORIALI)

2 LEGAMI → SULL'ASSE UNO SOPRA E L'ALTRO SOTTO (LEGAMI ASSIALI)

= DUE PIRAMIDI A BASE TRIANGOLARE UNITE PER LA BASE

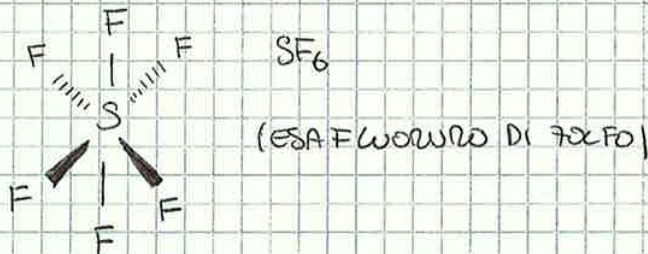


E) SN=6 - GEOMETRIA OTTAEDRICA (AX₆, AX₅E, AX₄E₂, AX₃E₃, AX₂E₄)

• MOLECOLE CON 6 LEGAMI E NESSUN DOPIETTO SOLITARIO (AX₆)

↳ OTTAEDRICHE = 4 LEGAMI EQUATORIALI DISTANZIATI DI 90°

2 LEGAMI ASSIALI



F) SN=7 - GEOMETRIA BIPIRAMIDALE PENTAGONALE (AX₇, AX₆E, AX₅E₂, AX₄E₃, AX₃E₄, AX₂E₅)

• MOLECOLE CON 7 LEGAMI E NESSUN DOPIETTO SOLITARIO (AX₇)

↳ 5 LEGAMI EQUATORIALI DISTANZIATI DI 72°

2 LEGAMI ASSIALI

IL LEGAME SI SBILANCI E... SI POLARIZZA

LEGAME COVALENTE PURO: ELETRONEGATIVITÀ E MOMENTO DI DIPLO

QUANDO GLI ELETTRONI VENGONO CONDIVISI DA ATOMI DEL MEDESIMO ELEMENTO, CIASCUN ATOMO LI ATTRAIE CON LA MEDESIMA INTENSITÀ



LEGAME COVALENTE PURO

→ NELLA MAGGIOR PARTE DEI CASI SI HANNO ELEMENTI DIVERSI



ELETRONEGATIVITÀ χ = FORZA CON CUI UN ATOMO ATTRA A SÉ GLI

(ELETTRONI CONDIVISI)

SI RIFERISCE AD ATOMI LEGATI AD ALTRI ATOMI E PUÒ VARIARE, PER UNO STESSO ELEMENTO, IN RELAZIONE AL TIPO E AL NUMERO DI ATOMI DI ALTRI ELEMENTI IMPEGNATI NEL LEGAME

• DIVERSI METODI DI CALCOLO PER ASSEGNARE UN VALORE DI ELETRONEGATIVITÀ AI DIVERSI ELEMENTI

↳ PIÙ IMPORTANTI: MULLIKEN E PAULING

- MULLIKEN: ELETRONEGATIVITÀ = MEDIA ARITMETICA DELL'ENERGIA DI IONIZZAZIONE E DELL'AFFINITÀ ELETRONICA

$$\chi = \frac{|E_{ion}| + |E_{ae}|}{2}$$

- PAULING: L'ELETRONEGATIVITÀ DI UN ELEMENTO A VIENE CALCOLATA CONOSCENDO L'ELETRONEGATIVITÀ DI UN ELEMENTO B ATTRAVERSO LA SEGUENTE RELAZIONE

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\Delta}$$

→ L'ENERGIA DI RISONANZA IONICA-COVALENTE È PARI A

$$\Delta = D_{HCl} - \sqrt{D_{Cl_2} \cdot D_{H_2}} = 431 - 324,826 = 106,174 \text{ kJ/mol}$$

LA DIFFERENZA DI ELETRONEGATIVITÀ È PERTANTO

$$|\chi_{Cl} - \chi_H| = \sqrt{k \cdot \Delta} = \sqrt{0,103643 \cdot 106,174} = 1,05$$

$$\chi_{H_2} = 2,1 \Rightarrow \chi_{Cl} = \chi_H + 1,05 = \boxed{3,15}$$

RELAZIONE PER PASSARE DALLA SCALA MULLIKEN ALLA SCALA PAULING

$$\chi_{MULLIKEN} = 2,78 \cdot \chi_{PAULING}$$

ESEMPIO 2

CALCOLIAMO L'ELETRONEGATIVITÀ DEL CLORO SECONDO MULLIKEN

- ENERGIA IONIZZAZIONE = 1260 kJ/mol (13,1 eV / PARTICELLA)
- AFFINITÀ ELETTRONICA = -349 kJ/mol (-3,6 eV / PARTICELLA)

$$\chi_{MULLIKEN} = \frac{1}{2} (I.E. + |A.E. |) = \frac{1}{2} (13,1 + 3,6) = 8,35$$

→ TRASFORMIAMO ORA IL VALORE NELLA SCALA DI PAULING

$$\chi_{PAULING} = \frac{\chi_{MULLIKEN}}{2,78} = \frac{8,35}{2,78} = 3,00$$

→ VALORI DI ELETRONEGATIVITÀ SECONDO PAULING = SI TROVANO TABULATI NELLA NELLA TABELLA PERIODICA E PRESENTANO IL VALORE MINIMO IN BASSO A SINISTRA (FRANCIO = 0,7) E CRESCONO DIAGONALMENTE FINO A RAGGIUNGERE IL VALORE MASSIMO IN ALTO A DESTRA (FLUORO = 4)

→ TANTO MAGGIORE È LA DIFFERENZA DI ELETRONEGATIVITÀ TRA DUE ELEMENTI IMPEGNATI IN UN LEGAME, TANTO MAGGIORE È LA POLARITÀ DEL LEGAME

[VEDERE TABELLA PAG 81]

→ LA NUBE ELETTRONICA CHE COSTITUISCE IL LEGAME COVALENTE RISULTA SPOSTATA VERSO L'ATOMO PIÙ ELETRONEGATIVO

↳ CARICA PARZIALMENTE NEGATIVA (δ^-)
L'ALTRO CARICA PARZIALMENTE POSITIVA (δ^+)

↳ DUE POLI AVENTI CARICA OPPOSTA (DIPOLO)

$M = Q \cdot r$ → SI MISURA IN DEBYE (D)

→ UN MOMENTO DI DIPOLARE PRESENTA L'INTENSITÀ DI 1 DEBYE QUANDO DUE CARICHE ELETTRICHE DI SEGNO OPPOSTO, AVENTI INTENSITÀ DI 10^{-10} u.e.s (UNITÀ ELETTROSTATICHE O FRANKLIN) SI TROVANO A DISTANZA DI 1 Å

$1 D = 10^{-10} \text{ u.e.s} \cdot \text{Å} = 3,335641 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

→ PER CARATTERIZZARE LA POLARITÀ DI UN LEGAME COVALENTE È POSSIBILE ASSEGNARGLI UNA CERTA PERCENTUALE DI CARATTERE IONICO



SI CALCOLA COME IL RAPPORTO PERCENTUALE TRA IL MOMENTO DI DIPOLARE EFFETTIVO (MISURATO) ED IL MOMENTO DI DIPOLARE DI UN TEORETICO LEGAME IONICO

$\% \text{ C.I.} = \frac{M_{\text{effettivo}}}{M_{\text{ionico}}} \cdot 100$

→ VALORE DELLA LUNGHEZZA DEL LEGAME

$L \cdot M_{\text{ionico}} = Q_e \cdot r = 4,8 \cdot r$ IN Å



CARICA DELL'ELETTRONE ($e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ u.e.s.)

ES.

