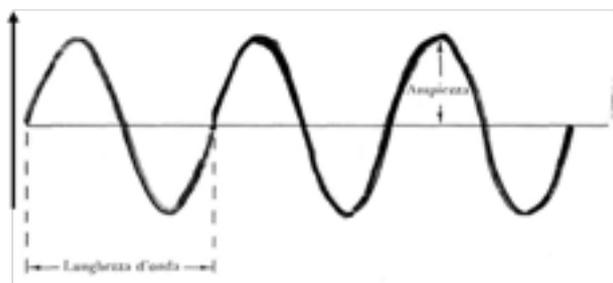


ONDE ELETTROMAGNETICHE:

Onde che viaggiano alla velocità della luce



$$C = v\lambda$$

C = velocità della luce, $2.9979 \cdot 10^{10}$ cm/sec

λ = lunghezza d'onda (cm)

v = frequenza (sec^{-1} o Hz)

$\bar{\nu}$ = numero d'onda = $1/\lambda$ (cm^{-1})

Alle onde elettromagnetiche è associata un'energia (E):

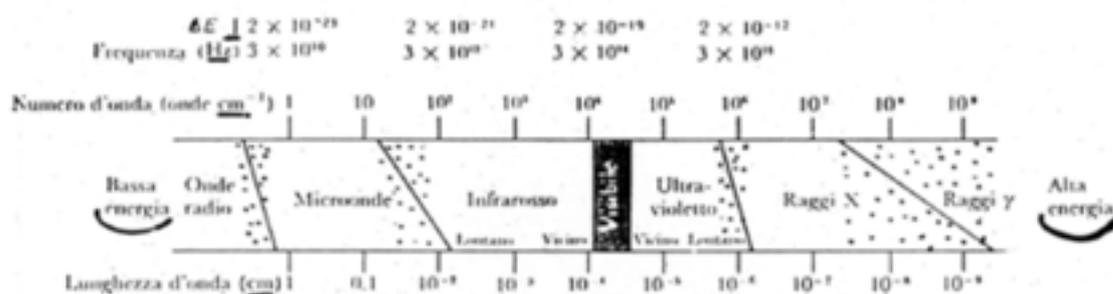
$$E = h\nu \quad h = 6.6262 \cdot 10^{-34} \text{ (J} \times \text{sec)}$$

costante di Planck

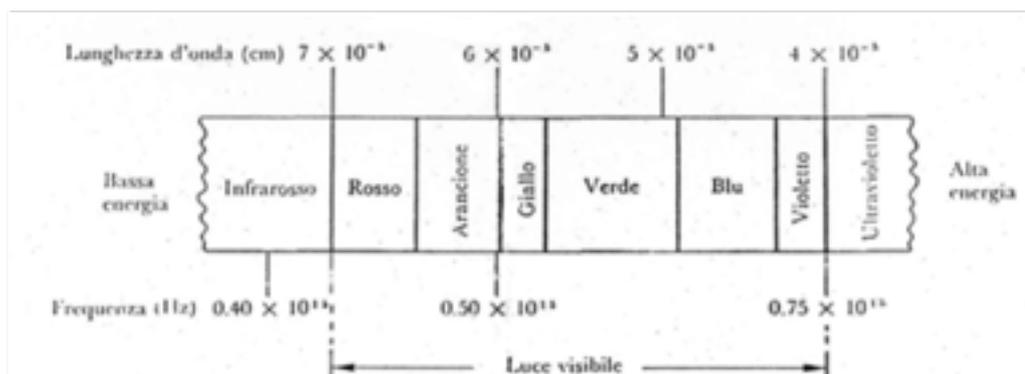
Quindi:

Alla frequenza o alla lunghezza d'onda è associata l'energia
All'ampiezza è associata l'intensità dell'onda

SPETTRO DELLE ONDE ELETTROMAGNETICHE



SPETTRO DELLA PARTE VISIBILE



I fotoni portano energia:

Max PLANCK

e la forniscono alla materia:

$$E = h\nu$$

Effetto Fotoelettrico.

Alcuni metalli in campo elettrico colpiti dalla luce emettono elettroni: ciò avviene solo quando la luce incidente supera una certa frequenza detta frequenza di soglia.

-Se la lamina metallica è irradiata con un fascio di luce comunque intenso, ma di luce con frequenza più bassa di quella di soglia, non c'è emissione di elettroni.

Quindi per staccare gli elettroni dagli atomi serve una ben precisa energia!

Esempio di applicazione della legge di PLANCK

-Calcolare l'energia del fotone di luce verde ($\lambda = 5.0 \cdot 10^{-5}\text{cm}$) e l'energia di 1 mole di fotoni.

$$E = h\nu \quad \nu = c/\lambda = 3.0 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec} / 5.0 \cdot 10^{-5} = 0.6 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$$

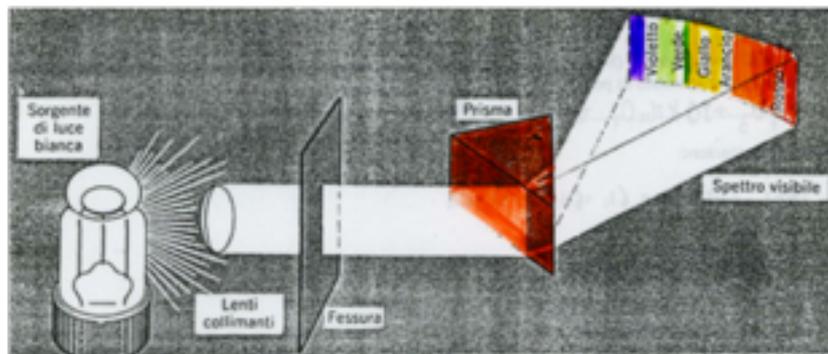
$$E = (6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Jsec})(0.6 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}) = 4.0 \cdot 10^{-19} \text{ J} \text{ o } 4.0 \cdot 10^{-22} \text{ KJ}$$

