

*“Si ritiene che esistano solo il dolce e l’amaro, il caldo, il freddo e l’ordine. In verità esistono gli atomi ed il vuoto”*

Democrito, 400 a.C.

## TEORIA ATOMICA      Dalton, 1803

- La materia è costituita da particelle estremamente piccole ed indivisibili, dette **atomi**
- Esistono atomi di diversa natura, dalle differenti proprietà (**elementi**)
- Gli atomi di un dato elemento sono tutti identici (\*)
- Le reazioni **chimiche** non riescono a mutare gli atomi di un elemento in un altro (\*)
- Nel corso delle reazioni chimiche gli atomi non si creano né si distruggono, ma cambiano solamente la disposizione relativa nello spazio
- Un **composto** è una precisa combinazione di atomi di uno o più elementi
- In un dato composto il numero relativo e la specie degli atomi sono **costanti**

La **Materia** è il costituente fisico dell'universo ed è costituita da tutto ciò che:

- **Occupava spazio**
- **Possiede massa (a riposo)**

### **Stati di aggregazione**

- SOLIDO – LIQUIDO – GAS – PLASMA
- Mesofasi, Nematici, Smettici, Colesterici, etc.

### **Cambiamenti fisici**

VARIANO LE PROPRIETA' FISICHE  
(T, P, volume, conducibilità, densità, etc.)

### **Cambiamenti chimici**

TRASFORMAZIONI DI UNA SOSTANZA IN UN'ALTRA  
(quasi sempre accompagnate da variazioni di lavoro e/o calore)

### **Elementi:**

- **Sostanze Pure** – a Composizione Chimica Costante ed Invariabile – **Non Decomponibili**

Geosfera: 90% O, Si, Al, Fe, Ca

Biosfera: 90% O, C, H

### **Composti:**

- **Sostanze Pure** – a Composizione Chimica Costante ed Invariabile – costituite da **due o più** elementi combinati chimicamente  
**in proporzioni ponderali definite**

Antoine Lavoisier: 1789

➤ **Legge della conservazione della massa**

*‘Nulla si crea, nulla si distrugge’*

Studi sulla combustione (reazione con ossigeno) di metalli, legno, zolfo – e scoperta di diversi prodotti gassosi (invisibili e, fino ad allora, imponderabili).

Proust (e Berthollet): 1815

➤ **Legge delle proporzioni definite e costanti**

*‘Il rapporto degli atomi costituenti un composto è definito e costante’*

Studi su campioni di origine diversa, sia sintetica che naturale (acqua, zucchero, minerali, etc.)

FeS, solfuro di ferro                      rapporto Fe:S 1:1  
Composto **Stechiometrico**              **Daltonuro**

FeS<sub>2</sub>, disolfuro di ferro, pirite      rapporto Fe:S 1:2  
Composto **Stechiometrico**              **Daltonuro**

FeS<sub>0.9</sub>, o FeS<sub>1.1</sub>, ‘solfuro di ferro’ rapporto Fe:S ≈ 1  
Composto **Non Stechiometrico** **Bertolluro**

Richter: 1792-1802

➤ **Legge delle proporzioni equivalenti**

*‘Le stesse quantità (relative) di due elementi che si combinano tra di loro, si combineranno anche con un terzo elemento’*

1 g di idrogeno si combina con 8 g di ossigeno → acqua

1 g di idrogeno si combina con 3 g di carbonio → metano

8 g di ossigeno si combinano con 3 g di carbonio → anidride carbonica

## Differenze tra miscele e composti

---

### Miscela

Può essere separata usando *metodi fisici*

La sua composizione è **variabile**

Le sue proprietà dipendono da quelle dei suoi componenti

Generalmente viene liberato **poco** calore durante la sua formazione

### Composto

**Non** può essere separato usando *metodi fisici*

La sua composizione è **fissa** (a)

Le proprietà sono differenti da quelle dei suoi componenti

Generalmente viene liberato **molto** calore durante la sua formazione (b)