$L \cdot M_{\text{HCl}} = 1,1 D$

LUNGHEZZA DEL LEGAME H-Cl = 1,27 Å

$\% \text{ C.I.} = \frac{M_{\text{effettivo}}}{M_{\text{ionico}} \cdot 1,27} \cdot 100 = \frac{1,1}{4,8} \cdot 100 = 18\%$

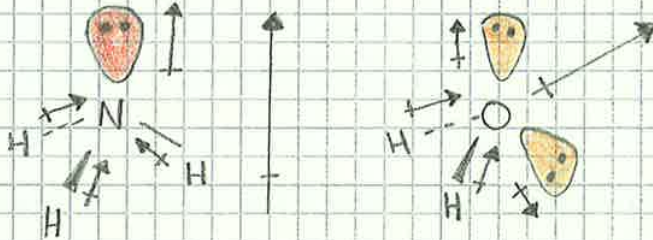
Cl⁻ → PORTA AL 18% DELL'INTERA CARICA DELL'ELETTRONE

H⁺ → MEDESIMA INTENSITÀ DEL Cl

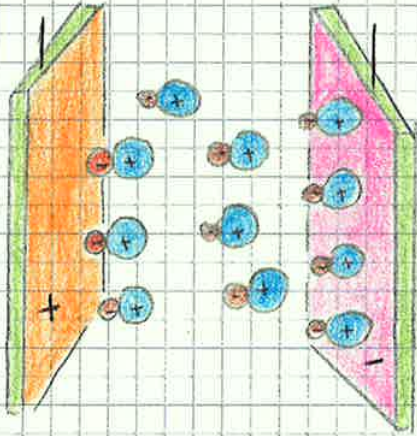
→ LA POLARITÀ DI UN LEGAME PUÒ ANCHE ESSERE STUDIATA UTILIZZANDO LA RELAZIONE DI PAULING CHE CORRELA LA PERCENTUALE DI CARATTERE IONICO ALLA DIFFERENZA DI ELETTRONEGATIVITÀ ($\Delta\chi$)

$\% \text{ C.I.} = \left(1 - e^{-\left(\frac{\Delta\chi}{2}\right)^2} \right) \cdot 100$ → IMPARARE BENE

-> IL MOMENTO DIPOLORE TOTALE DI UNA MOLECOLOLA È DATO DALLA SOMMA VETORIALE NON SOLO DEI MOMENTI DIPOLORE RELATIVI AI LEGAMI COVALENTI, MA ANCHE AI DIPOLORE ASSOCIATI ALLE COPPIE SOLITARIE PRESENTI NELLA MOLECOLOLA



-> UNA MOLECOLOLA POLARE È UN MINUSCOLO DIPOLO CHE È IN GRADO DI RUOTARE ORIENTANDOSI OPPORTUNAMENTE SE POSTO IN UN CAMPO ELETTRICO



I LEGAMI INTERMOLECOLARI → DOVUTI ALLA NATURA DIPOLORE DEI LEGAMI CHIMICI
 LO CARATTERE MOLTO PIÙ DEBOLE
 POSSONO ESERCITARSI ANCHE FRA ATOMI APPARTENENTI A MOLECOLE DIVERSE

• INTERAZIONI DI DIPOLO-DIPOLO

↓ ↓
 LEGAMI IDROGENO FORTE DI VAN DER WAALS

LEGAME IDROGENO

LO UN ATOMO DI IDROGENO SI UNISCE CON UN LEGAME COVALENTE AD UN ATOMO **A** FORTEMENTE ELETRONEGATIVO (FLUORO, OSSIGENO, AZOTO): IL LEGAME **H-A** RISULTA DECISAMENTE POLARIZZATO; IL COPPIETTO ELETTRONICO DI LEGAME È FORTEMENTE SPOSTATO VERSO A

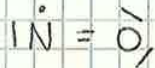
-> LEGAME DI NATURA FONDAMENTALMENTE ELETTROSTATICA CHE SI FORMA CON UN ALTRO ATOMO ELETRONEGATIVO DELLA STESSA MOLECOLOLA (IDROGENO)
 -> LEGAME INTRA-MOLECOLARE; O DI MOLECOLOLA DIVERSA → LEGAME

MOLECOLE CON ELETTRONI SPAIATI E PARAMAGNETISMO

NON SEMPRE GLI ATOMI UTILIZZANO TUTTI I LORO ELETTRONI SPAIATI PER EFFETTUARE LEGAMI CHIMICI

LD IN QUALCHE CASO PUÒ ACCADERE CHE SOPRANVIVANO DEGLI ORBITALI INSATURATI

ES. → MONOSSIDO DI AZOTO

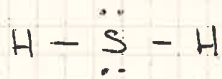


TUTTE LE SOSTANZE CHE SI TROVANO A POSSEDERE UN ELETTRONE SPAIATO SONO PARAMAGNETICHE → SONO DEBOLMENTE ATTRATTE DAI POLI DI UN MAGNETE

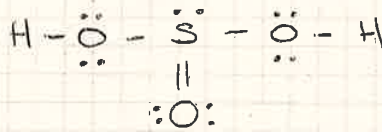
↓

PERCHÉ IL DEBOLE CAMPO MAGNETICO ASSOCIATO ALL'ELETTRONE NON È COMPENSATO DA UN ELETTRONE CON SPIN OPPOSTO

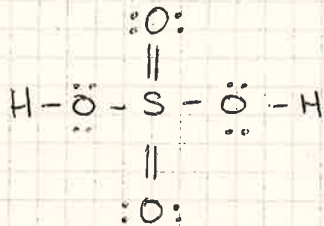
→ LO ZOLFO COMPLETA L'OTTETTO NELL'ACIDO SOLFIDRICO, MENTRE APPUNTA A 10 ELETTRONI NELL'ACIDO SOLFOROSO E A 12 ELETTRONI NELL'ACIDO SOLFORICO



↳ ACIDO SOLFIDRICO



↳ ACIDO SOLFOROSO



↳ ACIDO SOLFORICO

IL LEGAME COVALENTE: TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA (VB)

↳ VALENCE BOND THEORY



INTERPRETA LA FORMAZIONE DEL LEGAME COVALENTE MEDIANTE IL CONCETTO QUANTOMECCANICO DI ORBITALE

→ IL LEGAME COVALENTE VIENE DESCRITTO COME UNA SOVRAPPOSIZIONE DEGLI ORBITALI ATOMICI CHE OSPITANO I DUE ELETTRONI SPAIATI DA CONDIVIDERE



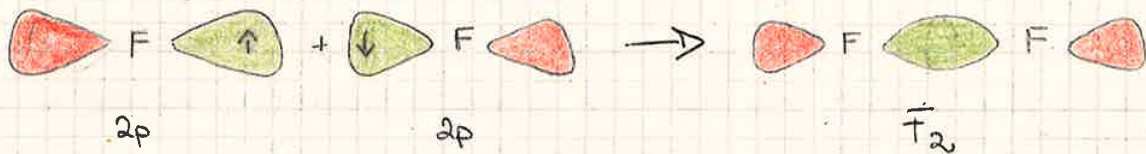
LE FUNZIONI D'ONDA SI SOMMANO PER DARE UNA FUNZIONE D'ONDA CHE DESCRIVE UN NUOVO ORBITALE, CHE APPARTIENE AD ENTRAMBI GLI ATOMI LEGATI E OSPITA I DUE ELETTRONI CON SPIN ANTIPARALLELO

• LEGAME COVALENTE SEMPLICE CHE TIENE UNITI DUE ATOMI DI IDROGENO NELLA MOLECOLA DI H_2

NEL FORMARE I LEGAMI GLI ORBITALI TENDONO A MASSIMIZZARE LA REGIONE DI SOVRAPPOSIZIONE

↳ GLI ORBITALI DI TIPO p, AD ESEMPIO, TENDONO A SOVRAPPORSI LUNGO IL LORO ASSE MAGGIORE

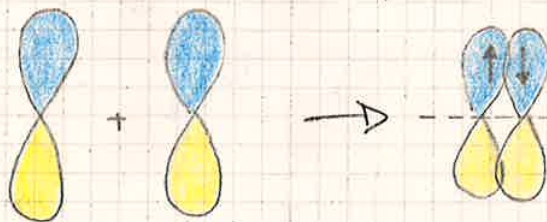
ES. MOLECOLA BIATOMICA DI FLUORO F_2 → I DUE ORBITALI p SI SOVRAPPONGONO LUNGO L'ASSE MAGGIORE, UTILIZZANDO I LOBI AVANTI IL MEDESIMO SEGNO, IN MODO CHE LA FUNZIONE D'ONDA TRA I DUE NUCLEI SI RINFORZI, AUMENTANDO LA DENSITÀ ELETTRONICA



