

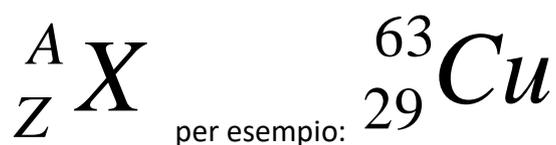
## 1. Principi della chimica

### L'atomo

La materia è formata da atomi, particelle subatomiche costituite da cariche negative (elettroni, e-) che sono situati intorno ad un nucleo dove risiedono le cariche positive (protoni, p+) e le cariche neutre (neutroni, n). La massa dei protoni e dei neutroni è simile, invece quella degli elettroni è la 1836esima parte di quella dei nucleoni (protoni e neutroni).

	Massa	Carica elettrica
<b>Protoni</b>	$1.67252 \times 10^{-24}$ g	$1.602 \times 10^{-19}$ C
<b>Neutroni</b>	$1.67252 \times 10^{-24}$ g	/
<b>Elettroni</b>	$9.109 \times 10^{-28}$ g	$1.602 \times 10^{-19}$ C

Il numero di protoni è indicato dal **numero atomico Z**, esso corrisponde anche al numero di elettroni (se la carica è neutra). La somma dei protoni e dei neutroni è indicata dal **numero di massa A**. Z e A caratterizzano una specie atomica chiamata **nuclide**:



Il numero di neutroni (N) può essere determinato sottraendo Z da A ( $A-Z=N$ ). Essi non sono sempre uguali rispetto al numero di protoni; via via che cresce Z, il numero dei neutroni eccede progressivamente quello dei protoni: da  ${}^4\text{He}$  ( $2p^+$  e  $2n$ ) a  ${}^{238}\text{U}$  ( $92p^+$  e  $146n$ ).

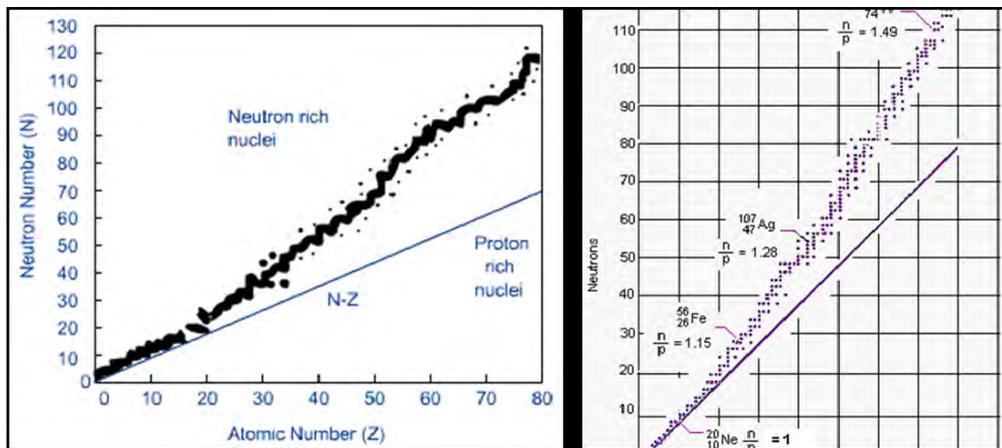
I nuclidi caratterizzati dallo stesso Z e diverso A (e quindi anche diverso N) sono chiamati **isotopi** e hanno tutti le stesse proprietà chimiche. Una miscela di isotopi viene chiamata **elemento**. Un isotopo è quindi un atomo dello stesso elemento che si differenzia per il numero di neutroni.

Vengono definiti **isobari** elementi che hanno uguale A e diverso Z (quindi anche diverso N). Nuclidi che hanno uguale N ma diverso A e Z sono chiamati **isotoni**.

Nuclidi	A	Z	N
<b>Isotopi</b>	≠	=	≠
<b>Isobari</b>	=	≠	≠
<b>Isotoni</b>	≠	≠	=

Isotopo	Abbondanza relativa (%)	Massa atomica (u.m.a.)
${}^1\text{H}$	99.985	1.007825
${}^2\text{H}$	0.015	2.0140
${}^3\text{He}$	0.0014	3.01603
${}^4\text{He}$	99.9986	4.00260
${}^6\text{Li}$	7.5	6.015121
${}^7\text{Li}$	92.5	7.016003

La tavola periodica degli elementi riporta gli elementi secondo il numero crescente Z. Dal grafico sottostante si vede come i nuclidi si allontanano dalla condizione di N=Z. Questo accade per minimizzare le interazioni elettrostatiche di repulsione tra i protoni.