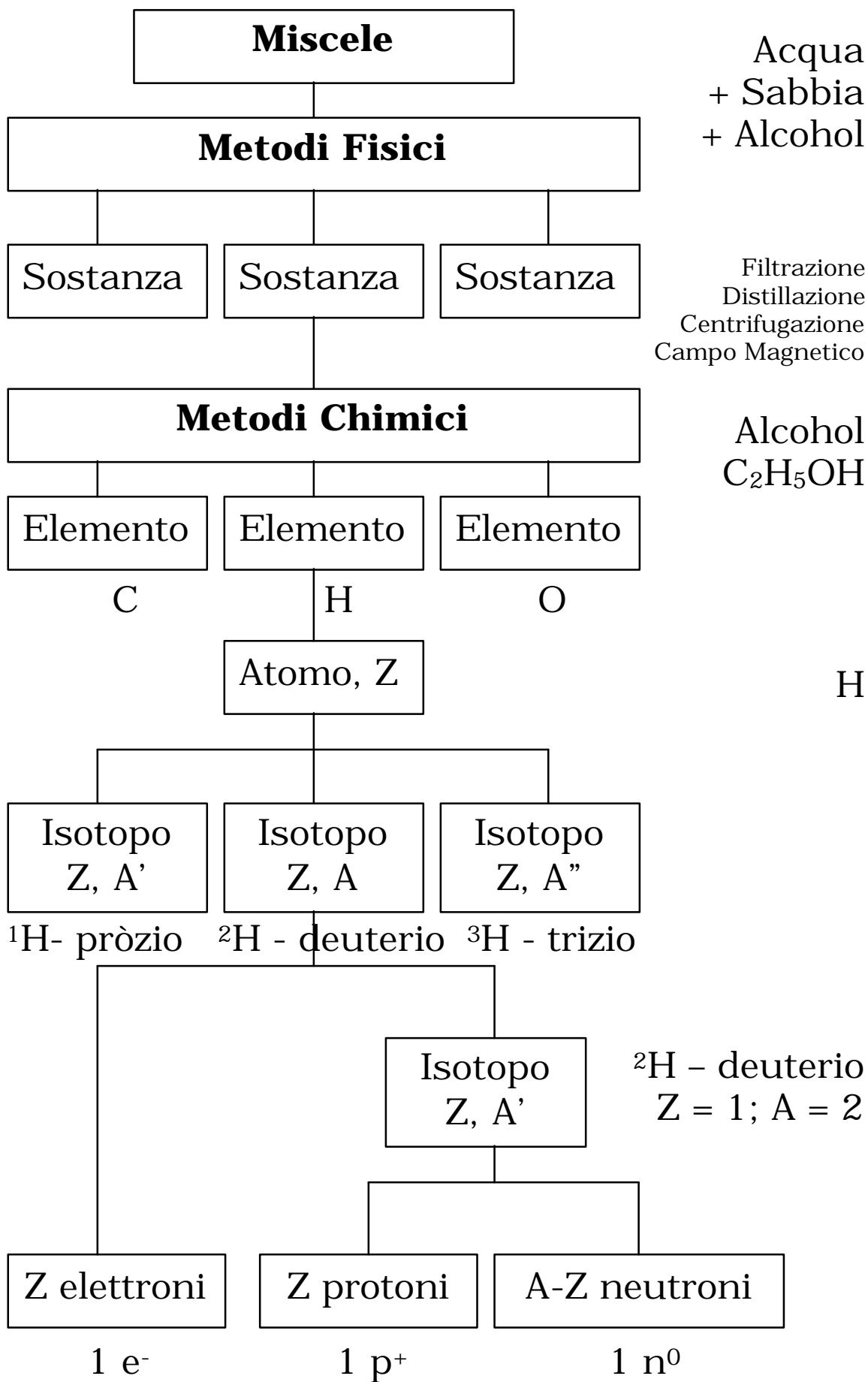
a) Vi sono alcune eccezioni: i *composti non stechiometrici* hanno tutte le altre caratteristiche dei composti, ma hanno composizione variabile

b) In qualche caso una trasformazione chimica si accompagna ad un notevole *assorbimento* di calore.

## Metodi per separare miscele

---

Metodo	Proprietà Fisica Interessata	Procedimento
Centrifugazione	Densità	Rotazione di una miscela solido-liquido ad alta velocità in una centrifuga; il solido si raccoglie in fondo al tubo da centrifuga
Filtrazione	Solubilità	Passaggio di una miscela solido-liquido attraverso un filtro; il solido rimane intrappolato dal filtro
Ricristallizzazione	Solubilità	Lenta cristallizzazione del solido dalla soluzione
Distillazione	Volatilità	Allontanamento per ebollizione del componente più volatile di una miscela liquida
Cromatografia	Capacità di aderire a superfici	Passaggio di una miscela liquida o gassosa su carta o attraverso una colonna riempita di materiale



Fine del XIX secolo, inizio del XX

- Esperimento di Thompson 1897  
*Scoperta dell'elettrone*
- Esperimento di Rutherford 1910  
*Scoperta del 'nucleo'*
- Esperimento di Millikan 1913  
*Misura della carica elementare*

### **L'atomo diventa ATOMO NUCLEARE,**

costituito da particelle SUBATOMICHE  
dotate di masse e cariche (diverse)

Particella	Simbolo	Carica	Massa, g
Elettrone	$e^-$	-1	$9,109 \cdot 10^{-28}$
Protone	p	+1	$1,673 \cdot 10^{-24}$
Neutrone	n	0	$1,675 \cdot 10^{-24}$