SI GENERA UN LEGAME COVALENTE PARTICOLARMENTE INTENSO, DETTO LEGAME σ

• NEL CASO DI LEGAMI COVALENTI DOPPI E TRIPLI, SOLO UNA COPPIA DI ORBITALI p PUÒ GENERARE UN LEGAME σ , GLI ALTRI ORBITALI p SONO COSTRETTI A SOVRAPPORSI LATERALMENTE (LUNGO L'ASSE MINORE)

↳ IL LEGAME COVALENTE CHE SI FORMA È PIÙ DEBOLE (A CAUSA DELLA MINOR SOVRAPPOSIZIONE) È DETTO LEGAME π



SOVRAPPOSIZIONE LATERALE

↳ LEGAME π

→ QUANDO IN UNA MOLECOLA SI FORMA UN LEGAME COVALENTE DOPPIO SI GENERA UN LEGAME σ LUNGO LA CONGIUNGENTE DEI DUE NUCLEI ED UN LEGAME π COSTITUITO DA DUE NUVOLE ELETTRONICHE DISPOSTE SIMMETRICAMENTE (SOPRA E SOTTO) RISPETTO AL LEGAME σ . UN DOPPIO LEGAME È UNA STRUTTURA RIGIDA E NON CONSENTE LA LIBERA ROTAZIONE DEI DUE ATOMI LEGATI ATTORNO ALL'ASSE DI LEGAME

• NEL CASO IN CUI LA DENSITÀ ELETTRONICA SI CONCENTRI SULL'ASSE INTERNUCLEARE SI PARLA DI LEGAME σ

• NEL CASO IN CUI LA DENSITÀ ELETTRONICA SI CONCENTRI SOPRA E SOTTO L'ASSE INTERNUCLEARE SI PARLA DI LEGAME π

→ I LEGAMI σ PRESENTANO UNA SIMMETRIA CILINDRICA E SONO INVARIANTI PER ROTAZIONE ATTORNO ALL'ASSE DI LEGAME



→ I LEGAMI π NON SONO CILINDRICAMENTE SIMMETRICI RISPETTO ALL'ASSE DI LEGAME, POICHÉ LA FUNZIONE D'ONDA CAMBIA DI SEGNO PER ROTAZIONE ATTORNO ALL'ASSE



→ PRESENTANO SIMMETRIA σ ANCHE I LEGAMI CHE SI FORMANO PER SOVRAPPOSIZIONE DI DUE ORBITALI S (H_2), O PER SOVRAPPOSIZIONE DI UN ORBITALE S CON UN ORBITALE P (HCl)



IBRIDAZIONE ORBITALICA

GLI ATOMI POSSONO RICOMBINARE GLI ORBITALI ATOMICI (s, p, d) PER DAR LUOGO AD UN UGUAL NUMERO DI ORBITALI ATOMICI DETTI ORBITALI IBRIDI.



QUESTO PROCESSO È DETTO **IBRIDAZIONE** ED È UN PROCEDIMENTO DI COMBINAZIONE MATEMATICA DELLE FUNZIONI D'ONDA ORIGINALI

→ GLI ORBITALI IBRIDI PIÙ IMPORTANTI SONO QUELLI CHE SI FORMANO DALLA COMBINAZIONE DI UN ORBITALE S CON UNO O PIÙ ORBITALI P



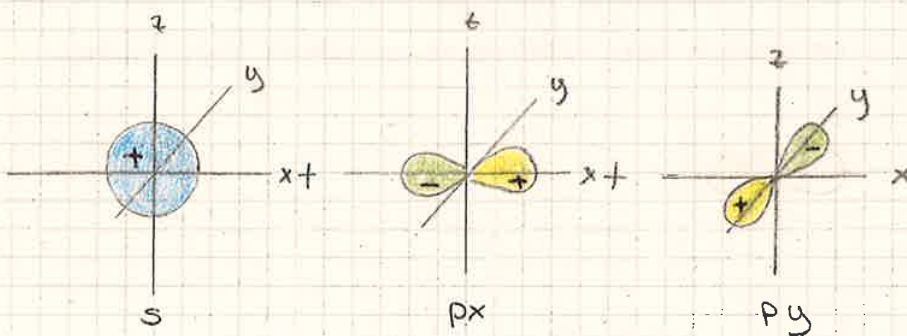
SI FORMANO DUE LOBI CONTRAPPosti DI DIVERSA DIMENSIONE IN CUI LA FUNZIONE D'ONDA ψ ASSUME VALORI DI SEGNO OPPOSTO

↳ IL LOBO DI DIMENSIONE MAGGIORE È QUELLO CHE VIENE UTILIZZATO NEI LEGAMI



IBRIDAZIONE sp^2

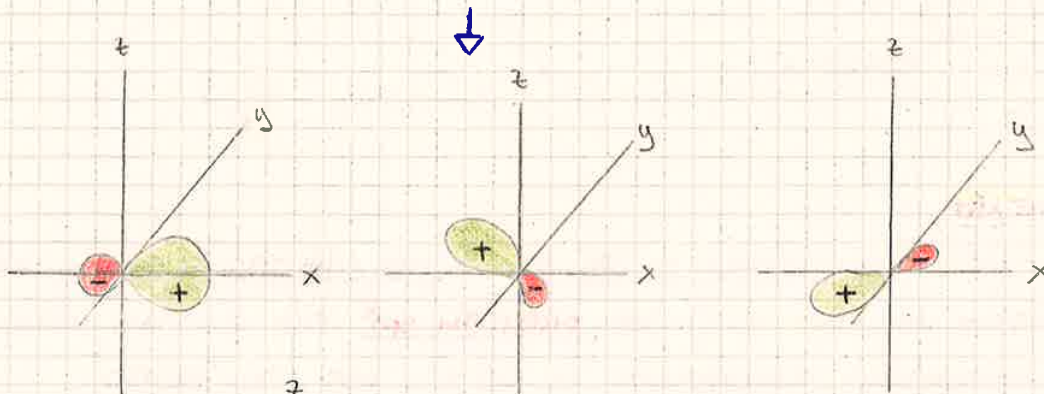
• LA COMBINAZIONE DI UN ORBITALE DI TIPO S E DI DOVE ORBITALI DI TIPO P DÀ ORIGINE A TRE ORBITALI IBRIDI DETTI ORBITALI sp^2 CHE SI DISPONGONO SU DI UN PIANO A 120° L'UNO DALL'ALTRO.



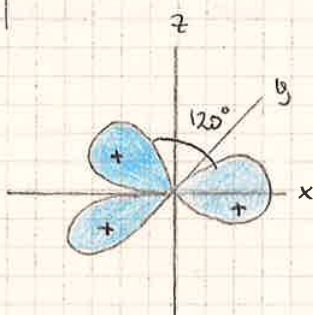
ORBITALE S

ORBITALE P

ORBITALE P

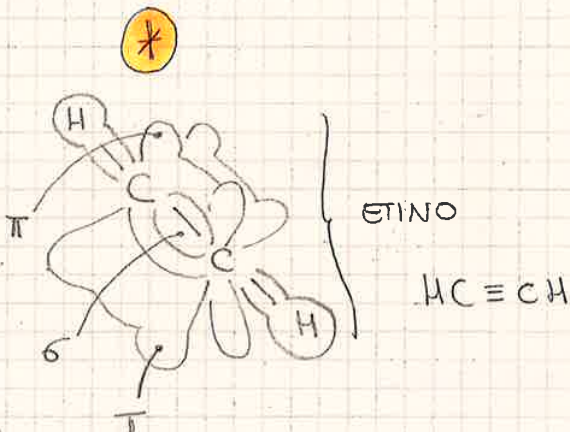
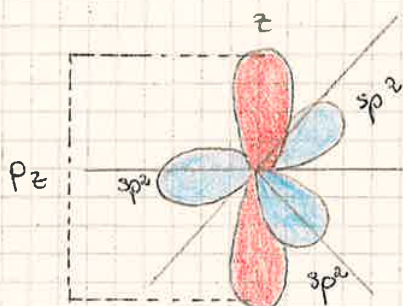