### La massa degli atomi

La massa dei nuclidi viene calcolata sperimentalmente con lo **spettrometro di massa**. Dai risultati si evince una differenza rispetto la massa calcolata sommando le masse dei nucleoni separati e degli elettroni che completano il nuclide:

$$m_p = 1.67482 \cdot 10^{-24} \text{g}$$

$$m_n = 1.67252 \cdot 10^{-24} \text{g}$$

$$m_{He^{2+}} \text{ calcolata} = 2 \cdot 1.67482 \cdot 10^{-24} \text{g} + 2 \cdot 1.67252 \cdot 10^{-24} \text{g} = 6.69468 \cdot 10^{-24} \text{g}$$

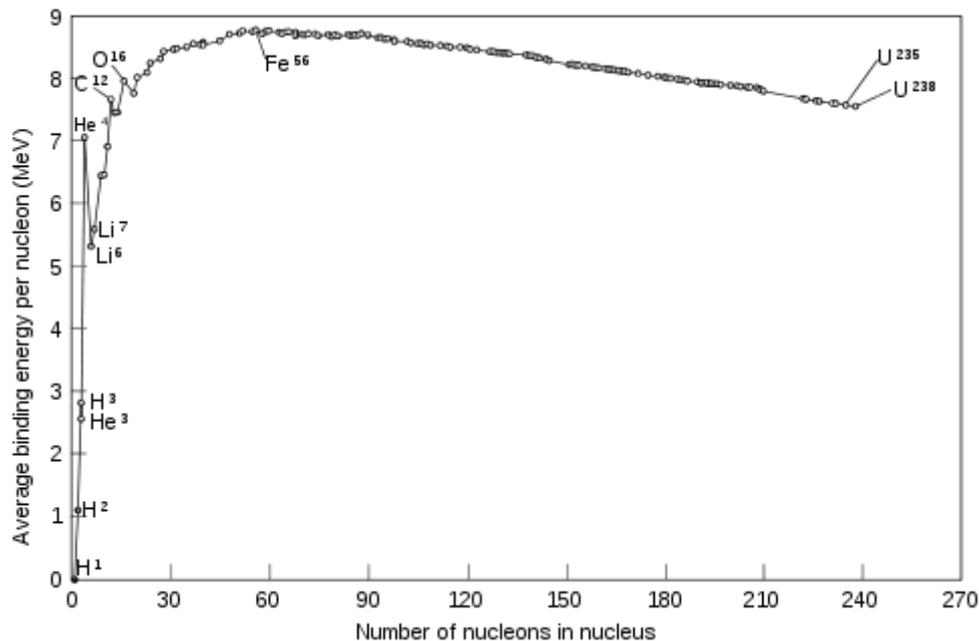
$$m_{He^{2+}} \text{ sperimentalmente} = 6.64172 \cdot 10^{-24} \text{g}$$

$$\Delta m = m_{\text{calcolata}} - m_{\text{sperimentale}} = 0.05296 \cdot 10^{-24} \text{g}$$

$$\Delta m\% = \frac{\Delta m}{m_{\text{calcolata}}} \cdot 100 = 0,7\%$$

Ciò può essere spiegato con l'equazione di Einstein:  $E = \Delta m \cdot c^2$  da cui si ricava  $\Delta m = E/c^2$ . L'energia a riposo di un atomo può essere determinata dalla somma delle energie delle particelle che lo compongono (elettroni, neutroni e protoni). Per il calcolo, il contributo degli elettroni può essere trascurato dato che è di diversi ordini di grandezza più piccolo rispetto a quello di neutroni e protoni. Dal calcolo  $E_n + E_p - E_{\text{sperimentale}}$  si ottiene un valore maggiore di zero che può essere correlato all'energia di legame ( $E_B$ ). Quindi la differenza di massa che si osserva dal valore calcolato rispetto quello sperimentalmente è dovuto proprio alla spesa energetica necessaria a mantenere il nucleo unito. Per qualunque nucleo può essere calcolata sperimentalmente **l'energia di legame per nucleone** (neutrone o protone) considerando  $E_B/A$ . L'andamento dell'energia di legame per nucleone in funzione del numero di massa è molto regolare e schematizzata nella figura. Si scopre che i nuclei sono raggruppabili in due famiglie. Da un lato, per  $A < 62$ , l'energia di legame per nucleone aumenta con A, e piuttosto rapidamente all'inizio, mentre per  $A > 62$  questa energia diminuisce lentamente,

