

IL COMPORTAMENTO DELLA MATERIA

di Leonardo Rubino

Agosto 1990 – Rev. 00

Agosto 2011 – Rev. 01

Indice:

-Indice.	Pag.1
-Introduzione.	Pag.2
-Capitolo 1: Come l'uomo ha imparato a conoscere la materia.	Pag.2
Par. 1.1: Leggi ed intuizioni di base dei pionieri della chimica e della fisica.	Pag.2
Par. 1.2: L'Equazione di Stato dei Gas Perfetti.	Pag.6
Par. 1.3: Interpretazione microscopica delle grandezze termodinamiche.	Pag.7
Par. 1.4: Ancora sui metodi per la determinazione del peso molecolare.	Pag.9
Par. 1.5: La Tavola Periodica degli Elementi (di Mendeleev).	Pag.10
Par. 1.6: La struttura dell'atomo e la scoperta dei nuclei atomici.	Pag.11
Par. 1.7: Legami chimici.	Pag.15

Introduzione.

Trascurerò, in questa sede, le ipotesi fatte, ad esempio, dagli antichi greci e anche da altri, sui quattro elementi (stoicheion-στοιχείον) costitutivi del cosmo, sull' "atomo" ecc, in quanto, seppur ricche di spiritualità, attingevano più dalla fantasia interpretativa che dall'osservazione scientifica dei fatti.

Il fuoco, ad esempio, se lo identifichiamo con le sue lingue (appunto) di fuoco, non è un elemento, ma è fatto di vari gas incandescenti, dunque luminosi. L'acqua è un composto di due gas, l'aria una miscela di gas e la terra, men che meno, non è un singolo elemento, almeno dal punto di vista prettamente chimico.

Nella personale opinione di chi scrive, è decisamente più interessante analizzare tutte le intuizioni e le scoperte fatte, con metodo scientifico, dai pionieri della chimica e della fisica negli ultimissimi secoli. Grazie alla formulazione delle loro leggi, si è riusciti, ad esempio, a valutare l'enorme numero di atomi o molecole in un dato volume palpabile di sostanza (Numero di Avogadro N_A), senza ovviamente ricorrere ad una conta diretta, tutt'oggi impossibile, ed a valutare massa e dimensioni dei singoli atomi, delle singole molecole (massa della data sostanza fratto N_A e volume della data sostanza fratto N_A) e dei singoli nucleoni (pag. 5) nonostante, sempre a tutt'oggi, la "reale" e "propriamente detta" osservazione, al microscopio, di un atomo non sia né pienamente possibile, né tantomeno (quantisticamente) completamente concepibile.

Penso che quanto fatto da tali pionieri sia uno dei massimi esempi di come l'uso del metodo scientifico da parte di un intelletto umano, possa davvero portare a risultati e conoscenze che, per indagine osservativa oculare diretta, sarebbero stati impossibili da raggiungere. Ecco perché ho scelto di trattare, in questa sede, l'argomento, seppur in modo dichiaratamente rudimentale e con lo spirito di uno che scrive per capire ancora meglio e godere ancor più di quanto escogitato e scoperto da quelle menti umane, piuttosto che per insegnare qualcosa a qualcuno. Menti umane, quelle, meravigliose e, ovviamente, di livello superiore alla media, anche perché, soprattutto oggi, pare ci vada davvero poco, e la TV (non tutta) ci è testimone.

E sottolineo ancora la potenza del metodo scientifico, evidentissima nelle scoperte che andrò a ricordare in queste pagine, metodo questo (quello appunto scientifico) che si potrebbe più semplicemente chiamare metodo dell'ovvietà e/o dell'onestà intellettuale e/o della semplicità/spontaneità di chi vuol vedere le cose per come si presentano, e non per come vorrebbe che fossero.

Tra me e me, ritengo che l'adozione del metodo scientifico già da subito dopo la caduta dell'Impero Romano, invece che una sporta di secoli dopo, ci avrebbe fatto risparmiare, come minimo, tutto il medioevo, anche se c'è da riconoscere che gli aspetti medievali che ogni secolo ha, tipo quelli del recentissimo secolo scorso (1914-1918 e 1939-1945) hanno davvero poco da invidiare al medioevo ufficiale, anzi!

