

Comprende



versione **Ebook**
e **Software**
di simulazione

L. Palmisano • G. Marci • A. Costantini • G. Luciani • M. Schiavello

Elementi di Chimica

II Edizione



Elementi di Chimica

II edizione



L. Palmisano · G. Marcì ·
A. Costantini · G. Luciani ·
M. Schiavello

L. Palmisano · G. Marcì · A. Costantini · G. Luciani · M. Schiavello
Elementi di Chimica – II Edizione
Copyright © 2020, Edises Università S.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
2024 2023 2022 2021 2020

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata

A norma di legge è vietata la riproduzione, anche parziale, del presente volume o di parte di esso con qualsiasi mezzo.

L'Editore

L'Editore ha effettuato quanto in suo potere per richiedere il permesso di riproduzione del materiale di cui non è titolare del copyright e resta comunque a disposizione di tutti gli eventuali aventi diritto.

In copertina: il geyser è una suggestiva rappresentazione dell'evoluzione tumultuosa di una disciplina come la Chimica. L.P.

Fotocomposizione: doma book di Di Grazia Massimo – Napoli

Stampato presso la
Tipografia Sograte S.r.l.
Zona Ind. Regnano – Città di Castello (PG)

per conto della
Edises Università S.r.l. – Piazza Dante, 89 – Napoli
Tel. 0817441706/07 Fax 0817441705

www.edisesuniversita.it info@edisesuniversita.it

ISBN 978 88 3623 023 5

I curatori, l'editore e tutti coloro in qualche modo coinvolti nella preparazione o pubblicazione di quest'opera hanno posto il massimo impegno per garantire che le informazioni ivi contenute siano corrette, compatibilmente con le conoscenze disponibili al momento della stampa; essi, tuttavia, non possono essere ritenuti responsabili dei risultati dell'utilizzo di tali informazioni e restano a disposizione per integrare la citazione delle fonti, qualora incompleta o imprecisa.

Realizzare un libro è un'operazione complessa e, nonostante la cura e l'attenzione poste dagli autori e da tutti gli addetti coinvolti nella lavorazione dei testi, l'esperienza ci insegna che è praticamente impossibile pubblicare un volume privo di imprecisioni. Saremo grati ai lettori che vorranno inviarci le loro segnalazioni e/o suggerimenti migliorativi su assistenza.edises.it

INTRODUZIONE

Dopo il buon successo del testo “Fondamenti di Chimica”, che comprende tutti gli argomenti che possono essere trattati durante il I anno di qualunque tipo di laurea e che possono anche essere ripresi in anni successivi al I per corsi di Complementi di Chimica Generale o Chimica II, nasce “Elementi di Chimica”.

Questo secondo volume è stato sollecitato da alcuni colleghi, che pur apprezzando “Fondamenti di Chimica”, preferiscono un testo più compatto ed essenziale soprattutto quando i crediti formativi previsti per la Chimica sono in numero modesto.

Abbiamo, quindi ritenuto di fare cosa utile eliminando, riducendo o accorpendo alcuni capitoli contenenti argomenti, come ad esempio la Chimica Inorganica, la Chimica Nucleare (alcuni brevi cenni trovano spazio in un inserto del Capitolo 2), la Termodinamica e la Cinetica, che generalmente per mancanza di tempo non possono essere trattati esaustivamente nel corso del I anno. Alcune piccole modifiche inoltre sono state introdotte nella presentazione dei concetti, limitando al massimo le trattazioni di tipo matematico.

Nel testo sono stati inseriti molti esercizi, alcuni dei quali risolti ed una tavola periodica aggiornata secondo i dettami della IUPAC.

Siamo comunque convinti che una presentazione eccessivamente lunga di un testo didattico è tediosa ed è preferibile che siano i colleghi e gli studenti, come è avvenuto in passato, a dare suggerimenti, a sollevare critiche, a segnalare immancabili errori di stampa.

Ringraziamo coloro che hanno già contribuito a migliorare il testo “Fondamenti di Chimica”, di cui “Elementi di Chimica” è una gemmazione, e che rimarrà a disposizione di chi preferisce un libro più esaustivo. In particolare siamo riconoscenti agli amici e colleghi Prof. Agatino Di Paola, all’Ing. Maurizio Addamo, al Prof. Amedeo Bonelli, all’Ing. Giuseppe Marci, al Prof. Maurizio Bruno, alla Dr.ssa Elisa García López, al Prof. Jan Kaspar, al Dr. Francesco Recupero.

Per ultimo vogliamo segnalare la disponibilità del nostro Editore e la professionalità dimostrata dai suoi collaboratori, in particolare Lucia Cavestri, Luca Gullo, Lorena Merchione e Dora Soricelli.

Palermo 15 gennaio 2007

Leonardo Palmisano Mario Schiavello

PRESENTAZIONE

La Chimica, come tutte le scienze, svolge un duplice ruolo: amplia la conoscenza e promuove lo sviluppo della tecnologia. Il progresso tecnologico e socioeconomico dell'uomo è stato lento nel corso della storia, con due momenti di grande rilievo: la rivoluzione agricola e la rivoluzione industriale. Alla rivoluzione agricola è legato il primo, grosso incremento della popolazione mondiale: l'uomo aveva imparato a coltivare e la disponibilità di cibo era aumentata. La rivoluzione industriale ha cambiato in modo radicale una parte del mondo, accelerandone il progresso tecnologico e modificando profondamente il modo di vivere. Industria significa produzione di beni, quindi di materiali. Più beni si fabbricano e si consumano, più ampia si fa la richiesta di processi e di trasformazione. Tutto ciò significa Chimica ed energia. Nella prima metà del secolo scorso le fonti principali di energia erano rappresentate dal legno e dal carbone. In quel periodo, infatti, le zone come Ruhr, Alsazia e Polonia, ricche di queste fonti, rappresentavano le aree geografiche "politicamente calde." Dalla seconda guerra mondiale il petrolio ha rappresentato, e rappresenta tutt'ora, una delle fonti primarie di energia. Infatti attualmente le aree geopolitiche "calde" si trovano in Medio Oriente. Nel corso della storia dell'umanità pochissimi sono stati i materiali naturali che l'uomo ha utilizzato senza alcuna modifica. La pietra, il legno e la lana sono alcuni esempi, ma anche in questi casi, al fine di ottimizzarne le proprietà per l'applicazione richiesta, l'uomo ha molto spesso operato delle trasformazioni. Nell'epoca primitiva esse si concretizzavano nell'ottenimento di particolari forme o in assemblaggi di più pezzi. Fin da quando l'uomo ha scoperto il fuoco ed ha appreso l'arte di tenerlo in vita, lo ha utilizzato non solo per ottenere calore e luce, ma anche per fare avvenire vantaggiose trasformazioni chimiche: egli cuoceva il cibo, l'argilla per fare mattoni e vasellame, minerali da cui ottenere metalli.

L'uomo primitivo, osservando e riproducendo trasformazioni della materia, ha agito da chimico in maniera inconsapevole, con lo scopo di migliorare le proprie condizioni di vita.

Nel neolitico (8.000-4.000 anni fa) l'uomo scoprì in Medio Oriente (nell'attuale Egitto ed Iraq) che esistevano alcune "pietre" molto rare che, a differenza delle altre, erano molto belle perché lucenti e facilmente lavorabili (malleabili): le pepite di metallo. Con il rinvenimento di queste ultime l'uomo inizia una nuova fase: la lavorazione dei metalli.

Successivamente passiamo alle epoche della preistoria: – Rame (6000 a.c.), Bronzo (3000 a.c.) e Ferro (1000 a.c.) – iniziate quando l'uomo scoprì che i metalli potevano anche essere ottenuti in maniera molto più abbondante, "bruciando" taluni tipi di pietre. Nel caso del bronzo, che è una lega rame/stagno, ad esempio, venivano bruciate contemporaneamente due diverse tipologie di pietra. Durante la guerra di Troia i guerrieri utilizzarono armature, scudi e punte di lance fatte di bronzo. In Egitto la pratica chimica raggiunse un notevole sviluppo nei metodi di imbalsamazione e di mummificazione del corpo umano. Altre testimonianze di attività produttive note fin dall'antichità sono quelle dei coloranti, della terracotta, dello smalto e del vetro. Ancor prima del grande splendore della civiltà greca, l'arte della chimica pratica aveva raggiunto un notevole grado di sviluppo. Verso il 600 a.C. filosofi greci come Talete, Anassimene, Anassimandro, Empedocle e Democrito, iniziarono a indagare sulla natura dell'universo e la struttura delle sostanze che lo compongono. Le due grandi domande, a cui cercarono di dare una risposta, riguardavano la vera natura dell'universo e la possibilità di protrarre all'infinito la suddivisione della materia.

Nonostante essi avessero a loro disposizione semplicemente il proprio cervello e l'osservazione legata ai propri sensi, riuscirono ad intuire ed elaborare una dignitosissima teoria atomica. Dalla seconda metà del 1500 alla fine del 1700 lo studio della natura fu affidato all'alchimia. Ma la figura dell'alchimista, più che a quella di uno scienziato moderno, può essere ricondotta a quella di un "mago naturale". Infatti gli obiettivi dell'alchimista, cioè la trasformazione dei

metalli vili in oro e la scoperta di medicine utili per guarire ogni malattia, devono essere interpretati più in senso filosofico-esoterico che prettamente scientifico. La tradizione sperimentale, che era del tutto assente nelle pratiche degli alchimisti, si affermò abbastanza recentemente soltanto alla fine del 1700, con Lavoisier che, a ragione, viene chiamato “il padre della Chimica”. Quindi la Chimica è una disciplina relativamente giovane, rispetto ad altre, e, nella sua evoluzione è passata dalla conoscenza della composizione della materia, cioè dall’analisi delle sostanze esistenti in natura, alla loro sintesi, nonché alla preparazione di nuovi prodotti prima non conosciuti. Senza andare troppo lontano possiamo pensare, semplicemente come esempio, alla sintesi delle materie plastiche. Nel 1963 l’ingegnere chimico italiano Giulio Natta fu insignito del premio Nobel “per le sue scoperte nel campo della Chimica e delle tecnologie dei polimeri”.