Per mole

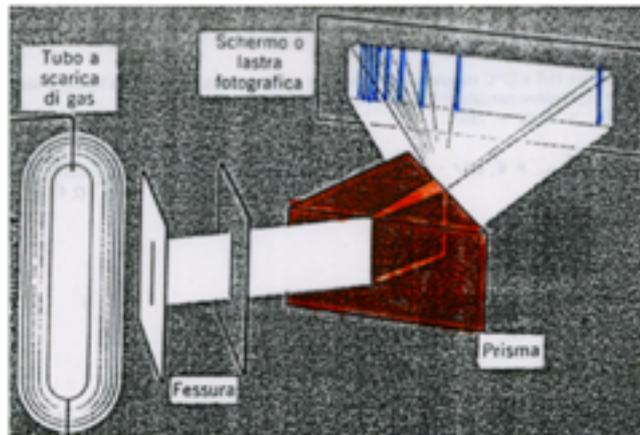
$$E = 4.0 \cdot 10^{-22} \text{ kJ} \times 6.02 \cdot 10^{23} = 2.4 \cdot 10^2 \text{ kJ/mole}$$

$$E_{\text{luce verde}} = 240 \text{ kJ/mole}$$

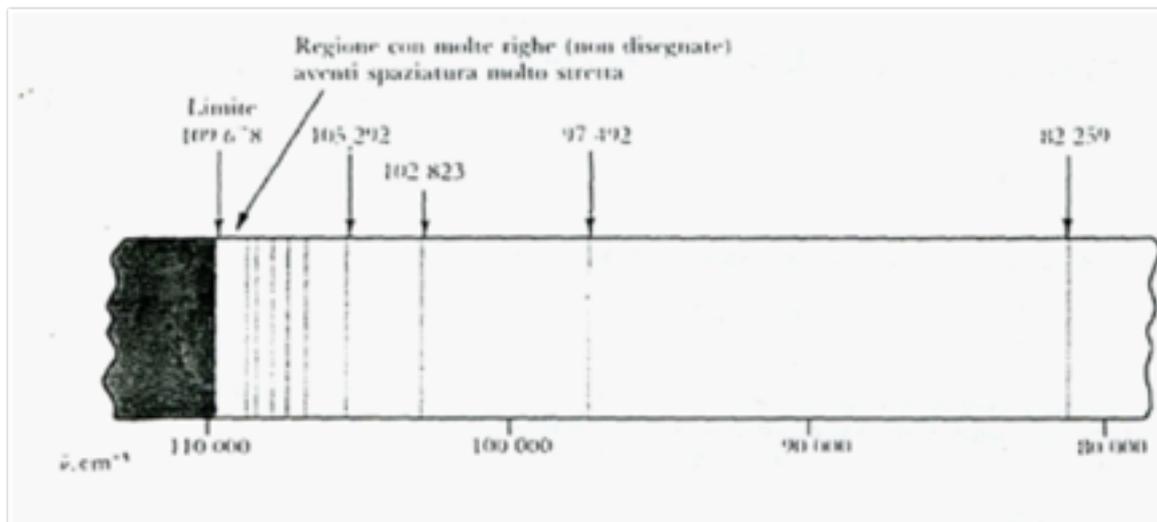
Spettro della luce visibile



Spettro di emissione



Spettro di assorbimento dell'Idrogeno Complementare a quello di emissione

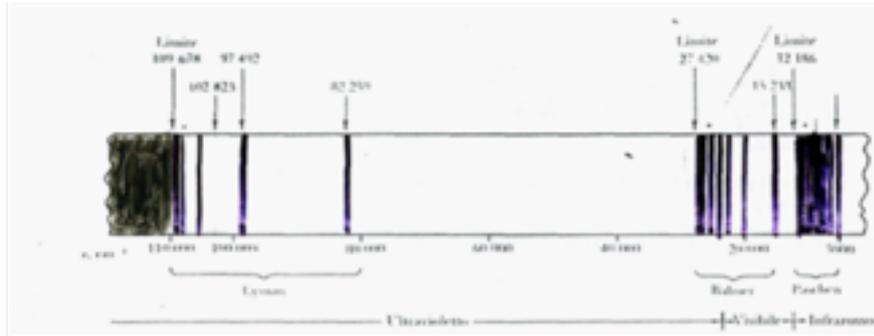


Serie di Lyman
di Balmer
di Pascher, etc.

Formula di J. Rydberg

$$\nu = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$R_H = \text{costante di Rydberg} = 109677,581 \text{ cm}^{-1}$



n_1 ed n_2 sono numeri interi i cui valori vanno da 1 in su.

Si ottengono così:

| | | |
|-------------------|-------------|--------------------------|
| Serie di Lyman | : $n_1 = 1$ | $n_2 = 2, 3, 4, 5 \dots$ |
| Serie di Balmer | : $n_1 = 2$ | $n_2 = 3, 4, 5, 6 \dots$ |
| Serie di Paschen | : $n_1 = 3$ | $n_2 = 4, 5, 6, 7 \dots$ |
| Serie di Brackett | : $n_1 = 4$ | $n_2 = 5, 6, 7, 8 \dots$ |
| Serie di Pfund | : $n_1 = 5$ | $n_2 = 6, 7, 8, 9 \dots$ |

Per $n_1 = 1$ e $n_2 = \infty$ si ha $\nu = 109677,581 \text{ cm}^{-1}$
ultimo valore prima dello spettro continuo.

Relazione $\bar{\nu}$ -energia

ricavata da Rydberg

$$\Delta E = E_1 - E_2 = -K \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

se

$$\Delta E = h\nu = hc\bar{\nu} \quad \text{eguagliando si ha} \quad (c = \text{velocità della luce})$$

$$\bar{\nu} = K/hc \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{dove}$$

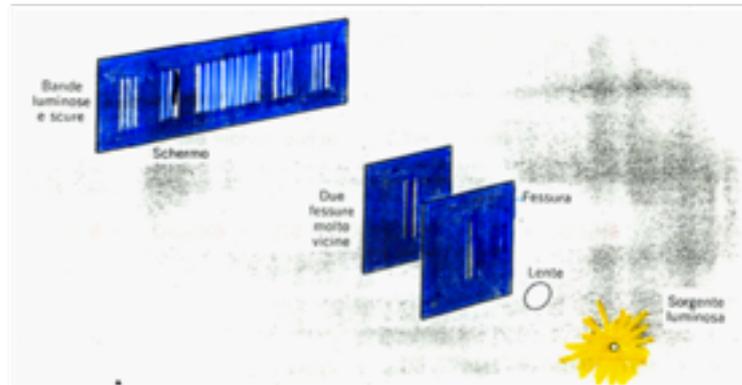
$$K/hc = R_H$$

$$R_H = K/hc = 2\pi^2 m_e e^4 / h^3 c = 109677,581 \text{ cm}^{-1}$$

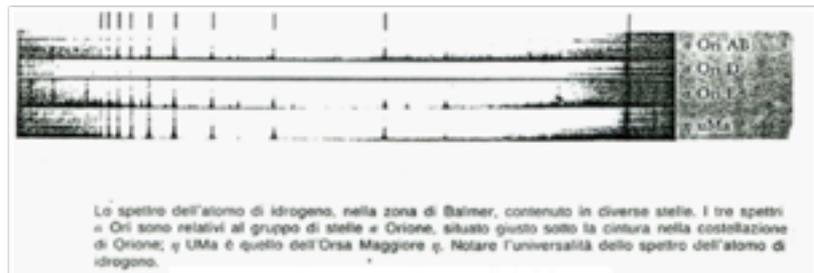
I fotoni assorbiti od emessi dalla materia (elementi) hanno l'energia corrispondente alla ΔE tra due stati energetici degli elettroni intorno ai nuclei degli atomi stessi

