

Le particelle elementari di interesse in Chimica sono:

Particella	simbolo	massa	carica	spin
Elettrone	e^-	9.11×10^{-31} kg 5.486×10^{-4} u	-1	$\frac{1}{2}$
Protone	p	1.67×10^{-27} kg 1.0073 u	+1	$\frac{1}{2}$
Neutrone	n	1.67×10^{-27} kg 1.0087 u	0	$\frac{1}{2}$
Fotone	γ	0	0	1
Neutrino	ν	0	0	$\frac{1}{2}$
Particella α	α	[nucleo ${}^4\text{He}^{2+}$]	+2	0
Particella β	β	[e^- nucleare]	-1	$\frac{1}{2}$
Particella γ	γ	[radiazione elettromagn.]	0	1

Unità di carica elementare = 1.602×10^{-19} C

Unità di massa atomica (amu) = 1.6605×10^{-24} g

N.B. il reciproco di 1 amu è 6.024×10^{23}

Qual è l'origine e la distribuzione degli elementi?

- 2 ore dal Big Bang: 89% H e 11% He;
- successivamente si sono formati elementi più pesanti.

Abbondanza Cosmica \neq Abbondanza Terrestre

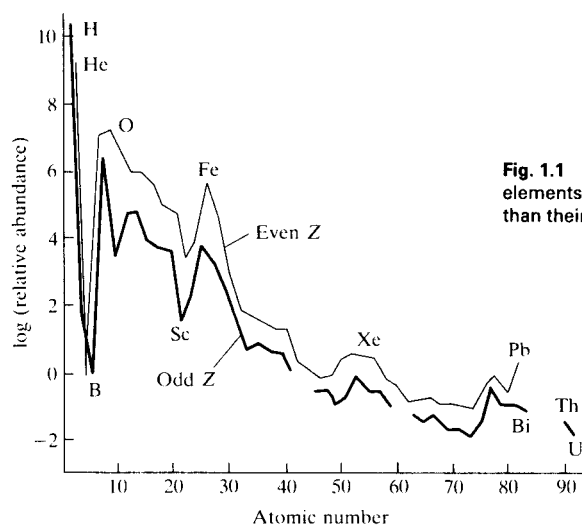
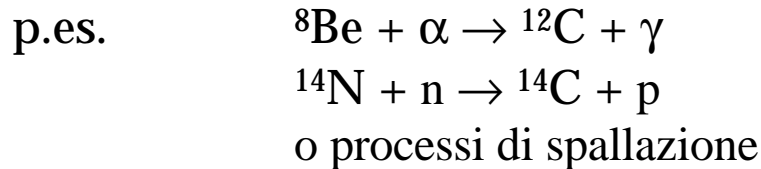


Fig. 1.1 The cosmic abundances of the elements. Elements with odd Z are less stable than their neighbors with even Z.

Sono dominanti: H, He;
Sono più presenti nuclei con Z pari
Sono più presenti nuclei leggeri.

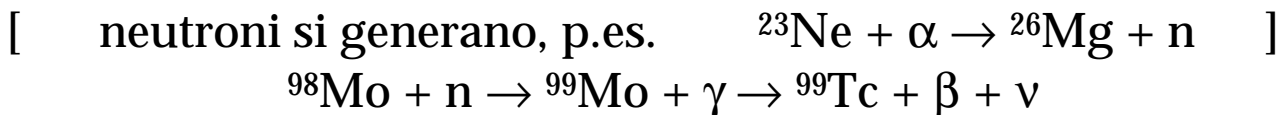
Nucleosintesi di elementi leggeri ($Z < 26$):

‘Combustione’ nucleare per FUSIONE



Nucleosintesi di elementi pesanti ($Z \geq 26$):

‘Combustione’ nucleare per CATTURA NEUTRONICA



Perchè c'è un limite per $Z = 26$?

Energia di legame nucleare *per nucleone*:

$1/(n+m)$ energia rilasciata nella reazione:
 n (protoni) + m (neutroni) \rightarrow ${}^{n+m}\text{E}_Z$

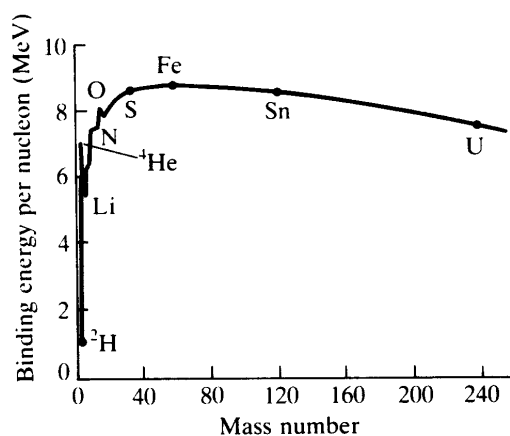


Fig. 1.2 Nuclear binding energies. The greater the binding energy, the more stable the nucleus. The most stable nucleus is ${}^{56}\text{Fe}$.

Principi di meccanica quantistica

Lo stato quantomeccanico di una particella è determinato dalla grandezza $\psi = \psi(x,y,z,t)$

ψ = FUNZIONE D'ONDA

Relazione di **de Broglie (1924)**:

$$p = h/\lambda$$
$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Alta λ , basso momento, bassa energia cinetica; $E_K = p^2/2m_e$

Bassa λ , alto momento, alta energia cinetica.

Ad alta frequenza (bassa λ) si ha elevata curvatura $d^2\psi/dx^2$

La curvatura $d^2\psi/dx^2$ corrisponde alla energia cinetica.