ma costantemente con A. Il massimo è ottenuto in corrispondenza del nucleo  $^{56}\text{Fe}$ , con un'energia per nucleone pari a 8.79MeV. I motivi di questo andamento sono vari.



Le masse dei singoli atomi sono comprese tra  $10^{-22}$  e  $10^{-24}$ g. È quindi scomodo esprimerle in grammi e per questo è stata introdotta una nuova unità, l'*unità di massa atomica* unificata (u.m.a.) chiamata anche *Dalton*. Essa è definita come la dodicesima parte della massa del  $^{12}\text{C}$  ( $1\text{uma} = \frac{1}{12} \cdot m^{12}\text{C} = 1.66043 \cdot 10^{-24}\text{g}$ ). La scelta del  $^{12}\text{C}$  piuttosto che un altro elemento risiede nel fatto che esso veniva determinato con più precisione rispetto agli altri.

Li iodio, elemento monoisotopico di numero atomico 53 e numero di massa 127 ha massa atomica 126.90447u. Ciò significa che il rapporto tra la massa di un atomo di I e quella di un atomo di  $^{12}\text{C}$  è  $\frac{126.90447}{12}$  o anche che la massa di I è 126.90447 volte 1/12 della massa di un atomo di  $^{12}\text{C}$ .

Il peso di un atomo, detto **peso atomico relativo (p.a.r.)**, è un numero puro (non ha unità di misura). Esso è un numero frazionario calcolato come il rapporto tra la massa del nuclide e l'uma. L'unico nuclide ad essere unitario è il  $^{12}\text{C}$ . Per il carbonio elementare però:

$$\begin{aligned} \text{p.a.r.} &= \text{par}^{12}\text{C} \cdot \%_{\text{abb.}} + \text{par}^{13}\text{C} \cdot \%_{\text{abb.}} = \\ &= 12 \cdot 0.9890 + 13.003355 \cdot 0.0110 = 12.011 \end{aligned}$$

### Problema 1.1

Il cloro è presente in natura come miscela degli isotopi  $^{35}\text{Cl}$  (34.9689uma, 75.770%) e  $^{37}\text{Cl}$  (36.9659uma, 24.230%). Qual è la massa atomica del cloro naturale?

### Soluzione

Un campione costituito da 100000 atomi contiene:

$$\frac{75.770 \cdot 100000}{100} = 75770 \text{ atomi di } ^{35}\text{Cl}$$

$$\frac{24.230 \cdot 100000}{100} = 24230 \text{ atomi di } ^{37}\text{Cl}$$

La massa atomica media del cloro naturale, in uma, si ottiene dividendo la massa totale, data dalla somma della massa degli atomi di  $^{35}\text{Cl}$  e degli atomi di  $^{37}\text{Cl}$ , per il numero di atomi di cloro:

$$\frac{75770 \cdot 34.9689 + 24230 \cdot 36.9654}{100000} = 35.453 \text{ uma}$$

### Problema 1.2

Il cromo è costituito da isotopi  $^{50}\text{Cr}$  (49.9461uma, 4.352%),  $^{52}\text{Cr}$  (51.9405uma, 83.764%),  $^{53}\text{Cr}$  (52.9407uma, 9.509%) e  $^{54}\text{Cr}$  (53.9389uma, 2.375%). Qual è la massa atomica media del cromo?

### Soluzione

$$\frac{49.9461 \cdot 4.352 + 51.9405 \cdot 83.764 + 52.9407 \cdot 9.509 + 53.9389 \cdot 2.375}{100} = 51.996 \text{ uma}$$

Se si considerano delle molecole (come  $\text{H}_2\text{O}$ ) si fa riferimento al **peso molecolare (PM)**, dato dalla somma dei p.a.r. di ogni singolo atomo. Nel caso in cui si parlasse di sali ci si riferirebbe al **peso formula (PF)**.