La plastica ha rappresentato una novità assoluta che ha rivoluzionato completamente la vita quotidiana. Perfino le pubblicità televisive dell’epoca mostravano la plastica come un prodotto altamente innovativo che “prepotentemente” entrava nelle case degli italiani modificando abitudini e costumi. Essa, così come ferro, bronzo e rame può essere considerata non solo un nuovo materiale, ma una vera e propria epoca storica, in cui però questa volta l’uomo non ha più il ruolo di chimico inconsapevole, bensì di uomo di scienza che applica con rigore il metodo scientifico. Osservando ciò che è avvenuto nell’ultimo cinquantennio constatiamo che nel nostro quotidiano entrano continuamente ed incessantemente nuovi prodotti altamente tecnologici, utilizzati nei campi più svariati, da quello informatico a quello biomedico, da quello energetico a quello edile, da quello dell’autotrazione a quello tessile. Tutto ciò è stato reso possibile dalla Chimica che ha fornito nuovi materiali dalle proprietà ottimizzate e altamente specifiche, adeguate all’applicazione richiesta.

Un prodotto chimico nasce da una combinazione di tre fattori:

- 1) Cultura tecnologica;
- 2) Materie prime;
- 3) Capacità di produzione.

Alla base del primo fattore c’è la ricerca scientifica che si svolge nelle università, negli enti di ricerca e nei laboratori di ricerca industriali, in alcuni casi in stretta collaborazione tra loro.

Ma nonostante tutto ciò la parola “Chimica” continua ancora a suscitare un misto di curiosità e di sospetto. Curiosità perché anche l’uomo della strada si è abituato a riconoscere che buona parte di ciò che lo circonda è fatto di Chimica, sospetto perché a questa disciplina viene attribuita, in modo consapevole o inconsapevole, la responsabilità degli aspetti negativi del progresso tecnologico che ne rappresentano il rovescio della medaglia.

Infatti, la mancata previdenza e una non adeguata gestione della produzione chimica, a volte tumultuosa e disordinata, hanno creato molti problemi all’ambiente, disastri naturali e situazione di sovrassaturazione dei cicli naturali e biogeochimici. Ed è proprio in questo ulteriore contesto in cui la Chimica sta operando con grande impegno che è possibile trovare le giuste modalità ed i giusti rimedi per ristabilire la corretta dinamica dei processi. La Chimica infatti, come tutte le attività umane, ha necessariamente un impatto sull’ambiente. Tuttavia, attraverso l’utilizzo e l’invenzione di sostanze meno inquinanti, ed un impegno costante delle industrie chimiche a ridurre i propri effetti negativi sull’ambiente, questo problema può essere adeguatamente affrontato. La Chimica, pertanto, è uno strumento necessario per spiegare fenomeni quotidiani, come la visualizzazione delle immagini sul display di un cellulare o l’idrofobicità di una tovaglia di cotone. Lo studio di tale disciplina, inoltre, permette di assumere un atteggiamento consapevole e attento sui problemi di politica sociale ed ambientale e risulta fondamentale per una formazione tecnico-scientifica. Ci auguriamo che gli studenti, soprattutto quelli del I anno dei vari corsi universitari dove la Chimica viene insegnata, si avvicinino allo studio di questa disciplina con umiltà, considerandola un utile strumento non solo per l’arricchimento della loro cultura di base, ma anche per la comprensione (sicuramente non completa ma parziale), del mondo che ci circonda.

16 Giugno 2020

INDICE GENERALE

CAPITOLO 1

LA NATURA ATOMICA DELLA MATERIA

- 1.1 | Legge della costanza delle masse o di Lavoisier 1
- 1.2 | Legge delle proporzioni definite o di Proust 2
- 1.3 | Teoria atomica di Dalton, legge delle proporzioni multiple 2
- 1.4 | Determinazione dei pesi atomici: legge di Gay-Lussac, principio di Avogadro, regola di Cannizzaro 4
- 1.5 | Scala dei pesi atomici 6
- 1.6 | Peso equivalente 7
- 1.7 | La mole 8
- 1.8 | Formule chimiche 10
- 1.9 | Calcoli stechiometrici 11
- Esercizi e quesiti 14

CAPITOLO 2

LA STRUTTURA DELL'ATOMO

- 2.1 | La scoperta dell'elettrone, del protone e del neutrone. Loro caratteristiche 17
- 2.2 | Modelli atomici di Thomson e di Rutherford 20
- 2.3 | Numero atomico, numero di massa. Isotopi 21
- 2.4 | Spettri atomici 25
- 2.5 | Spettro di emissione di un corpo nero 28
- 2.6 | L'effetto fotoelettrico 29
- 2.7 | Il modello atomico di Bohr 30
- 2.8 | Principio di indeterminazione e modello ondulatorio di Schrödinger 33
- 2.9 | Orbitali atomici e loro rappresentazione 37
- 2.10 | Atomi polielettronici e loro struttura elettronica 40
- Esercizi e quesiti 44

CAPITOLO 3

IL SISTEMA PERIODICO

- 3.1 | Proprietà chimiche degli elementi e loro periodicità 47
- 3.2 | Rappresentazione del sistema periodico 48
- 3.3 | La struttura della tavola periodica 50
- 3.4 | Descrizione della tavola periodica 52
- 3.5 | Proprietà periodiche degli elementi 54
 - 3.5.1 Dimensioni atomiche 54
 - 3.5.2 Energia di ionizzazione 58
 - 3.5.3 Affinità elettronica 61
- 3.6 | Proprietà metalliche, non metalliche e semimetalliche degli elementi 62
- Esercizi e quesiti 63

CAPITOLO 4

IL LEGAME CHIMICO

- 4.1 | Energia di legame 66
- 4.2 | Tipi di legami chimici 66
- 4.3 | Legame ionico 67
- 4.4 | Valenza ionica o elettrovalenza 68
- 4.5 | Legame covalente 69
 - 4.5.1 Legame covalente omeopolare 70
 - 4.5.2 Legame covalente eteropolare 71
 - 4.5.3 Polarità dei legami 73
- 4.6 | Elettronegatività 75
- 4.7 | Strutture di Lewis 76
 - 4.7.1 Strutture delle molecole poliatomiche 76
 - 4.7.2 Strutture degli ioni poliatomici 78
- 4.8 | Risonanza 79
- 4.9 | Carica formale 81
- 4.10 | Legame di coordinazione o dativo 82
- 4.11 | Teoria del legame di valenza 84
- 4.12 | Orbitali ibridi 88
 - 4.12.1 Ibridizzazione sp^3 88

VIII Indice generale

- 4.12.2 Ibridizzazione sp^2 90
- 4.12.3 Ibridizzazione sp 91
- 4.12.4 Molecole con legami multipli 91
- 4.12.5 Altri tipi di orbitali ibridi 95
- 4.13 | Teoria VSEPR 96
- 4.14 | Legame metallico 99
 - 4.14.1 Conduttori, isolanti e semiconduttori 102
- 4.15 | Legami deboli 105
 - 4.15.1 Legame a idrogeno 105
 - 4.15.2 Forze di van der Waals 107
- Esercizi e quesiti 108

CAPITOLO 5

NUMERO DI OSSIDAZIONE, NOMENCLATURA E REAZIONI CHIMICHE

- 5.1 | Il numero di ossidazione: concetto ed uso 111
- 5.2 | Nomenclatura: generalità 114
 - 5.2.1 Alcune regole IUPAC e d'uso per i composti binari 115
 - 5.2.2 Regole IUPAC e d'uso per gli ioni e per i sali 115
 - 5.2.3 Regole IUPAC e d'uso per gli acidi 118
- 5.3 | Gli idruri: nomenclatura e proprietà 120
- 5.4 | Gli ossidi: nomenclatura e proprietà 121
- 5.5 | Le reazioni chimiche: generalità 124
 - 5.5.1 Bilanciamento delle reazioni con il metodo per tentativi 125
 - 5.5.2 Bilanciamento delle reazioni di ossido-riduzione (redox) con i metodi delle semireazioni e della variazione del numero di ossidazione 126
 - 5.5.3 Reazioni di combustione 130
- 5.6 | Peso equivalente per le sostanze ossidanti e riducenti 134
- Esercizi e quesiti 135

CAPITOLO 6

LO STATO GASSOSO

- 6.1 | Lo stato gassoso: generalità 137
 - 6.1.1 Relazione tra volume e pressione a temperatura costante: Legge di Boyle 138
 - 6.1.2 Relazioni tra volume e temperatura a pressione costante e tra pressione e temperatura a volume costante: Leggi di Charles-Gay Lussac 139
 - 6.1.3 L'equazione generale di stato dei gas 141