Principio di indeterminazione (**Heisenberg, 1926**)

$$\Delta p \Delta x \geq h/4\pi$$

Quantizzazione:

una proprietà fisica può assumere solo valori discreti

L'energia di un sistema microscopico può assumere solo certi valori, ottenibili, come le ψ , dalla risoluzione dell'

equazione di Schrödinger, 1926

$$-\hbar^2/8\pi^2 m \partial^2\psi/\partial x^2 + V\psi = E\psi$$

ovvero:

$$E_K + V = E_{TOT}$$

Esempi di Quantizzazione dell'Energia.

Particella in una scatola (di lunghezza L)

$V = 0$ all'interno, $V = \infty$ all'esterno

Soluzioni: $\psi = \sin(n\pi x/L)$ $\lambda = 2L/n$ $n=1,2,\dots$

dato che $p = h/\lambda = nh/2L$ e $E_K = p^2/2m$

$E = n^2 h^2 / 8mL^2$ $n = 1,2,\dots$ con numero di nodi = $n-1$

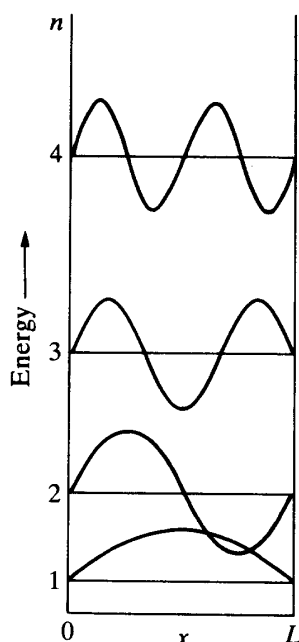


Fig. 1.6 The first four wavefunctions of a particle in a box have wavelengths $2L$, L , $\frac{2}{3}L$, and $\frac{1}{2}L$. In general, only waves of wavelength $2L/n$ fit between the walls.

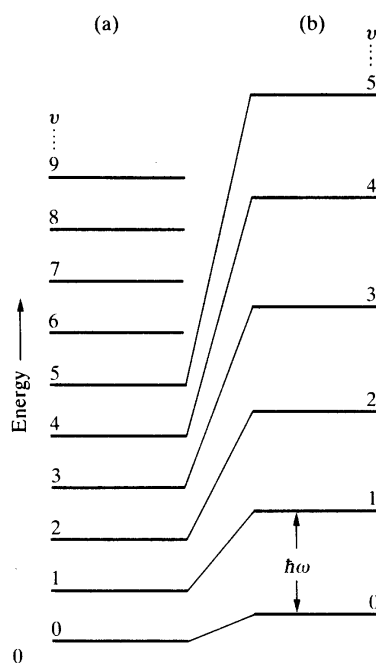


Fig. 1.7 The quantized energy levels of a harmonic oscillator with (a) low force constant and (b) high force constant.

Particella che subisce una forza di richiamo (legge di Hooke)

Moto armonico

$F = -kx$ $F = -dV/dx$

Soluzioni: dipendenti da $v = 0,1,2,\dots$

$E = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega/2p$ $\omega = (k/m)^{1/2}$

N.B. Energia di punto zero!

Atomo di Idrogeno (o idrogenoidi):

UN elettrone in campo centrale coulombiano: $V = -Ze^2/r$

Soluzioni: dipendenti da $n = 1, 2, \dots$

$$E = -Z^2 m_e e^4 / 32 \pi^2 \epsilon_0^2 h^2 \times 1/n^2$$

$$\epsilon_0 \text{ (permettività del vuoto)} = 8.85 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$$

Interpretazione di ψ (Born)
 $\psi(x,y,z)$ permette la
 valutazione della probabilità di
 trovare una particella
 in un volumetto $d\tau = dx dy dz$

Probabilità = $\psi\psi^* d\tau$,
 soggetta a *normalizzazione*:

\sum Probabilità = Certezza,

ovvero: $\int \psi\psi^* d\tau = 1$

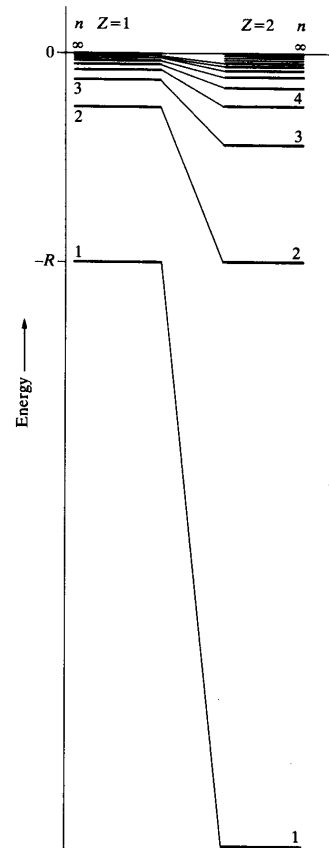


Fig. 1.8 The quantized energy levels of an H atom and an He atom.

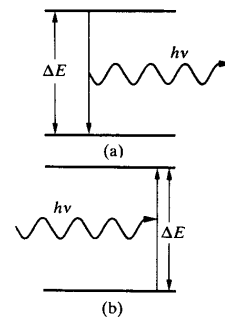


Fig. 1.9 (a) When an atom loses an energy ΔE it emits a photon of frequency ν that satisfies $h\nu = \Delta E$. (b) When it absorbs a photon of frequency ν , its energy increases by $\Delta E = h\nu$.