Interazione onda elettromagnetica-materia

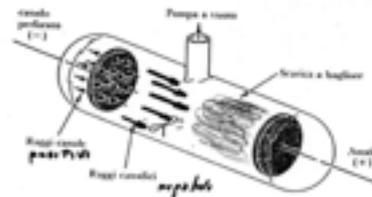
Diffrazione:



Spettri di assorbimento:



Effetto fotoelettrico:



ONDE CORPUSCOLARI

Equazione di DeBroglie

$$\lambda = h / m_e v$$

Per il moto circolare dell'elettrone intorno al nucleo secondo Bohr si avrà $m_e v r = n(h/2\pi)$ da cui si ricava $2\pi r = n(h/m_e v)$ ma, essendo $2\pi r = n\lambda$ la circonferenza delle orbite possibili, eguagliando si ha l'equazione di De Broglie $\lambda = h / m_e v$

Se ogni corpo si comportasse come un'onda potremmo calcolare la lunghezza d'onda nota la sua velocità e viceversa.

Esempio 1: Qual'è la λ di una palla da baseball di 200g che viaggia a 30 km/ora?

$$\lambda = h/mv = 6.6262 \cdot 10^{-34} / 0.200 \times 30 = 1.1 \cdot 10^{-34} \text{ m} = 1.1 \cdot 10^{-24} \text{ \AA}$$

Esempio 2: la stessa palla a quale velocità dovrebbe andare per avere la stessa λ di un elettrone di 40 KeV? ($\lambda = 0.0613 \text{ \AA}$)

$$v = h/\lambda m = 6.6268 \cdot 10^{-34} / 0.06134 \cdot 10^{-10} \cdot 0.200 = 0.540 \cdot 10^{-21} \text{ m/sec} = 1.70 \cdot 10^{-4} \text{ \AA/anno. (FERMA!!)}$$

PER OSSERVARE PROPRIETA'ONDULATORIE LA MASSA DEVE ESSERE MOLTO PICCOLA

MOTO ONDULATORIO DELL'ELETTRONE

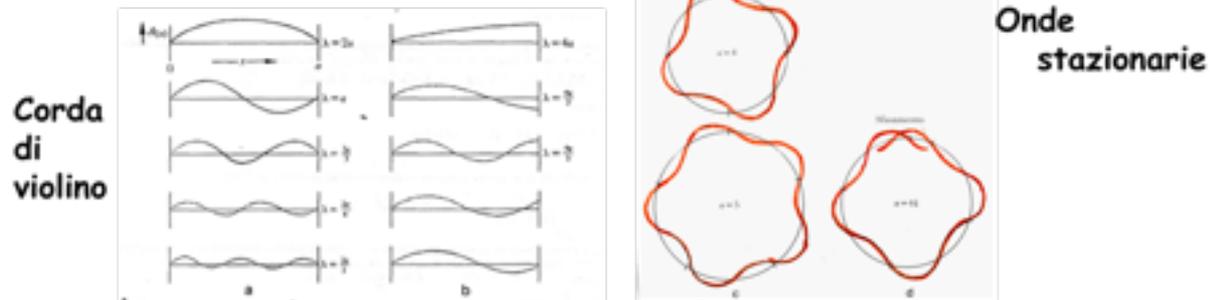
Si deduce dal fatto che:

- **La materia interagisce con le onde elettromagnetiche**
 - Le onde elettromagnetiche interagiscono solo con altre onde
 - la materia è costituita da elettroni

2. Solo così si spiega la quantizzazione energetica

- Il moto rotatorio dell'onda elettrone porta ad interferenza negativa tutte quelle volte in cui l'onda non compie un percorso di un multiplo intero di λ .

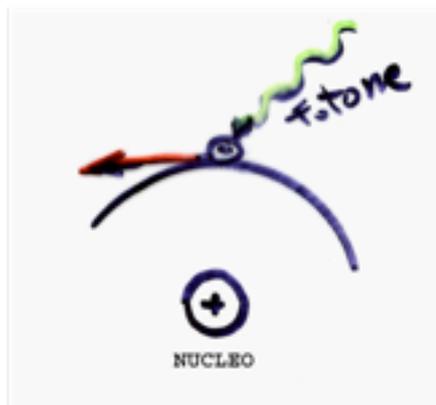
Pertanto l'elettrone potrà stare solo nelle orbite che consentono la formazione di un' **onda stazionaria**, ovvero in maniera **quantizzata**. Il numero quantico è l' n di Bohr.



PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISEMBERG

Poiché le particelle elementari si muovono di moto ondulatorio e la loro osservazione implica una interazione con esse, non è possibile conoscere simultaneamente la posizione ed il momento della quantità di moto di una particella con accuratezza assoluta.

$$[\Delta x] [\Delta(mv)] \geq h/4\pi$$



Per vedere bene la posizione dell'elettrone si deve usare una onda elettromagnetica con λ piccola, così nell'interazione essa fornisce la sua energia e ne varia il suo momento angolare.

