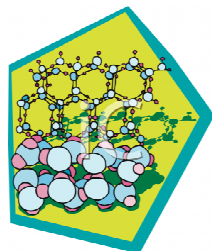


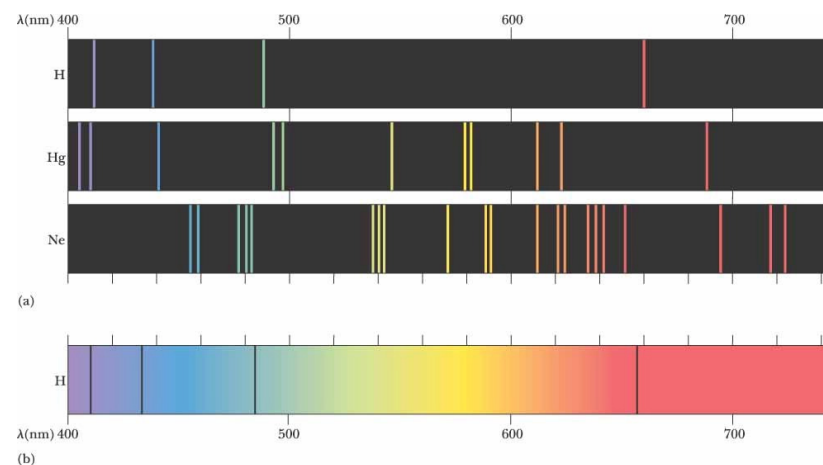
Corso di Studi di Fisica  
Corso di Chimica

Luigi Cerruti  
www.minerva.unito.it



Lezioni 5-6  
2010

## Il problema!



(a) spettri di emissione (b) spettro di assorbimento

## L'equazione di Schrödinger

- L'equazione di Schrödinger per un sistema unidimensionale comprende la dipendenza dal tempo, ed è la seguente:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + U(x)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$$

- Possiamo separare la dipendenza dalle coordinate spaziali e la dipendenza dal tempo in due distinte equazioni se poniamo  $\Psi(x,t) = \psi(x)f(t)$ . Le due distinte equazioni sono connesse dal valore di E, l'energia del sistema. Noi siamo interessati a determinare il valore di E e la configurazione del sistema quando ha questa energia in uno stato stazionario. L'equazione per gli stati stazionari è:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\Psi(x) = E\Psi(x)$$

## L'equazione di Schrödinger Il caso dell'idrogeno

- L'equazione di Schrödinger nel caso tridimensionale dell'idrogeno è la seguente:

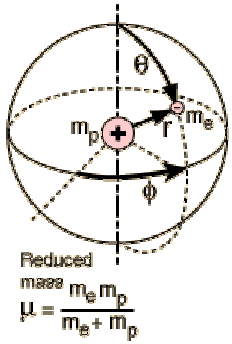
$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] + U(x,y,z)\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z)$$

- Con l'energia potenziale che è data dall'espressione:

$$U(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- Utilizzando l'operatore laplaciano otteniamo la forma più sintetica:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U(x,y,z)\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z)$$



## L'equazione di Schrödinger

Il caso dell'idrogeno

- Data la simmetria del sistema ci è utile ricorrere alle coordinate polari
- In queste coordinate l'eq. diventa:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + U(r, \theta, \phi) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi)$$

- con l'operatore laplaciano che ha una nuova forma:

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2 \sin\theta} \left[ \sin\theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} \right] + U(r) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi)$$

## L'equazione di Schrödinger

Il caso dell'idrogeno

- La funzione d'onda può ora essere fattorizzata in tre distinte funzioni che dipendono rispettivamente dalle variabili  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)P(\theta)F(\phi)$$

- Le soluzioni dell'equazione impongono precise condizioni, rappresentate dai numeri interi che chiamiamo 'numeri quantici'

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)P(\theta)F(\phi)$$

$n$                        $\ell$                        $m_\ell$   
 principal quantum number    orbital quantum number    magnetic quantum number

Le condizioni sono le seguenti:

numero quantico principale  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

numero quantico angolare (orbitale)  $l = 0, 1, \dots, n-1$

numero quantico magnetico  $m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$

