TEORIA IN PILLOLE

SPETTROMETRO DI MASSA

É una bilancia atomica precisissima in grado di calcolare l'abbondanza relativa degli isotopi.

Inserimento ^{12}C, ionizzazione (colpito da un fascio di elettroni), attraversamento di un condensatore (acquisto di ΔV), applicaz. di un campo magnetico, rilevazione dell'intensità di cariche elettriche da parte di un diodo.

$$\frac{mv^2}{R} = qvB \qquad \frac{1}{2}mv^2 = eV \qquad \Rightarrow \quad m = \frac{qB^2R^2}{2V}$$

A una certa traiettoria corrisponde una certa proporzione tra un campo magnetico B che agisce sulla particella inizialmente ionizzata e la massa m della particella stessa.

MODELLO ATOMICO DI THOMSON (panettone)

Approssimando l'atomo a una sfera contenente cariche positive e negative prevedeva una densità di massa uniforme e quindi un'eccessiva influenza del PA di un elemento sulla lungh. del suo diametro:

$$m = \rho V = \rho \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 \qquad D \propto \sqrt[3]{m}$$

Si dimostra sperimentalmente che il rapporto tra 2 diametri é < 2

ESPERIMENTO DI RUTHERFORD

Sistema sottovuoto, schermo fluorescente, sorgente radioattiva, lamina d'oro.
La maggior parte delle particelle α viene deflessa, poche riflesse.
nasce l'idea che tutta la massa fosse concentrata su un nucleo, estremamente più piccolo rispetto alla dimensione dell'atomo.

SPETTRO ELETTROMAGNETICO

Strumento di misura delle lunghezze d'onda

- DI ASSORBIMENTO: interponendo un gas, questo assorbe una certa lunghezza d'onda (SORG. LUCE BIANCA - GAS - SPETTRO)
- DI EMISSIONE: un gas eccitato emette solo alcune lunghezze d'onda, che si possono ottenere attraverso un prisma

Gli spettroscopisti notarono EMPIRICAMENTE che esiste una relazione tra le lunghezza d'onda rilevate e una costante R che é messa in relazione a delle serie dipendenti da numeri naturali:

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 2, 3, \ldots$$

Invece 1 una sola serie di assorbimento

EFFETTO FOTOELETTRICO

Un fascio di luce investe una lastra metallica:

- questa rilascia elettroni se la frequenza supera una certa frequenza di soglia
- il n° di elettroni rilasciati, qualora sia superata ν_0, dipende dall'intensità dell'onda

Energia del fotone = lavoro di estrazione + Energia cinetica

$$E_{cin} = h\nu - E_0 = h\left(\nu - \frac{E_0}{h}\right) = h(\nu - \nu_0)$$



POSTULATI DI BOHR

1) ORBITE FISSE e QUANTIZZATE: gli elettroni percorrono orbite circolari che rappresentano anche degli stati stazionari (precisi livelli energetici).

$$\boxed{E = -\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r}}$$

$$F_{centripeta} = \frac{e^2}{r^2 4\pi\varepsilon_0} = \frac{m_e v^2}{r} \Rightarrow v^2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e r} \qquad E_{cin} = \frac{1}{2}m_e v^2 = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \qquad E_{pot} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad E = E_c + E_p$$

2) QUANTIZZAZIONE del MOMENTO ANGOLARE: se ne deduce che anche il raggio di un atomo è quantizzato (e dipende da costanti fisiche universali).

$$\boxed{r_n = \frac{n^2 h^2 \varepsilon_0}{\pi m_e e^2}}$$

$$L = r m_e v = \frac{nh}{2\pi} \rightarrow v = \frac{nh}{2\pi m_e r} \Rightarrow \overset{\text{utilizzando la } r \text{ ricavata da } E_{centripeta}}{r = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2 4\pi^2 m^2 r^2}{m n^2 h^2}} \rightarrow r = \frac{n^2 h^2 \varepsilon_0}{e^2 \pi m_e} \xrightarrow{\text{con } n=1} a_0 = 0{,}529\ \text{Å}$$

Alla luce del pto 2) si ha che: $\boxed{E = -\frac{1}{n^2}\cdot\frac{m e^4}{8h^2\varepsilon_0^2}}$ energia di ionizzazione: $E_1 = -13{,}6\ eV$

3) TRANSIZIONE di LIVELLI ENERGETICI: (e spiegazione degli spettri di emiss. e assorb.) l'atomo di idrogeno può assorbire o emettere energia tramite la transizione del suo elettrone da un livello energetico a un altro. Lo scambio avviene solo se il fotone di energia assorbito, o emesso, è pari alla differenza di energia tra le 2 orbite.