Capitolo 1: Come l'uomo ha imparato a conoscere la materia.

Par. 1.1: Leggi ed intuizioni di base dei pionieri della chimica e della fisica.

legge di Lavoisier:

La somma delle masse delle sostanze reagenti è uguale alla somma delle masse delle sostanze che si formano in una reazione chimica.

(tale legge la ritengo anche intuitiva; osservo poi che volendo cercare il pelo nell'uovo, per Einstein, nella reazione, la massa potrebbe non conservarsi pienamente; l'energia invece sì. E cercando poi il pelo nel pelo dell'uovo, personalmente, penso che, per la meccanica quantistica, localmente, manco l'energia potrebbe conservarsi assolutamente)

legge delle Proporzioni Definite, o di Proust (1799):

allorchè gli elementi reagiscono tra di loro, ciò avviene in proporzioni ben definite e costanti, in modo che la composizione di un composto chimico è indipendente dal metodo di preparazione.

Esempio:

Ossido di carbonio CO: 57,15% (massa) di Ossigeno e 42,85% di Carbonio

Ossigeno/Carbonio: 1,334

poi:

Anidride carbonica CO₂: 72,73% di Ossigeno e 27,27% di Carbonio

Ossigeno/Carbonio: 2,667

da cui: $1,334/2,667=1/2$!!!!

legge delle Proporzioni Multiple, o di Dalton (1803):

le masse di un dato elemento che, in diversi composti definiti, si combinano direttamente con la medesima massa di un altro elemento, stanno tra di loro in un rapporto che è espresso da numeri interi, generalmente piccoli.

legge di Richter (1792):

quantità di elementi, le quali siano equivalenti chimicamente alla stessa quantità di un terzo, si equivalgono tra di loro.

Esempio:

-nell'acqua (H₂O), una parte in peso di idrogeno è combinata con otto di ossigeno

-nell'idruro di litio, 1 di idrogeno con 7 di litio

-nell'ossido di litio, 7 di litio con 8 di ossigeno

Legge di Gay-Lussac (1808) (o legge delle Proporzioni Semplici, in volume):

Quando due sostanze allo stato gassoso reagiscono tra di loro, i numeri che misurano i volumi di esse che si combinano, stanno tra di loro in un rapporto razionale semplice. Se anche la sostanza formata è gassosa nelle condizioni di esperienza, il volume da essa occupato sta ai volumi di ciascuna delle sostanze reagenti in rapporti razionali semplici.

Esempio:

volumi di idrogeno ed ossigeno che si uniscono a formare acqua stanno nel rapporto 2 a 1.

ossido di carbonio-ossigeno: 2 a 1

idrogeno-azoto: 3 a 1

legge di Avogadro: ($N_A = 6,022 \cdot 10^{26}$ molecole/chilomole)

volumi uguali di gas, nelle medesime condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole.

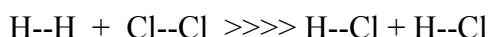
Evidentemente, essendo le dimensioni di nuclei ed elettroni insignificanti rispetto a quelle complessive degli atomi e delle molecole ed essendo in un gas (facilmente comprimibile) il volume una quantità variabile, la legge di Avogadro imparenta, a ragione, i gas tra loro (nell'opinione di chi scrive).

Le leggi sui rapporti ponderali ci indicano che il quantitativo degli atomi contenuti in una molecola è espresso da numeri interi, generalmente piccoli.

La legge di Gay-Lussac per le sostanze che si combinano allo stato gassoso, ci dice che il rapporto tra i volumi delle sostanze reagenti è semplice

Si deduce allora che deve essere semplice anche il rapporto tra i numeri di particelle contenute in volumi uguali di gas, alle medesime condizioni di t e p .

Sappiamo, ad esempio, che 1 volume di H_2 si combina con 1 volume di Cl_2 per dare due volumi di acido cloridrico HCl ; avviene cioè:



$$(1 \text{ vol}) + (1 \text{ vol}) \ggg (1 \text{ vol}) + (1 \text{ vol}) = 2 \text{ vol}$$

Se due volumi uguali di gas hanno masse rispettivamente $M_t = Nm$ e $M'_t = Nm'$, con N numero di Avogadro ed m ed m' le masse delle singole molecole, $\ggg M_t/M'_t = m/m'$.