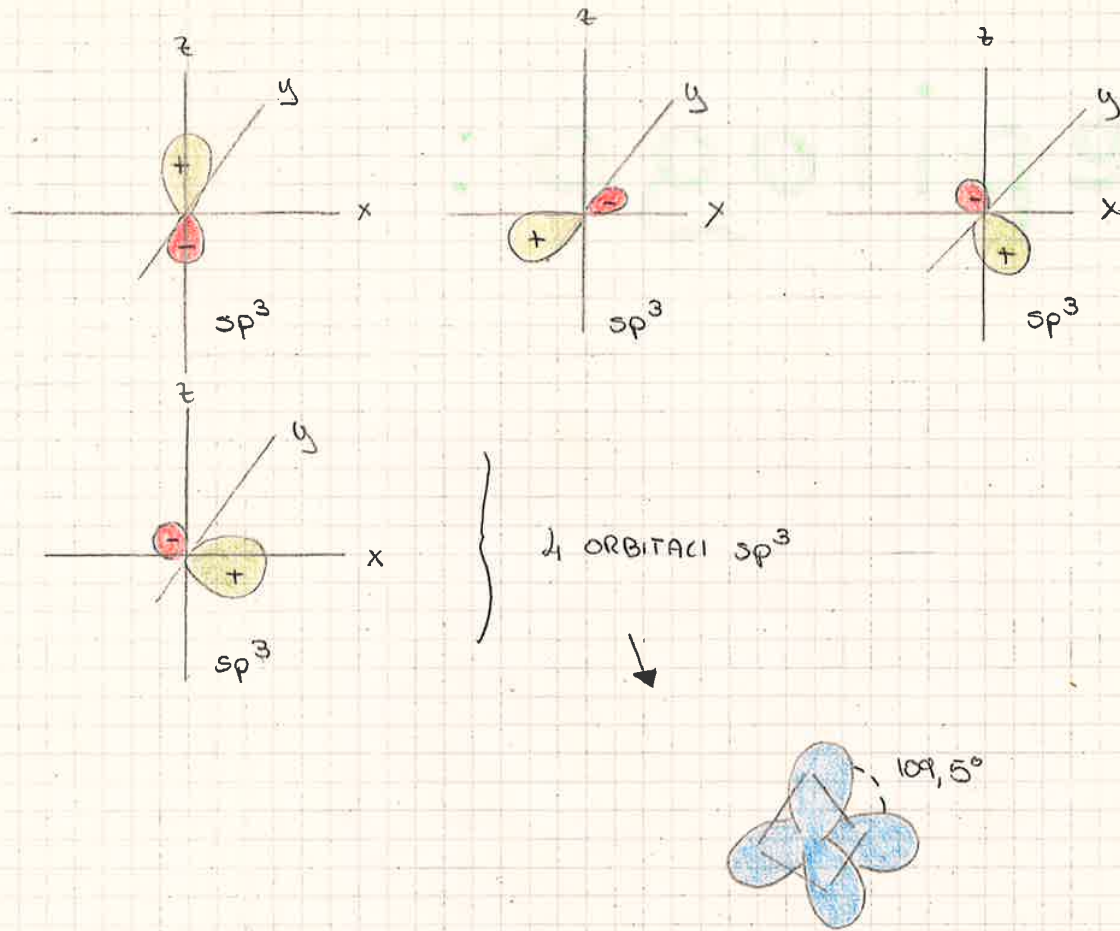
=



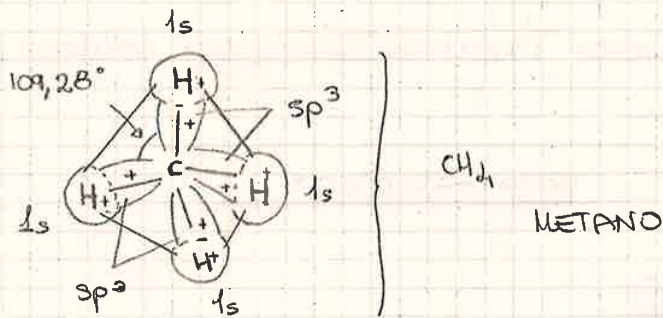
3 ORBITALI sp^2

→ L'ORBITALE P NON IBRIDATO SI DISPONE PERPENDICOLARMENTE AL PIANO DI IBRIDAZIONE.

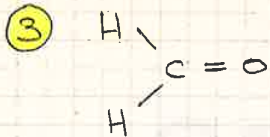




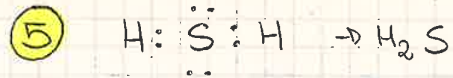
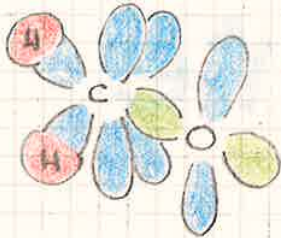
→ L'IBRIDAZIONE sp^3 È TIPICA DI MOLECOLE CON UNA GEOMETRIA TETRAEDRICA
 ES. → ATOMO DI CARBONIO NEL METANO (CH_4) ED IN TUTTI I CASI IN CUI FORMA
 QUATTRO LEGAMI COVALENTI SEMPLICI



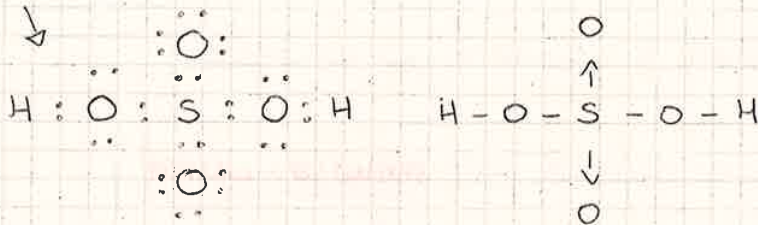
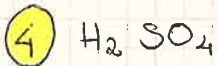
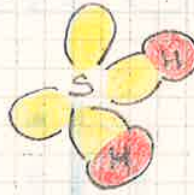
→ SONO POSSIBILI IBRIDAZIONI PIÙ COMPLESSE CHE COMBINANO ANCHE GLI
 ORBITALI d E CHE CORRISPONDONO



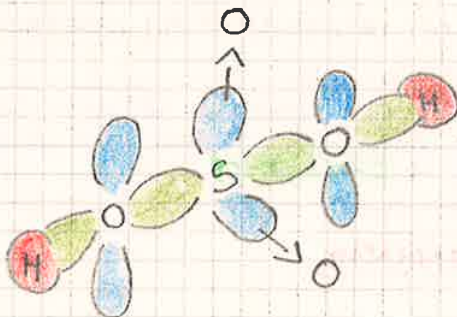
FORMALDEIDE



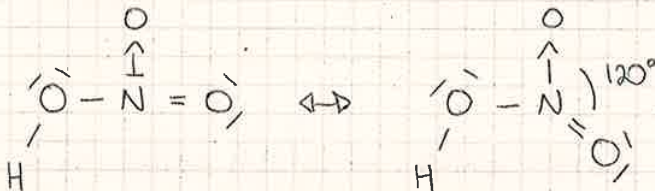
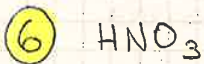
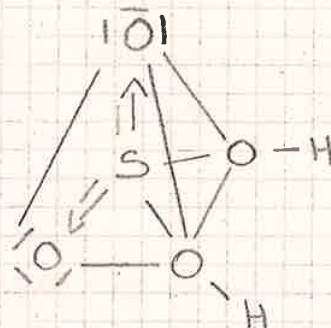
ACIDO SOLFIDRICO



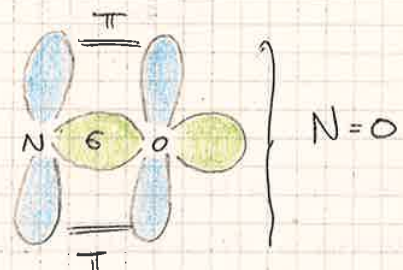
ACIDO SOLFORICO



→ TETRAEDRO



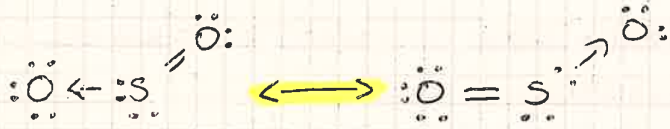
ACIDO NITRICO



2 ELETTRONI CHE HANNO UN MAGGIORE SPAZIO PER FORMARE L'ORBITALE E HANNO UN' ENERGIA DI RISONANZA.

-> POICHÉ NON È POSSIBILE RAPPRESENTARE LA REALE STRUTTURA DELLA SO₂ CON UN'UNICA FORMULA SI UTILIZZANO PIÙ FORMULE DI STRUTTURA

