

# Corso di Chimica Generale

Prof. A. Martinelli

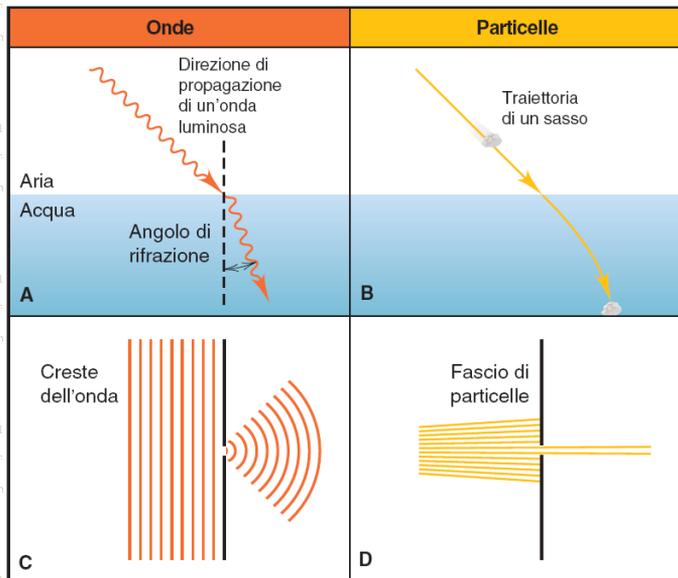


UNIVERSITÀ DI PISA

Dipartimento di Farmacia

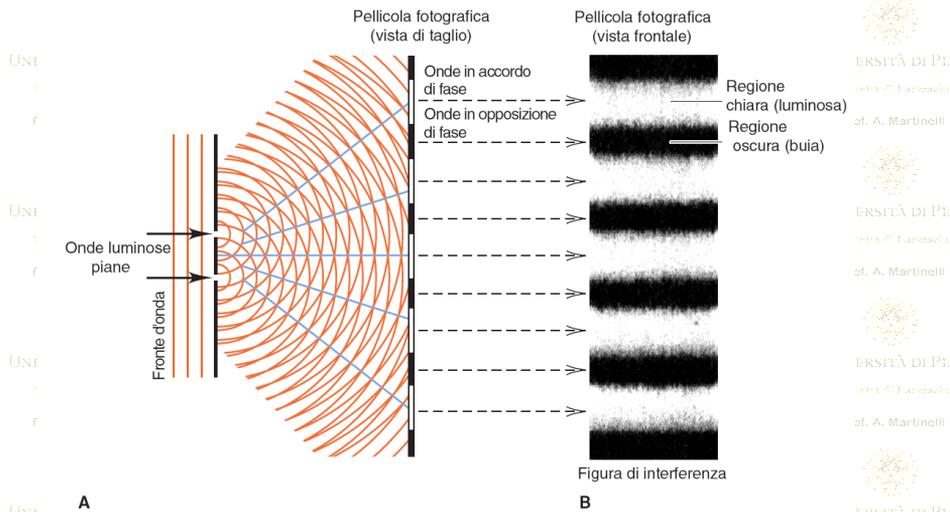
## Struttura Elettronica degli Atomi Meccanica quantistica