Orbitali Atomici (Atomi Idrogenoidi)

La soluzione dell'equazione di Schrödinger per un campo *centrale* di carica $+Z$ porta a 3 numeri quantici (sistema tridimensionale):

$n =$ numero quantico principale (determina l'energia)	$n = 1, 2, \dots$														
$l =$ numero quantico angolare (determina la forma)	$l = 0, 1, \dots, n-1$														
<table style="margin: auto;"> <tr> <td style="padding: 0 10px;">1</td> <td style="padding: 0 10px;">0</td> <td style="padding: 0 10px;">1</td> <td style="padding: 0 10px;">2</td> <td style="padding: 0 10px;">3</td> <td style="padding: 0 10px;">4</td> <td style="padding: 0 10px;">\dots</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">s</td> <td style="text-align: center;">p</td> <td style="text-align: center;">d</td> <td style="text-align: center;">f</td> <td style="text-align: center;">g</td> <td></td> </tr> </table>	1	0	1	2	3	4	\dots		s	p	d	f	g		
1	0	1	2	3	4	\dots									
	s	p	d	f	g										
$m_l =$ numero quantico magnetico (determina l'orientazione)	$m_l = 1, 1-1, \dots, -1+1, -1$														

$n = 1$	$l = 0$	$m_l = 0$	orbitale $1,0,0$	1s
$n = 2$	$l = 0$	$m_l = 0$	orbitale $2,0,0$	2s
	$l = 1$	$m_l = -1, 0, +1$	orbitali $2,1,m_l$	2p
$n = 3$	$l = 0$	$m_l = 0$	orbitale $3,0,0$	3s
	$l = 1$	$m_l = -1, 0, +1$	orbitali $3,1,m_l$	3p
	$l = 2$	$m_l = -2, -1, 0, +1, +2$	orbitali $3,2,m_l$	3d
$n = 4$			

$m_s =$ numero quantico di spin = $+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$

<p>Ogni elettrone può avere una unica sequenza n, l, m_l e m_s Principio di Antisimmetria</p>

L'espressione matematica della funzione d'onda ψ è fattorizzabile

$$\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$$

R = funzione d'onda radiale (energia, dimensioni)
 Y = funzione d'onda angolare (forma)

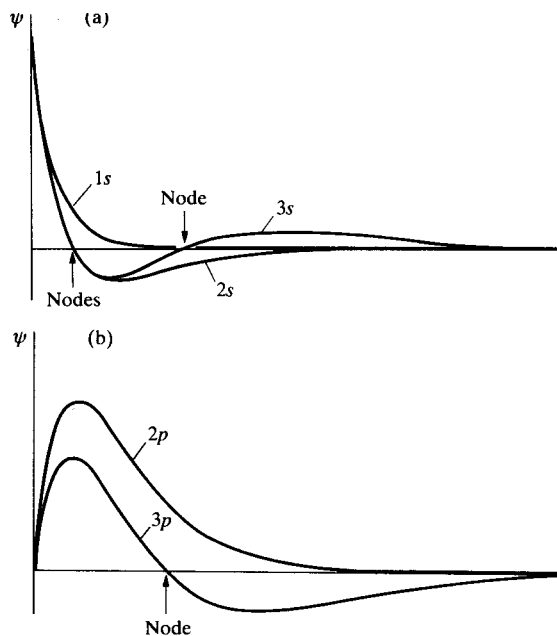


Fig. 1.12 The amplitude of (a) s orbitals and (b) p orbitals plotted against distance. All atomic orbitals decay exponentially with distance at large distances from the nucleus.

Table 1.3. Hydrogenic orbitals

(a) Radial wavefunctions

$$R_{n,l}(r) = f(r) \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$$

with a_0 the Bohr radius (0.53 Å) and $\rho = 2Zr/na_0$

n	l	f(r)
1	0	2
2	0	$(1/2\sqrt{2})(2 - \rho)$
2	1	$(1/2\sqrt{6})\rho$
3	0	$(1/9\sqrt{3})(6 - 6\rho + \rho^2)$
3	1	$(1/9\sqrt{6})(4 - \rho)\rho$
3	2	$(1/9\sqrt{30})\rho^2$

(b) Angular wavefunctions

$$Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} y(\theta, \phi)$$

l	m_l	y(θ, φ)
0	0	1
1	0	$3^{1/2} \cos \theta$
1	± 1	$\mp \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$\left(\frac{5}{4}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\mp \left(\frac{15}{4}\right)^{1/2} \cos \theta \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	± 2	$\left(\frac{15}{8}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

$$a_0 = 2\epsilon_0 h^2 / m_e e^2 = 0.529 \text{ \AA}$$

Funzione di distribuzione radiale

$$\text{RDF}(r) = 4\pi r^2 \psi \psi^*$$

$$\text{Prob}(r) = \text{RDF}(r) dr$$

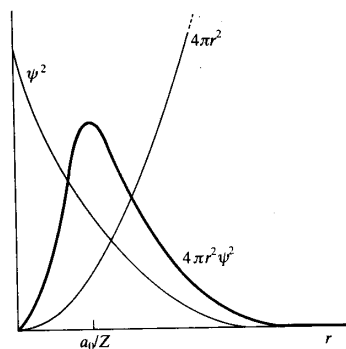


Fig. 1.13 The radial distribution function of a hydrogenic 1s orbital. The product of $4\pi r^2$ (which increases as r increases) and ψ^2 (which decreases exponentially) passes through a maximum at $r = a_0/Z$.