GLI UNICI MOVIMENTI ELETTRONICI CONSENTITI SONO I MOVIMENTI DI **ELETTRONI PI GRECO** E NON DI ATOMI O **ELETTRONI SIGMA**



↳ FRECCIA A DUE PUNTE CHE SEPARA LE STRUTTURE-LIMITE

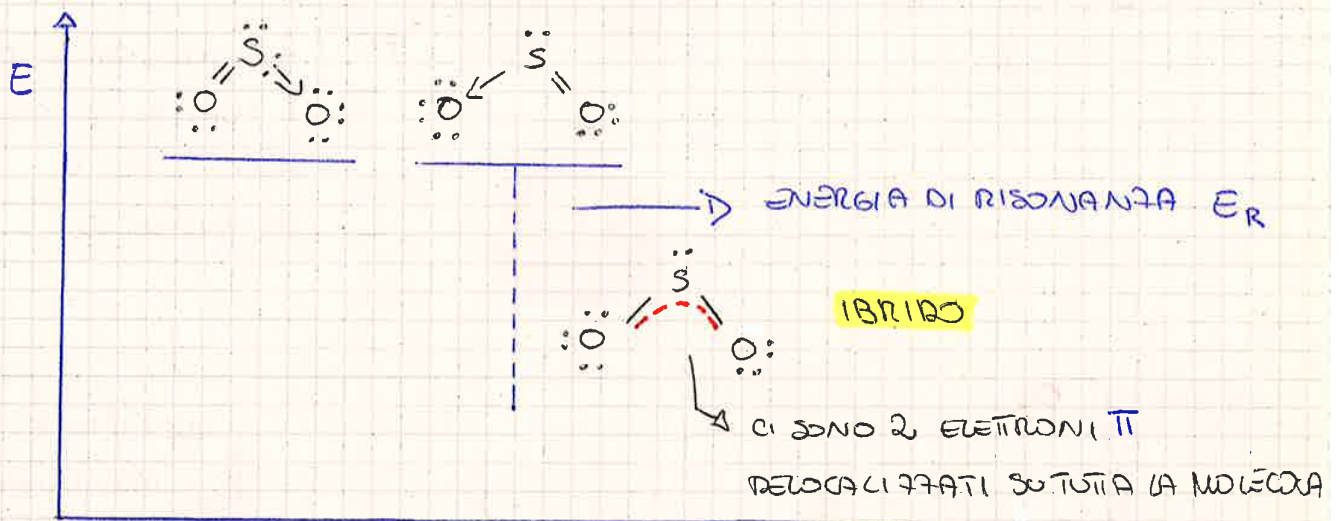
↳ L'IBRIDO CHE NE DERIVA RISULTA ENERGETICAMENTE FAVORITO ED È QUINDI PIÙ STABILE

↓

L'IBRIDO ASSOMIGLIA MAGGIORMENTE SIA COME STRUTTURA SIA COME CONTENUTO ENERGETICO ALLA STRUTTURA-LIMITE PIÙ STABILE

↳ L'IBRIDO È UNA **MEDIA PONDERATA** DELLE SUE STRUTTURE-LIMITE ED IL FATTORE DI PONDERAZIONE È LA STABILITÀ DI CIASCUNA STRUTTURA

ENERGIA DI RISONANZA = DIFFERENZA TRA L'ENERGIA DELLA MOLECOLA REALE (MISURATA) E QUELLA DELLA SUA STRUTTURA DI RISONANZA PIÙ STABILE (CALCOLATA)

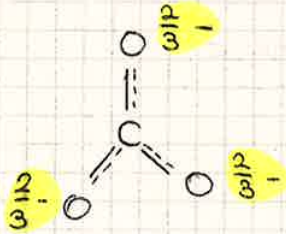


RISONANZA = DELOCALIZZAZIONE DI ELETTRONI

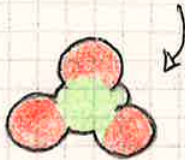
-> NEL CASO L'ORBITALE P CONIUGATO AL DOPIO LEGAME CONTENGA UNA CARICA POSITIVA O NEGATIVA, ANCHE QUEST'ULTIMA RISULTA DELOCALIZZATA

ES. ANIONE CARBONATO -> CO_3^{2-}

↳ LE 2 CARICHE NEGATIVE SONO DISTRIBUITE SU TUTI E TRE GLI ATOMI DI OSSIGENO



-> MAPPA DEL POTENZIALE ELETTROSTATICO



REGOLE DI RISONANZA

- 1) LA CONNETTIVITÀ DEVE RIMANERE LA STESSA. POSSONO VARIARE SOLO GLI ELETTRONI π E GLI ELETTRONI NON CONDIVISI
- 2) LE STRUTTURE-LIMITE DEVONO ESSERE STRUTTURE DI LEWIS. L'IDROGENO NON PUÒ CONDIVIDERE PIÙ DI 2 ELETTRONI. GLI ELEMENTI DEL SECONDO PERIODO NON POSSONO PRESENTARE PIÙ DI 8 ELETTRONI (ELETTRONI CONDIVISI + ELETTRONI NON CONDIVISI). GLI ELEMENTI DEI PERIODI SUCCESSIVI POSSONO PRESENTARE PIÙ DI 8 ELETTRONI (OTTETO ESPANSO) -> ES. FOSFORO ($10 e^-$), ZOLFO ($12 e^-$), CLORO ($14 e^-$)
- 3) CIASCUNA FORMULA LIMITE DEVE PRESENTARE IL MEDESIMO NUMERO DI ELETTRONI TOTALI, LO STESSO NUMERO DI ELETTRONI SPARIATI (SE PRESENTI) E LA MEDESIMA CARICA NETTA
- 4) LA RISONANZA SI PUÒ VERIFICARE SOLO QUANDO GLI ATOMI COINVOLTI GIACCONO SULLO STESSO PIANO

-> LE FUNZIONI D'ONDA DI DUE ORBITALI ATOMICI SI COMBINANO PER SOMMA (INTERFERENZA COSTRUTTIVA) E PER SOTTRAZIONE (INTERFERENZA DISTRUTTIVA) GENERANDO LE FUNZIONI D'ONDA DI ALTRETTANTI ORBITALI MOLECOLARI

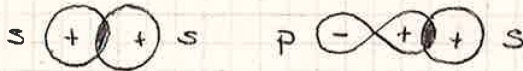
◦ SOMMA = INTERFERENZA COSTRUTTIVA

↳ ORBITALE CON ENERGIA INFERIORE

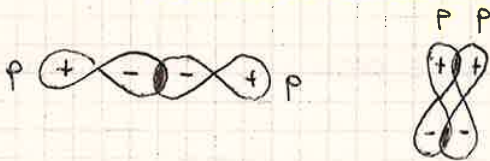
+ AUMENTO DELLA DENSITÀ ELETTRONICA INTERNUCLEARE

↳ È DEFINITO COME ORBITALE MOLECOLARE DI LEGAME ψ_B

-> GLI ORBITALI ATOMICI SI SOVRAPPONGONO IN FASE (MEDESIMO SEGNO DI ψ) E MEDESIMA SIMMETRIA RISPETTO ALL'ASSE DI LEGAME, IN MODO DA DARE INTERFERENZA COSTRUTTIVA



INTERFERENZE COSTRUTTIVE



SOVRAPPOSIZIONI DI LEGAME

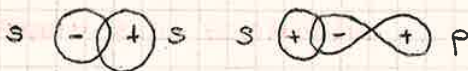
◦ DIFFERENZA = INTERFERENZA DISTRUTTIVA

↳ ORBITALE CON ENERGIA SUPERIORE

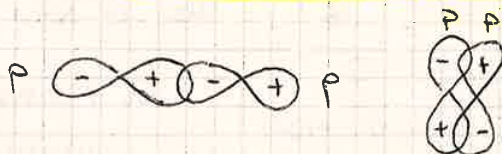
MANIFESTA UN ANNULLAMENTO DELLA DENSITÀ ELETTRONICA INTERNUCLEARE (NOBO)

↳ ORBITALE MOLECOLARE DI ANTI LEGAME ψ^*

-> GLI ORBITALI ATOMICI SI SOVRAPPONGONO CON FASE OPPOSTA (SEGNO OPPOSTO DI ψ) E CON LA MEDESIMA SIMMETRIA RISPETTO ALL'ASSE DI LEGAME, IN MODO DA DARE INTERFERENZA DISTRUTTIVA