$$\boxed{E_n - E_1 = \underbrace{\frac{hc}{\lambda}}_{} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = R\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)}$$

$R = m_e e^4 / 8h^3\varepsilon_0^2 c = 109678\ cm^{-1}$

$$E_2 - E_1 = h\nu - \frac{hc}{\lambda} = \frac{m e^4}{8h^2\varepsilon_0^2}\left(1 - \frac{1}{2^2}\right) \rightarrow \frac{1}{\lambda} = \boxed{\frac{m_e e^4}{8h^3\varepsilon_0^2 c}}\left(1 - \frac{1}{2^2}\right)$$

serie di Lyman in assorbimento

R_H (intuizione empirica degli elettroscopisti)

"Ci sono più linee di emissione che di assorbimento perché ho più modi per tornare allo stato fondamentale e non un solo punto di partenza."

PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG

Non si possono misurare contemporaneamente, con precisione arbitraria, posizione e velocità dell'elettrone.

$$\Delta x \cdot \Delta v_x \geq \frac{h}{4\pi m}$$

Vanifica il concetto di TRAIETTORIA

CRITICHE AL MODELLO DI BOHR

- Si fonda su POSTULATI
- perde di senso parlare di TRAIETTORIA (per il principio di indeterminazione di H.)
- l'elettrone, muovendosi su traiettoria non rettilinea, dovrebbe irradiare energia (carica accelerata) e di conseguenza non manterrebbe costante la propria energia, collassando sul nucleo in tempistiche dell'ordine di 10^{-8} s
- usando atomi con più di un elettrone il modello di Bohr non funziona più.

$$E_n(\text{idrogenoide}) = E_n(H) \cdot Z^2 = \frac{E_1(H) \cdot Z^2}{n^2}$$

$$r_n(\text{idrogenoide}) = \frac{r_n(H)}{Z}$$



EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r) + U(r)\psi(r) = 0$$

- FUNZIONE D'ONDA: soluzione dell'equazione dipendente dal valore di r (ψ)
- $|\psi|^2$: densità di probabilità di trovare l'elettrone attorno al nucleo

$$\Delta P = |\psi^2| \cdot \Delta V \qquad (a\ |\psi|^2 \text{ si dà il nome di orbitale})$$

Ogni soluzione dell'eq. di S., e quindi ogni orbitale, è individuata da 3 numeri quantici: n (energia), ℓ (forma), m (orientazione).

Le funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno sono le uniche che si possono trovare sotto forma di equazione analitica, questa viene scritta in coord. sferiche.

$$\psi_{n,\ell,m}(x,y,z) \rightarrow \psi_{n,\ell,m}(r,\phi,\theta) = R_{n,\ell}(r)\, A_{\ell,m}(\phi,\theta)$$

ORBITALE 1S (1,0,0): $\psi_{(1,0,0)}(r,\phi,\theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$ $\qquad \psi^2_{(1,0,0)}(r,\phi,\theta) = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$

ORBITALE 2S (2,0,0): $\psi_{(2,0,0)}(r,\phi,\theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi(2a_0)^3}}\left(1-\frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$ presenta una superficie nodale ($\psi=0$)

ORBITALE $2p_z$ (2,1,0): non dipende da ϕ e ha simmetria rispetto a z
ORBITALE $2p_x$ (2,1,1): ha simmetria rispetto all'asse x
ORBITALE $2p_y$ (2,1,-1): ha simmetria rispetto all'asse y

- N° superfici nodali: $n-1$

$n = 1,2,3,\ldots \quad \ell = 0,1,2,\ldots \quad m = 0,\pm1,\pm2,\ldots$

AUFBAU

Tecnica che permette di costruire un atomo, a partire dal precedente, per aggiunta di un protone (ottenendo un idrogenoide) e un elettrone (che porta un contributo negativo all'energia).

$$E_1(H) > E_1(He) > E_1(He^+)$$

L'incremento negativo di energia apportato dagli elettroni è tanto più forte quando più sono spezzettati gli orbitali a cui questi appartengono:

$$E_3(3s) < E_3(3p) < E_3(3d)$$

L'incremento di energia, apportato dagli elettroni aggiunti, è sempre meno efficace con l'aumentare della distanza (che cresce esponenzialmente).
Si verificano così fenomeni di inversione $4s < 3d$.

PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI

Esiste un quarto numero quantico: $m_s = \pm \hbar/4\pi$ (↑) o (↓)

In un sistema atomico non di possono essere elettroni con tutti e 4 i numeri quantici uguali.
In uno stesso orbitale possono esserci al massimo 2 elettroni con spin opposto.

REGOLA DI HUND

Gli elettroni tendono a posizionarsi spontaneamente secondo la configurazione a energia minima.
Questa configurazione presenta minore repulsione tra gli elettroni di un orbitale, che hanno quindi SPIN PARALLELO.

RAGGIO ATOMICO ← ↓ ELETTRONEGATIVITÁ →

ENERGIA DI IONIZZAZIONE →
Energia necessaria per rimuovere un elettrone dall'atomo stesso quando esso è isolato.

AFFINITÁ ELETTRONICA →
Energia che si libera quando un atomo neutro acquista un elettrone.

master COPY

LEGAME CHIMICO

La formazione di un legame tende ad assumere la minore energia di sistema possibile.
(+ legami = possibilità di far scendere l'energia = > stabilità)

ENERGIA DI LEGAME

Energia necessaria per separare i 2 atomi legati e portarli a distanza infinita: $E_{leg} = E_A + E_B - E_{AB}$

I fattori che determinano l'energia totale del sistema sono l'energia potenziale elettrostatica (E_e) e l'energia potenziale di repulsione degli elettroni (E_r).

La lunghezza di legame corrisponde al punto di minimo che rappresenta l'energia totale del sistema $E = E_e + E_r$ (energia pot del sistema in eq).

$$E_{(r_0)} = \frac{-e^2}{r_0}\left(1 - \alpha^{-1}\right)$$

LEGAME IONICO

Legame che si instaura tra un numero enorme di ioni di segno uguale e opposto, andando a formare un reticolo cristallino.

ENERGIA RETICOLARE

$$E_{ret} = \frac{-e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)\underbrace{\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - 3 + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots\right)}_{M \text{ costante di Madelung}} 2N_A^2$$

CICLO DI BORN-HABER per NaCl

$Na_{(s)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \xrightarrow{\Delta E} NaCl_{(s)}$

$E_{subl.}$ ↓ $Na_{(g)}$ — $E_{diss.}$ ↓ $Cl_{(g)}$ — $E_{ion.}$ ↓ $Na^+_{(g)}$ — $E_{aff.el.}$ ↓ $Cl^-_{(g)}$ — $E_{reticolare}$ → $NaCl_{(s)}$

$$\Delta E = E_{subl} + \tfrac{1}{2} E_{diss} + E_{ion} + E_{a.e.} + E_{ret}$$
$$(-) \quad (+) \quad (+) \quad (+) \quad (+) \quad (-)$$

Cl^- è + stabile di Cl

LEGAME DATIVO

Particolare tipo di legame covalente, che consiste nella donazione di un doppietto elettronico da parte di un atomo e dall'accettazione di un secondo atomo che sfrutta la coppia "donata".

H_3O^+, NH_4^+ (ione idronio, ione ammonio).

TEORIA VALENCE BOND - VB



L'obiettivo è quello di descrivere l'orbitale di una funzione d'onda Ψ_{AB} derivante dal legame instaurato tra Ψ_A e Ψ_B.

Immaginando di ottenere Ψ_{AB} dalla combinazione lineare di Ψ_A e Ψ_B:

$$\Psi_{AB} = a\Psi_A \pm b\Psi_B$$

si avrà che:

$$\int_{spazio} |\Psi_{AB}|^2 dV = a^2 \int_{spazio} |\Psi_A|^2 dV + b^2 \int_{spazio} |\Psi_B|^2 dV \pm 2ab \int_{spazio} \Psi_A \Psi_B \, dV$$

($\int_{spazio} \Psi_A \Psi_B \, dV$: integrale di sovrapposizione)

$$E_{AB} = E_A + E_B \pm \Delta E$$

da cui:

- $\Delta E = 0$ nessun legame
- $\Delta E > 0$ orbitale antilegante
- $\Delta E < 0$ orbitale legante

L'intensità del legame dipende dall'ESTENSIONE della sovrapposizione, non dal numero di lobi che interagiscono.

LEGAME σ: sovrapposizione tra 2 orbitali coassiali

LEGAME π: sovrapposizione tra 2 orbitali paralleli

$\sigma > \pi$

Se c'è un solo legame è sempre σ!



ECCITATO DI VALENZA

Un atomo nello stato fondamentale può aumentare il suo livello di energia, eccitando (promuovendo) uno o più elettroni a un orbitale di livello energetico più alto, così da poter fare più legami, abbassando ulteriormente il suo stato di energia