### Il comportamento ondulatorio della materia



# Il comportamento ondulatorio della materia

## La diffrazione della luce



3

# Il comportamento ondulatorio della materia

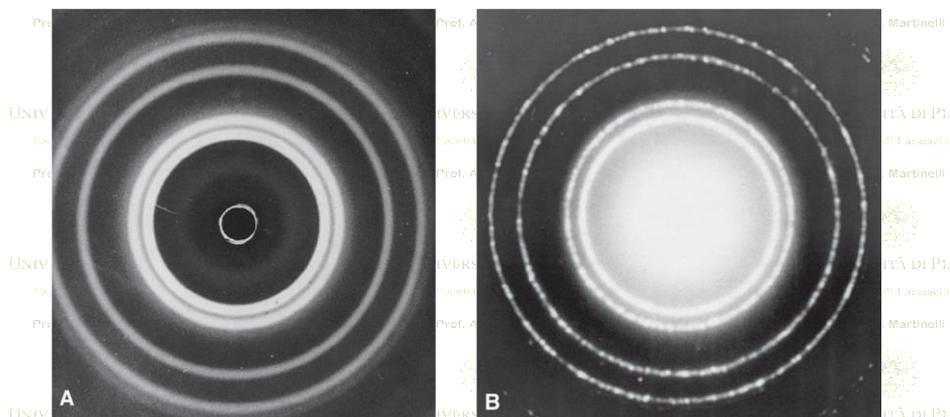


Figura di diffrazione dei raggi X generata da un foglio di alluminio

Figura di diffrazione degli elettroni generata da un foglio di alluminio

4

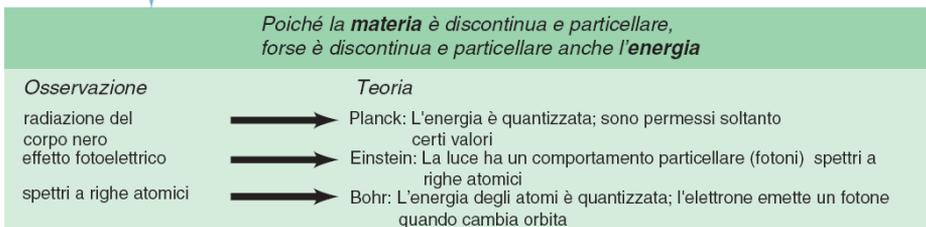
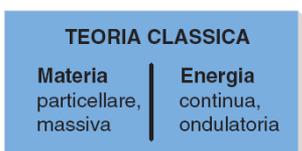
## Il comportamento ondulatorio della materia

- DeBroglie propose che la natura della materia fosse doppia: ondulatoria e corpuscolare.
- Dato che la luce ha anche natura corpuscolare, sembrò naturale che le particelle avessero anche natura ondulatoria.
- DeBroglie propose la seguente equazione per mettere in relazione le due nature della materia:

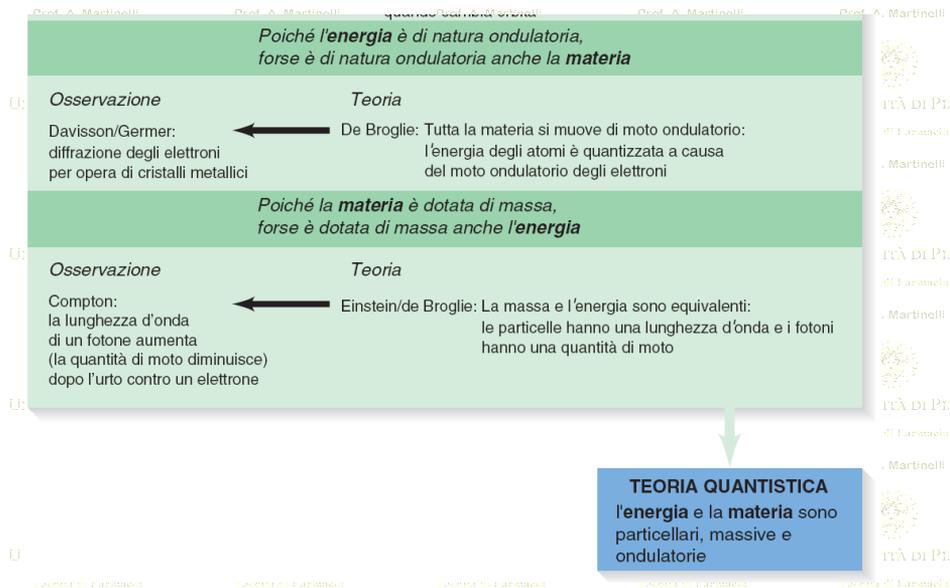
$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

- Il momento,  $mv$ , è una proprietà corpuscolare, mentre  $\lambda$  è una proprietà ondulatoria.

## Il comportamento ondulatorio della materia



# Il comportamento ondulatorio della materia



# Il comportamento ondulatorio della materia

## Il principio d'indeterminazione

**Il principio d'indeterminazione di Heisenberg – per una particella atomica non è possibile determinare esattamente allo stesso tempo la posizione, la velocità e la direzione del moto.**

$$\Delta x * m \Delta u \geq \frac{h}{4\pi}$$

**- Per gli elettroni non si può determinare allo stesso tempo il loro momento e la loro posizione.**

# Meccanica Quantistica

- Queste teorie (dualità particella/onda e principio d'indeterminazione) impongono una revisione della teoria atomica di Bohr.