INTERFERENZE DISTRUTTIVE



SOVRAPPOSIZIONI DI ANTI LEGAME

→ SE SI COMBINANO n AO SI OTTENGONO n MO, METÀ DI LEGAME E METÀ DI ANTI LEGAME

↳ QUANDO SI GENERA UN NUMERO DISPARI DI MO ($2m+1$), ALLORA n SONO GLI MO DI LEGAME, n SONO GLI MO DI ANTI LEGAME E 1 È UN ORBITALE DI NON LEGAME

→ L'ENERGIA DEGLI MO È CORRELATA AL NUMERO DI **NODI** PRESENTI

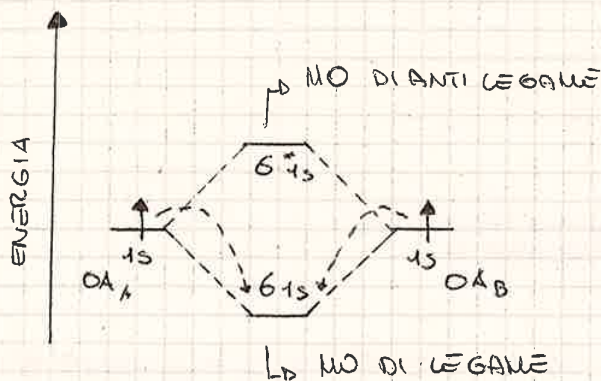
↓

MAGGIORE È IL NUMERO DEI NODI, MAGGIORE È L'ENERGIA DEGLI MO

° SI POSSONO COMBINARE SOLO GLI ORBITALI (ATOMICI) CHE POSSIEDONO ENERGIE NON TROPPO DIVERSE TRA LORO

° LE SUPERFICI DI INVOLUPPO DEVONO SOVRAPPORSI IL PIÙ POSSIBILE ANCHE PER LA TEORIA MO VALE LA REGOLA GENERALE CHE AI LEGAMI CONTRIBUISCONO ESSENZIALMENTE GLI ORBITALI PIÙ ESTERNI (ELETTRONI DI VALENZA)

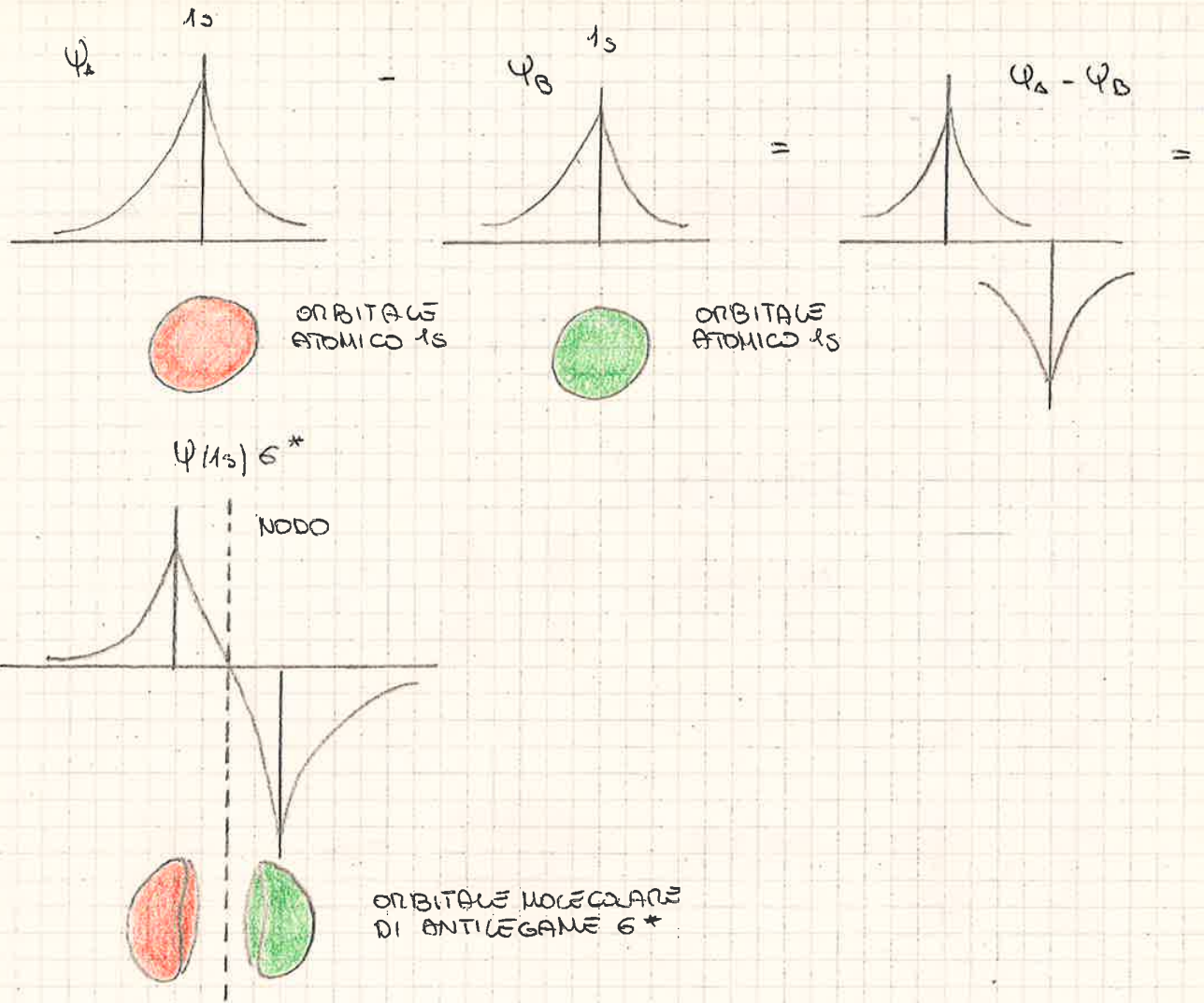
° SI POSSONO COMBINARE SOLO GLI ORBITALI CHE PRESENTANO LA STESSA SIMMETRIA RISPETTO ALL'ASSE INTERNUCLEARE



→ SI FORMERÀ UN LEGAME, E QUINDI UNA MOLECOLA, QUANDO IL NUMERO DI ELETTRONI NEGLI MO DI LEGAME (n_e) SUPERA IL NUMERO DI ELETTRONI NEGLI MO DI ANTI LEGAME (n_e^*):

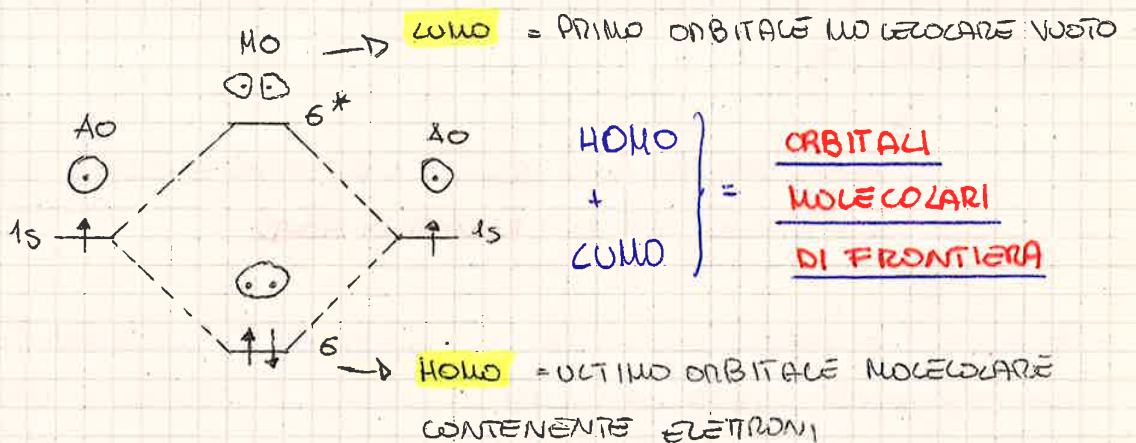
ORDINE DI LEGAME = METÀ DELLA DIFFERENZA TRA IL NUMERO DEGLI ELETTRONI NEGLI ORBITALI DI LEGAME E IL NUMERO DEGLI ELETTRONI NEGLI ORBITALI DI ANTI LEGAME (GLI ELETTRONI DI NON LEGAME NON CONTRIBUISCONO)