### L'atomo d'idrogeno

Il modello atomico dell'atomo di idrogeno, proposto da Bohr nel XIX secolo si basava sulla *teoria planetaria*, il sole era rapportato al nucleo dell'atomo e i pianeti agli elettroni. Essa prevedeva di studiare il mondo subatomico con la meccanica classica con la quale è possibile determinare le posizioni e le velocità esatte dei pianeti. Pensando ciò, a livello subatomico, si ha una violazione del **principio d'indeterminazione di Heisenberg** che sostiene l'impossibilità di stabilire con esattezza la posizione dell'elettrone.

Le particelle subatomiche non possono essere studiate con i metodi della Meccanica Classica. Per lo studio del movimento delle particelle subentra la **Meccanica Ondulatoria o Quantistica**: l'elettrone viene considerato come *onda* ed il suo comportamento è descritto attraverso una **funzione d'onda  $\Psi$**  chiamata equazione di *Schrödinger*:

$$\left( \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{d^2\Psi}{dz^2} \right) + \left( \frac{8\pi^2m}{h^2} \right) \left( E - \frac{e^2}{r} \right) \Psi = 0$$

Risolviendo tale equazione si ottengono diverse coppie di valori di  $\Psi$  (funzione d'onda che descrive e-) e di E (Energia di e-): diversi valori di  $\Psi$  sono associati a diversi valori di E. Ciò che realmente ha significato è il valore di  $\Psi^2(x, y, z)$  che ci fornisce la *probabilità* di trovare l'elettrone alle coordinate (x, y, z).  $\Psi$  viene detta funzione d'onda o anche funzione orbitale. Essa è caratterizzata da 3 numeri interi chiamati numeri quantici (n, l, m).

**n**: è il numero quantico principale e assume valori maggiori di 1 ( $n > 1$ )

**l**: è il numero quantico secondario e segue la relazione:  $l = f(n)$ , ( $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ )

**m**: è il numero quantico magnetico e segue la relazione:  $m = f(l)$ , ( $-l, \dots, 0, \dots, +l$ )

Esempio:

<b>n=1</b>	l=0	m=0	<b>n=3</b>	l=0	m=0
				l=1	m=-1
					m=0
					m=1
<b>n=2</b>	l=0	m=0	<b>n=3</b>	l=2	m=-2
	l=1	m=-1			m=-1
		m=0			m=0
		m=1			m=1
					m=2

Possiamo associare:

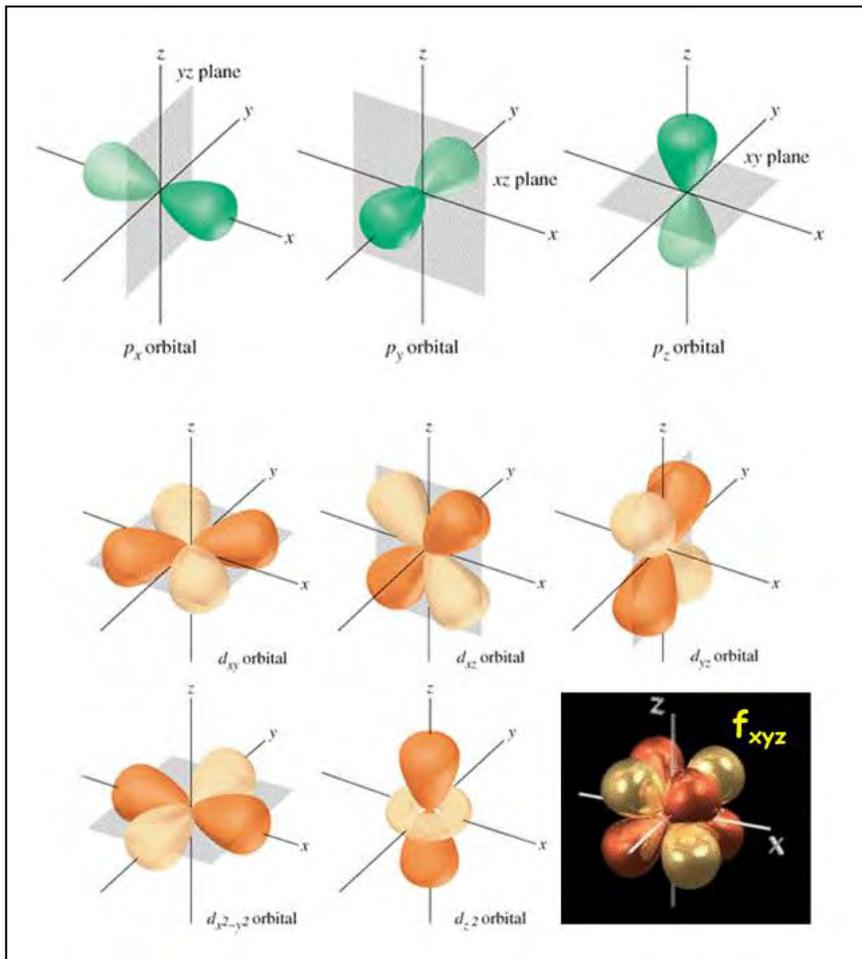
l=0	->	s
l=1	->	p
l=2	->	d
l=3	->	f
l=4	->	g