Esempio: molecola di idrogeno (biatomica), peso molecolare 2,016. A $0^\circ C$ e 1 atm di pressione, si ha che 1 l di azoto ha una massa di 1,25g ed 1l di idrogeno 0,09g; allora:

$$1,25/0,09 = x/2,016 \ggg x = 28,0, \text{ cioè il peso molecolare dell'azoto.}$$

Principio, o Regola di Cannizzaro:

il peso atomico di un elemento si identifica con il numero che rappresenta la più piccola quantità in peso di tale elemento, contenuta in una quantità in peso pari al peso molecolare di ognuno dei suoi composti.

Esempio: composti del cloro

Composti del cloro	A – Peso molecolare determinato con la legge di Avogadro	B - % in peso di cloro	AxB – Parti di cloro
Cloruro di idrogeno	36,5	97,2	35,5
Fosgene	98,9	71,7	71
Cloroformio	119,4	89,2	106,5
Dicloroetano	99,0	71,7	71
Cloruro di metile	50,5	70,2	35,5
Tetracloruro di carbonio	153,8	92,2	142
	A	B ($x\% = x/100$)	AxB

I valori dell'ultima colonna sono multipli di 35,5.

Essendo questo il numero più piccolo della colonna, ed assumendo che ispezionando una quantità elevata di composti di un elemento, almeno in uno di essi sia contenuto (nella sua molecola) un solo atomo di cloro, (è il caso del cloruro di idrogeno) 35,5 può essere assunto come peso atomico per il cloro.

Legge di Dulong e Petit:

Il calore atomico dei solidi è approssimativamente uguale a 6,2.

$$\text{CALORE ATOMICO} = \text{CALORE SPECIFICO} \times \text{PESO ATOMICO} = 6,2$$

Anche tale legge può essere utilizzata per una valutazione approssimativa del peso atomico.

Ci sono eccezioni alla legge di Dulong e Petit riguardo alcuni elementi, tutti con peso atomico basso (<30) e temperatura di fusione elevata:

Berillio (1280°C), Boro (circa 2100°C), Carbonio (3500°C), Silicio(1430°C).

Esempio del silicio:

-40°C >>> C.A.=3,81

21,6°C >>> C.A.=4,75

86°C >>> C.A.=5,32

232,4°C >>> C.A.=5,68 circa 6,2

Si veda pag. 9 per una deduzione teorica di tale legge.

Chilomole

La chilomole, o chilogrammomolecola, è il numero di kg di un elemento, o di un composto, pari al suo peso molecolare.

Il chilogrammoatomo è invece quello pari al peso atomico.

Per Avogadro, in una chilomole sono contenute $6,022 \cdot 10^{26}$ molecole. Vedremo a pag. 9, ad esempio tramite la (1.6), come tale numero può essere calcolato partendo dalle grandezze macroscopiche.

1 kmol di carbonio=12kg di carbonio

Peso di un atomo di carbonio = $12 / 6,022 \cdot 10^{26} = 1,99 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ (per la massa del protone, o del neutrone, basta dividere ancora per 12 e si ottiene: $\cong 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$).

Valenza:

(un po' semplicisticamente) la valenza serve ad indicare il numero degli atomi estranei che possono combinarsi con un atomo di un elemento dato.

Esempio: (composti dell'idrogeno)

Acido fluoridrico HF (F è monovalente)

Acqua H₂O (O è bivalente)

Ammoniaca NH₃ (N è trivalente)

Metano CH₄ (C è tetravalente)

Legge di Boyle:

per un gas (perfetto) si verifica che, a temperatura costante: $(PV)_{t=const} = K$ (costante).

Il grafico PV sarà dunque un'iperbole. Quando, a breve, dimostreremo l'Equazione di Stato dei Gas Perfetti, ciò sarà più chiaro.