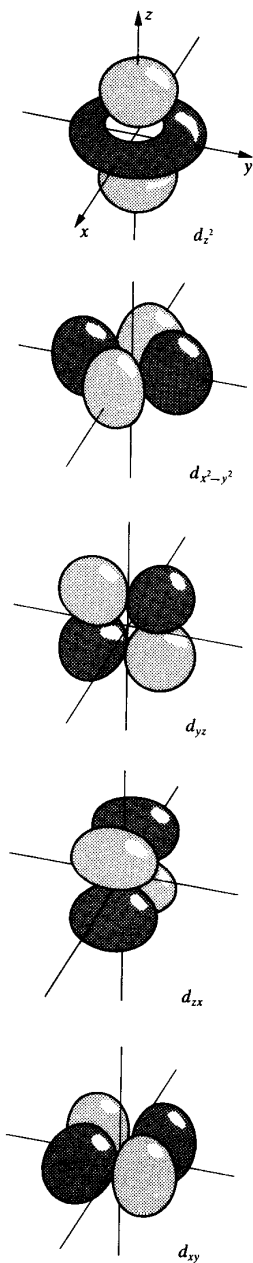


Fig. 1.15 The five real forms of d orbitals. Four of the orbitals have two perpendicular nodal planes that intersect in a line passing through the nucleus. In the d_{z^2} orbital, the nodal surface forms two cones that meet at the nucleus.

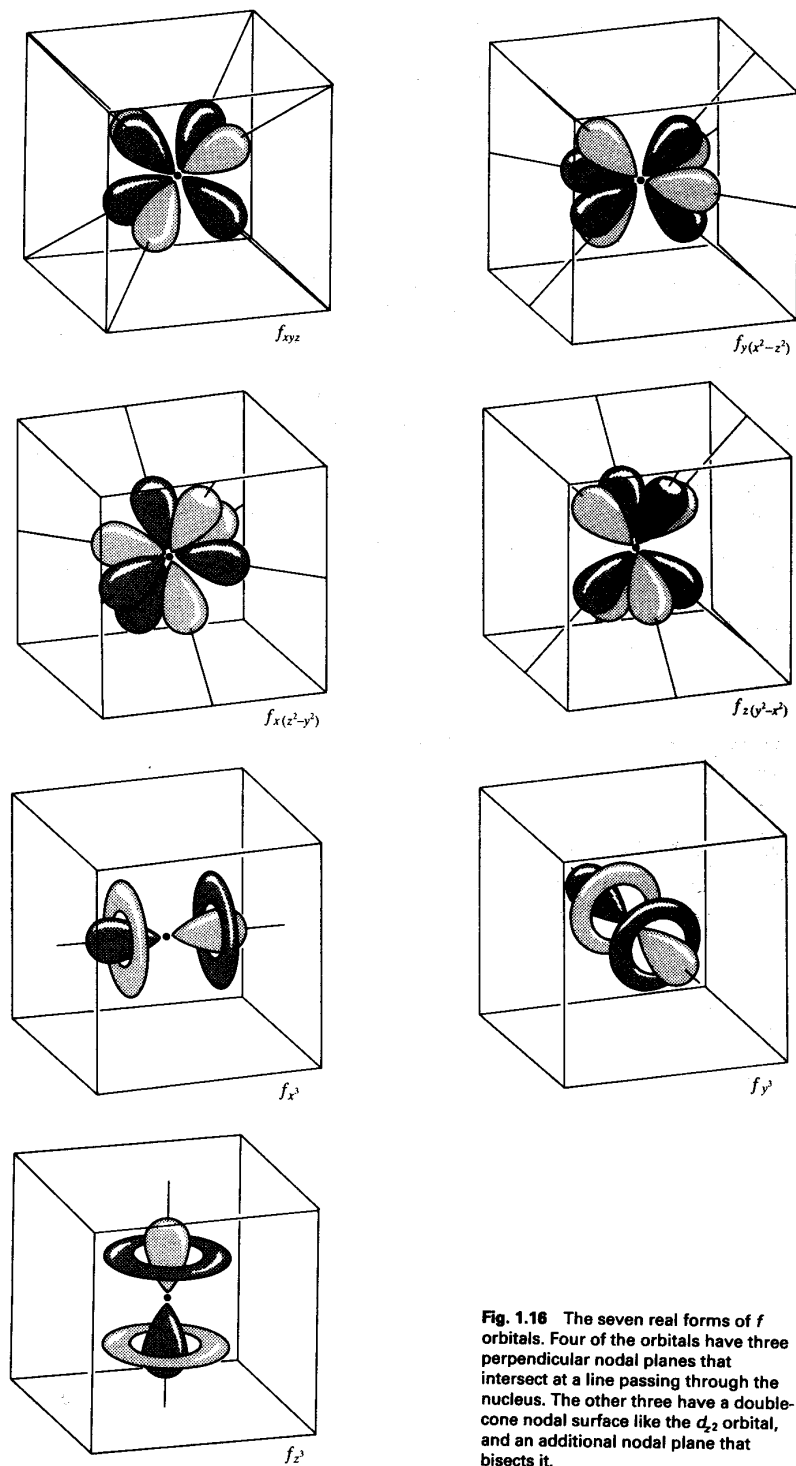


Fig. 1.16 The seven real forms of f orbitals. Four of the orbitals have three perpendicular nodal planes that intersect at a line passing through the nucleus. The other three have a double-cone nodal surface like the d_{z^2} orbital, and an additional nodal plane that bisects it.