- 6.2 | Miscele gassose. Pressioni parziali. Legge di Dalton 145
- 6.3 | Un modello per i gas ideali: la teoria cinetica dei gas e la distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann 148
- 6.4 | I gas reali. L'equazione di van der Waals 151
- 6.5 | La liquefazione dei gas 153
- Esercizi e quesiti 154

CAPITOLO 7

TERMODINAMICA E CINETICA CHIMICA

- 7.1 | Sistemi, stati e funzioni di stato 158
- 7.2 | Energia interna, lavoro, calore 159
- 7.3 | Primo principio della termodinamica 160
- 7.4 | La funzione di stato entalpia 162
- 7.5 | Termochimica 164
- 7.6 | Entalpia di formazione 165
- 7.7 | Legge di Hess 167
- 7.8 | Trasformazioni spontanee e disordine 170
- 7.9 | Processi reversibili ed irreversibili 171
- 7.10 | Entropia e secondo principio della termodinamica 173
- 7.11 | Terzo principio della termodinamica e variazione di entropia di reazione 174
- 7.12 | Variazione di entropia nei sistemi isolati 175
- 7.13 | Energia libera 176
- 7.14 | Cinetica chimica: definizioni e generalità 180
- 7.15 | Velocità di reazione 181
- 7.16 | Legge cinetica 183
- 7.17 | Legge cinetica integrata 185
- 7.18 | Dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura 187
- 7.19 | Catalisi e catalizzatori 189
- Esercizi e quesiti 191

CAPITOLO 8

LO STATO SOLIDO E LO STATO LIQUIDO

- 8.1 | I solidi: generalità 196
- 8.2 | Concetti di struttura nei solidi cristallini 196
- 8.3 | Sistemi cristallini. Reticoli di Bravais 198
- 8.4 | Tipi di solidi. Allotropia, polimorfismo e isomorfismo 200

- 8.4.1 Solidi ionici 200
- 8.4.2 Solidi covalenti 202
- 8.4.3 Solidi molecolari 204
- 8.4.4 Solidi metallici 205
- 8.5 | Solidi amorfi 206
- 8.6 | I liquidi: generalità 207
- 8.7 | L'evaporazione. La tensione o pressione di vapore e la sua dipendenza dalla temperatura 208
- 8.8 | Passaggi di stato nei sistemi ad un componente: curve di riscaldamento e di raffreddamento, principio di Le Chatelier 212
- 8.9 | Esempi di diagrammi di stato ad un componente: diagramma di stato dell'acqua e del biossido di carbonio 215
- Esercizi e quesiti 218

CAPITOLO 9

SISTEMI LIQUIDI A PIÙ COMPONENTI

- 9.1 | I sistemi a due o più componenti: generalità 221
- 9.2 | Modi di esprimere la concentrazione 222
- 9.3 | Principi generali per la formazione delle soluzioni 228
- 9.4 | La tensione di vapore nelle soluzioni. La legge di Raoult. Le proprietà colligative 230
- 9.5 | Le proprietà colligative e la natura fisica del soluto: elettroliti e non elettroliti 237
- 9.6 | Soluzioni ideali e non ideali. La distillazione frazionata. Miscele azeotropiche 241
- 9.7 | Regola delle fasi 245
- 9.8 | Miscele di due liquidi 247
- 9.9 | Curve di raffreddamento. Miscele eutettiche 248
- Esercizi e quesiti 251

CAPITOLO 10

EQUILIBRI CHIMICI

- 10.1 | Generalità 255
- 10.2 | La legge di azione di massa. La costante di equilibrio 256
- 10.3 | La costante di equilibrio e le velocità di reazione 257

- 10.4 | Derivazione termodinamica della costante d'equilibrio 258
- 10.5 | Relazione tra K_c e K_p e loro dipendenza dalla temperatura 262
- 10.6 | Altri fattori che influenzano l'equilibrio chimico 265
- 10.7 | Gli equilibri nelle reazioni eterogenee 270
- 10.8 | La costante di equilibrio espressa in funzione del grado di dissociazione 272
- Esercizi e quesiti 274

CAPITOLO 11

EQUILIBRI ACIDO-BASE E DI SOLUBILITÀ

- 11.1 | Gli equilibri ionici acido-base: aspetti generali 277
- 11.2 | Autoionizzazione dell'acqua 281
- 11.3 | Soluzioni acquose contenenti acidi o basi forti, acidi o basi deboli monoprotici e poliprotici 283
- 11.4 | Soluzioni tampone 293
- 11.5 | Gli ioni come acidi o basi 298
- 11.6 | Titolazioni acido-base 303
- 11.7 | Equilibri di solubilità 306
 - 11.7.1 Effetto dello ione a comune sulla solubilità 309
 - 11.7.2 Condizioni per la formazione di un precipitato e precipitazione frazionata o selettiva 310
- 11.8 | Legge di Henry 312
- Esercizi e quesiti 315

CAPITOLO 12

CELLE GALVANICHE ED ELETTROLITICHE

- 12.1 | Le pile 317
- 12.2 | Potenziale di un semielemento 319
- 12.3 | Equazione di Nernst 327
- 12.4 | Pile di concentrazione 330
- 12.5 | Relazione tra energia libera di reazione e f.e.m. di una pila 332
- 12.6 | Calcolo del valore della costante di equilibrio di una reazione redox 334
- 12.7 | L'elettrolisi 336
- 12.8 | Aspetti quantitativi dell'elettrolisi: leggi di Faraday 340
- Esercizi e quesiti 343

CAPITOLO 13

CHIMICA ORGANICA, BIOCHIMICA E CHIMICA AMBIENTALE

- 13.1 | Il ruolo del carbonio 348
- 13.2 | I composti binari tra carbonio e idrogeno: gli idrocarburi. Classificazione e generalità 348
 - 13.2.1 Gli alcani 349
 - 13.2.2 Gli alcheni 353
 - 13.2.3 Gli alchini 354
 - 13.2.4 Gli idrocarburi aromatici 355
- 13.3 | Altre classi di composti 359
- 13.4 | Biochimica. La cellula: cenni sulla struttura e sulle funzioni principali 366
 - 13.4.1 Gli amminoacidi e le proteine 368
 - 13.4.2 Gli enzimi 372
 - 13.4.3 Glucidi o zuccheri 372
 - 13.4.4 I lipidi 375
 - 13.4.5 Gli acidi nucleici 377
 - 13.4.6 L'energia della cellula. La molecola ATP 380

13.5 | Chimica ambientale 381

- 13.5.1 Il ciclo dell'ossigeno 381
- 13.5.2 Il ciclo del carbonio 383
- 13.5.3 Il ciclo dell'azoto 384

Esercizi e quesiti 385

RISOLUZIONE E/O RISULTATO DI ALCUNI DEGLI ESERCIZI PROPOSTI 389

APPENDICI

- A.1 Grandezze fisiche e unità di misura 429
- A.2 Sistema Internazionale delle unità di misura 431
- A.3 Dimensioni delle grandezze fisiche 433
- A.4 Sensibilità degli strumenti di misura. Precisione ed accuratezza delle misure 436
- A.5 Cifre significative e notazione esponenziale 437
- A.6 Tabelle 438

INDICE ANALITICO 457

LA STRUTTURA DELL'ATOMO



Alla fine del XIX secolo le nozioni acquisite nel campo della fisica e della chimica erano tali da poter permettere una conoscenza più approfondita sulla struttura dell'atomo.

Le esperienze di Faraday (1791-1867) sull'elettrolisi avevano dimostrato in maniera inequivocabile la presenza nella materia di particelle cariche elettricamente. Di conseguenza, essendo l'atomo neutro, esso doveva contenere quantità uguali di particelle cariche positivamente e particelle cariche negativamente e quindi l'atomo, contrariamente a quanto pensava Dalton, doveva essere ulteriormente divisibile.

È importante osservare che essendo un singolo atomo di dimensioni estremamente piccole (la sua massa è dell'ordine di 10^{-24} g!), le particelle che lo compongono devono essere di dimensioni ancora più piccole. Ciò significa che sarà necessario un notevole sforzo di fantasia per "immaginare" la natura di queste particelle, non essendo la nostra esperienza adatta a percepire un mondo di queste dimensioni.

In questo capitolo saranno descritte le tappe più significative che hanno portato alla conoscenza delle particelle fondamentali che compongono l'atomo e saranno illustrati i tentativi che sono stati fatti per descriverne la struttura. Vedremo che all'inizio del XX secolo le conoscenze della fisica, cosiddetta classica, non erano più sufficienti a poter descrivere in dettaglio le caratteristiche dell'atomo e fu necessario introdurre una nuova fisica che permise di descrivere il modello atomico come è oggi accettato. È utile ricordare, comunque, che i modelli, a differenza delle leggi universali, sono spesso modificati o abbandonati dopo un certo tempo perché diventati obsoleti alla luce delle nuove scoperte scientifiche.