Unità di carica:  $1,60 \cdot 10^{-19}$  C

Ogni atomo può essere caratterizzato da un simbolo



A: numero di massa =  $\Sigma$  protoni + neutroni

Z: numero atomico =  $\Sigma$  protoni ( =  $\Sigma$  elettroni )

ATOMO = Nucleo + Elettroni

Nucleo	Elettroni	
Grande ( $\approx A$ )	Piccola ( $Z/1836$ )	MASSA
Piccolo $r \approx 10^{-15}$ m	Grande $r \approx 10^{-10}$ m	VOLUME OCCUPATO
+	-	CARICA

NUCLEO = Neutroni + Protoni

Neutroni	Protoni	
1.00867	1.00728	MASSA (u.m.a.)
0	+1	CARICA

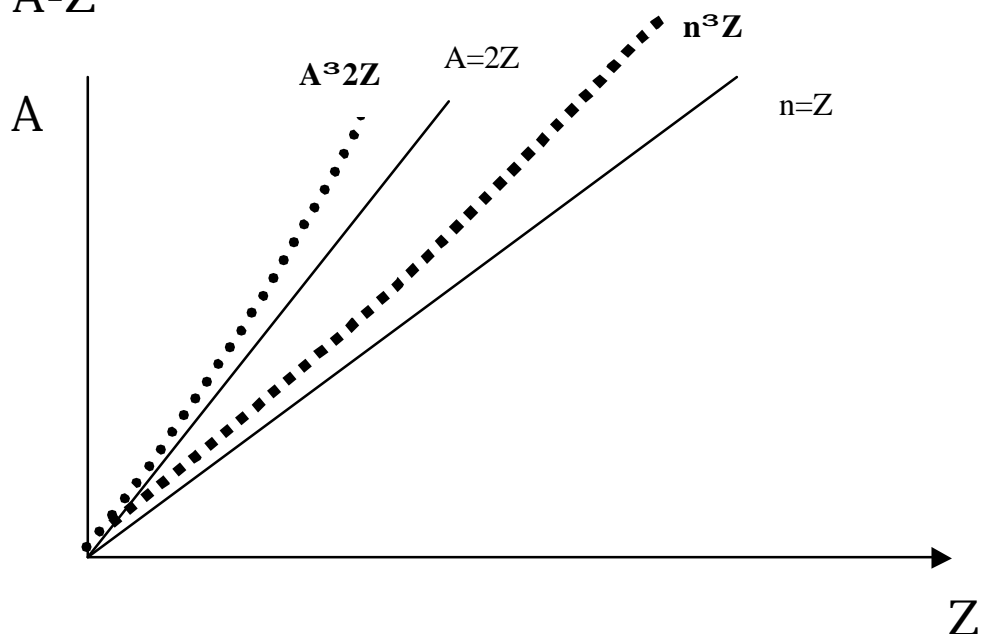
u.m.a. =  $1/12$  massa di 1 nucleo di  $^{12}\text{C}$  =  $1/N_{\text{Av}}$  grammi

$N_{\text{Av}}$  = Numero di Avogadro  $\approx 6,022 \cdot 10^{23}$



Nome	Z	n	A	M, <i>uma</i>	Abbondanza isotopica %	Simbolo
Idrogeno	1	0	1	1,008	99,985	$^1\text{H}$
Deuterio	1	1	2	2,014	0,015	$^2\text{H}$ , D
Trizio	1	2	3	3,016	instabile	$^3\text{H}$ , T
Carbonio12	6	6	12	<b>12</b>	98,90	$^{12}\text{C}$
Carbonio13	6	7	13	13,00	1,10	$^{13}\text{C}$
Cloro 35	17	18	35	34,97	75,77	$^{35}\text{Cl}$
Cloro 37	17	20	37	36,97	24,23	$^{37}\text{Cl}$
Uranio 235	92	143	235	235,..	0,72	$^{235}\text{U}$
Uranio 238	92	146	238	238,05	99,27	$^{238}\text{U}$

$$n = A - Z$$



**Identità:** Espressione algebrica valida per qualsiasi valore dei parametri  $x, y$ , etc.

Esempi:  $\sin^2 x + \cos^2 x = 1$   
 $e^a e^x = e^{(a+x)}$

**Equazione:** Espressione algebrica valida solo per alcuni valori dei parametri  $x, y$ , etc.

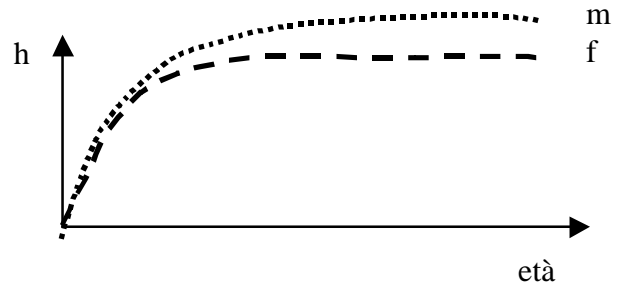
La sua *risoluzione* porta ad una *identità*!