→ Meccanica Quantistica ←

# Meccanica Quantistica

- Il moto di un elettrone non può essere descritto esattamente a causa del principio d'indeterminazione.
- Usiamo invece una *funzione d'onda* ( $\Psi$ ).
- La *funzione d'onda* ( $\Psi$ ) è una espressione matematica che descrive, secondo i principi della meccanica ondulatoria il comportamento e l'energia dell'elettrone in un'orbita.
- La *funzione d'onda* ( $\Psi$ ) e l'energia  $E$  possono essere determinate risolvendo l'equazione di Schrodinger:

$$H\Psi = E\Psi$$

# Meccanica Quantistica

$$H\Psi = E\Psi$$

funzione d'onda

massa dell'elettrone

energia potenziale nel punto x,y,z

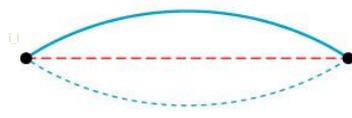
$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{d^2\Psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2m_0}{h^2} (E - V(x,y,z))\Psi(x,y,z) = 0$$

come  $\psi$  varia nello spazio

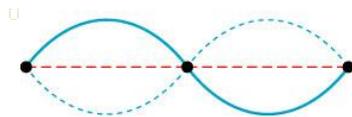
Energia quantizzata totale del sistema atomico

# Meccanica Quantistica

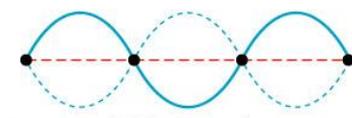
Unplucked string



1 half-wavelength



2 half-wavelengths



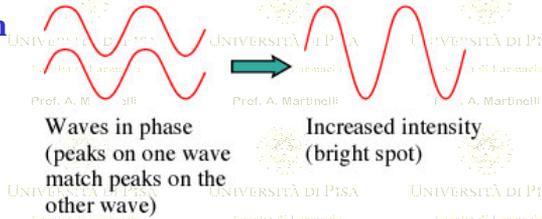
3 half-wavelengths

- Un fenomeno ondulatorio è intrinsecamente quantizzato: una corda può vibrare in modo duraturo solo a determinate frequenze che dipendono dalla sua lunghezza; queste frequenze sono gli *stati stazionari*.

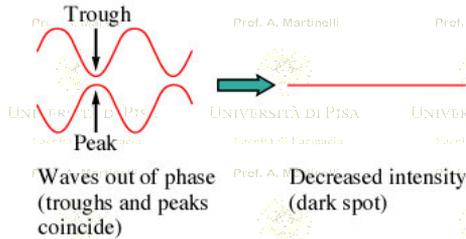
# Meccanica Quantistica

- Gli **stati stazionari** sono quelli in cui le onde sono in fase ed interferiscono in modo “costruttivo”, cioè si sommano.

## Constructive interference



## Destructive interference

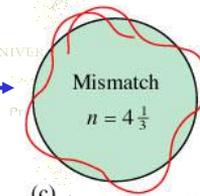
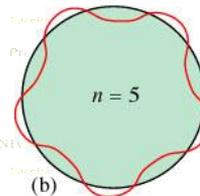
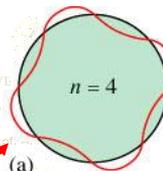


- Quando l'interferenza è negativa le onde non sono in fase e si annullano a vicenda.

13

# Meccanica Quantistica

- Anche per l'elettrone esistono gli **stati stazionari**: la meccanica quantistica descrive l'elettrone come un'onda attorno al nucleo.
- Se  $n$  è intero la funzione d'onda è in fase, cioè ha interferenza costruttiva.
- Se  $n$  non è intero si ha un'interferenza negativa e la funzione d'onda si annulla.



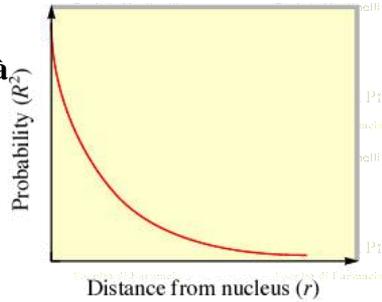
14

# Meccanica Quantistica

- La funzione d'onda ( $\Psi$ ) non ha un preciso significato fisico.
- Tuttavia il quadrato della funzione d'onda ( $\psi^2$ ) rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone in un certo punto, quindi è una descrizione statistica del moto dell'elettrone

$$\text{Densità di Probabilità} = \psi^2$$

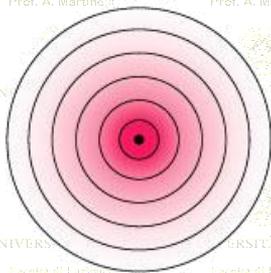
(a)