$$\rightarrow OL = (n_e - n_e^*) / 2$$

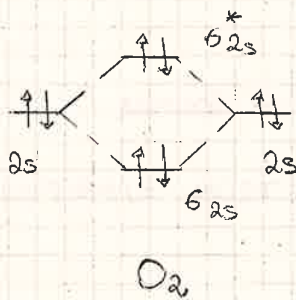
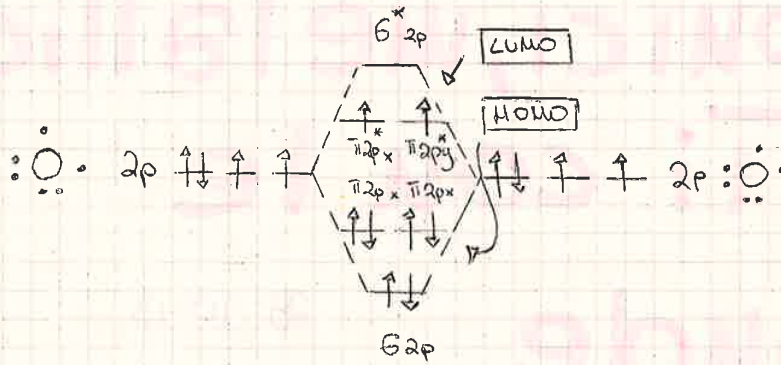


⇒ L'ORBITALE MOLECOLARE DI LEGAME È PIÙ STABILE DEGLI ORBITALI ATOMICI DI PARTENZA, MENTRE QUELLO DI ANTELEGAME È MENO STABILE.

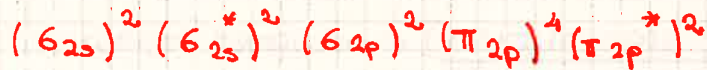
↳ I DUE ELETTRONI INIZIALMENTE PRESENTI NEGLI ORBITALI ATOMICI DI PARTENZA SI SISTEMANO DUNQUE NELL'OM A PIÙ BASSA ENERGIA (PRINCIPIO DI MINIMA ENERGIA) CON SPIN ANTI PARALLELO (PRINCIPIO DI PAULI) CHE RISULTA ESSERE L'ORBITALE DI LEGAME



MOLECOLE CON LA COMPARSA DI UN MOMENTO MAGNETICO RESULTANTE CONGRUO AL CAMPO ESTERNO (**PARAMAGNETISMO**)



-> CONFIGURAZIONE DELLA MOLECOLA DI O₂:



-> IL SUO ORDINE DI LEGAME È $OC = \frac{1}{2} (2 - 2 + 2 + 4 - 2) = 2 =$ **LEGAME DOPPIO**

	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
σ_{2px}^*	---	---	---	---	---	σ_{2px}^* ---	---	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{2py,z}^*$	---	---	---	---	---	$\pi_{2py,z}^*$ $\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
σ_{2px}	---	---	---	---	$\uparrow\downarrow$	$\pi_{2py,z}$ $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\pi_{2py,z}$	---	---	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	σ_{2px} $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_{2s}^*	---	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	σ_{2s}^* $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_{2s}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	σ_{2s} $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Elettroni:								
legame	2	2	4	6	8	8	8	8
antilegame	0	2	2	2	2	4	6	8
differenza	2	0	2	4	6	4	2	0
Legame:	Singolo	Nessuno	Singolo	Doppio	Tripla	Doppio	Singolo	Nessuno
Distanza (Å)	2.67		1.59	1.24	1.10	1.21	1.42	

SENZA SPEZZARSI

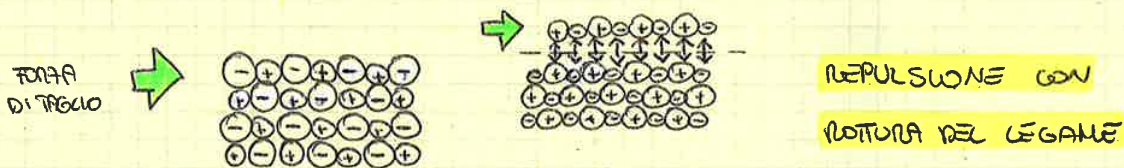
→ SE SOTTOPOSTIAMO UN SOLIDO METALLICO ED UN SOLIDO IONICO AD UNA FORZA DI TAGLIO CHE FACCIAMO SLITARE RECIPROCAMENTE UN PIANO DI ATOMI RISPETTO A UN ALTRO, POSSIAMO NOTARE CHE:

- IL LEGAME METALLICO SI CONSERVA:



SOLIDO METALLICO

- IL LEGAME IONICO VIENE SPEZZATO: ANIONI E CATIONI VENGONO A TROVARSI DAVANTI DI FRONTE A CARICHE DELLO STESSO SEGNO E SI RESPINGONO



SOLIDO IONICO

→ STRUTTURA METALLICA = RETICOLO RETICOLATO DI IONI MOLTO VICINI TRA LORO

- SECONDO IL PRINCIPIO DI MASSIMO IMPACCAIMENTO

↳ IL NUMERO DI ATOMI ADIACENTI A CIASCUN ATOMO È DETTO NUMERO DI COORDINAZIONE (N.C.)



PER I METALLI È MOLTO ELEVATO (TRA 8 E 12 ≈)



LA DENSITÀ DEI METALLI È TIPICAMENTE SUPERIORE A QUELLA DEGLI ALTRI MATERIALI

MODELLO A BANDE

↳ IL MODELLO QUANTISTICO DEL LEGAME METALLICO



È UN'APPLICAZIONE DELLA TEORIA MO AI METALLI

→ DUREZZA E PUNTO DI FUSIONE DEI METALLI HANNO UN ANDAMENTO PERIODICO



CRESCONO DALL'INIZIO FINO AL CENTRO DI UNA SERIE DI TRANSIZIONE
 PER POI DECRESCERE PROSEGUENDO VERSO DESTRA

• LA BANDA PIÙ ESTERNA CHE CONTIENE ELETTRONI È DETTA BANDA DI VALENZA

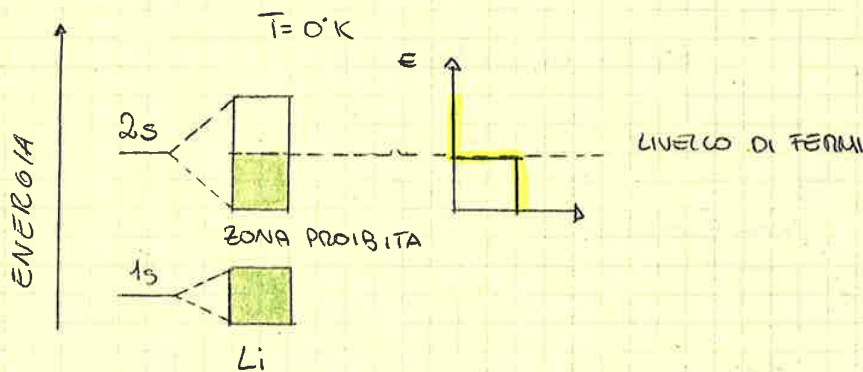


SONO SEPARATE DA BREVI INTERVALLI
 ENERGETICI → ZONE PROIBITE



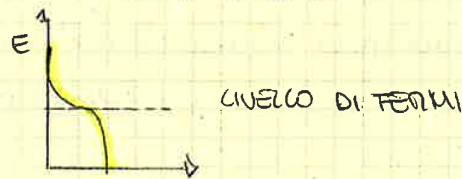
AL LORO INTERNO NON POSSONO ESSERE
 PRESENTI ELETTRONI

• LIVELLO ENERGETICO PIÙ ELEVATO OCUPATO DA ELETTRONI (HOMO) ALL'INTERNO
 DELLA BANDA DI VALENZA ALLA TEMPERATURA DELLO 0° K È DETTO LIVELLO
 DI FERMI (O ENERGIA DI FERMI)



⇒ MA A TEMPERATURE PIÙ ELEVATE GLI ELETTRONI, CHE PRIMA ERANO CONGELATI
 NELLA METÀ INFERIORE DELLA BANDA 2s, POSSONO ESSERE PROMOSSI AD
 ENERGIE PIÙ ELEVATE E QUINDI RISULTANO LIBERI DI MUOVERSI NEL METALLO
 E DI CONDUCE ENERGIA