Esempio:  $5 = 7x - 9$

Solo se  $x = (5+9)/7 = 2$ , ho l'*identità*  $5 = 7x - 9$

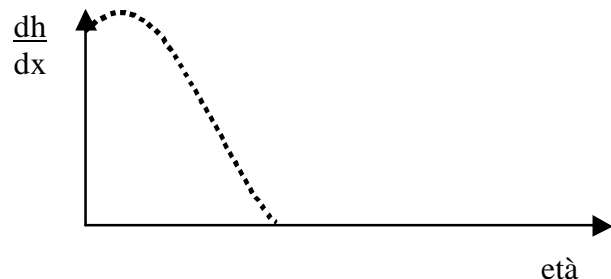
**Funzione** di variabile  $x$ : **Legge** che associa ad ogni valore  $x$  un valore  $y$ ;  $y = y(x)$

Esempio:  
Altezza media ( $h$ )  
degli italiani  
al cambiare dell'età



**Operatore:** **Legge** che trasforma una **funzione**, non un valore variabile!

Esempio:  
Operatore di derivata  
 $y' = dy/dx$



## Meccanica Quantistica

- E. Schrödinger, meccanica ondulatoria 1927
- W. Heisenberg, meccanica delle matrici 1927

Principi:

- Ogni corpo è soggetto al dualismo onda/particella
- Esiste una **funzione d'onda** -  $\psi$  - che descrive il comportamento di una particella o di un gruppo di particelle
- $\psi$  è **soluzione** di un'equazione (d'onda) detta di Schrödinger:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + 8\pi^2 m/h^2 (E - V_{xyz})\psi = 0$$

- Esistono, per ogni forma di  $V_{xyz}$ , soluzioni  $\psi$  dette **autofunzioni**, ed i rispettivi **E**, detti **autovalori**
- Devono essere soddisfatte **4 condizioni al contorno**: *continuità, derivabilità, integrabilità, periodicità.*

- **Si deriva un gruppo di numeri quantici:**

Interi permessi con eventuali condizioni di esistenza

**Significato fisico di  $\psi$ : nessuno (?)**

Ma: interpretazione di Copenhagen (Max Born)

**Significato fisico di  $|\psi|^2$ :**

$|\psi|^2 dV$  = probabilità di trovare la particella nel volume  $dV$

**e anche:  $\int |\psi|^2 dV = 1$  (certezza)**

## Struttura atomica dell'Atomo di Idrogeno (1p + 1n)

Conservazione dell'Energia (sistemi non dissipativi)

$$\begin{array}{rclcl} \text{Energia} & + & \text{Energia} & = & \text{Energia} \\ \text{Cinetica} & & \text{Potenziale} & & \text{Totale} \\ \\ \frac{1}{2} mv^2 & + & e^2/r & = & E_{\text{tot}} \\ \\ \frac{1}{2} p^2/m & + & e^2/r & = & E_{\text{tot}} \quad [\text{eq. 1}] \end{array}$$

Con le regole:

- Esistono coppie di grandezze coniugate  $q_i$  e  $p_i$ , tali per cui vale il principio di indeterminazione di Heisenberg  $\Delta q_i \Delta p_i > h/4\pi$
- Esempio:  $\mathbf{x}$  e  $\mathbf{p}_x$ ;  $\mathbf{t}$  e  $\mathbf{E}$ .
- L'operatore derivata sostituisce la grandezza momento [ $p = p(x,y,z)$ ]
- L'operatore moltiplicazione sostituisce le grandezze 'spaziali'  $x,y,z$  (coniugate di  $p$ )

Trasformazione dell'equazione [1] in termini quantistici [2]:

$$H\psi = E\psi \quad [\text{eq. 2}]$$

Con  $H$  = operatore Hamiltoniano

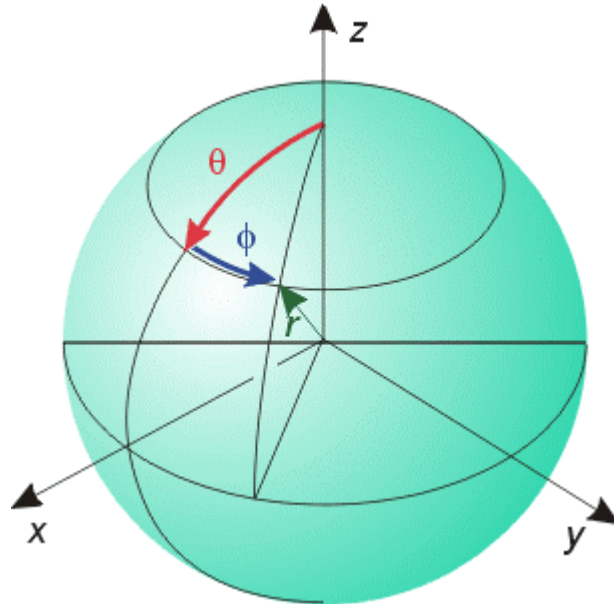
$$= 1/2m (-h/2\pi)^2 \tilde{N}^2 + V_{xyz}$$