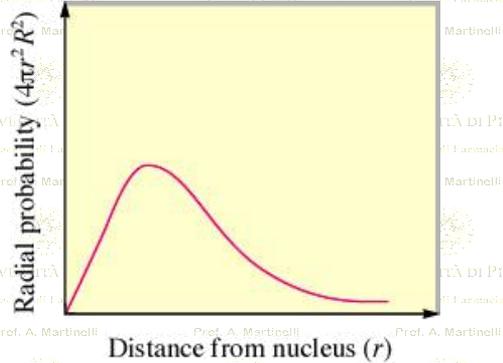
(b)

# Meccanica Quantistica

- La probabilità radiale ( $4\pi r^2 \psi^2$ ) mostra come la densità elettronica abbia un valore massimo ad una certa distanza dal nucleo.



(a)



(b)

# Meccanica Quantistica

## Numeri quantici

- Le funzioni d'onda corrispondenti allo stato stazionario dell'elettrone differiscono l'una dall'altra per **4 numeri quantici**.

### Numero quantico principale ( $n$ )

- Equivale al numero  $n$  della teoria di Bohr

- Può assumere i valori: 1, 2, 3, 4, ... (tutti gli interi positivi)

- L'energia di un orbitale cresce al crescere di  $n$

- Si chiama guscio (*shell*) l'insieme degli orbitali che hanno lo stesso valore per il numero quantico  $n$

# Meccanica Quantistica

## Numeri quantici

### Numero quantico secondario ( $l$ )

- Sono permessi i valori: 0, 1, 2, 3, 4, ..., ( $n - 1$ ) (interi)

- Ogni  $l$  rappresenta un tipo di orbitale caratterizzato da una forma:

		$l$	orbitale		
		0	s		
		1	p		
		2	d		
		3	f		

# Meccanica Quantistica

## Numeri quantici

### Numero Quantico Magnetico ( $m_l$ ).

- Dipende da  $l$ .
- Può assumere valori interi compresi tra  $-l$  e  $+l$ .
- Il numero quantico  $m_l$  descrive l'orientazione dell'orbitale nello spazio.

$l$  Orbital  $m_l$

0 s 0  
 1 p -1, 0, +1  
 2 d -2, -1, 0, +1, +2

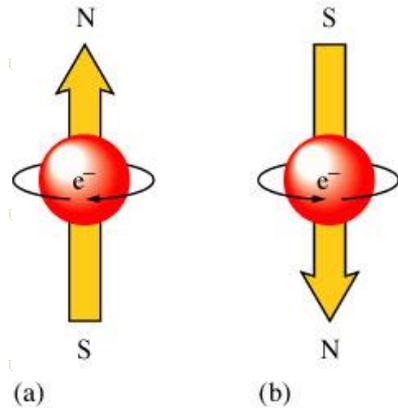
# Meccanica Quantistica

## Numeri quantici

$n$	$l$	$m$	orbitali	totale
1	0	0	1	1
2	0	0	1	
2	1	-1,0,+1	3	4
3	0	0	1	
3	1	-1,0,+1	3	
3	2	-2,-1,0,+1,+2	5	9
4	0	0	1	
4	1	-1,0,+1	3	
4	2	-2,-1,0,+1,+2	5	
4	3	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	7	16
...	...	.....	$2l + 1$	$n^2$

# Meccanica Quantistica

## Numeri quantici



### Numero Quantico di Spin ( $s$ )

- Valori ammessi:  $-\frac{1}{2}$  e  $+\frac{1}{2}$ .
- Gli elettroni si comportano come se ruotassero attorno al loro asse.
- La rotazione può essere oraria o antioraria.

(a) Prof. A. Martinelli

(b) Prof. A. Martinelli

UNIVERSITÀ DI PISA  
Facoltà di Farmacia

21

# Rappresentazione di orbitali

## Orbitali s

- Gli orbitali  $s$  sono sferici.

- All'aumentare di  $n$  la dimensione degli orbitali  $s$  aumenta.

- All'aumentare di  $n$  aumenta il numero di nodi.

- Un **nodo** è una superficie nello spazio dove la probabilità di trovare l'elettrone è zero.