## Il numero quantico $n$ e l'energia degli stati stazionari Atomi idrogenoidi

$n = \infty$	-----	$E = 0$
$n = 4$	=====	$E = -0.85 \text{ eV}$
$n = 3$	=====	$E = -1.51 \text{ eV}$
$n = 2$	-----	$E = -3.40 \text{ eV}$

Gli autovalori dell'energia sono dati dall'espressione:

$$E = - \frac{2 \pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2}$$

$n = 1$	-----	$E = -13.6 \text{ eV}$
---------	-------	------------------------

Dato che il valore dell'energia è inversamente proporzionale al quadrato del numero atomico i livelli energetici degli atomi idrogenoidi vanno avvicinandosi rapidamente, per diventare un continuo quando l'elettrone acquista sufficiente energia (13,6 eV se è nello stato fondamentale)

## I numeri quantici $l$ e $m_l$

Quantum Number		Allowed Values
$n$ (size)		1, 2, 3... (positive integers)
$l$ (shape)	apply to orbitals	0, 1, 2 ... $n-1$ (limited by value of $n$ )
$m_l$ (orientation)		0, $\pm 1, \dots, \pm l$ (limited by value of $l$ )
$m_s$ (spin)	apply to specific electrons	$\pm 1/2$ (only 2 possible values)

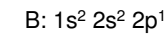
## Valori permessi dei numeri quantici

If n equals	Possible $l$ values	Possible $m_l$ values
1	0	0
2	0	0
	1	-1 0 1
3	0	0
	1	-1 0 1
	2	-2 -1 0 1 2
4	0	0
	1	-1 0 1
	2	-2 -1 0 1 2
	3	-3 -2 -1 0 1 2 3

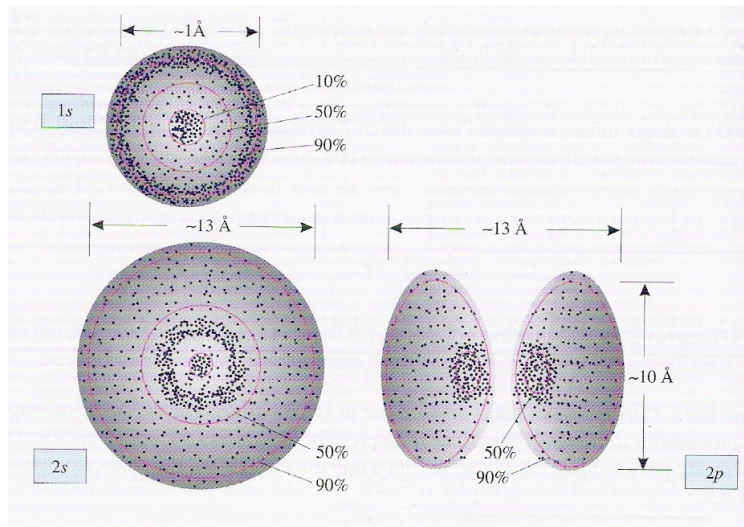
## La notazione spettroscopica

"sharp" $s$	$l = 0$	<i>For example, if <math>n=2, l=1</math>, the state is designated <math>2p</math></i>
"principal" $p$	$l = 1$	
"diffuse" $d$	$l = 2$	
"fundamental" $f$	$l = 3$	

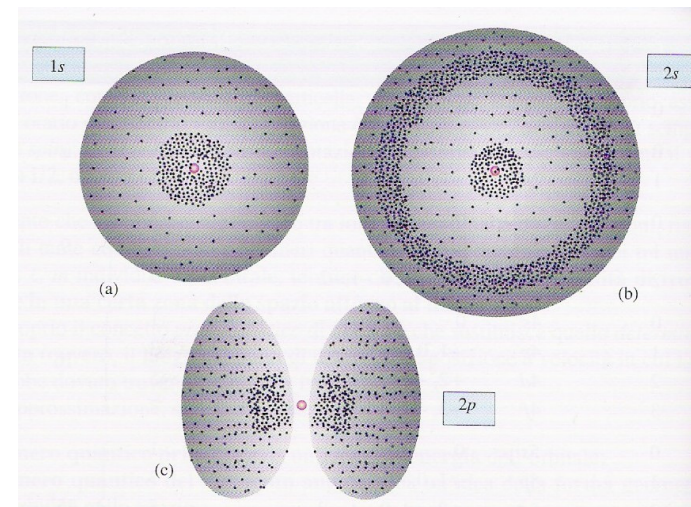
La configurazione elettronica del boro:

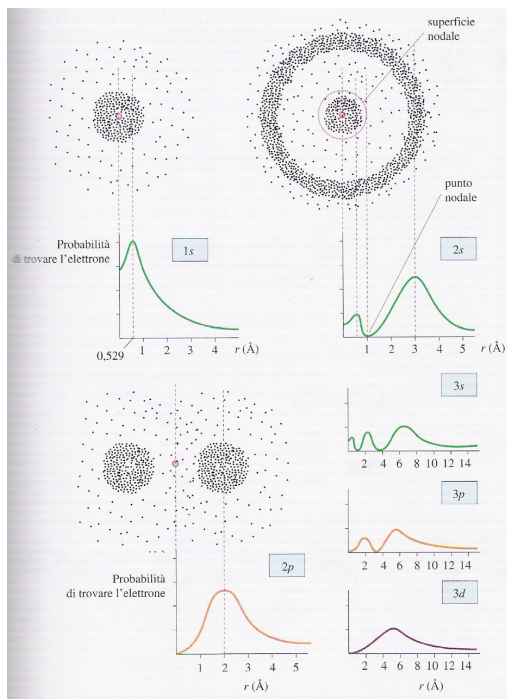


## Superfici a densità elettronica costante

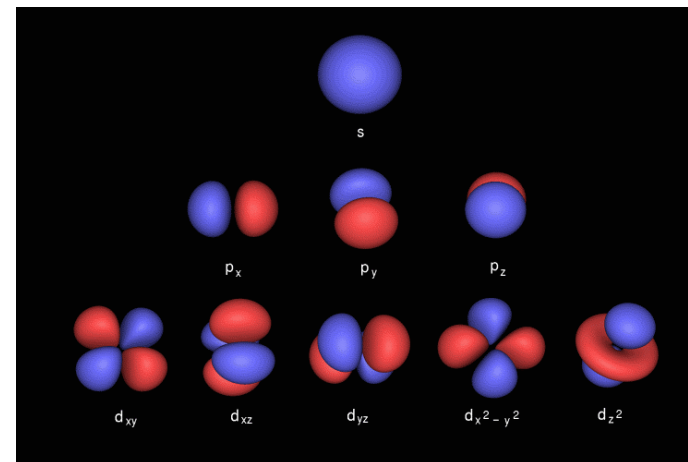


## Rappresentazioni della probabilità di trovare l'elettrone in una regione intorno al nucleo

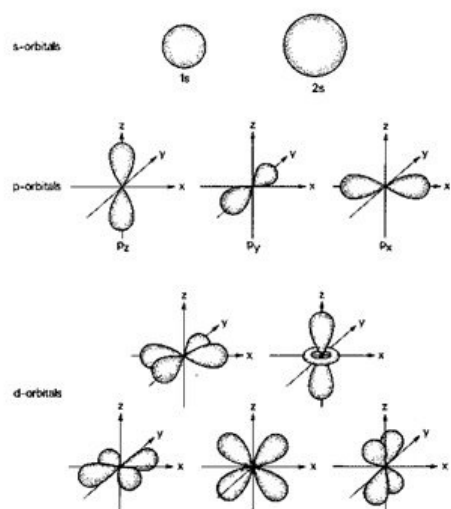




## La 'forma' degli orbitali atomici



## La 'forma' degli orbitali atomici



## Livelli energetici e configurazioni elettroniche Primo e secondo periodo

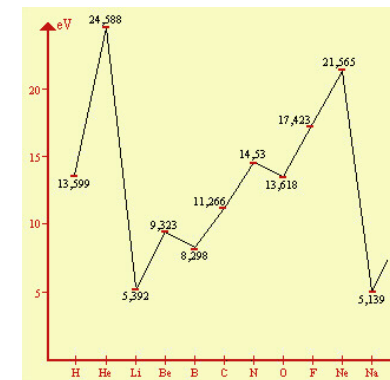
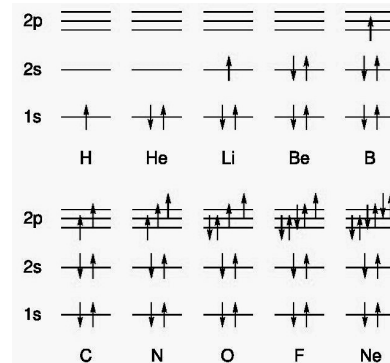
<b>L shell</b>	2p	≡	≡	≡	≡	≡	H	1s <sup>1</sup>		
	2s	—	—	↑	↑↑	↑↑			He	1s <sup>2</sup>
<b>K shell</b>	1s	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	Li	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>		
		H	He	Li	Be	B			Be	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>
<b>L shell</b>	2p	≡	≡	≡	≡	≡	C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>		
	2s	↑	↑	↑	↑	↑			C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
		H	He	Li	Be	B			Be	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