$$\partial^2 \mathbf{y} / \partial x^2 + \partial^2 \mathbf{y} / \partial y^2 + \partial^2 \mathbf{y} / \partial z^2 = \tilde{N}^2$$

e  $\Psi = \Psi(xyz)$  funzione d'onda elettronica

## Soluzioni dell'equazione d'onda in campo centrale:

1 elettrone di coordinate  $x, y, z$  attratto, per forza coulombiana, da un protone localizzato sull'origine del sistema di coordinate



$(x, y, z)$  si trasformano in  $(\rho, \theta, \phi)$   
Cartesiane Polari

dove:  $\rho = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$   $\rho$  tra 0 e  $\infty$   
 $x = \rho \cos\theta \cos\phi$   $\theta$  tra 0 e  $180^\circ$   
 $y = \rho \sin\theta \cos\phi$   $\phi$  tra 0 e  $360^\circ$   
 $z = \rho \sin\theta$

**Si derivano 3 numeri quantici:**  $n, l$  ed  $m$

$$\Psi_{\rho\theta\phi} = \Psi_{\rho\theta\phi}(n, l, m)$$

$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$  Numero quantico *principale*  
Determina l'energia

$$E_{\Psi(n, l, m)} = -13,6/n^2 \text{ eV} = -313/n^2 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$  Numero quantico *angolare*  
 Determina il momento angolare, la simmetria e la forma di  $\psi$

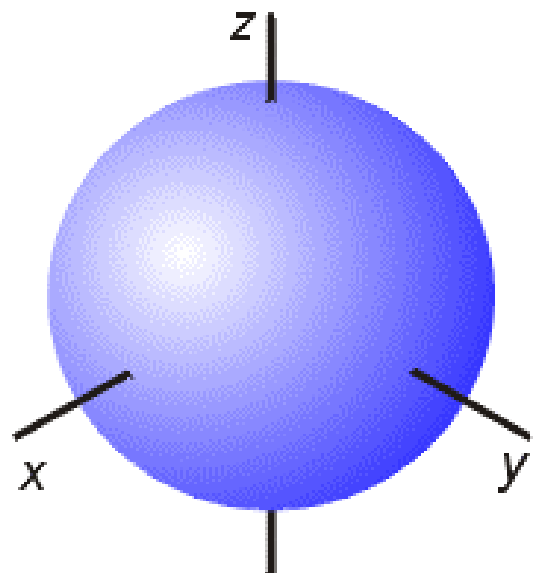
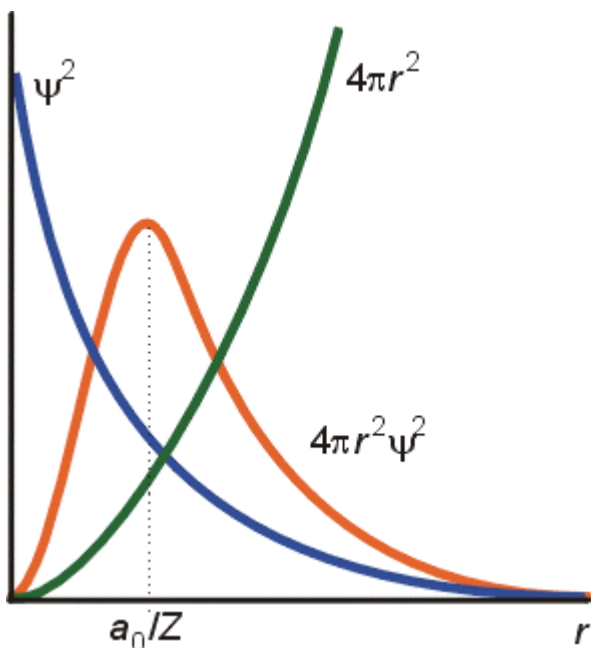
$m = -l, \dots, 0, \dots, +l$  Numero quantico *magnetico*  
 Determina l'orientazione di  $\psi$

Ogni stato è caratterizzato da una specifica energia  $E(n)$  ed una particolare funzione d'onda  $\psi(n, l, m)$