UNIVERSITÀ DI PISA  
Facoltà di Farmacia  
Prof. A. Martinelli

UNIVERSITÀ DI PISA  
Facoltà di Farmacia  
Prof. A. Martinelli

UNIVERSITÀ DI PISA  
Facoltà di Farmacia  
Prof. A. Martinelli

UNIVERSITÀ DI PISA  
Facoltà di Farmacia  
Prof. A. Martinelli

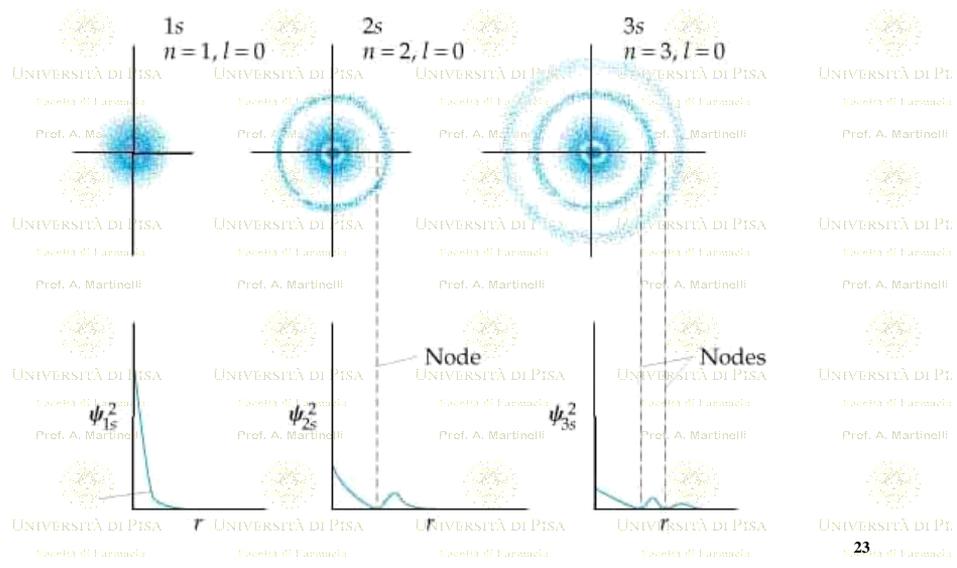
UNIVERSITÀ DI PISA  
Facoltà di Farmacia  
Prof. A. Martinelli