		H	He	Li	Be	B			C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>
		H	He	Li	Be	B			C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>
<b>K shell</b>	2p	↑	↑	↑	↑	↑	O	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>		
	2s	↑	↑	↑	↑	↑			O	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
		H	He	Li	Be	B			Be	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>
		H	He	Li	Be	B			C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
		H	He	Li	Be	B			C	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>
	H	He	Li	Be	B	C	Ne	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>		
	H	He	Li	Be	B	C	Na	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>		

# Configurazioni elettroniche

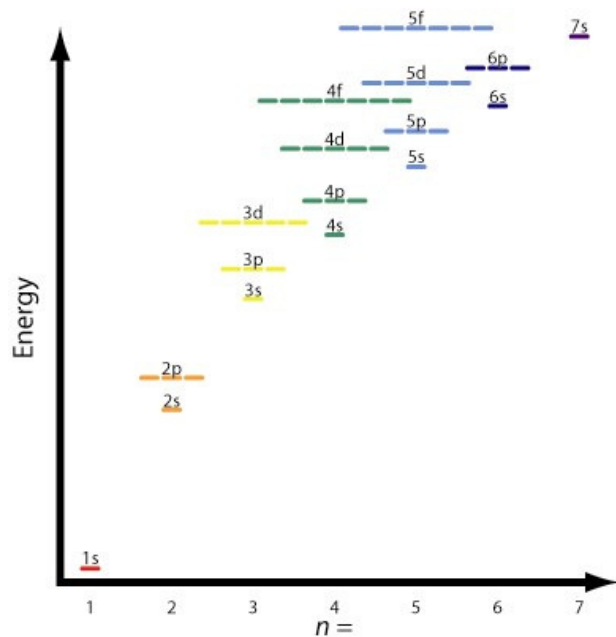
Un'utile convenzione

H	$1s^1$	$\lambda a: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^2$
He	$1s^2$	
Li	$1s^2 2s^1$	Ra: [Rn] $7s^2$
Be	$1s^2 2s^2$	
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	Na: [Ne] $3s^1$

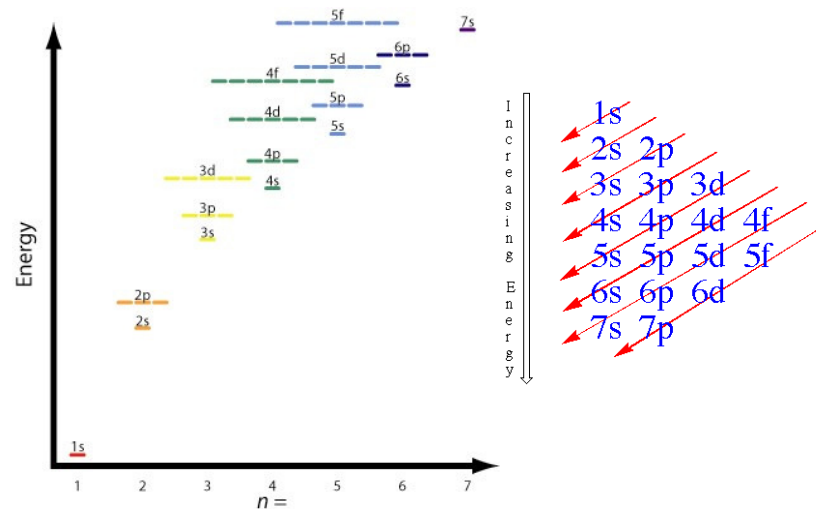
# Primo e secondo periodo I dettagli dei potenziali di ionizzazione