Nell'atomo l'energia degli elettroni varia per quantità discrete chiamate *quanti*. Il diagramma energetico dell'atomo di idrogeno è costituito da *livelli* (individuati da  $n$ ) e da *sottolivelli* (individuati da  $l$ ). All'interno di un livello, i sottolivelli hanno la stessa energia; per cui gli orbitali sono detti **orbitali degeneri**.

$H = 1s^1$  questo rappresenta lo stato fondamentale dell'atomo d'idrogeno. Fornendo energia dall'esterno si ottiene l'eccitazione dell'atomo che, non essendo stabile, tornerà allo stato principale cedendo l'energia assorbita:  $E = h \cdot \nu$ . Dove  $E$  è l'energia del fotone,  $\nu$  è la frequenza della radiazione e  $h$  è la costante di Planck che vale  $6.627 \cdot 10^{-27} \text{J}\cdot\text{s}$ .

La probabilità radiale  $\Psi_R^2$  è la probabilità di trovare l'elettrone in un guscio sferico di spessore  $dr$ :  $\Psi_R^2 = \Psi^2 \cdot 4\pi r^2 \cdot dr$ . Dove " $4\pi r^2 dr$ " è il volume del guscio sferico. Il massimo della probabilità radiale per l'orbitale  $1s$  capita a  $0.53 \text{\AA}$  dal nucleo, valore del raggio di Bohr.

Per la rappresentazione tridimensionale dell'orbitale atomico  $1s$  bisogna considerare che:  
1) all'interno della superficie esiste il 90% di probabilità ( $\Psi^2$ ) di trovare l'elettrone (e- passa almeno il 90% del tempo nell'orbitale). 2) la forma dell'orbitale deve essere tale che sulla superficie dell'orbitale esista la stessa probabilità ( $\Psi^2$ ) di trovare l'elettrone. Ciò si verifica solo se l'orbitale  $s$  è una sfera; tutti gli orbitali  $s$  sono sfere man mano più grosse.



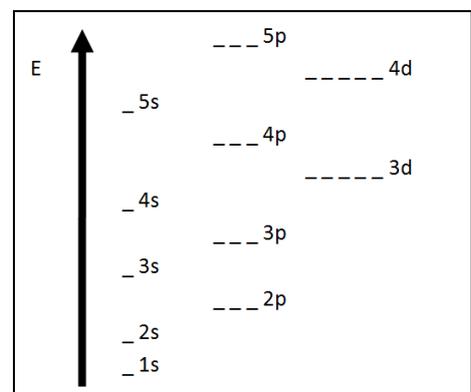
Orbitali:		
$P_x$	$P_y$	$P_z$
$D_{xy}$	$D_{xz}$	$D_{yz}$
$D_{x^2-y^2}$	$D_{z^2}$	$f$