EQUAZIONE D'ONDA DI SCHOEDINGER

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h} (E - V_{(x,y,z)}) \psi_{(x,y,z)} = 0$$

Massa dell'elettrone

Energia quantizzata

Energia potenziale nel punto x,y,z

$|\psi|^2$ = densità di probabilità relativa della particella nella posizione definita da x,y,z

$|\psi|^2 dV$ = probabilità di trovare l'elettrone nel volume dV situato in x,y,z

La sua risoluzione definisce gli stati quantici dell'elettrone intorno al nucleo di un atomo, ognuno dei quali possiede anche una data Energia (ex orbite di Bohr)

La quantizzazione questa volta è determinata da tre numeri quantici: n, l, m

Ogni risoluzione è determinata dalla combinazione dei tre numeri quantici

ORBITALI

L'equazione d'onda, nella sua risoluzione, può essere suddivisa in tre parti:

| | | |
|-----------|----------------------------|--|
| Radiale | legata alla variazione con | la <u>distanza</u> dal centro |
| Azimutale | " | <u>l'orientazione</u> (nord sud, sotto sopra) |
| Angolare | " | la <u>longitudine</u> (est ovest) |

I tre numeri quantici sono legati alle tre parti tre parti

n (radiale), **l** (azimutale), **m** (azimutale e angolare)

L'equazione d'onda di Schroedinger viene risolta dalla combinazione dei tre numeri quantici, e ogni risoluzione dell'equazione di Schroedinger viene chiamata:

ORBITALE

Gli orbitali definiscono quindi le posizioni nello spazio (quantizzate) in cui si può trovare l'elettrone intorno al nucleo

NUMERI QUANTICI

I VALORI DEI NUMERI QUANTICI SONO NUMERI INTERI ED OGNI COMBINAZIONE DEI LORO VALORI E' UNA SOLUZIONE DELL'EQUAZIONE DI SCHROEDINGER (ORBITALE)

Regole di selezione

I valori di n , l e m sono definiti dalle seguenti regole:

Il numero quantico n , che determina la dimensione dell'orbitale, può avere i valori dei numeri interi da 1 a ∞ $n = 1, 2, 3, \dots$

Il numero quantico l , che determina la forma dell'orbitale può avere valori da 0 a $n-1$ $l = 0, \dots, n-1$

Il numero quantico m , che determina il numero di orbitali con lo stesso l , può avere valori da $-l$ a $+l$ $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$

Si definisce poi che:

| | | |
|---------------------------|----------------------------|---------------|
| <u>$l = 0$</u> | indica un orbitale di tipo | s |
| <u>$l = 1$</u> | " | p |
| <u>$l = 2$</u> | " | d |
| <u>$l = 3$</u> | " | f etc. |

ORBITALI

Orbitali di tipo **s** ne esistono in numero pari ai valori possibili di n (1s, 2s, 3s, etc.), ma per lo stesso valore di n ne esiste **uno solo** perché s significa $l = 0$ e quindi m può avere un solo valore di **$m: 0$**

Orbitali di tipo **p** ne esistono in numero pari ai valori possibili di $n-1$ (2p, 3p, 4p etc) ma per lo stesso valore di n ne esistono **tre**, perché p significa $l = 1$ e per $l = 1$ si hanno tre valori di **$m: -1, 0, +1$**

Orbitali di tipo **d** ne esistono in numero pari ai valori possibili di $n-2$ (3d, 4d, 5d, etc.) ma per lo stesso valore di n ne esistono **cinque**, perché d significa $l = 2$ e per $l = 2$ si hanno 5 valori di **$m: -2, -1, 0, +1, +2$**

Gli **f** per ogni valore di n sono **7** perché f significa $l=3$ e per $l=3$ si hanno **sette** valori di **$m: -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$** .

Stati Quantici

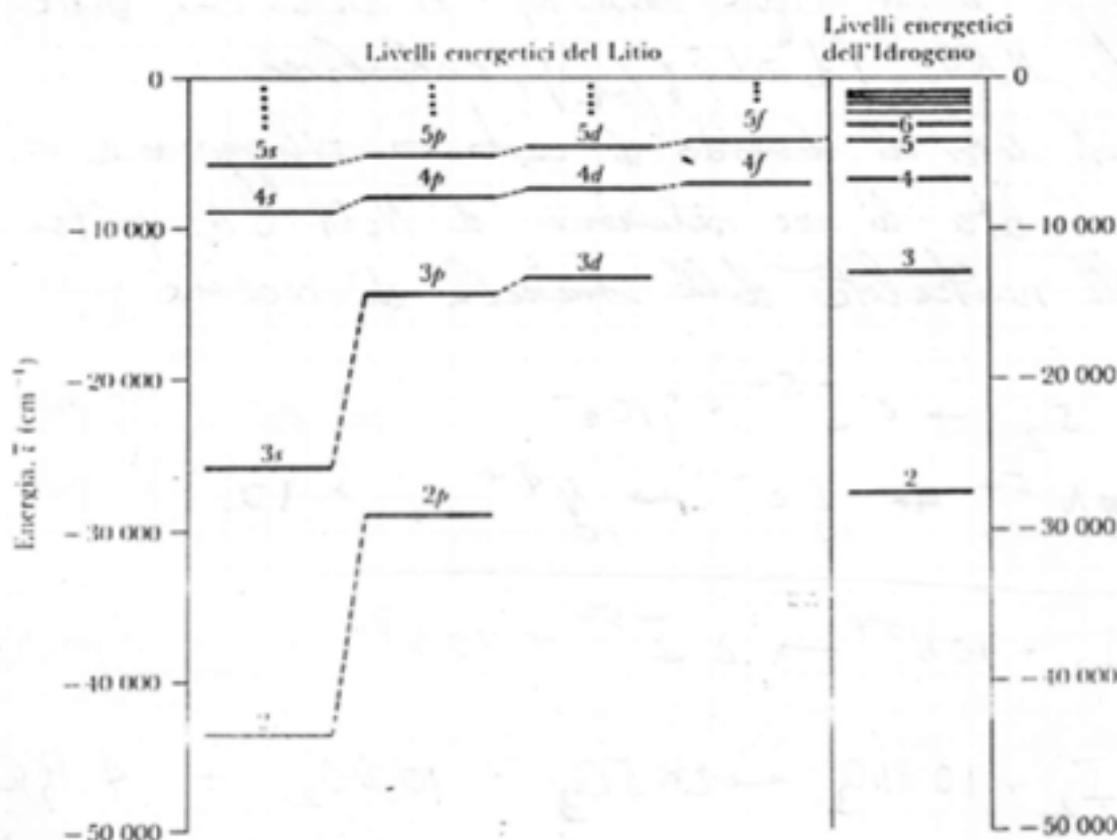
Ogni orbitale è una risoluzione dell'equazione di Schroedinger, ma in ogni orbitale possono stare due elettroni che si differenziano per il valore di un nuovo numero quantico m_s o numero quantico di spin