- La configurazione elettronica del berillio Be è più stabile di quella del boro B  
→ Particolare stabilità del 'doppio'  $2s^2$
- La configurazione elettronica dell'ossigeno O è meno stabile di quella dell'azoto N  
→ La maggiore attrazione elettrostatica dovuta all'aumento della carica nucleare è in una certa parte compensata dall'accoppiamento di due elettroni in un orbitale 2p (maggiore repulsione elettrostatica fra i due elettroni con spin diverso)

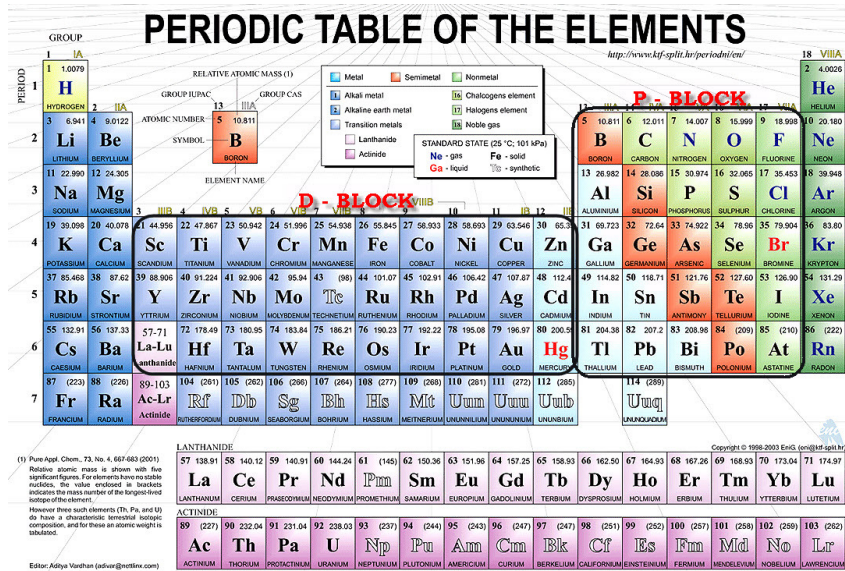


# Livelli energetici Un artificio mnemonico



# Sistema periodico

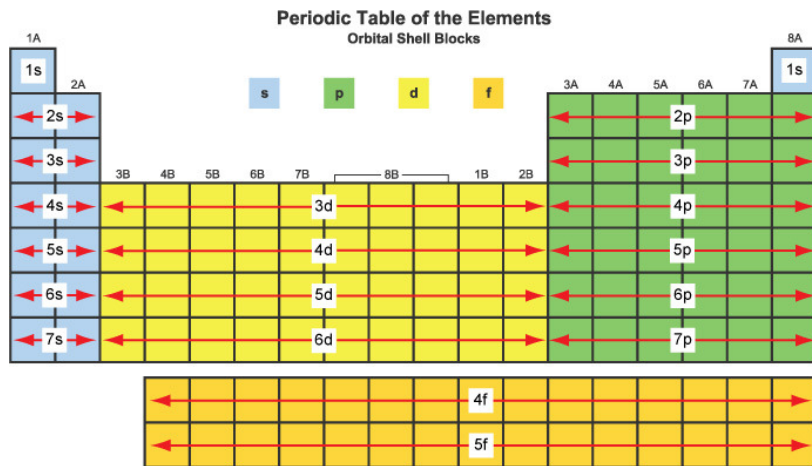
## Configurazioni elettroniche



# Metalli di transizione e orbitali d

		3d	4s
Ca	$[Ar]4s^2$	$\square \square \square \square$	$\uparrow \downarrow$
Sc	$[Ar]3d^14s^2$	$\uparrow \square \square \square$	$\uparrow \downarrow$
Ti	$[Ar]3d^24s^2$	$\uparrow \uparrow \square \square$	$\uparrow \downarrow$
V	$[Ar]3d^34s^2$	$\uparrow \uparrow \uparrow \square$	$\uparrow \downarrow$
Cr*	$[Ar]3d^54s^1$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow$
Mn	$[Ar]3d^54s^2$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow$
Fe	$[Ar]3d^64s^2$	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow$
Co	$[Ar]3d^74s^2$	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow$
Ni	$[Ar]3d^84s^2$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow$
Cu*	$[Ar]3d^{10}4s^1$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow$
Zn	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$

# Sistema periodico e orbitali di valenza



# Un'immagine mnemonica