Atomi Polielettronici

L'equazione di Schrödinger non è algebricamente risolubile

$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ non è direttamente conoscibile

Ma, nell'approssimazione orbitalica:

$$\Psi = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)\dots\psi(\mathbf{r}_N)$$

Con 'orbitali idrogenoidi' e *pseudopotenziali*, per l'*i*-esimo elettrone, che dipendono da tutte le $\psi(\mathbf{r}_{j \neq i})$

Principio di Aufbau

Stato fondamentale di un atomo polielettronico = configurazione elettronica di elettroni che occupano **orbitali**

Bisogna conoscere l'ordine delle energie degli orbitali

Vale la sequenza ottenuta per gli atomi idrogenoidi?

Principio di esclusione di Pauli

Non più di due elettroni possono occupare lo stesso orbitale e, se lo fanno, devono avere spin appaiati.

Penetrazione e schermo

Un elettrone è soggetto a:

- Forza Coulombiana di **attrazione** col nucleo
- Forza Coulombiana di **repulsione** con gli altri elettroni

Approssimazione:

Ogni elettrone sente una forza centrale **attrattiva** dovuta a:

- Forza Coulombiana di **attrazione** col nucleo
- Forza **repulsiva** per il campo **medio** degli altri elettroni

La carica nucleare Z_e si modifica in Z_{eff} , con $Z_{\text{eff}} < Z$

Effetto di schermo

Si definisce **costante di schermo** il parametro correttivo σ :

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma \quad \text{con } \sigma > 0$$

Calcoli Quantomeccanici SCF (Clementi e Raimondi, 1963)

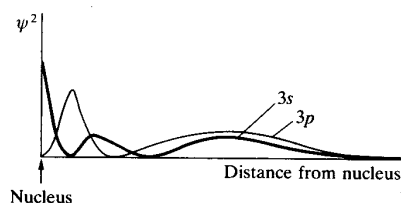


Fig. 1.17 The penetration of a 3s electron through the inner core is greater than that of a 3p electron since the latter has a node at the nucleus.

Table 1.4. Effective nuclear charges Z_{eff}

	H									He							
Z	1									2							
1s	1.00									1.69							
	Li		Be		B		C		N		O		F		Ne		
Z	3		4		5		6		7		8		9		10		
1s	2.69		3.68		4.68		5.67		6.66		7.66		8.65		9.64		
2s	1.28		1.91		2.58		3.22		3.85		4.49		5.13		5.76		
2p					2.42		3.14		3.83		4.45		5.10		5.76		
	Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl		Ar		
Z	11		12		13		14		15		16		17		18		
1s	10.63		11.61		12.59		13.57		14.56		15.54		16.52		17.51		
2s	6.57		7.39		8.21		9.02		9.82		10.63		11.43		12.23		
2p	6.80		7.83		8.96		9.94		10.96		11.98		12.99		14.01		
3s	2.51		3.31		4.12		4.90		5.64		6.37		7.07		7.76		
3p					4.07		4.29		4.89		5.48		6.12		6.76		

Source: E. Clementi and D. L. Raimondi, *Atomic screening constants from SCF functions*. IBM Research Note NJ-27 (1963).

In pratica:

1. Un elettrone di valenza ns è **meno** schermato di un np
(penetrazione $s >$ penetrazione p)

Analogamente np è meno schermato di nd (e nf)

Gli orbitali a parità di n ma diverso l non sono più degeneri

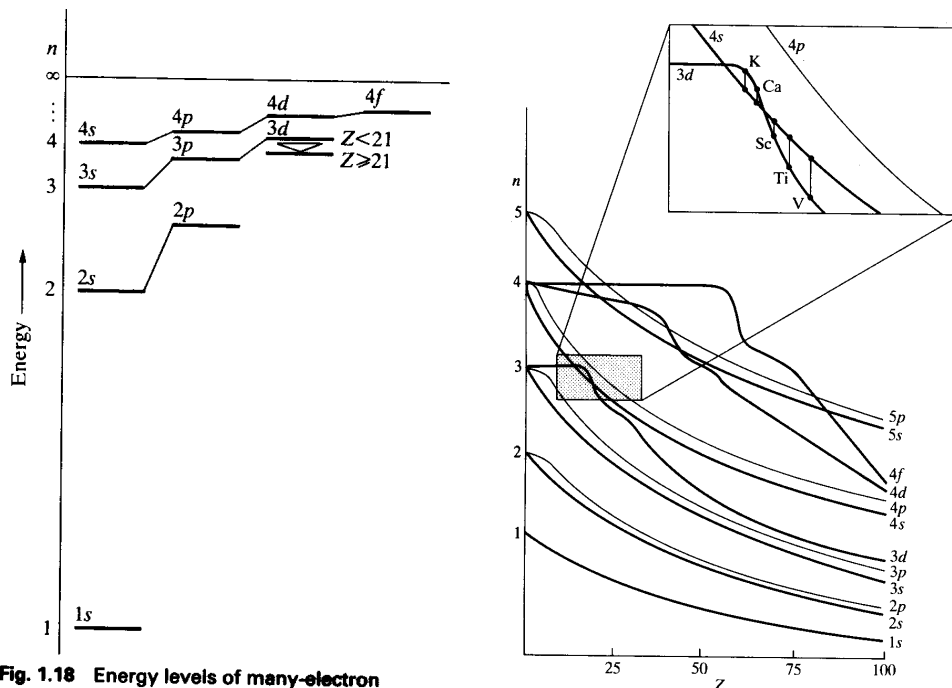


Fig. 1.18 Energy levels of many-electron atoms (specific case). This is the diagram used in the building-up principle, with up to two electrons being allowed to occupy each orbital. Note the change in relative energy of the $4s$ and $3d$ orbitals at $Z = 21$.

Fig. 1.19 Energy levels of many-electron atoms in the periodic table. The inset shows a magnified view of the order near $Z = 20$.