Leggi di Volta e di Gay-Lussac:

per un gas, si ha che,

$$\text{a pressione costante: } (V_t)_P = V_{0^\circ C}(1 + \alpha t) \quad (1.1)$$

$$\text{e a volume costante: } (P_t)_V = P_{0^\circ C}(1 + \alpha t) \quad (1.2)$$

con $\alpha = 1/273$ per tutti i gas e V_t e P_t si intendono appunto alla generica temperatura t .

Le (1.1) e (1.2) sono valide già solo per il fatto che possono essere considerate lo sviluppo in serie di Taylor (troncato) delle funzioni $V(t)$ e $P(t)$.

Ricordiamo poi la temperatura assoluta in kelvin: $T[K] = 273,15 + t[^\circ C]$

Par. 1.2: L'Equazione di Stato dei Gas Perfetti.

$$PV = nRT$$

R è la costante universale dei gas e vale 8314 J/(kmol K)

dimostrazione:

una generica equazione di stato è del tipo $f(V,P,T)=0$. Ricordiamo poi che una kmol di gas è una quantità di gas pari al peso molecolare del gas stesso e a $T=273,15K=0^\circ C$ e $P_0=101.325 \text{ Pa}=1 \text{ atm}$, il suo volume è $V_0=22,414\text{m}^3$.

Consideriamo ora la seguente trasformazione AC + CB, come in figura 1.1:

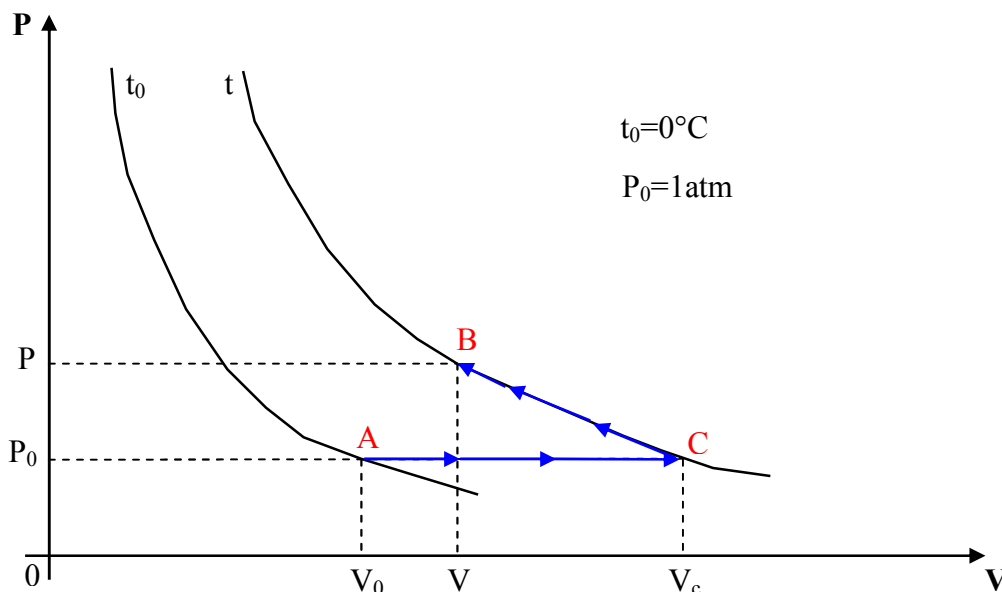


Fig. 1.1: Trasformazioni per la dimostrazione dell'Eq. di Stato.

Abbiamo due isoterme, a $t_0=0^\circ\text{C}$ e t , sulle quali vale dunque la Legge di Boyle.
Sull'isoterma t , riguardo i punti B e C, possiamo quindi scrivere, per Boyle, che:

$$PV = P_0V_c$$

mentre per Volta e Gay-Lussac, riguardo i punti A e C, possiamo ovviamente scrivere che:

$$(PV = P_0V_c) = P_0V_0(1 + \alpha t) = P_0V_0\left(1 + \frac{1}{273,15}t\right) = P_0V_0\left(\frac{273,15 + t}{273,15}\right) = \frac{P_0V_0}{273,15}T \quad (1.3)$$

Ora, per n kmol di gas, ciascuna di volume $v_0=22,414\text{m}^3$, si ha:

$V_0 = n v_0 = n 22,414\text{m}^3$, e dunque, per la (1.3), si ha, in definitiva:

$$PV = n \frac{P_0 v_0}{273,15} T = \boxed{nRT = PV} \quad (\text{Eq. di Stato dei Gas Perfetti})$$

$$\text{con } R = \frac{P_0 v_0}{273,15} = \frac{101,325 \times 22,414}{273,15} = 8314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{kmol}} \quad (\text{costante universale dei gas}).$$

Par. 1.3: Interpretazione microscopica delle grandezze termodinamiche.