m_s può avere due valori $+1/2$ e $-1/2$

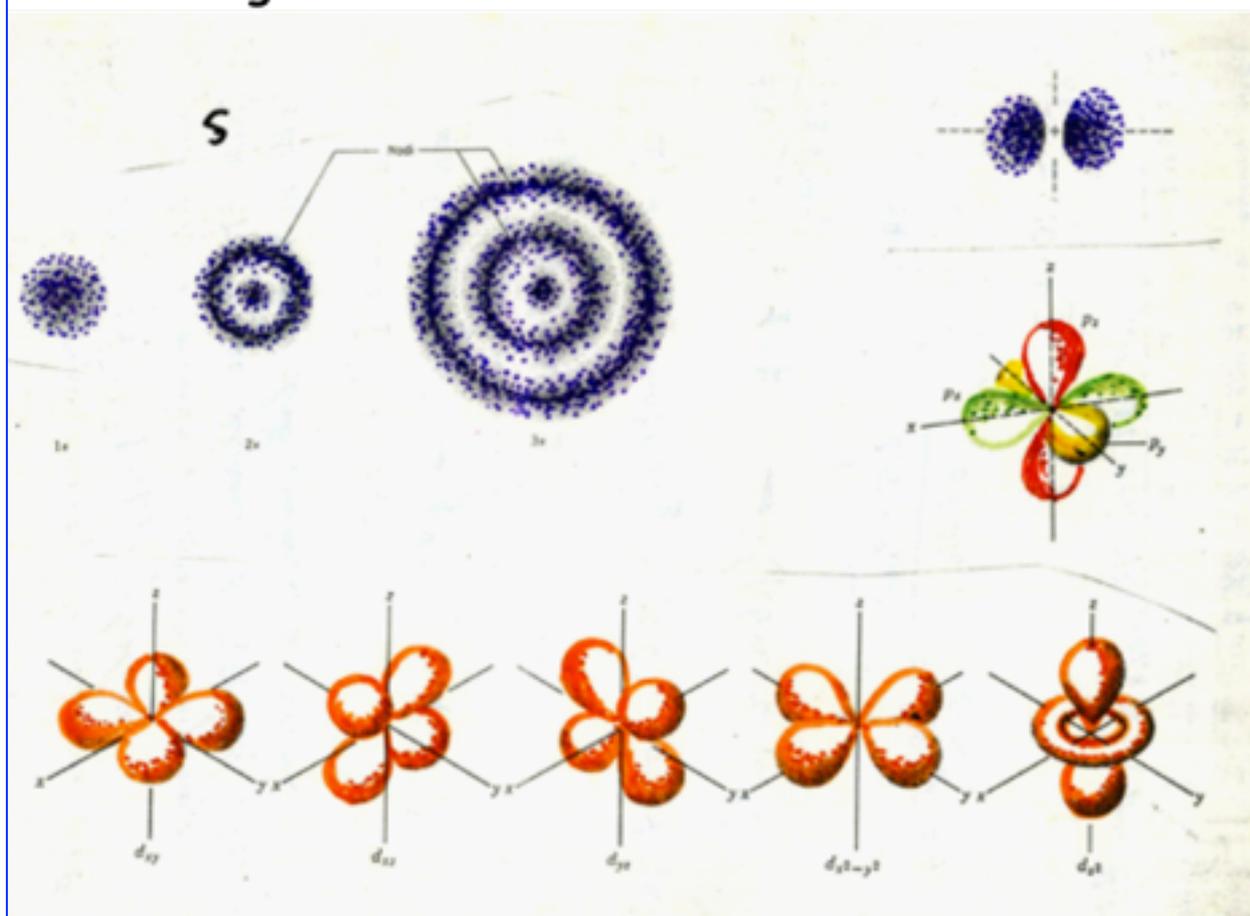
Una combinazione dei quattro numeri quantici definisce uno stato quantico (possibile) dell'elettrone.

| n | l | m | ψ | Nome comune | Numero di stati |
|-----|-----|-----------------------|-----------|-------------|-----------------|
| 1 | 0 | 0 | | - 1s | 2 |
| 2 | 0 | 0 | | - 2s | 2 |
| | | 1 | -1, 0, +1 | - 2p | 6 |
| 3 | 0 | 0 | | - 3s | 2 |
| | | 1 | -1, 0, +1 | - 3p | 6 |
| | 2 | -2, -1, 0, +1, +2 | - 3d | 10 | |
| 4 | 0 | 0 | | - 4s | 2 |
| | | 1 | -1, 0, +1 | - 4p | 6 |
| | 2 | -2, -1, 0, +1, +2 | - 4d | 10 | |
| 4 | 3 | -3, -2, -1, 0, +1, +2 | | - 4f | 14 |
| | | 3 | | | |
| | | 3 | | | |
| | 5 | 0 | ... | ... | ... |

Livelli energetici



Forma degli orbitali



AUFBAU

Processo di costruzione degli elementi all'aumentare del numero atomico che dispone gli elettroni negli orbitali possibili ad energia crescente

Regole:

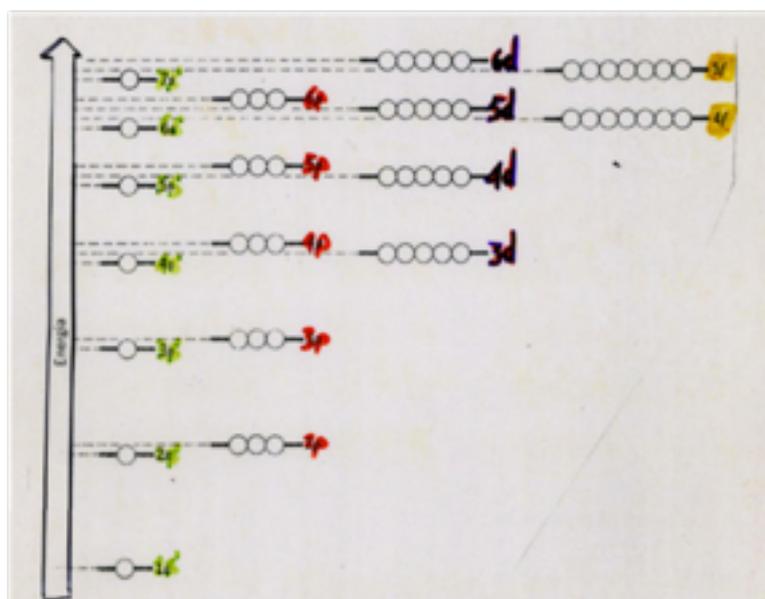
1. Principio di esclusione del Pauli

- In un atomo non possono esserci due elettroni nello stesso stato quantico.