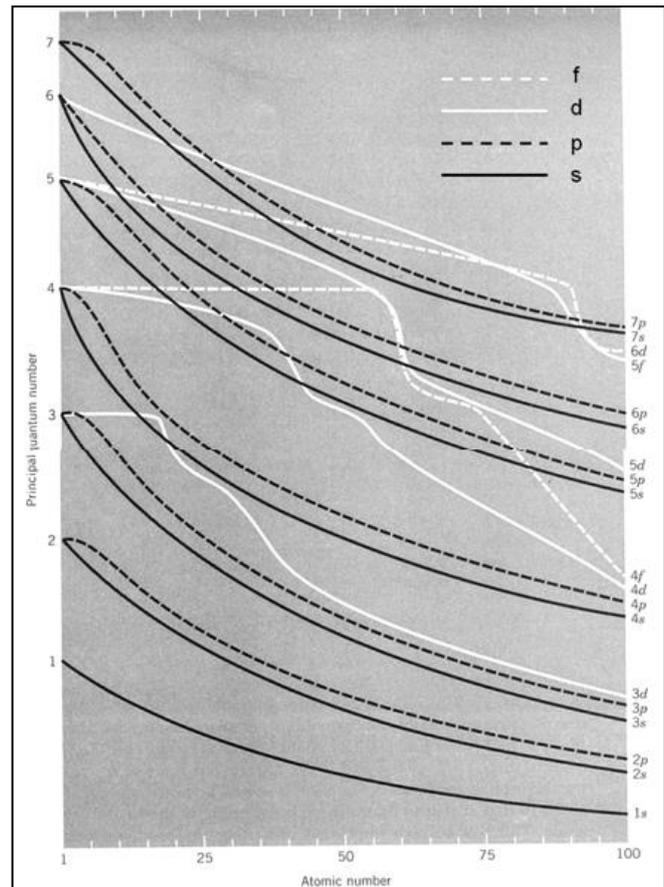
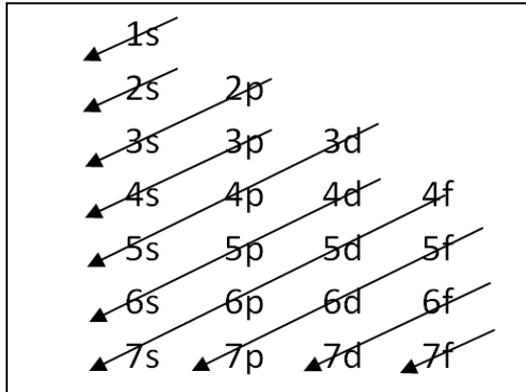
### La configurazione elettronica

L'elettrone ruota in senso orario o antiorario attorno al nucleo e si indica, a seconda dei casi, con una freccia con la punta rivolta verso il basso o verso l'alto. Tale freccia sta a simboleggiare il campo magnetico. Questo movimento viene chiamato *spin*. Lo spin corrisponde ad un quarto numero quantico:  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

L'equazione di Schrödinger è risolvibile solo nel caso dell'atomo d'idrogeno. La risoluzione dell'equazione di Schrödinger per atomi poli-elettronici è impossibile in quanto bisogna considerare l'attrazione del nucleo due volte positivo per l'elettrone (1) e per l'elettrone (2) e la repulsione tra elettrone (1) e elettrone (2) (troppo difficile, per gli attuali mezzi di calcolo).

Alcune soluzioni approssimate derivanti dalla soluzione dell'atomo di idrogeno prevede che gli orbitali hanno la stessa forma di quelli dell'atomo di idrogeno, ma l'energia cambia con i sottolivelli:  $E=E(n, l)$ .





Ne deriva che la sequenza dei sottolivelli è:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p \dots$

### Il riempimento degli orbitali atomici

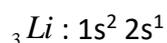
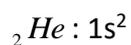
Dato un atomo, si riempiono i suoi orbitali con tutti i suoi elettroni, seguendo le seguenti 3 regole, al fine di ottenere la configurazione elettronica di energia minore:

1) Il Principio della minima energia: si riempiono prima gli orbitali ad energia minore.

2) Il principio di esclusione o di PAULI: in un orbitale non possono stare più di due elettroni e, quando vi stanno, si dispongono a spin opposto; inoltre due elettroni non possono essere descritti dalla stessa quaterna di numeri quantici.

3) Il principio della massima molteplicità o regola di HUND: a parità di energia, gli elettroni occupano il numero massimo di orbitali possibile, disponendosi a spin parallelo.