Esistono sottili effetti al variare di Z

Per la maggior parte degli elementi, vale la sequenza:

$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ \dots$

Utilizzando:

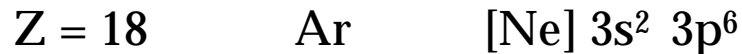
1. il riempimento degli orbitali a partire dal basso
2. il principio di esclusione di Pauli
3. la massima molteplicità di spin (regola di Hund)

si possono generare le configurazioni elettroniche degli atomi neutri, non legati.

H	1s	B	1s ² 2s ² 2p
He	1s ²	C	1s ² 2s ² 2p ²
Li	1s ² 2s [He]2s	N	1s ² 2s ² 2p ³
Be	1s ² 2s ² [He]2s ²	O	1s ² 2s ² 2p ⁴
		F	1s ² 2s ² 2p ⁵
		Ne	1s ² 2s ² 2p ⁶
		Na	[Ne]3s

Anomalie:

- dato che per $Z < 21$ $E(4s) < E(3d)$



- **nonostante** che per $Z \geq 21$ $E(4s) > E(3d)$
Z = 21 Sc [Ar]3d4s² (correlazione elettronica)

Prima transizione d: [Ar]3dⁿ4s²

Eccezioni: Cr (d⁴s²) [Ar]3d⁵4s

Cu (d⁹s²) [Ar]3d¹⁰4s

- Complessa occupazione nelle altre transizioni *d*
- Complessa occupazione nel blocco *f*

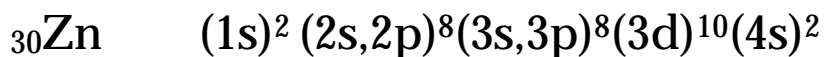
Regole di **Slater, 1930:**

1. Usare la sequenza:
(1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)(5s,5p)
2. Gli elettroni alla *destra* di un gruppo (ns,np) non schermano ($\sigma = 0$)
3. Tutti gli altri elettroni nel gruppo (ns,np) schermano gli elettroni di valenza per $\sigma = 0.35$ ($\sigma = 0.30$ per 1s)
4. Tutti gli elettroni nei gusci (n-1) schermano per $\sigma = 0.85$ ciascuno.
5. Tutti gli elettroni nei gusci (n-2) od inferiori schermano per $\sigma = 1.00$ ciascuno.
Quando si prendono in considerazione gli hd ed nf, valgono le regole 2 e 3, ma le 4 e 5 diventano:
6. Tutti gli elettroni a *sinistra* di nd ed nf contribuiscono $\sigma = 1.00$ ciascuno.

$$\mathbf{s_{TOT} = \sum s_i}$$



$$\sigma = (2 \times 0.85) + (4 \times 0.35) = 3.10 \quad Z_{\text{eff}} = Z - \sigma = 7 - 3.10 = 3.9$$



$$\text{Elettrone 4s: } \sigma = (10 \times 1.00) + (18 \times 0.85) + (1 \times 0.35) = 25.65$$

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma = 30 - 25.65 = 4.35$$

$$\text{Elettrone 3d: } \sigma = (18 \times 1.00) + (9 \times 0.35) = 21.15$$

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma = 30 - 21.15 = 8.85$$

Confronto	Slater	C&R.
${}^7\text{N}$	3.9	3.756
${}_{30}\text{Zn}$ (4s)	4.35	5.965
${}_{30}\text{Zn}$ (3d)	8.85	13.987

Conseguenze Chimiche:

dato che $E \propto -Z_{\text{eff}}^2/n^2$ ed r_{MAX} è monotono con E^{-1}

$$r_{\text{MAX}} \approx n^2/Z_{\text{eff}}^2$$

- In un periodo, n **non cambia**, mentre Z_{eff} aumenta
 Li 1.3; Be 1.95; B 2.60; C 3.25; N 3.90; O 4.35; F 5.20; Ne 5.85
- | | | | | | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Z | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| σ_T | 1.70 | 2.05 | 2.40 | 2.75 | 3.10 | 3.45 | 3.80 | 4.15 |

Lo schermo non è completo: $\Delta\sigma = 0.35$

Risultato:

C'è una graduale contrazione da *sinistra a destra*

$$[r(\text{Li}) > r(\text{Be}) > \dots > r(\text{Ne})]$$

- In un gruppo, n **cambia**, mentre Z_{eff} aumenta

H 1.00; Li 1.30; Na 2.20; K 2.20; Rb 2.20; Cs 2.20

Z	1	3	11	19	37	55
σ_T	0	1.70	8.80	16.80	34.80	52.80

Lo schermo non è completo: $\Delta\sigma = N_{\text{el}}(n-1) \times 0.85 + N_{\text{el}}(n-2) \times 1.00$

n cresce, Z_{eff} anche (ma molto più lentamente)

Risultato:

C'è una graduale espansione dall'*alto al basso*

$$[r(\text{H}) < r(\text{Li}) < \dots < r(\text{Cs})]$$

Proprietà Atomiche

Ogni **periodo** (P) della Tavola Periodica corrisponde al completamento di **gusci** (shell) **s** e **p**

Ogni **gruppo** (G) della Tavola Periodica corrisponde al numero di **elettroni di valenza**

Nomenclatura IUPAC:

Blocco	Numero di elettroni di valenza
<i>s</i> e <i>d</i>	G
<i>p</i>	G-10 (i <i>d</i> sono <i>contratti</i>)

Potenziale di Ionizzazione

Energia di Ionizzazione: $A(g) \rightarrow A^+(g) + e^-(g)$
E.I. = $\Delta E > 0$
E.I. (I) < E.I. (II) < E.I. (III) < ...