2. Gli orbitali sono occupati dagli elettroni in ordine di energia crescente

3. Regola di Hund

- Gli elettroni tendono ad occupare gli orbitali mantenendosi il più possibile disaccoppiati.



CONFIGURAZIONE ELETTRONICA

degli elementi

Gli elettroni, che costituiscono assieme al nucleo un atomo. occupano, intorno al nucleo, le possibili posizioni, chiamate orbitali, disponendosi in quelle ad energia più bassa, ovvero quelle che stanno più vicine al nucleo.

L'energia che gli elettroni possiedono è data dall'interazione nucleo (+) elettrone (-) e dall'energia cinetica dell'elettrone. Minore è l'energia più stabile è la sistemazione spaziale che l'elettrone ha trovato possibile. Ciò si vede perché si deve fornire maggior energia per poter spostare l'elettrone da quella posizione.

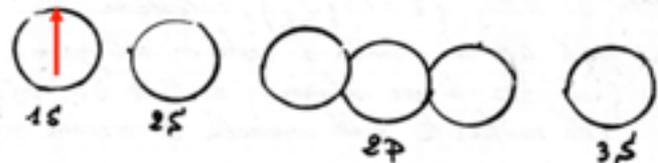
L'energia di un atomo è data dalla somma delle energie degli elettroni negli orbitali dell'atomo.

L'energia degli elettroni che si trovano negli orbitali più esterni è più alta perché l'influsso della carica protonica del nucleo è schermato dagli elettroni nei gusci più esterni.

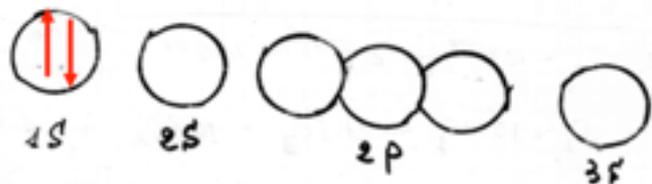
Gli elettroni negli orbitali esterni ad un guscio completo sono quelli che possono interagire con gli elettroni esterni di altri atomi per formare le molecole

Configurazione elettronica

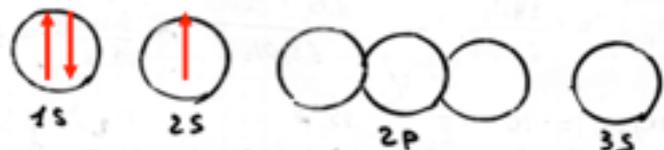
${}_1\text{H}$ conf. elettronica $1s^1$



${}_2\text{He}$ conf. elettronica $1s^2$

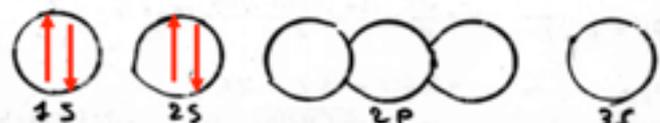


${}_3\text{Li}$ conf. elettronica
 $1s^2 2s^1$



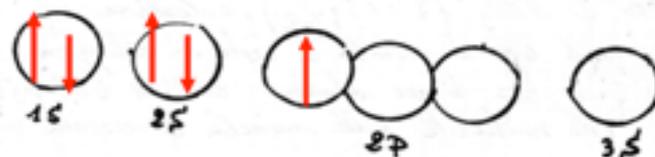
${}_4\text{Be}$ conf. elettronica

$1s^2 2s^2$

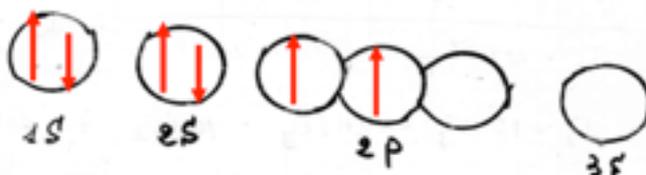


Configurazione elettronica

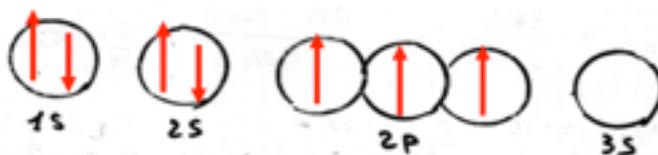
${}_5\text{B}$ conf. elettronica



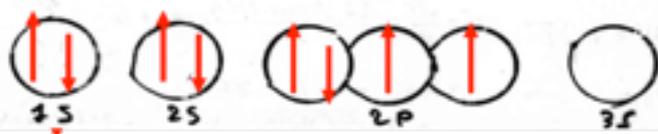
${}_6\text{C}$ conf. elettronica



${}_7\text{N}$ conf. elettronica



${}_8\text{O}$ conf. elettronica



Configurazioni elettroniche

${}_9\text{F}$ conf. elettronica

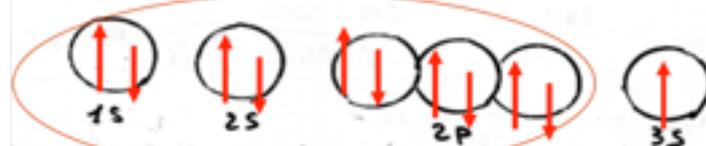


${}_{10}\text{Ne}$ conf. elettronica

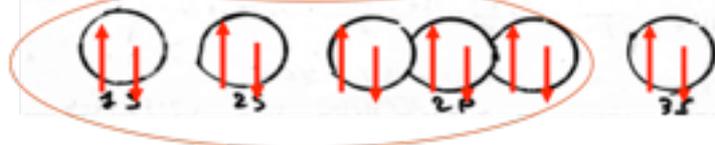


Guscio completo

${}_{11}\text{Na}$ conf. elettronica



${}_{12}\text{Mg}$ conf. elettronica



Configurazioni elettroniche

^{19}K

$3d^0 4s^1$



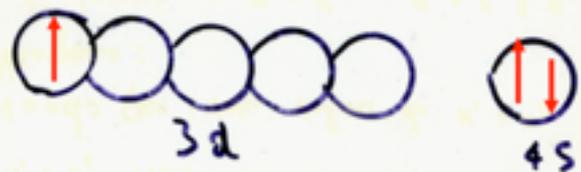
^{20}Ca

$3d^0 4s^2$



^{21}Sc

$3d^1 4s^2$



^{24}Cr

$3d^5 4s^1$

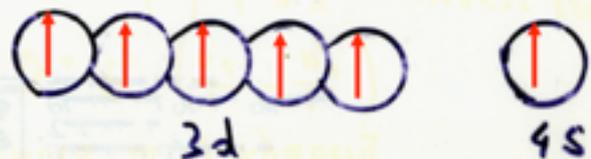


Tavola periodica degli elementi con scala energetica



TAVOLA PERIODICA

Versione estesa

Tavola periodica con numero atomico crescente

GRUPPI

- Metalli di transizione : hanno elettroni negli orbitali d.
- Metalli di transizione interne (terre rare) : hanno elettroni negli orbitali f.