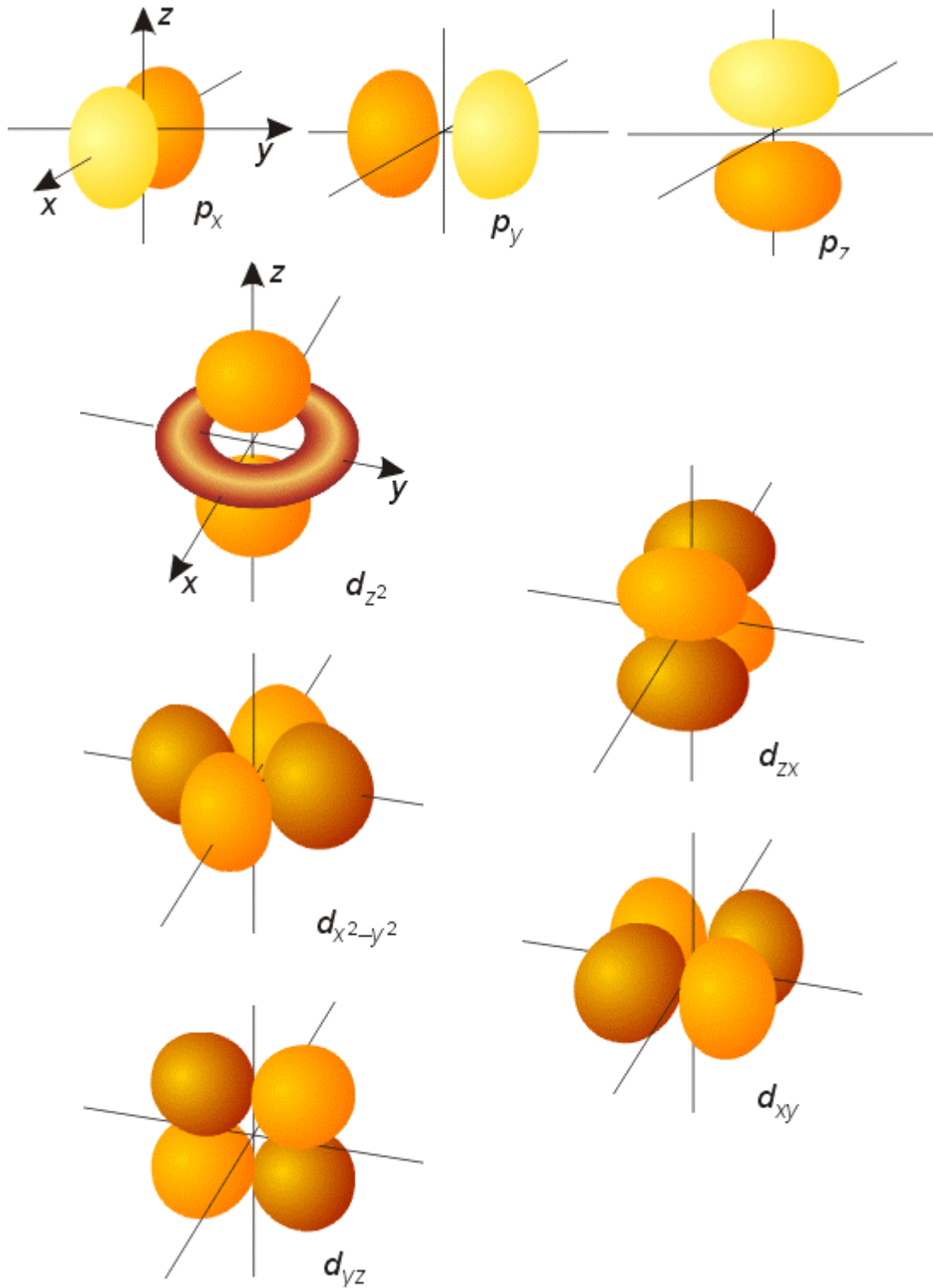
Stato *fondamentale*: quello a più bassa energia (100)