$T > 0^{\circ}K$



↳ DISTRIBUZIONE DI FERMI-DIRAC

⇒ AL PROCESSO DI CONDUZIONE NON PARTECIPANO LE BANDE DI ENERGIA
 INFERIORE CHE SONO TOTALMENTE OCCUPATE (ORBITALI PIÙ INTERNI
 COMPLETAMENTE SATURI) → BANDE POCO ESTESE E BEN DISTANZIATE

① RISULTATO DEL FLUSSO DEGLI ELETTRONI CHE MIGRANO DA ZONE AD ALTA ENERGIA POTENZIALE A ZONE A BASSA ENERGIA POTENZIALE

② RISULTATO DEL FLUSSO DEGLI ELETTRONI CHE MIGRANO DA ZONE AD ALTA TEMPERATURA (DOVE LA LORO ENERGIA CINETICA È PIÙ ELEVATA) A ZONE A BASSA TEMPERATURA (DOVE LA LORO ENERGIA CINETICA È PIÙ BASSA)

→ GLI ELETTRONI DI VALENZA IN UN METALLO SONO RELOCALIZZATI IN AMPI ORBITALI MOLECOLARI CHE SI ESTENDONO SULL'INTERO CRISTALLO

→ LA MIGRAZIONE DEGLI ELETTRONI CAUSATA DAL CAMPO ELETTRICO COSTITUISCE LA CORRENTE ELETTRICA

↳ GLI ELETTRONI DEL LIVELLO DI FERMI SONO RESPONSABILI DELL'ALTA CONDUCEBILITÀ TERMICA DEI METALLI E SONO ANCHE GLI ELETTRONI LIBERATI DALL'EFFETTO FOTOELETTRICO CHE SI ORIGINA QUANDO UN FOTONE TRASMETTE LORO UNA QUANTITÀ DI ENERGIA SUFFICIENTE PER FARLI USCIRE DALLA SUPERFICIE DEL CRISTALLO

• CONCENTRAZIONE DEI METALLI ⇒ DONATA ALLA VICINANZA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI ALL'INTERNO DELLA BANDA DI CONDUZIONE



GLI ELETTRONI, AVENDO A DISPOSIZIONE MOLTISSIMI LIVELLI ENERGETICI ADIACENTI, POSSONO FACILMENTE ESSERE PROMOSI ASSORBENDO LUCE SU TUTTE LE LUNGHEZZE D'ONDA PER POI RIMETTERLA PER TORNARE ALLO STATO FONDAMENTALE

ISOLANTI

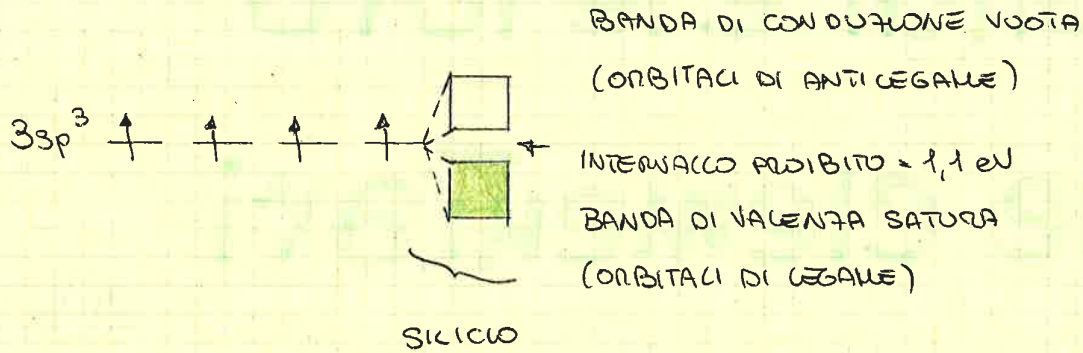
↳ CARATTERIZZATI DA UN SISTEMA DI BANDE: QUELLA PIÙ ALTA COMPLETAMENTE OCCUPATA (BANDA DI VALENZA) E QUELLA SUCCESSIVA COMPLETAMENTE VUOTA (BANDA DI CONDUZIONE)

↳ L'INTERVALLO PROIBITO È TALMENTE ESTESO DA NON POTER ESSERE SUPERATO SE NON SOTTOPOSTENDO IL MATERIALE A DIFFERENZE DI POTENZIALE ESTREMAMENTE ELEVATE



ENERGIA DELL'INTERVALLO MOLTO MAGGIORE DELLA TIPICA ENERGIA TERMICA

→ LA TEMPERATURA NON È IN GRADO DI PROMUOVERE UN ELETTRONE NELLA

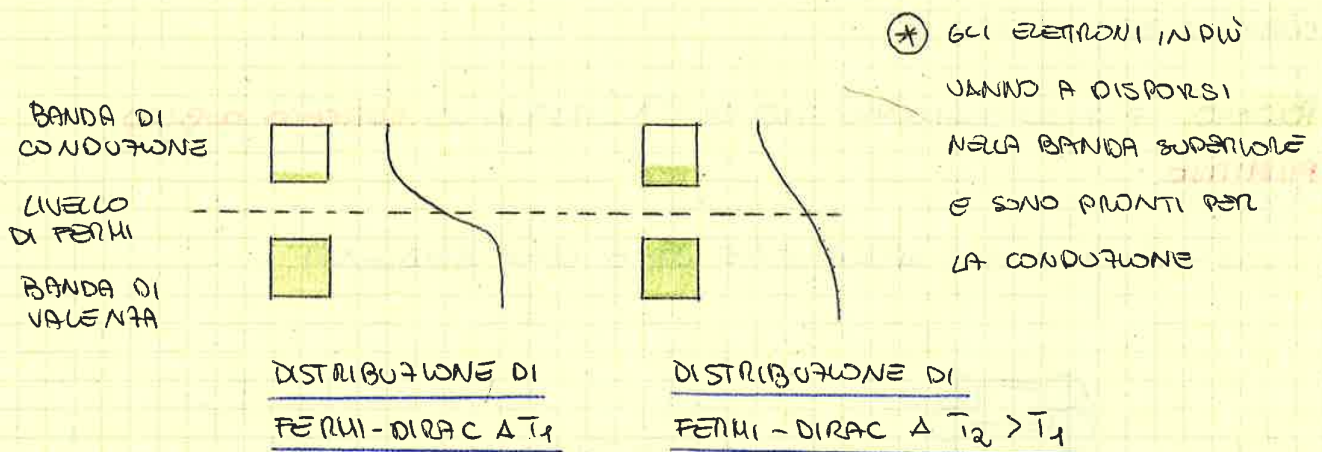


• SEMICONDUCTORI → BASSA CONDUCEBILITÀ ELETTRICA A TEMPERATURA AMBIENTE
↓

AUMENTA FORTEMENTE ALL'AUMENTARE DELLA TEMPERATURA

→ LIVELLO DI FERMI: TYPICALMENTE TRA LA BANDA DI CONDUZIONE E LA BANDA DI VALENZA

LO ALL'AUMENTARE DELLA TEMPERATURA LA DISTRIBUZIONE DI FERMI-DIRAC SI MODIFICA AUMENTANDO LA PROBABILITÀ CHE GLI ELETTRONI POSSIEDANO ENERGIA SUFFICIENTE A POPOLARE LA BANDA DI CONDUZIONE



• **DROGGAGGIO** → SI AGGIUNGONO A UN SEMICONDUCTORE PICCOLE PERCENTUALI DI IMPUREZZE (ES. MESCOLANDO AL SILICIO PICCOLE QUANTITÀ DI ARSENICO O GALLIO)

- DROGGATURA CON ARSENICO = TIPO n (NEGATIVA) → VIENE AGGIUNTO UN ELEMENTO CON LA STESSA CONFIGURAZIONE DEL Si ⊕ UN ELETTRONE *

- DROGGAGGIO CON GALLIO = TIPO p (POSITIVO) → VIENE AGGIUNTO UN ELEMENTO CON LA STESSA CONFIGURAZIONE ⊖ UN ELETTRONE
ELETTRONI IN MENO → CREANO DELLE **LACUNE** ELETTRONICHE ⇒ CONDUZIONE