UNIVERSITÀ DI PISA  
Facoltà di Farmacia

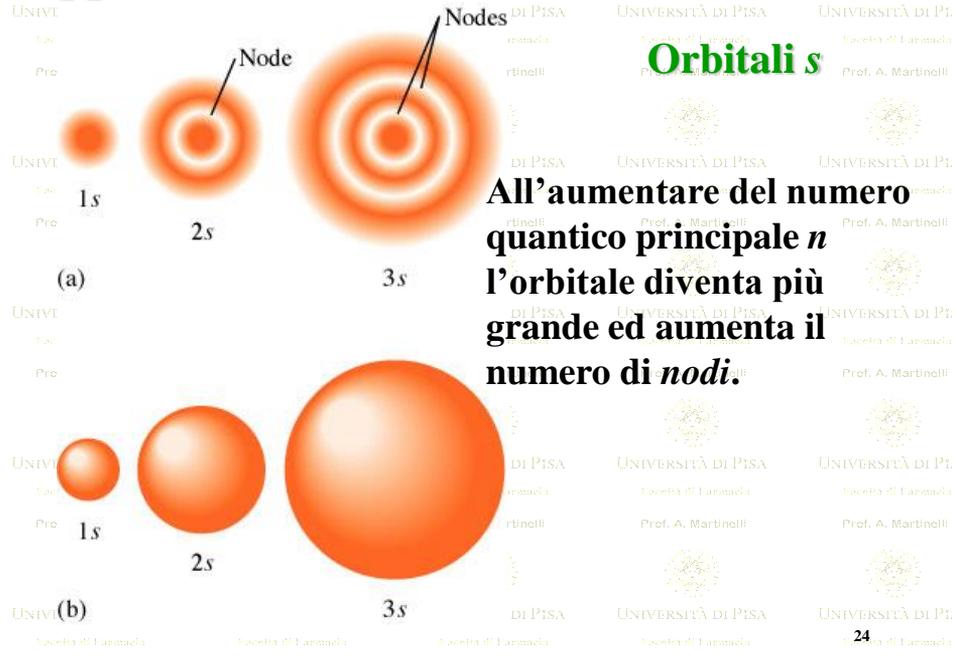
22

# Rappresentazione di orbitali

## Orbitali s



# Rappresentazione di orbitali



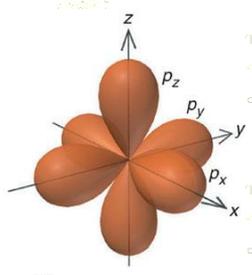
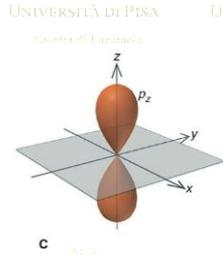
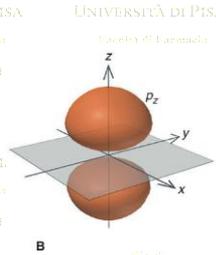
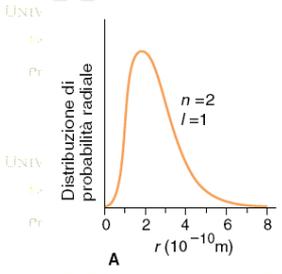
# Rappresentazione di orbitali

## Orbitali p

- Ci sono tre tipi di orbitali p:  $p_x$ ,  $p_y$ , e  $p_z$ . I pedici x, y e z corrispondono ai possibili valori di  $m_l$  -1, 0 e +1 ed indicano la direzione nello spazio

- Gli orbitali p hanno una forma a due lobi.

# Rappresentazione di orbitali



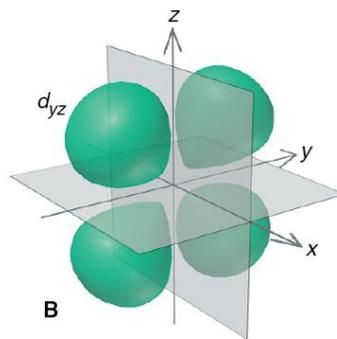
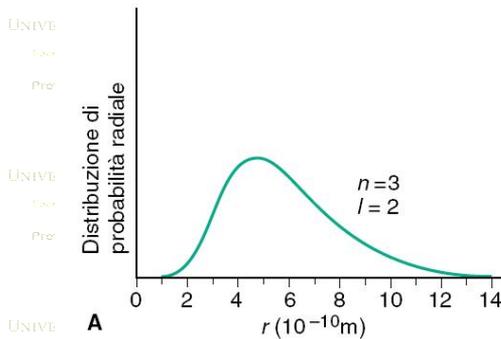
## Gli orbitali 2p

# Rappresentazione di orbitali

## Orbitali $d$ ed $f$

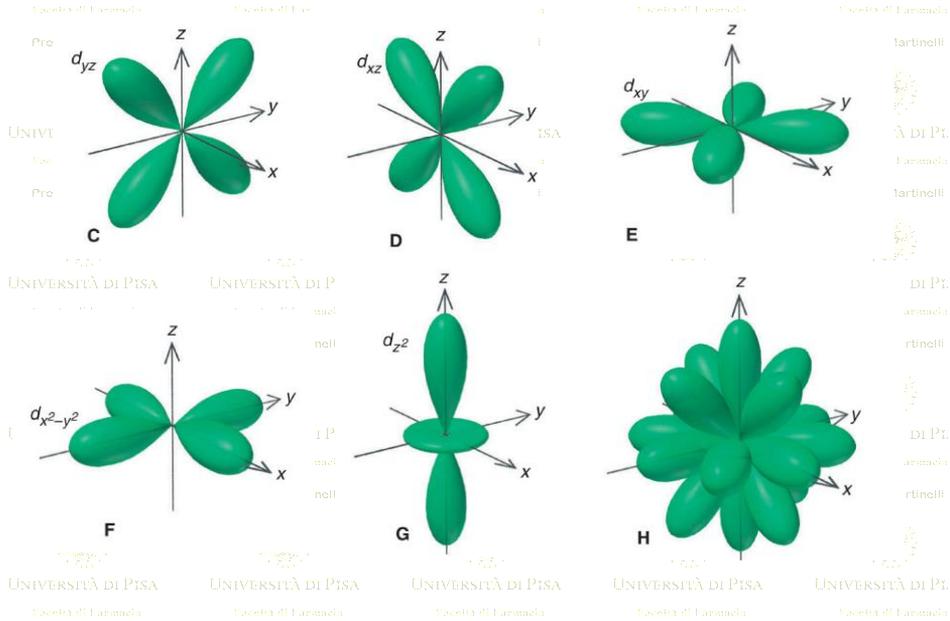
- Ci sono 5 orbitali  $d$  e 7 orbitali  $f$ .
- Quattro degli orbitali  $d$  hanno 4 lobi ciascuno.
- L'ultimo orbitale  $d$  ha due lobi ed un collare.
- Gli orbitali  $f$  hanno numerosi lobi; la loro forma è assai complicata.