Tavola periodica degli elementi

Versione moderna

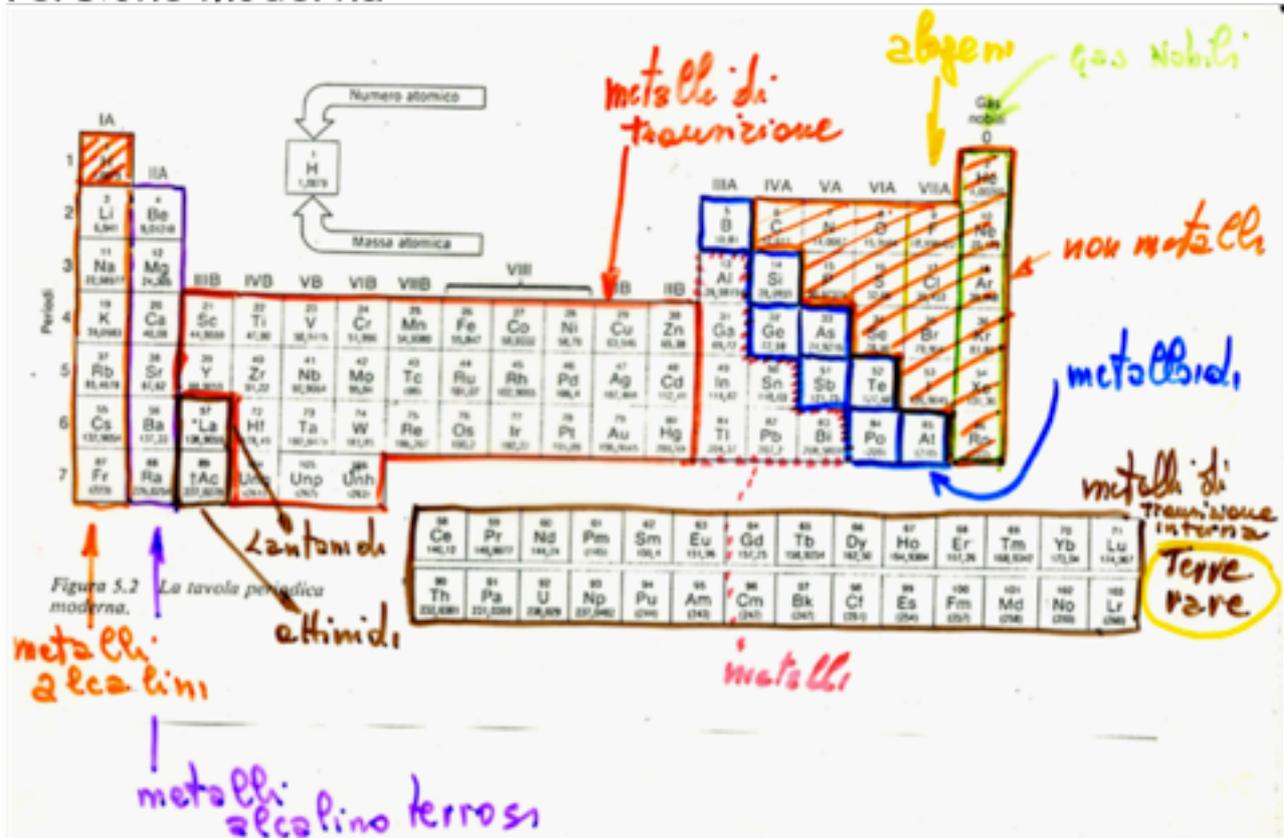


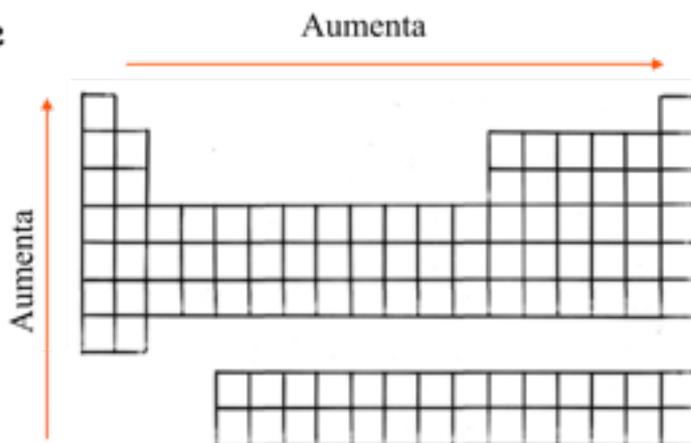
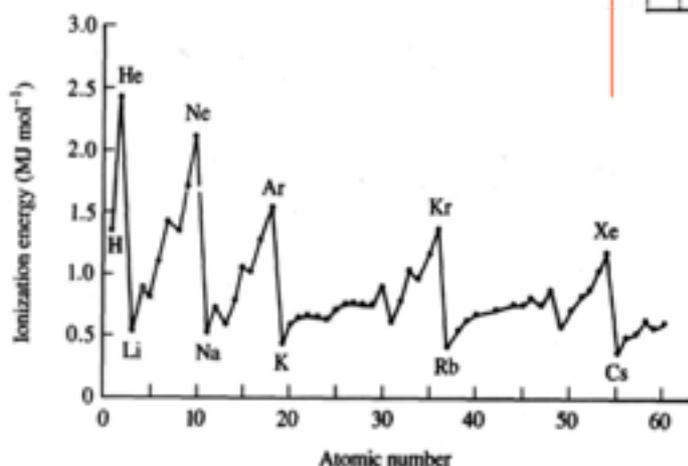
Figura 5.2 La tavola periodica moderna.