Entalpia di Ionizzazione: $\Delta H = \Delta E + \Delta PV = \Delta E + \Delta(nRT) = \Delta E + \Delta n(RT) = \Delta E + RT$

Tipicamente : $\Delta E \approx > 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $RT \approx 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
RT trascurabile, $\Delta H \approx \Delta E$

Comportamento sistematico:

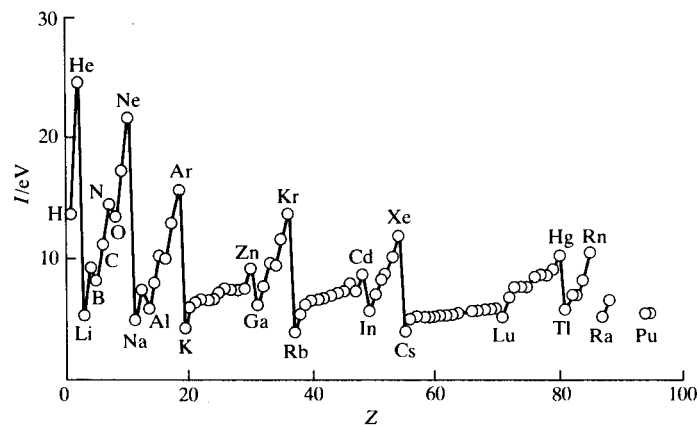
- In un **gruppo**, E.I. diminuisce all'aumentare di Z
- In un **periodo**, E.I. aumenta all'aumentare di Z

Table 1.7. First and second (and some higher) ionization energies of the elements (in eV*)

H 13.60							He 24.58 54.40
Li 5.39 75.62	Be 9.32 18.21 153.85	B 8.30 25.15 37.92 259.30	C 11.26	N 14.54	O 13.61	F 17.42	Ne 21.56
Na 5.14 47.29	Mg 7.64 15.03 80.12	Al 5.98 18.82 28.44 153.77	Si 8.15	P 11.0	S 10.36	Cl 13.01	Ar 15.76
K 4.34 31.81	Ca 6.11 11.87 51.21	Ga 6.00	Ge 8.13	As 10	Se 9.75	Br 11.84	Kr 14.00
Rb 4.18 27.5	Sr 5.69 11.03	In 5.79	Sn 7.33	Sb 8.64	Te 9.01	I 10.44	Xe 12.13
Cs 3.89 25.1	Ba 5.21 10.00	Tl 6.11	Pb 7.42	Bi 8	Po	At	Rn 10.74

* To convert to kJ mol^{-1} , multiply by 96.485. See Appendix 2 for a longer list.
Source: C. E. Moore, *Atomic energy levels*. NBS Circular 467 (1949).

Dettagli: E.I. (Be) > E.I. (B); E.I. (N) > E.I. (O)



Affinità Elettronica

Per il processo: $A(g) + e^-(g) \rightarrow A^-(g) \quad \Delta H = -A.E.$
 $A.E. > 0$ ma anche $A.E. < 0$
 Tipicamente $A.E.(II) < 0$ (sfavorita)

Table 1.8. Electron affinities of the main group elements (in eV*)

H 0.754							He -0.5
Li 0.618	Be -0.5	B 0.277	C 1.263	N -0.07	O 1.461 -8.75	F 3.399	Ne -1.2
Na 0.548	Mg -0.4	Al 0.441	Si 1.385	P 0.747	S 2.077 -5.51	Cl 3.617	Ar -1.0
K 0.502	Ca -0.3	Ga 0.30	Ge 1.2	As 0.81	Se 2.021	Br 3.365	Kr -1.0
Rb 0.486	Sr -0.3	In 0.3	Sn 1.2	Sb 1.07	Te 1.971	I 3.059	Xe -0.8

* To convert to kJ mol^{-1} , multiply by 96.485. The first values refer to the formation of the ion X^- from the neutral atom X; the second values to the formation of X^{2-} from X^- .
Source: H. Hotop and W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 731 (1985).

Elettronegatività

χ = Capacità di un **atomo** di attrarre a sè elettroni di valenza di altri **atomi**, quando è legato in **molecole**.

- Secondo **Pauling**: scala **relativa**
dallo studio delle energie di legame in molecole eterobinucleari [A-B vs. A-A e B-B]
Per il *fluoro*, si ha il massimo valore di χ_P $\chi_P(\text{F}) = 3.98$
Per il *cesio*, si ha un basso valore di χ_P $\chi_P(\text{Cs}) = 0.79$

- Secondo **Mulliken**: scala **assoluta**
$$\chi_M(\text{E}) = \frac{1}{4}[\text{E.I.}(\text{E}) + \text{A.E.}(\text{E})]$$

$$\chi_P = 1.35 (\chi_M)^{1/2} - 1.37$$

Per il *fluoro*, alte E.I. e A.E. [$\Delta H_{\text{A.E.}} < 0$]: alta χ_M
Per il *cesio*, bassa E.I. e A.E. : bassa χ_M