2.1 | La scoperta dell'elettrone, del protone e del neutrone. Loro caratteristiche

Come è noto, le particelle principali che costituiscono l'atomo sono l'elettrone, il protone e il neutrone. Le conoscenze più

SOMMARIO

- 2.1 ► La scoperta dell'elettrone, del protone e del neutrone. Loro caratteristiche
- 2.2 ► Modelli atomici di Thomson e di Rutherford
- 2.3 ► Numero atomico, numero di massa. Isotopi
- 2.4 ► Spettri atomici
- 2.5 ► Spettro di emissione del corpo nero
- 2.6 ► L'effetto fotoelettrico
- 2.7 ► Modello atomico di Bohr
- 2.8 ► Principio di indeterminazione e modello ondulatorio di Schrödinger
- 2.9 ► Orbitali atomici e loro rappresentazione
- 2.10 ► Atomi polielettronici e loro struttura elettronica

Esercizi e quesiti

importanti sulla natura e il comportamento degli elettroni provengono dagli studi sulla scarica dei gas. Tali esperimenti venivano effettuati in tubi di vetro riempiti di gas rarefatti all'interno dei quali veniva fatta avvenire una scarica elettrica tra due elettrodi metallici. In questi tubi si generavano dei raggi che furono chiamati "raggi catodici" poiché venivano emessi dal polo negativo (catodo) e si dirigevano verso il polo positivo (anodo). Tali raggi, che in realtà erano costituiti da un fascio di elettroni, venivano deviati in presenza di campi elettrici o magnetici e la loro deflessione poteva essere visualizzata su uno schermo fluorescente.

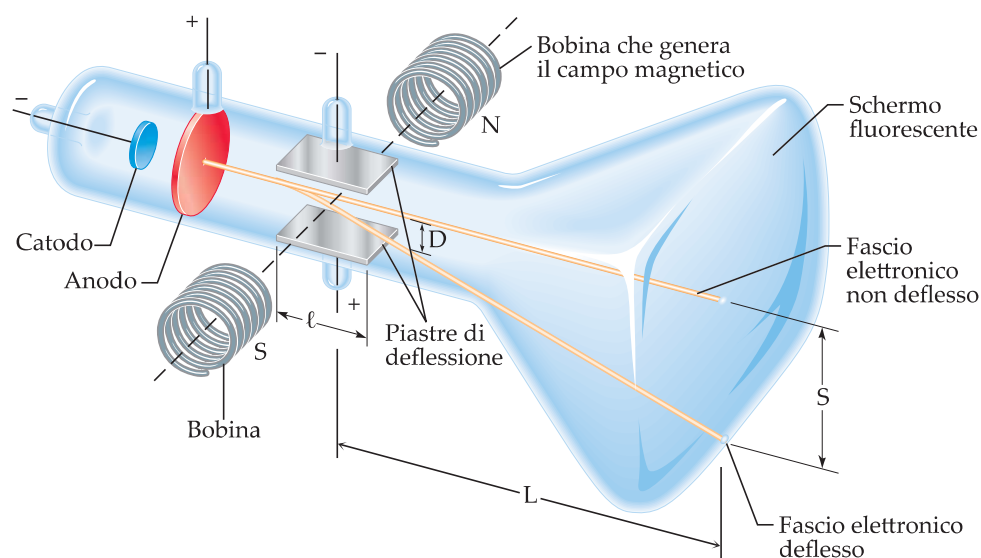
J.J. Thomson (1856-1940) dimostrò che i raggi catodici erano carichi negativamente (applicando un campo elettrico venivano deviati verso l'elettrodo positivo) ed erano indipendenti dalla natura del gas contenuto nel tubo (erano il costituente comune di ogni tipo di sostanza). Thomson riuscì inoltre a determinare il rapporto carica/massa (e/m) dell'elettrone, sottoponendo i raggi catodici all'azione contemporanea di un campo elettrico e di un campo magnetico.

Come illustrato nella **Figura 2.1**, passando attraverso i fori dell'anodo e di una piastra metallica che funzionano da collimatori, un sottile fascio di raggi catodici si dirige verso il centro dello schermo senza subire alcuna deviazione. Applicando un campo magnetico uniforme perpendicolare alla direzione dei raggi, il fascio subisce una deflessione poiché su un elettrone di massa m e carica e , agisce una forza uguale ad Hev , dove H rappresenta l'intensità del campo magnetico e v la velocità dell'elettrone. In particolare l'elettrone percorre una traiettoria circolare con raggio di curvatura r che può essere misurato sperimentalmente dalla deviazione del punto luminoso sullo schermo.

La forza dovuta al campo magnetico deve essere pari alla forza centrifuga $m \frac{v^2}{r}$ per cui:

$$Hev = m \frac{v^2}{r}$$

Da tale eguaglianza si può ricavare $\frac{e}{m} = \frac{v}{Hr}$



▲ **Figura 2.1** Schema dell'esperimento di Thomson. Il tubo di vetro contiene gas rarefatto alla pressione di circa 10^{-2} torr; tra anodo e catodo si applica una differenza di potenziale di circa 10.000 volt. Si promuovono i cosiddetti raggi catodici che sono particelle cariche negativamente e che possono quindi essere deviate da un campo magnetico.

Essendo noti H ed r , per ricavare il rapporto e/m basta conoscere la velocità dell'elettrone, che si può determinare ricorrendo all'applicazione di un campo elettrico di intensità tale da bilanciare l'effetto del campo magnetico: in queste condizioni, ovviamente, non si avrà alcuna deviazione del fascio.

La forza dovuta al campo elettrico che agisce sull'elettrone è uguale ad Ee dove E rappresenta l'intensità del campo elettrico. Uguagliando le due espressioni relative alla forza elettrica e a quella magnetica, si avrà:

$$Hev = Ee$$

da cui si può ricavare:

$$v = \frac{E}{H}$$

Noto così il valore della velocità dell'elettrone, Thomson poté determinare il rapporto $\frac{e}{m}$:

$$\frac{e}{m} = \frac{E}{H^2 r}$$

Tale valore risultò uguale a $-1,76 \cdot 10^{11}$ coulomb/kg.

Successivamente R.A. Millikan (1860-1953), con un esperimento relativamente semplice, riuscì a misurare con notevole accuratezza la carica dell'elettrone che risultò essere pari a $-1,6 \cdot 10^{-19}$ coulomb.

Essendo noto il rapporto e/m , determinato da Thomson, fu possibile così calcolare la massa dell'elettrone che risultò essere pari a $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg.

Poiché gli atomi erano elettricamente neutri, essi dovevano contenere anche particelle positive che annullavano la carica negativa degli elettroni. Con esperimenti eseguiti con tubi di scarica modificati e impiegando gas diversi, fu possibile misurare la massa e la carica degli atomi privati della carica negativa e in particolare dello ione positivo più semplice, ottenuto dalla ionizzazione dell'idrogeno, al quale fu dato il nome di **protone**. Il protone aveva, in valore assoluto, la stessa carica elettrica dell'elettrone e la sua massa risultò pari a $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg, cioè circa 1836 volte più grande di quella dell'elettrone.

La massa dell'atomo di idrogeno risultò all'incirca uguale alla massa del protone (essendo piccolissimo il contributo della massa dell'elettrone), ma per tutti gli altri elementi si trovò che la massa atomica era maggiore della somma delle masse dei rispettivi protoni ed elettroni. Questa differenza fu attribuita alla presenza nell'atomo di un altro tipo di particella, che fu scoperta nel 1932 da J. Chadwick e che fu chiamata **neutrone**. Tale particella risultò ovviamente priva di carica e con una massa quasi uguale a quella del protone.

Nella **Tabella 2.1** vengono riportati i dati relativi alle masse e alle cariche dell'elettrone, del protone e del neutrone.

TABELLA 2.1 Caratteristiche delle particelle subatomiche

Particella	Massa (uma)	Massa (g)	Carica elettrica (coulomb)
Elettrone	0,000549	$9,1095 \cdot 10^{-28}$	$-1,6 \cdot 10^{-19}$
Protone	1,00728	$1,6726 \cdot 10^{-24}$	$+1,6 \cdot 10^{-19}$
Neutrone	1,00867	$1,6750 \cdot 10^{-24}$	0