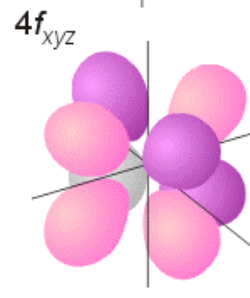
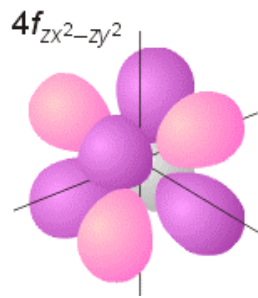
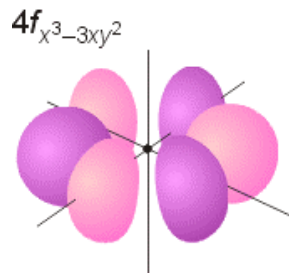
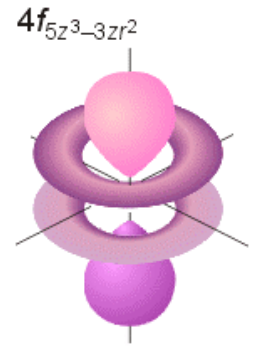
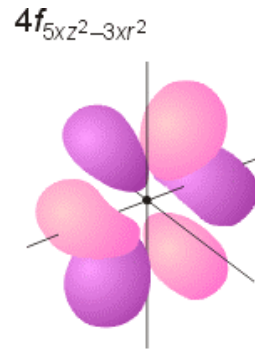
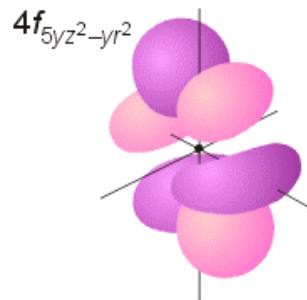
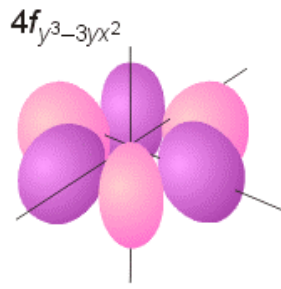
$$\psi(1, 0, 0) = 2(Z/a_0)^{3/2} e^{-\rho}, \text{ dove } \rho = 2Zr/na_0$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad \text{e} \quad a_0 = \text{raggio di Bohr} = 0.529 \text{ \AA}$$



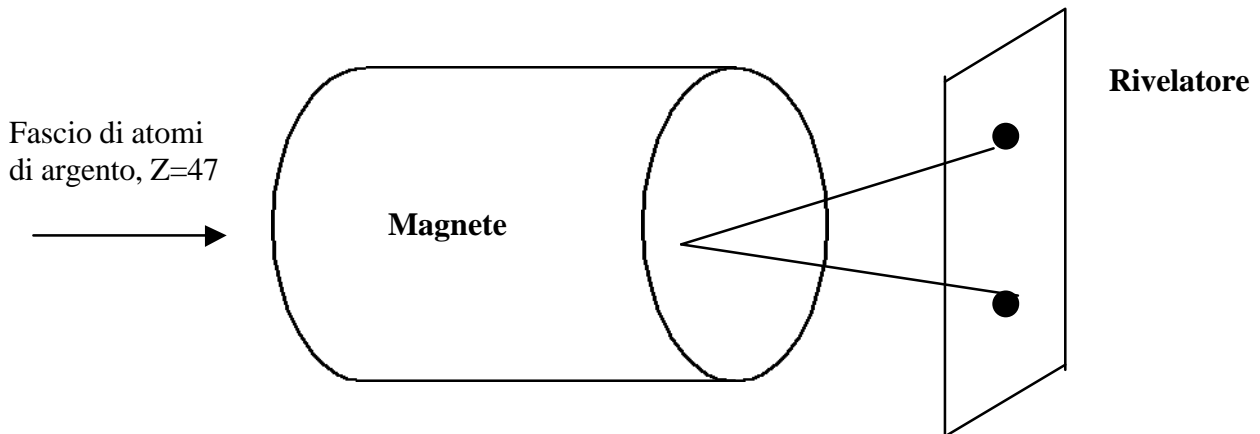
Stato *eccitato*: qualsiasi altro, ad energia superiore, caratterizzato da altre terne di numeri quantici







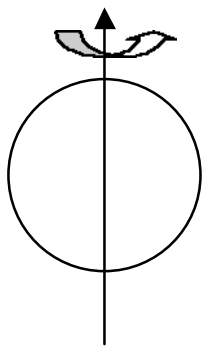
## Lo spin dell'elettrone - Stern & Gerlach, 1920



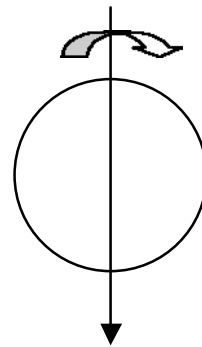
## Esperimento di Uhlenbeck - Goudsmit, 1925

- Spettro di emissione dell'idrogeno atomico ad alta risoluzione: osservazione di multipletti e separazione fine delle righe di emissione

Interpretazione: esiste un altro numero quantico, detto di **spin**, che può avere solo 2 valori:  $m_s = \pm\frac{1}{2}$



Spin *UP*



Spin *DOWN*

### **Analogia Meccanica**

- Nell'atomo di idrogeno, ogni Stato Quantico Elettronico è caratterizzato da 4 numeri quantici:

$$n \quad l \quad m_l \quad m_s$$

## Atomi Polielettronici

L'equazione di Schrödinger non è più risolvibile analiticamente, per il fatto che la posizione *istantanea* di ciascun elettrone modifica il potenziale *istantaneo*  $V_{xyz}$  che subiscono gli altri elettroni.