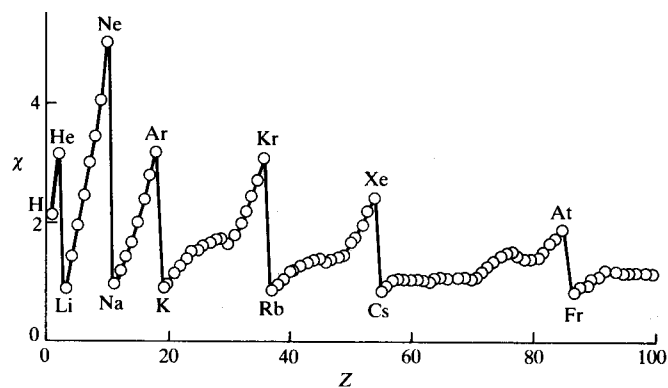
- Secondo **Allred-Rochow**: scala **assoluta**

$$\chi_{AR} = 0.3590Z_{eff}/r^2 + 0.744$$

Z_{eff} e r variano da elemento ad elemento

Per il *fluoro*, Z_{eff} alta ed r piccolo: χ_{AR} alta

Per il *cesio*, Z_{eff} bassa ed r grande: χ_{AR} bassa

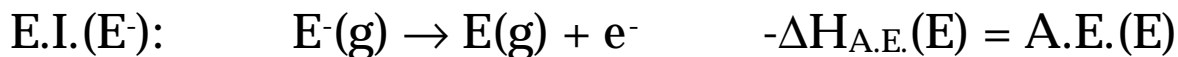


Hardness e Softness

Hardness: η

$\frac{1}{4}$ (Differenza fra le E.I. di un atomo neutro e del suo anione)

$$\eta = \frac{1}{4}[E.I.(E) - E.I.(E^-)] > 0$$



$$\eta = \frac{1}{4}[E.I.(E) - A.E.(E)]$$

$$\eta = \frac{1}{4}(E_{LUMO} - E_{HOMO})$$

Se $E.I. \gg A.E.$ (quasi sempre!), $2\eta \approx E.I.(E)$

Sono atomi 'hard' (η alta)
quelli a E.I. alta, o r piccolo:
N, O, F

Sono atomi 'soft' (η bassa)
quelli a bassa E.I, o r grande:
Cs, Br, I

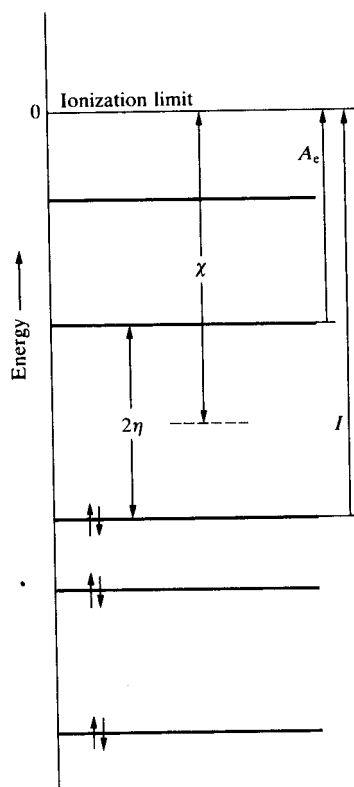


Fig. 1.23 The interpretation of absolute electronegativity and absolute hardness in terms of atomic energy levels.

Polarizzabilità (α) = capacità di una nuvola elettronica a deformarsi sotto l'azione di un campo elettrico esterno.

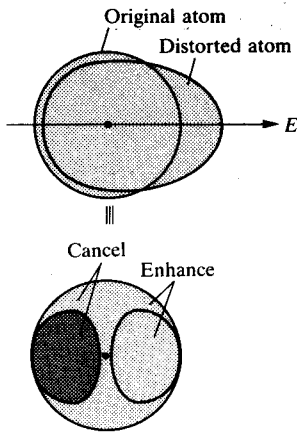


Fig. 1.24 The distortion of a 1s orbital caused by an electric field and its approximation as a superposition of s and p orbitals.

Teoria delle perturbazioni:
sovrapposizione di più stati.

$$\psi = \phi_{1s} + \lambda \phi_{2p}$$

alta λ corrisponde
a grossa perturbazione

$$\lambda^2 \propto \text{probabilità di trovare l'elettrone in } 2p$$

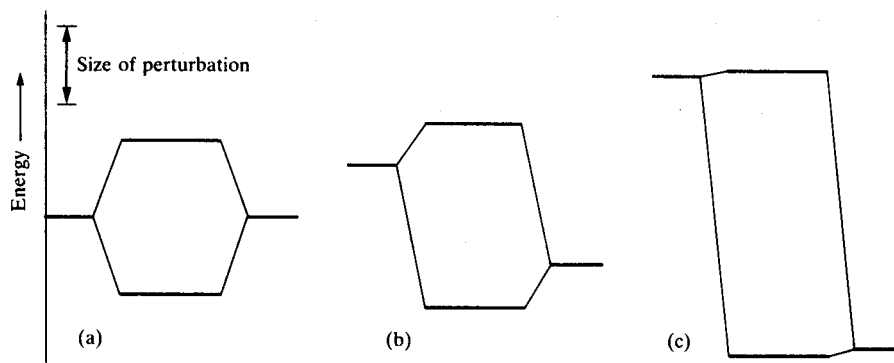
In generale: $\psi = \phi_0 + \sum_i \lambda_i \phi_i$

$$\lambda_i = -\int \phi_i H' \phi_0 d\tau / (E_i - E_0)$$

$H' = H$ di perturbazione

Per $E_i - E_0$ grande (η alta, atomo *hard*),
la perturbazione è piccola (l'atomo è poco polarizzabile)

Per $E_i - E_0$ piccola (η bassa, atomo *soft*),
la perturbazione è grande (l'atomo è molto polarizzabile)



$$\Delta E_i = [\int \phi_i H' \phi_0 d\tau]^2 / (E_i - E_0)$$