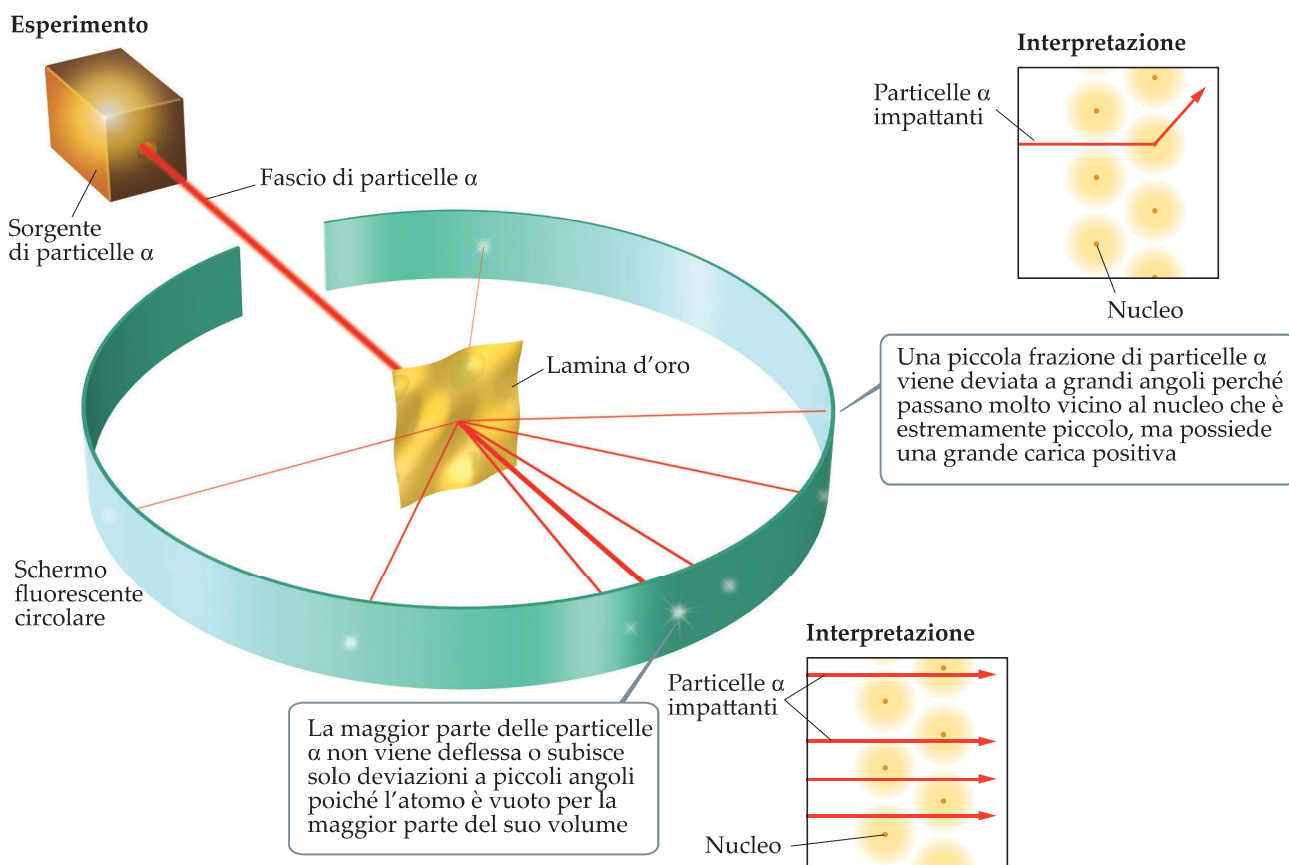


E. Rutherford
(1871-1937)

2.2 | Modelli atomici di Thomson e di Rutherford

Dopo la scoperta dell'elettrone, Thomson propose un modello per interpretare la costituzione dell'atomo, secondo il quale esso era costituito da una sfera uniforme di cariche positive nella quale gli elettroni risultavano distribuiti come dei granelli di pepe entro una palla di cotone.

Tale modello si rivelò presto inadeguato in seguito ad alcuni esperimenti eseguiti da E. Rutherford (1871-1937) sul potere penetrante delle **particelle α** emesse da una sorgente radioattiva (Figura 2.2). Rutherford indirizzò un fascio di particelle α (nuclei di He privi di elettroni, cioè particelle "molto pesanti", ciascuna dotata di due cariche positive) su una sottile lamina d'oro, e si accorse che, nonostante la maggior parte delle particelle mantenesse la traiettoria originale, alcune venivano fortemente deflesse o addirittura rimbalzavano indietro.



▲ **Figura 2.2** Diffusione delle particelle α attraverso una lamina d'oro secondo l'ipotesi di Rutherford.

Questo risultato era inaspettato poiché secondo il modello di Thomson la massa e la carica dovevano essere distribuite uniformemente all'interno degli atomi del metallo. Rutherford nei suoi appunti di laboratorio scrisse che "era come se si sparasse con un cannone contro un foglio di carta ed il proiettile rimbalzando colpisse lo sperimentatore".

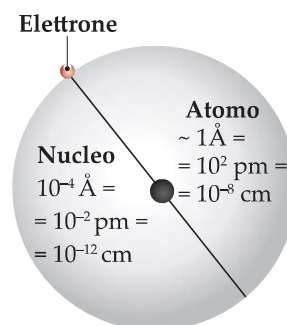
In base a questi risultati Rutherford giunse alla conclusione che l'atomo dovesse consistere di un "nucleo" carico positivamente in cui era concentrata

tutta la massa e da elettroni posti esternamente al nucleo, in numero tale da bilanciare la carica positiva. Quando una particella α collideva con un elettrone, non si avevano significative variazioni di traiettoria poiché la particella positiva era molto più pesante di quella negativa. Invece, le rare volte in cui le particelle α passavano in prossimità di uno dei nuclei, queste venivano deviate di angoli sensibili o addirittura deflesse completamente se centravano in pieno il nucleo.

Secondo Rutherford l'atomo era come un sistema planetario, con il nucleo al posto del sole e gli elettroni al posto dei pianeti. Un tale modello, tuttavia, rappresentava un atomo instabile. Infatti, secondo l'elettrodinamica classica, essendo l'elettrone dotato di carica, nella sua rotazione attorno al nucleo avrebbe dovuto continuamente dissipare energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche e quindi in brevissimo tempo cadere sul nucleo. Come vedremo nei prossimi paragrafi, per giustificare il comportamento dei sistemi microscopici occorrerà abbandonare le teorie della fisica classica e utilizzare i concetti della meccanica quantistica che comincia a muovere i primi passi all'inizio del XX secolo.

È comunque utile sottolineare alcuni punti ricavati dal modello di Rutherford, poiché essi sono ancora validi e riguardano essenzialmente l'ordine di grandezza delle dimensioni del nucleo e dell'atomo.

Come schematizzato nella **Figura 2.3**, nel nucleo è contenuta praticamente tutta la massa dell'atomo, cioè i protoni ed i neutroni (questi ultimi furono solo previsti da Rutherford) e le sue dimensioni sono dell'ordine di 10^{-12} cm. All'esterno del nucleo vi sono gli elettroni che si trovano ad una distanza da esso che è circa 10.000 volte più grande del raggio del nucleo. Queste dimensioni, come si diceva nell'introduzione a questo capitolo, sono lontane dalla nostra percezione. Infatti, se immaginiamo ad esempio che il nucleo sia dell'ordine di 1 cm, in questo caso gli elettroni si troverebbero a circa 10.000 cm, cioè a 100 metri di distanza. Quindi, come si afferma con un'espressione un po' paradossale, l'atomo è "vuoto".



▲ **Figura 2.3** Schema delle dimensioni di un atomo.

2.3 | Numero atomico, numero di massa. Isotopi

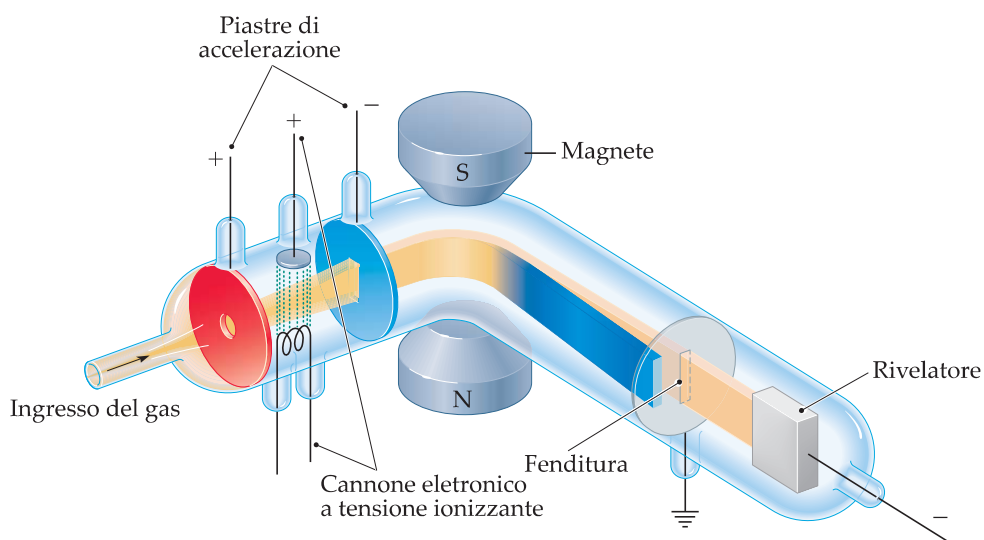
Il numero di protoni presenti in un nucleo è chiamato **numero atomico** e viene indicato con la lettera **Z**. Poiché un atomo è elettricamente neutro, il numero dei protoni deve essere ovviamente uguale al numero degli elettroni.

Nel nucleo sono contenuti anche i neutroni per cui protoni e neutroni vengono genericamente chiamati **nucleoni**. Alla somma del numero dei protoni e dei neutroni è dato il nome di **numero di massa**, che si indica con la lettera **A**. La differenza **A-Z** rappresenta quindi il numero di neutroni contenuti nel nucleo. Quando si vuole mettere in evidenza il numero di massa ed il numero atomico di un particolare atomo **X**, si usa il simbolismo A_ZX .

Il comportamento chimico di un elemento è determinato dal suo numero atomico, cioè dal numero di elettroni e di protoni. È stato tuttavia osservato sperimentalmente che atomi di uno stesso elemento, pur avendo lo stesso numero di protoni, possono differire per il numero di neutroni. Questi atomi, che hanno lo stesso numero atomico ma diverso numero di massa, sono detti **isotopi** ed occupano lo stesso posto nel sistema periodico (vedi Capitolo 3). Per esempio, il boro naturale è costituito da una miscela di due diversi isotopi, il ${}^{10}_5B$ (19,78%), il cui peso atomico è 10,012 uma, e il ${}^{11}_5B$ (80,22%), il cui peso atomico è 11,009 uma.

L'esistenza dei vari isotopi può essere dimostrata mediante l'uso di uno strumento chiamato **spettrometro di massa** che viene schematizzato in **Figura 2.4**.