Consideriamo un recipiente cubico di lato a , contenente gas perfetto; una molecola di gas urta elasticamente una parete ed inverte il suo cammino.

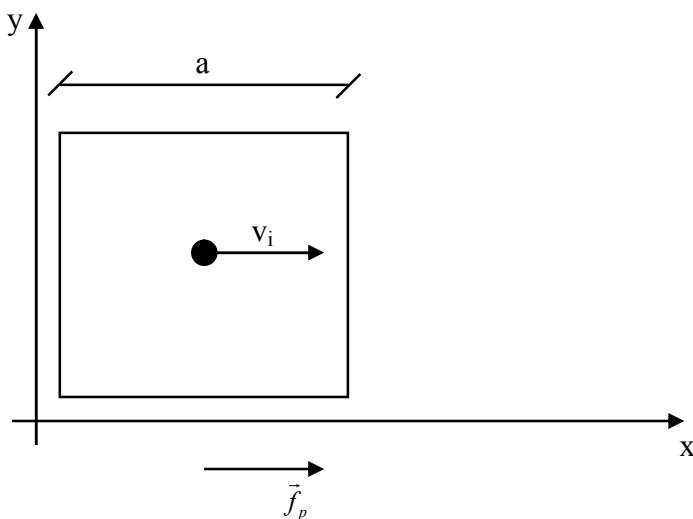


Fig. 1.2: Scatola cubica contenente il gas.

Nel momento dell'inversione del cammino, $v_i = -v_f$ e dunque:

$$\Delta q_x = -2mv_x$$

Il tempo τ tra due urti successivi è ovviamente pari a $2a/v_x$ (la molecola percorre a in avanti e indietro).

Tra due istanti t_A e t_B , la molecola compie un numero k di urti:

$$k = \frac{t_B - t_A}{\tau} = (t_B - t_A) \frac{v_x}{2a}$$

Sia ora \vec{f}_p la forza che la molecola esercita sulla parete ed \vec{f}_m la forza che invece subisce; ovviamente: $\vec{f}_p = -\vec{f}_m$. Facciamo ora una valutazione basata sull'impulso ($I = \int_{t_1}^{t_2} f \cdot dt = \Delta q$):

$$-\int_{t_A}^{t_B} f_m dt = +\int_{t_A}^{t_B} f_p dt = k\Delta q = (t_B - t_A) \frac{v_x}{2a} 2mv_x = (t_B - t_A) \frac{mv_x^2}{a}$$

e sommando ora su tutte le particelle, si ha:

$$\Sigma \int_{t_A}^{t_B} f_p dt = \int_{t_A}^{t_B} (\Sigma f_p) dt = \int_{t_A}^{t_B} F_p dt = \frac{(t_B - t_A)}{a} \Sigma mv_x^2 .$$

Essendo le molecole numerosissime, F_p è praticamente costante (è un valor medio) e può dunque uscire dall'integrale e dunque:

$$\int_{t_A}^{t_B} F_p dt = F_p \int_{t_A}^{t_B} dt = F_p (t_B - t_A), \text{ da cui: } F_p = \frac{1}{a} \Sigma mv_x^2, \text{ e dunque:}$$

$$P = \frac{F_p}{a^2} = \frac{1}{a^3} \Sigma mv_x^2 = \frac{\Sigma mv_x^2}{V} .$$