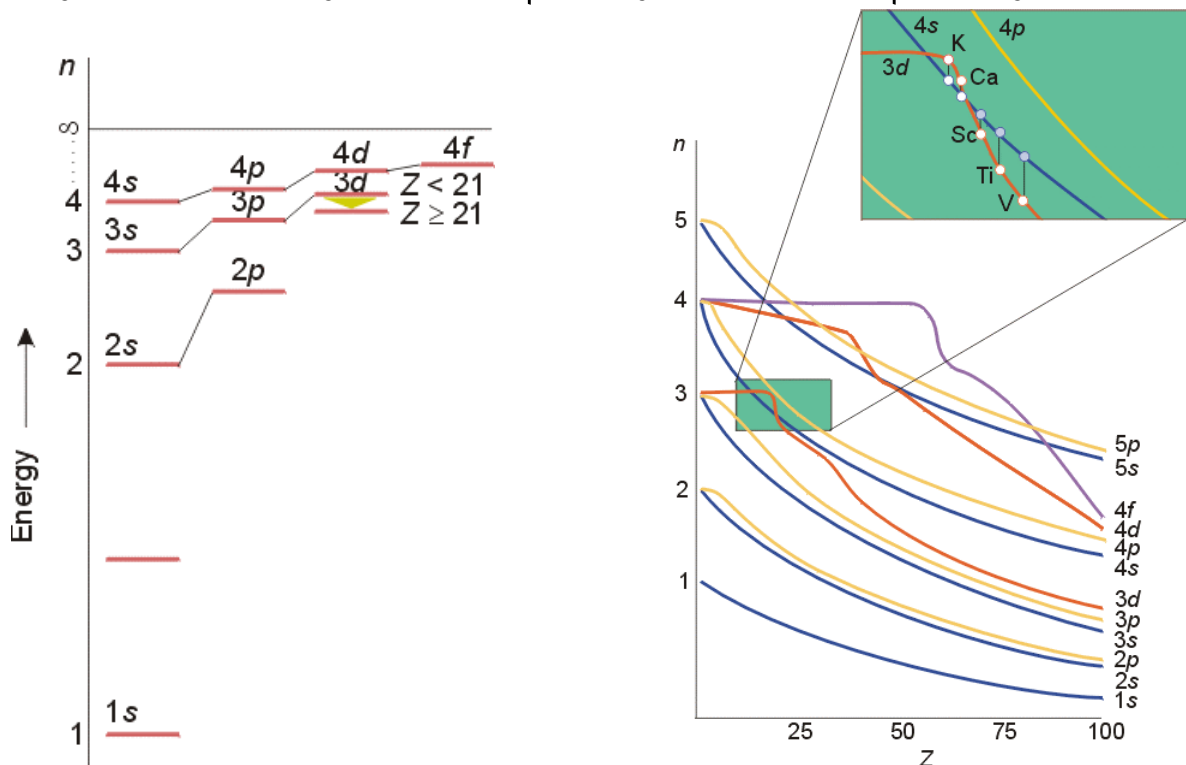
Si può tuttavia valutare un potenziale medio (in realtà *inconoscibile*..) in cui un elettrone si muove 'indipendentemente' dagli altri. Evitandone così una correlazione temporale, si può fattorizzare la funzione d'onda totale di tutti gli N elettroni

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

in N funzioni d'onda **pseudoidrogenoidi**  $\phi_i(x_i, y_i, z_i)$ .

Ovvero, l'espressione *approssimata* è del tipo:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) = \phi_1(x_1, y_1, z_1) \times \dots \times \phi_N(x_N, y_N, z_N)$$



**Aufbau:** costruzione delle configurazioni elettroniche degli stati fondamentali di tutti gli atomi neutri.

➤ Principio di esclusione di Pauli

*In un atomo non possono esserci due elettroni con gli stessi numeri quantici, ovvero ogni elettrone deve possedere una combinazione di numeri quantici unica (Principio di Antisimmetria)*

➤ Gli orbitali sono riempiti dagli elettroni in ordine di energia crescente: ciò permette che lo stato fondamentale sia caratterizzato da:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i E_i, \text{ per } \psi_{\text{tot}} = \prod_i \phi_i$$

➤ Regole di Hund

*In un livello con diversi orbitali alla stessa energia (degeneri), l'occupazione degli stessi deve avvenire rispettando la massima molteplicità di spin:*

- \* mettere il più alto numero di spin paralleli
- \* notare l'extrastabilità del semiriempimento