All'interno dello spettrometro, un filamento riscaldato elettricamente emette elettroni che producono la ionizzazione dell'elemento in esame presente sotto forma di gas. Gli ioni positivi così generati vengono accelerati tramite un'alta differenza di potenziale e successivamente deflessi per azione di un campo magnetico che li costringe a percorrere una traiettoria circolare. L'entità della deflessione dipende dal rapporto q/m (dove q rappresenta la carica complessiva dello ione e m la sua massa).



▲ **Figura 2.4** Schema dello spettrometro di massa.

Le particelle più pesanti subiscono ovviamente una minore deflessione e dalla posizione dei punti di impatto dei diversi fasci di ioni su una lastra è possibile risalire in maniera molto precisa alla loro massa. A parità di carica, le particelle con massa diversa rappresentano ovviamente gli isotopi dell'elemento considerato. Misurando l'intensità dei vari fasci si può stabilire l'**abbondanza percentuale** dei vari isotopi.

Conoscendo i pesi atomici dei singoli isotopi e la loro percentuale, è possibile calcolare il peso atomico dell'elemento naturale. Per esempio, nel caso del boro si ottiene:

$$\frac{(10,012 \text{ uma})(19,78)}{100} + \frac{(11,009 \text{ uma})(80,22)}{100} = 10,81 \text{ uma}$$

Quindi, il peso atomico dell'elemento B è 10,81. Questo valore è un valore **medio**, e i pesi atomici degli elementi riportati nelle tabelle sono di fatto dei pesi atomici medi, che tengono conto della composizione isotopica.

La scoperta degli isotopi, come è evidente, non mette in discussione la teoria atomica, ma l'assunto che gli atomi di uno stesso elemento siano tutti identici non è corretta. Gli isotopi di uno stesso elemento hanno tutti lo stesso comportamento chimico perché hanno lo stesso numero atomico Z . La massa dell'atomo è racchiusa quasi interamente nel nucleo in quanto gli elettroni hanno una massa trascurabile rispetto ai protoni e ai neutroni. La differenza tra la massa calcolata teoricamente e la massa reale di ogni singolo elemento si chiama **difetto di massa**.

Il nucleo di un atomo è caratterizzato dal numero atomico Z (numero dei protoni) e dal numero di massa A (somma dei protoni e dei neutroni). Si definisce **nuclide** una particolare specie atomica con una composizione del nucleo ben determinata.



Inserto 2.1

Calcoliamo il peso atomico “teorico” dei due isotopi del boro, conoscendo la loro composizione in elettroni, protoni e neutroni. Osserveremo un fatto di grande importanza.

massa elettroni:	$5 \cdot 0,000549 \text{ uma} =$	$0,002745 \text{ uma}$
massa protoni:	$5 \cdot 1,007280 \text{ uma} =$	$5,036400 \text{ uma}$
massa neutroni:	$5 \cdot 1,008670 \text{ uma} =$	$5,043350 \text{ uma}$
peso atomico “teorico” del $^{10}_5\text{B}$		$= 10,082495 \text{ uma}$

Per l'isotopo $^{11}_5\text{B}$ il cui peso atomico è $11,009 \text{ uma}$ e che contiene un neutrone in più rispetto all'isotopo $^{10}_5\text{B}$, si può scrivere:

massa elettroni:	$5 \cdot 0,000549 \text{ uma} =$	$0,002745 \text{ uma}$
massa protoni:	$5 \cdot 1,007280 \text{ uma} =$	$5,036400 \text{ uma}$
massa neutroni:	$6 \cdot 1,008670 \text{ uma} =$	$6,052020 \text{ uma}$
peso atomico “teorico” del $^{11}_5\text{B}$		$= 11,091165 \text{ uma}$

Come si vede, i pesi atomici “teorici” calcolati sommando i singoli costituenti dell'atomo sono più alti dei pesi atomici reali. È come se nella formazione degli atomi una certa quantità di massa scomparisse (**difetto di massa**) e ciò si può più facilmente notare tutte le volte in cui avvengono trasformazioni

L'isotopo $^{10}_5\text{B}$, il cui peso atomico è di $10,012 \text{ uma}$, è costituito da 5 elettroni, 5 protoni e 5 neutroni. Conoscendo le masse in uma di queste particelle (Tabella 2.1), si può scrivere:

che implicano la liberazione di grandi quantità di energia. Un esempio importante di liberazione di grandi quantità di energia sono le reazioni nucleari che saranno però solo accennate in questo libro.



Inserto 2.2

Sono noti circa duemila nuclidi stabili ed instabili. Al di sopra del numero atomico 83 (bismuto), tutti i nuclidi sono instabili (radioattivi) mentre i nuclidi più leggeri, con l'eccezione del tecnezio (numero atomico, $Z = 43$) e del promezio (numero atomico, $Z = 61$), sono prevalentemente stabili. Tutti i nuclei instabili subiscono trasformazioni nucleari che alla fine conducono a nuclidi stabili.

Un criterio empirico per fare previsioni sulla stabilità dei nuclei si basa sulla cosiddetta regola del pari e dispari. Si è osservato infatti che dei 264 nuclidi stabili solo 5 hanno numero dispari di protoni e neutroni. I nuclei con numero di protoni e neutroni pari sono generalmente più stabili dei nuclei con numero di protoni e di neutroni pari-dispari o dispari-pari, mentre quelli con composizione dispari-dispari sono instabili e rari in natura. Un'interpretazione di questo comportamento si basa sul fatto che le particelle nucleari, come gli elettroni, sono dotate di movimento di spin e che l'accoppiamento di spin opposti porta ad una situazione di minore energia e, quindi, di maggiore stabilità.

La radioattività naturale o spontanea venne scoperta nel 1896 con le esperienze fatte da Becquerel (1852-1908) che casualmente notò l'annerimento di lastre fotografiche ben chiuse e protette nel loro contenitore, a contatto con un minerale fluorescente di uranio. Quasi contemporaneamente, i coniugi Curie riuscirono ad isolare in un minerale a base di

uranio (la pechblenda) piccolissime quantità di un elemento, chiamato “radio”, risultato circa mille volte più “radioattivo” dell'uranio e ad individuare un altro elemento radioattivo, che fu isolato poco dopo e che fu chiamato polonio.

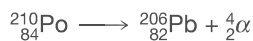
I nuclidi instabili subiscono particolari trasformazioni (trasmutazioni nucleari o decadimenti radioattivi o emissioni radioattive) e vengono genericamente chiamati isotopi radioattivi o radionuclidi. Durante tali trasformazioni, che vengono schematizzate mediante delle reazioni usualmente dette nucleari, si perviene a nuclidi più stabili e vengono emesse particelle e/o radiazioni elettromagnetiche.

Sia nel caso delle trasmutazioni spontanee che in quello delle trasmutazioni indotte, perché una reazione nucleare sia bilanciata, la somma dei numeri di massa dei reagenti deve essere uguale a quella dei prodotti e lo stesso vale per i numeri atomici.

Esempi di decadimento radioattivo:

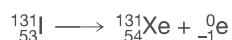
- **Decadimento α .** Consiste nell'emissione di particelle cariche positivamente aventi velocità circa un ordine di grandezza inferiore a quella della luce, numero atomico 2 e numero di massa 4. Le particelle $^4_2\alpha$ possono essere considerate nuclei di He dotati di due cariche positive ($^4_2\text{He}^{2+}$). Tale decadimento produce un nuovo nucleo avente numero atomico minore di due unità e numero

di massa minore di quattro unità, come è descritto dalla seguente reazione:



Le particelle α non sono molto penetranti ma hanno un forte potere ionizzante.

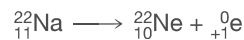
- Decadimento β^- . Consiste nell'emissione di elettroni, che con ovvio simbolismo possono essere indicati come ${}_{-1}^0\text{e}$. Avendo una massa molto piccola e una velocità dell'ordine di quella della luce, a parità di energia cinetica, hanno un potere penetrante elevato e un potere ionizzante minore delle particelle α . Il decadimento β^- produce un nuovo nucleo, avente numero di massa uguale a quello del nucleo di partenza e numero atomico maggiore di una unità, come è mostrato nella seguente reazione:



In pratica in questo decadimento 1 neutrone si trasforma in 1 protone emettendo 1 elettrone.

- Decadimento β^+ . Consiste nell'emissione di positroni ${}_{+1}^0\text{e}$ (particelle con massa uguale a quella dell'elettrone

e carica positiva) e porta alla formazione di un nucleo avente lo stesso numero di massa ed un numero atomico inferiore di un'unità, rispetto al nucleo iniziale, come si può osservare, ad esempio, nella seguente reazione:



In pratica in questo decadimento 1 protone si trasforma in 1 neutrone emettendo 1 positrone.

- Decadimento γ . Consiste nell'emissione di raggi γ che sono radiazioni elettromagnetiche di frequenza elevatissima con una lunghezza d'onda variabile tra 1 a 10^{-3} Å. Tale emissione non porta alla formazione di un nuovo nucleo poiché non si verifica variazione né di numero di massa né di numero atomico. Dopo il decadimento, il nucleo che si forma ha un contenuto energetico inferiore rispetto a quello del nucleo di partenza. Le emissioni γ hanno un potere penetrante notevolissimo e riescono ad attraversare anche grandi spessori di piombo. Il decadimento γ si accompagna spesso ad altri tipi di decadimento quali l' α o il β .

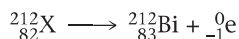


Esempio 2.1

Per emissione di una particella β^- da un nuclide X si ottiene il nuclide ${}_{83}^{212}\text{Bi}$. A sua volta il nuclide X è stato ottenuto per emissione di una particella α da un nuclide Y. Determinare il numero di massa ed il numero atomico dei nuclidi X e Y e, servendosi della tavola periodica, individuare gli elementi X e Y.