# Rappresentazione di orbitali

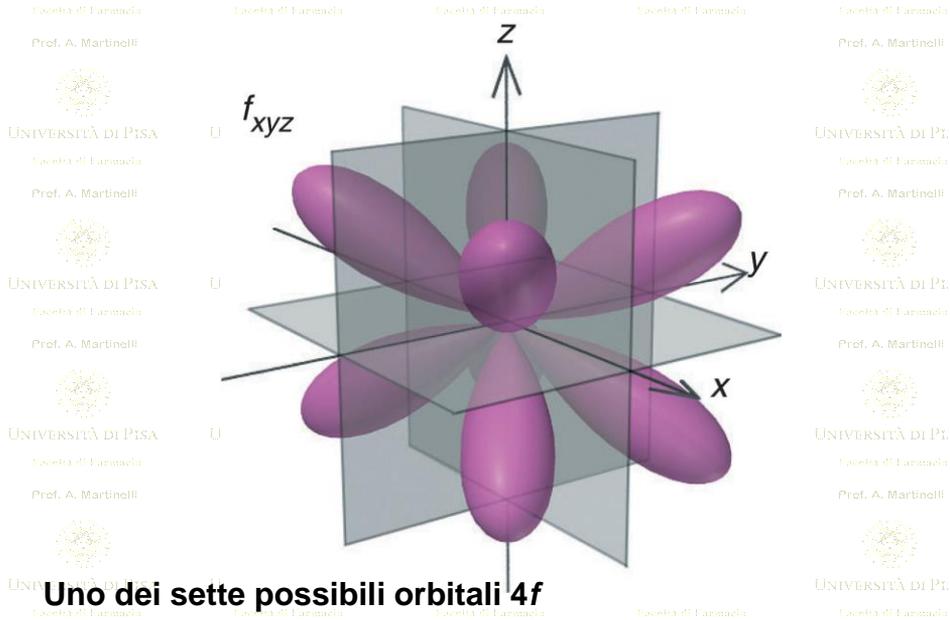


## Gli orbitali 3d

# Rappresentazione di orbitali



# Rappresentazione di orbitali



# Rappresentazione di orbitali

## Orbitali atomici del guscio $n = 10$ (tutti gli orbitali rappresentati hanno $m = 0$ )



$l = 0$  (s)  
(sezione)



$1$  (p)



$2$  (d)



$3$  (f)



$4$  (g)



$l = 5$  (h)



$6$  (i)



$7$  (k)



$8$  (l)



$9$  (m)

# Orbitali di Atomi Polielettronici

## Orbitali e numeri quantici

- Gli orbitali possono essere ordinati secondo l'energia crescente; si ottiene così un **diagramma di Aufbau**.
- L'energia di un orbitale dipende per la maggior parte da  $n$  ed in misura minore da  $l$ .
- Il numero quantico  $m$  non influenza l'energia, allora gli orbitali che hanno lo stesso valore di  $n$  ed  $l$ , ma che differiscono solo per il valore di  $m$ , **hanno la stessa energia**
- Due orbitali che hanno la stessa energia sono detti **degeneri**.