Configurazione Elettronica

- Definisce in quali orbitali risiedono gli elettroni
- Considera le proprietà chimiche derivanti dagli elettroni nel livello più esterno
- Il valore delle seguenti proprietà dipendono dalla configurazione elettronica:
 - Energia di ionizzazione
 - Affinità elettronica
 - Elettronegatività
 - Raggio atomico
 - Numero di ionizzazione

ENERGIA DI IONIZZAZIONE

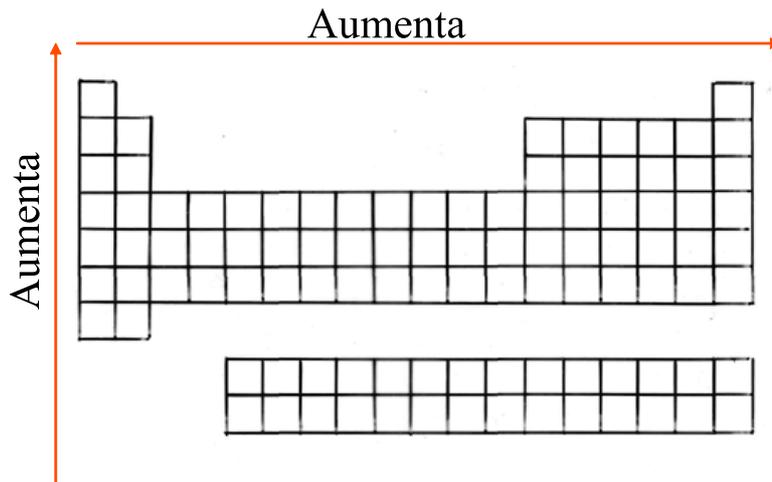
Energia necessaria per portare l'elettrone più esterno dallo stato fondamentale all'infinito, ovvero in una posizione in cui non sente più l'influenza del Nucleo.



Affinità Elettronica

- Energia sviluppata nel processo di addizione di un elettrone ad un atomo gassoso
- AE può essere positiva o negativa a seconda che si ottenga o si perda energia nell'aggiunta di un elettrone

AE è maggiore di zero per gli alogeni, è minore di zero per i gas nobili.



Raggio Atomico

È il raggio degli atomi determinati dalle distanze di legame osservate in molte molecole e prendendo il valore medio per l'atomo considerato

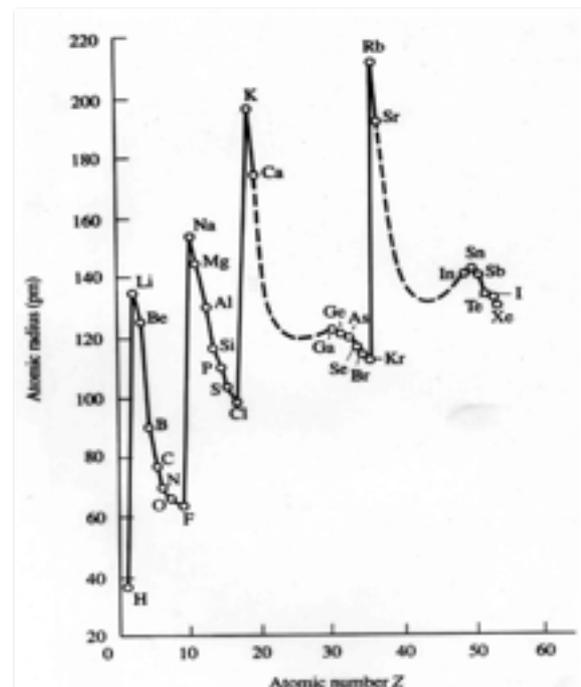
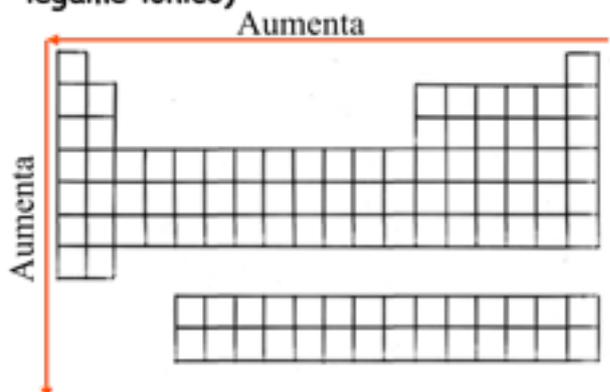
Es. Distanza di legame H-H = 0.74 Å

Il raggio atomico per H

è $0.74/2 = 0.37 \text{ Å}$

Raggio Ionico:

raggio dello ione considerandolo con gli ioni che gli competono (si determina nelle molecole con legame ionico)



ELETTRONEGATIVITA'

Si misura sempre relativamente ad un altro elemento e considera la posizione degli elettroni di legame.

L'elemento più elettronegativo è il Fluoro ed i valori di Elettronegatività (X) sono relativi ad esso.

Considerando due atomi A e B si ha

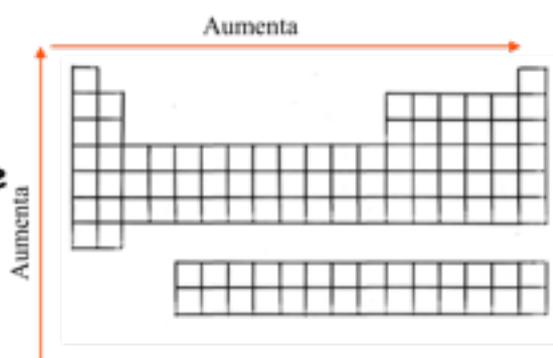
$$X_A - X_B = 0.102\Delta^{1/2}$$

Dove Δ è l'energia extra necessaria per rompere il legame A-B rispetto alla media geometrica delle energie necessarie per rompere le molecole A-A e B-B

$$\Delta = \Delta E_{AB} - [(\Delta E_{A_2})(\Delta E_{B_2})]^{1/2}$$

Dove ΔE = Energia di dissociazione

L'Elettronegatività misura l'attrazione di un atomo per gli elettroni in un legame che esso forma con un altro atomo.



NUMERO DI OSSIDAZIONE

Metalli alcalini Li, Na, K, Rb, Cs Conf. ns^1



Metalli alcalino terrosi Be, Mg, Ca, Sr, Ba Conf. Ns^2



Elementi rappresentativi Conf. $S^2p^{(1-5)}$

| III | IV | V | VI | VII |
|-----|----|----|----|-----|
| +3 | +4 | +5 | +6 | +7 |
| +1 | +2 | +3 | +4 | +5 |
| 0 | 0 | -3 | -2 | +3 |
| | | 0 | 0 | +1 |
| | | | | -1 |
| | | | | 0 |