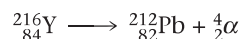
SOLUZIONE

Per il nuclide X si ha:



Osservando la tavola periodica, si osserva che l'elemento con $Z = 82$ è il piombo, per cui il nuclide X è il ${}_{82}^{212}\text{Pb}$.

Per il nuclide Y si ha:



L'elemento con $Z = 84$ è il polonio, per cui il nuclide Y è il ${}_{84}^{216}\text{Po}$.

Una grandezza caratteristica dei nuclei radioattivi che indica il tempo necessario perché un certo numero di nuclei diventi la metà è la grandezza $t_{1/2}$, che è chiamata tempo di dimezzamento o di semitrasformazione. Se per esempio abbiamo 1000 nuclei di un isotopo radioattivo, avente un tempo di dimezzamento di 1 h, ciò vuol dire che in un'ora il numero di nuclei disintegrati è 500, nella seconda ora 250, nella terza 125 e così via.

La conoscenza dei tempi di dimezzamento dei nuclei radioattivi di alcune sostanze può essere utilizzata, ad esempio, per datare reperti archeologici o rocce. In particolare, per la datazione dei reperti archeologici si usa l'isotopo radioattivo ${}^{14}_6\text{C}$ che ha un tempo di dimezzamento di 5730 anni.

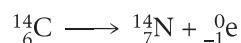
Questo metodo è basato sulla conoscenza del rapporto ${}^{14}_6\text{C}/{}^{12}_6\text{C}$ che è costante negli organismi viventi ma diminuisce negli organismi morti.

L'isotopo radioattivo si forma continuamente nell'alta atmosfera secondo questa reazione:



in cui atomi di azoto reagiscono con neutroni di alta energia provenienti dallo spazio. Questo isotopo del C si combina con l'ossigeno per formare ${}^{14}_6\text{CO}_2$, che è contenuto nell'ordinario biossido di carbonio. Il CO_2 è assorbito dagli

organismi del mondo vegetale attraverso la fotosintesi e dagli organismi del mondo animale attraverso l'alimentazione. Quindi il rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ è costante negli organismi vegetali e animali ed è all'incirca uguale al valore anche esso costante presente nell'atmosfera, finché questi organismi sono in vita. Quando essi cessano di vivere, l'assorbimento di CO_2 cessa e quindi il rapporto $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ tende a diminuire poiché il ^{12}C è molto stabile mentre il ^{14}C decade secondo questa reazione:

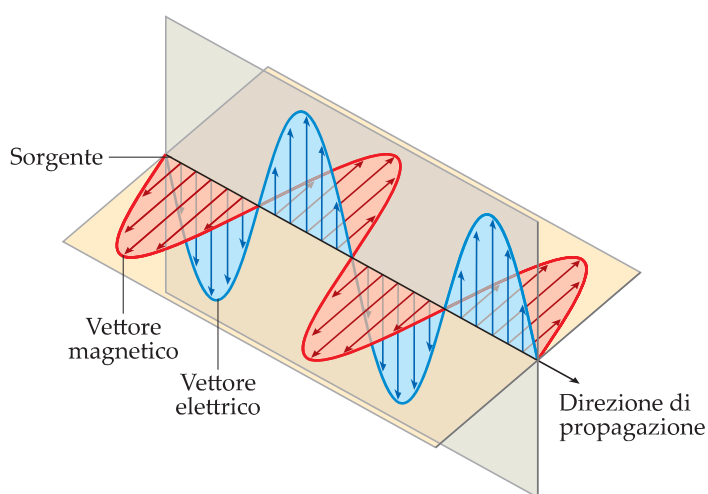


Determinando il contenuto del ^{14}C nel reperto archeologico (vegetale o animale) è possibile ricavare la data dello stesso (più precisamente la data della sua morte). Con questo metodo si possono datare reperti antichi anche di 10.000-20.000 anni.

2.4 | Spettri atomici

La maggior parte delle nostre conoscenze sulla struttura degli atomi e delle molecole proviene da esperimenti nei quali avvengono delle interazioni tra la materia e la luce.

La luce è una forma di energia e può essere rappresentata da un insieme di radiazioni costituite da onde elettromagnetiche che si propagano nello spazio sotto forma di un campo elettrico e di un campo magnetico oscillanti, tra di loro perpendicolari (vedi [Figura 2.5](#)).



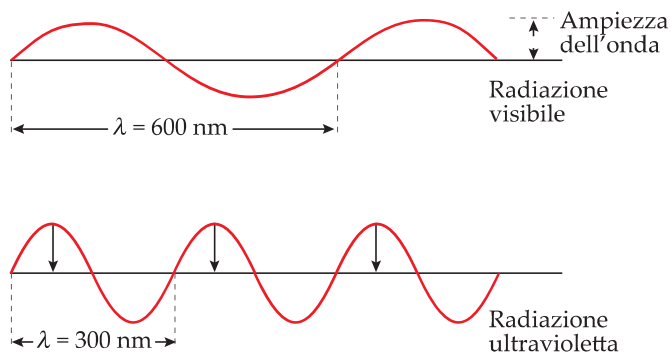
◀ **Figura 2.5** Rappresentazione di un'onda elettromagnetica. Il campo elettrico e il campo magnetico oscillano in piani perpendicolari.

Le grandezze che caratterizzano un'onda elettromagnetica sono:

- la **lunghezza d'onda**, λ , che rappresenta la distanza tra due minimi o due massimi successivi ed è espressa in unità di lunghezza (m, cm, nm, ecc.) ([Figura 2.6](#));
- la **frequenza**, ν , che rappresenta il numero di onde che passano per un punto in un secondo (in altre parole il numero di vibrazioni nell'unità di tempo di un'onda di lunghezza d'onda λ). Essa è espressa in unità di tempo, $(\text{tempo})^{-1}$ e, se il tempo è espresso in secondi, l'unità s^{-1} viene chiamata hertz (Hz). La frequenza di un'onda dipende dalla lunghezza d'onda e dalla velocità di propagazione dell'onda, v , secondo la relazione:

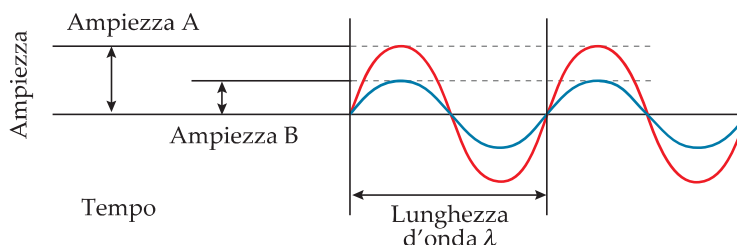
$$\nu = \frac{v}{\lambda}$$

► **Figura 2.6** Esempi di onde elettromagnetiche. L'onda A ha lunghezza d'onda maggiore, mentre l'onda B ha frequenza più alta: le onde elettromagnetiche corte hanno frequenze più alte delle onde elettromagnetiche lunghe.



- l'**ampiezza** che rappresenta l'altezza di un massimo ed è indicativa dell'intensità dell'onda. Come si può notare, per una stessa λ si possono avere ampiezze diverse (**Figura 2.7**).

► **Figura 2.7** Esempi di onde elettromagnetiche.

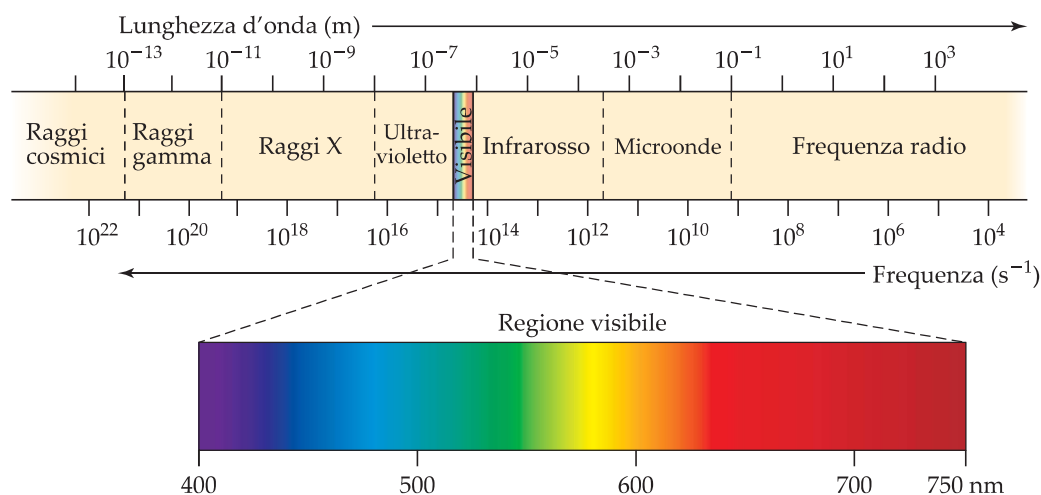


Nel caso delle onde elettromagnetiche, la velocità di propagazione nel vuoto è indipendente dalla lunghezza d'onda o dalla frequenza ed è pari a 300.000 km/s. La velocità della luce nel vuoto viene indicata con c , per cui la relazione tra frequenza e lunghezza d'onda diventa:

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

L'insieme delle radiazioni elettromagnetiche a diverse lunghezze d'onda costituisce lo spettro elettromagnetico. Esso si estende dai picometri (raggi cosmici) a migliaia di metri (onde radio) ed è riportato nella **Figura 2.8**. La luce visibile, cioè quella parte dello spettro elettromagnetico percepibile dall'occhio umano, è costituita da radiazioni con lunghezze d'onda comprese tra circa 400 nm (luce violetta) e circa 800 nm (luce rossa).