# Orbitali di Atomi Polielettronici

## Orbitali e numeri quantici

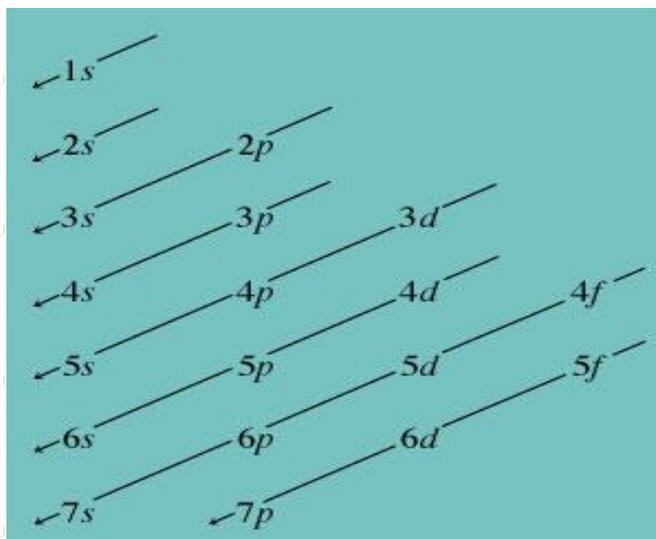
- In pratica per confrontare l'energia di due orbitali si considera la somma di  $n + l$ ; l'orbitale che ha energia minore è quello che ha il valore di questa somma più basso.
- A parità del valore di  $n + l$ , ha energia più bassa l'orbitale con il valore di  $n$  più basso
- Gli orbitali devono allora essere ordinati secondo l'energia crescente in questo modo:

orb.	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p	7s	5f
$n+l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7	7	8
$n$	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5	6	4	5	6	7	5

33

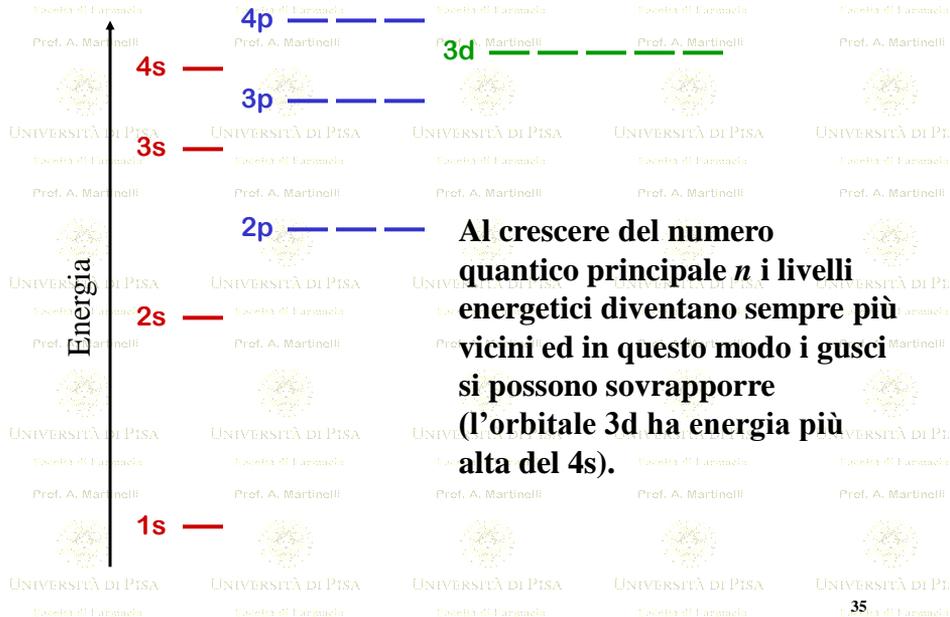
# Orbitali di Atomi Polielettronici

## Energia crescente degli orbitali



34

# Orbitali di Atomi Polielettronici

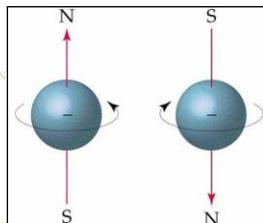


# Orbitali di Atomi Polielettronici

## Principio di esclusione di Pauli

*Il principio di esclusione di Pauli* afferma che due elettroni appartenenti allo stesso atomo non possono avere tutti i 4 numeri quantici uguali.

- Conseguentemente ogni orbitale, caratterizzato dai tre numeri quantici  $n$ ,  $l$  e  $m$ , può contenere al massimo due elettroni purché essi abbiano spin differente (contrapposto), cioè  $+1/2$  e  $-1/2$ .



# Configurazione elettronica

La configurazione elettronica degli atomi può essere costruita sulla base di tre regole:

- Gli elettroni riempiono gli orbitali a più bassa energia, quindi nell'ordine:  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, \dots$

- in ogni orbitale possono stare al massimo due elettroni, ma con spin contrapposto (**principio di esclusione di Pauli**).

- nel caso di orbitali degeneri, come i tre orbitali  $p$  o i 5

orbitali  $d$ , prima si riempiono tutti con un elettrone a spin =

$+1/2$  (parallelo), successivamente si aggiungono gli altri

elettroni a spin =  $-1/2$  (antiparallelo) (**Hund's rule**).