Esempi di configurazioni elettroniche esterne:



\*si fa riferimento all'atomo del gas nobile precedente.



I **gas nobili** sono elementi nei quali l'ultimo livello è completo e quindi si raggiunge la configurazione elettronica esterna del tipo:  $ns^2 np^6$ .

### La tavola periodica

Nella tavola periodica gli elementi sono disposti in ordine di Z crescente da sinistra verso destra. Quando si incontra un gas nobile si va a capo. Bisogna cercare di posizionare sotto ad ogni elemento un altro che abbia la stessa configurazione elettronica esterna. Gli elementi che si

trovano su una stessa riga fanno parte dello stesso **periodo**; gli elementi che si trovano nella stessa colonna fanno invece parte dello stesso **gruppo**: il 1° gruppo è quello dei *metalli alcalini*, il 2° dei *metalli alcalino terrosi*, l'11° dei *metalli da conio*, il 16° dei *calcogeni*, il 17° degli *alogeni*, il 18° dei *gas nobili*.

La tavola periodica viene divisa in 4 diversi blocchi (nell'immagine rappresentati dai diversi colori): s, p, d (metalli di transizione), f (lantanidi e attinidi).

Vi sono alcune configurazioni elettroniche anomale come:

${}_{24}Cr : [Ar] 3d^5 4s^1$                       l'orbitale 3d e 4s hanno la stessa energia

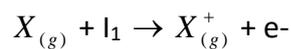
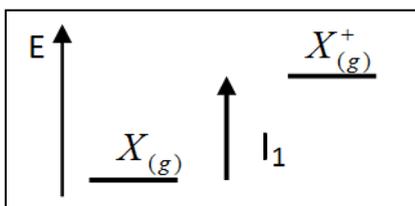
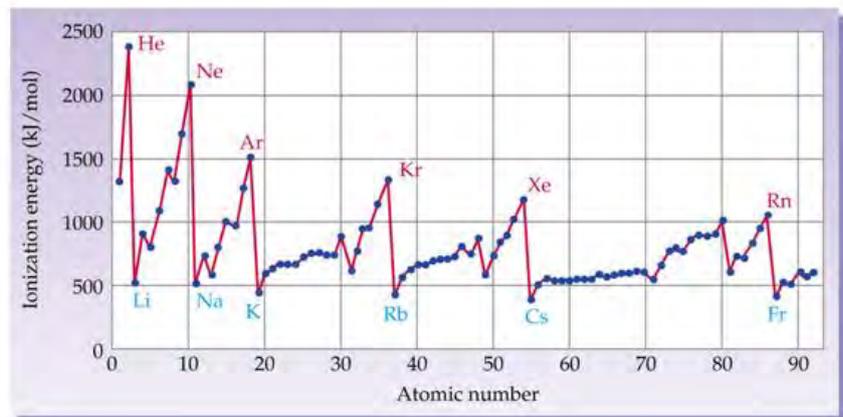
${}_{29}Cu : [Ar] 3d^{10} 4s^1$                       l'orbitale 4s ha un'energia maggiore rispetto all'orbitale 3d

## Le proprietà

Nella tavola periodica le proprietà si ripetono di periodo in periodo con lo stesso andamento come la configurazione elettronica esterna.

### L'energia di ionizzazione (I)

Se volessimo sottrarre un elettrone ad un qualsiasi elemento allo stato gassoso ciò che otterremmo sarebbe uno ione con una carica positiva. Per svolgere questa operazione dovremmo somministrare all'atomo una determinata energia che prende il nome di *energia di ionizzazione (I)*. Questo valore ci evidenzia la tendenza dell'elemento a scambiare elettroni.



$I_1$  è l'energia di prima ionizzazione.

### L'affinità elettronica (A)

L'affinità elettronica è la tendenza di un atomo ad acquistare elettroni. Gli elementi che hanno la maggior affinità elettronica sono gli alogeni perché, acquistando elettroni, la propria configurazione elettronica esterna assomiglia a quella dei gas nobile che li seguono. Il primo caso si riferisce agli alogeni mentre il secondo ai gas nobili, in quest'ultimo caso si dimostra come i gas nobili non hanno la tendenza ad accettare elettroni, in quanto per fare ciò bisogna spendere dell'energia.