► **Figura 2.8** Spettro elettromagnetico.



Esempio 2.2

Calcolare la frequenza in Hz di un'onda elettromagnetica che ha la lunghezza d'onda di 500 nm.

SOLUZIONE

Il problema si risolve applicando la relazione: $v = \frac{c}{\lambda}$.

Se esprimiamo c in m/s, occorrerà esprimere λ in m.

$$c = 300.000 \text{ km/s} = 300.000.000 \text{ m/s} = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} \quad \lambda = 500 \text{ nm} = 500 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

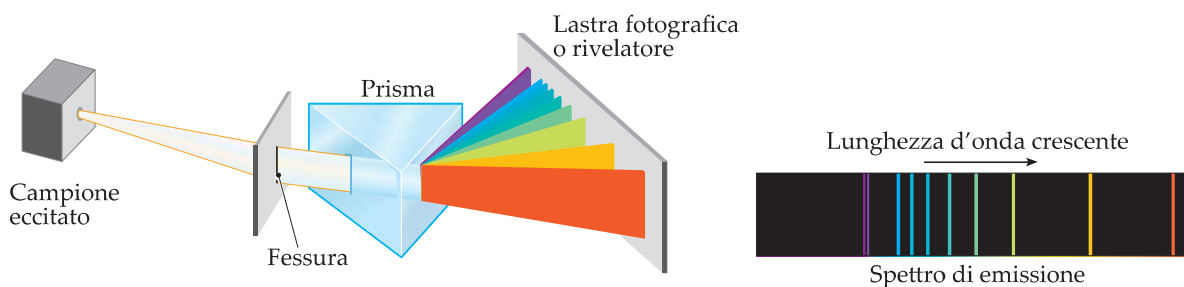
Si ottiene quindi:

$$v = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{5 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 6 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

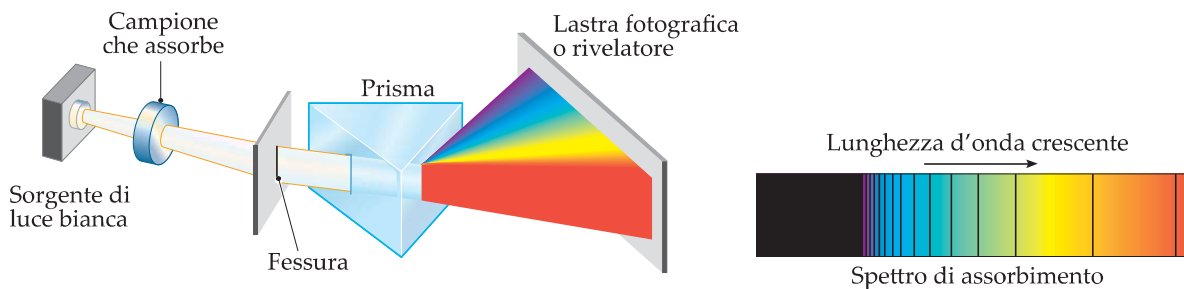
Il risultato indica che l'onda con $\lambda = 500 \text{ nm}$ vibra $6 \cdot 10^{14}$ volte in un secondo.

Quando una sostanza viene eccitata (per esempio per riscaldamento), essa emette delle radiazioni che, fatte passare attraverso un prisma, vengono deviate in maniera differente a seconda della loro lunghezza d'onda. Raccogliendo le radiazioni separate su uno schermo o su una lastra fotografica si ottiene uno **spettro di emissione** (Figura 2.9).

Se invece una sostanza viene fatta attraversare da un fascio di luce bianca, parte delle radiazioni viene assorbita e le rimanenti radiazioni trasmesse danno luogo ad uno **spettro di assorbimento** (Figura 2.10).



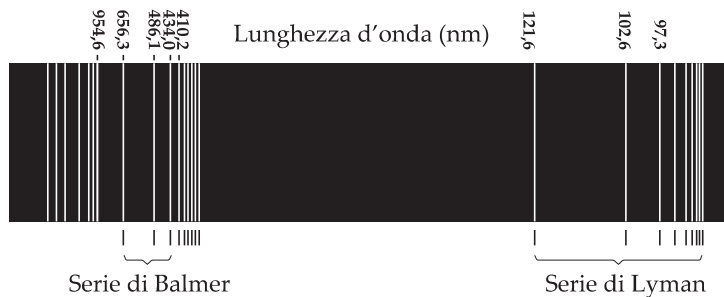
▲ Figura 2.9 Spettro di emissione.



▲ Figura 2.10 Spettro di assorbimento.

Nella luce emessa da un corpo solido portato all'incandescenza sono presenti tutte le lunghezze d'onda, per cui lo spettro risultante è continuo. Quando un gas rarefatto viene eccitato (per riscaldamento, con una scarica elettrica), si ottiene invece uno spettro a righe poiché gli atomi del gas possono emettere soltanto radiazioni di frequenza definita. Tali spettri sono caratteristici per ogni elemento e furono osservati per la prima volta da Melville nel 1750. Il più semplice spettro atomico è quello dell'idrogeno (Figura 2.11).

► **Figura 2.11** Spettro di emissione dell'atomo di idrogeno.

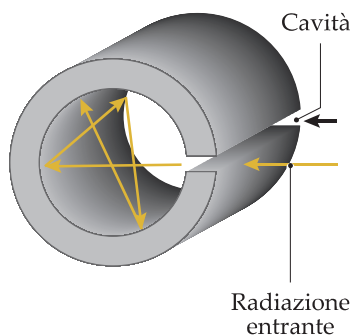


Nel 1855, J. Balmer ricavò un'equazione che metteva in relazione le lunghezze d'onda di quattro righe dello spettro dell'idrogeno (visibili ad occhio nudo) con una serie di numeri interi:

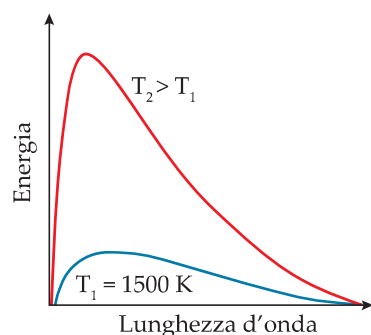
$$\lambda = C \cdot \left(\frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right)$$

dove C è una costante ed n un numero intero che può assumere i valori 3, 4, 5, 6. Questo gruppo definito di righe costituisce una serie spettrale.

2.5 | Spettro di emissione di un corpo nero



▲ **Figura 2.12** Cilindro di metallo cavo che si comporta come un corpo nero.



▲ **Figura 2.13** Curva di distribuzione dell'energia emessa da un corpo nero a diverse temperature.

L'interpretazione degli spettri atomici è risultata impossibile fino a quando non è stato introdotto il concetto di quantizzazione dell'energia, introdotto per la prima volta da Planck nel 1900 per spiegare gli spettri energetici di emissione di un corpo nero.

Un corpo nero è un sistema che assorbe completamente tutte le radiazioni elettromagnetiche da cui è colpito. Esso è una pura idealizzazione in quanto non esiste alcun campione di materia che può assorbire completamente le radiazioni elettromagnetiche che lo investono. Un dispositivo che possa simulare il comportamento di un corpo nero può essere realizzato usando una sfera cava nella quale viene praticato un piccolo foro o anche un cilindro cavo con le pareti interne rivestite di nerofumo (**Figura 2.12**). In questo modo la radiazione, che entra nella superficie interna del cilindro subisce una serie di riflessioni multiple con una probabilità di uscire all'esterno del cilindro prossima a zero.

In **Figura 2.13** è mostrato l'andamento tipico delle curve di distribuzione dell'energia emessa da un corpo nero previo riscaldamento a due temperature differenti (T_1 e T_2). Le radiazioni emesse dal corpo nero sono dovute alle vibrazioni degli atomi del corpo caldo che si comportano come degli **oscillatori** elementari. Come si vede in **Figura 2.13**, la quantità di energia emessa alle basse e alle alte lunghezze d'onda è minima e, inoltre, l'altezza del massimo delle curve e l'area sottesa alle stesse aumenta al crescere della temperatura.

Tutte le conoscenze delle leggi della fisica classica si rivelarono insufficienti per poter giustificare tale distribuzione di energia. M. Planck (1858-1947) avanzò la rivoluzionaria ipotesi che l'energia dei singoli oscillatori elementari non fosse una grandezza continua bensì discreta e che risultasse sempre multipla di un certo valore elementare non ulteriormente divisibile, $h\nu$, dove ν è la frequenza e h è una costante, oggi nota come **costante di Planck**, il cui valore è $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$:

$$E = h\nu$$

L. Palmisano • G. Marcì • A. Costantini • G. Luciani • M. Schiavello

Elementi di Chimica

Accedi all'ebook e ai contenuti digitali > Espandi le tue risorse > con un libro che **non pesa** e si **adatta** alle dimensioni del tuo **lettore**



All'interno del volume il **codice personale** e le istruzioni per accedere alla versione **ebook** del testo e agli ulteriori servizi. L'accesso alle risorse digitali è **gratuito** ma limitato a **18 mesi dalla attivazione del servizio**.