Essendo ora che il n. di molecole = n. di moli x n. di Avogadro N_A ($N = n \cdot N_A$), segue che:

$$P = \frac{\Sigma mv_x^2}{V} = \frac{nN_A}{V} \frac{\Sigma mv_x^2}{N} = \frac{nN_A}{V} m\bar{v}_x^2 \quad (1.4)$$

dove $\bar{v}_x^2 = \frac{\Sigma v_x^2}{N}$ è la velocità quadratica media. Dal momento poi che lo stesso accade anche sugli altri due assi y e z, si ha:

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = 3\bar{v}_x^2, \text{ ossia: } \bar{v}_x^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2 \text{ e allora la (1.4) diviene:}$$

$$P = \frac{nN_A}{3V} m\bar{v}^2 . \quad (1.5)$$

La velocità vettoriale media (e dunque non la quadratica media) è nulla, poichè il gas è complessivamente fermo nel recipiente.

Adesso, per una molecola, l'energia cinetica è: $E_K = \frac{1}{2} m\bar{v}^2$; sostituiamo, in quest'ultima,

l'espressione di \bar{v}^2 ricavabile dalla (1.5); otteniamo:

$$\frac{1}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{PV}{nN_A}, \text{ ma per l'Equazione di Stato dei Gas Perfetti, si ha: } PV = nRT, \text{ da cui:}$$

$$E_K = \frac{3}{2} kT, \text{ dove } k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} J / K \text{ è la famosa Costante di Boltzmann.}$$

Per l'energia di tutto il gas, si ha invece:

$$U = \frac{3}{2} n N_A k T = \frac{3}{2} n R T, \quad (1.6)$$

ma per la definizione stessa di calore specifico a volume costante C_V , si ha che: $U = n C_V T$, da cui, per confronto con la (1.6), si ottiene: $C_V = \frac{3}{2} R$.

Un gas ha $n N_A$ molecole, ognuna delle quali ha 3 gradi di libertà, dunque, in totale, si hanno $3 n N_A$ gradi di libertà.

Per un gas a molecola biatomica, essendo possibili anche certe rotazioni della stessa, si avranno 5 gradi di libertà e dunque: $C_V = \frac{5}{2} R$.

Per un gas a molecola poliatomico, la stessa ha il numero massimo di gradi di libertà, ossia 6, da cui: $C_V = \frac{6}{2} R = 3R \cong 6 \frac{\text{kcal}}{\text{K} \cdot \text{kmol}}$ ossia una prova teorica della Legge di Dulong e Petit già esposta in precedenza.

Equazione di Stato dei Gas Reali (di Van Der Waals):

$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$; a e b variano da gas a gas; si vede poi che a P e a V sono stati aggiunti piccole quantità correttive)

Par. 1.4: Ancora sui metodi per la determinazione del peso molecolare.

Premessa sulla Pressione Parziale:

Se si hanno x gas, che non reagiscono tra loro, dentro un volume V, allora si può intuire quanto effettivamente risulta, e cioè che:

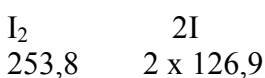
$PV = (n_1 + n_2 + \dots + n_x)RT$, cioè ogni gas contribuisce linearmente col suo numero di chilomoli, nella equazione di stato.

Metodo di Meyer (per la determinazione dei pesi molecolari M delle sostanze gassose o di solidi e liquidi che possono essere portati allo stato gassoso – 1878):

$$PV = \frac{kg}{M} RT, \text{ da cui: } M = \frac{kg}{PV} RT.$$

Metodo sulla Dissociazione Termica:

Esempio dello Iodio:



α =grado di dissociazione

se dopo la dissociazione la molecola originaria dà luogo a z molecole, si ha:

αN =molecole dissociate

$N - \alpha N$ =molecole indissociate

$z\alpha N$ =molecole prodotte nella dissociazione

il N. totale di molecole è: $N - \alpha N + z\alpha N = N[1 + \alpha(z-1)]$

$[1 + \alpha(z-1)]$ è il binomio di dissociazione

Il peso molecolare apparente sarà: $M_a = M/[1 + \alpha(z-1)]$, dove M è il peso molecolare iniziale. Si ha:

$$\alpha = \frac{M - M_a}{M_a(z-1)}; \text{ per lo iodio, ad } 832^\circ\text{C} (z=2) \text{ si ha che } \alpha=0,10=10\%. \text{ Inoltre, } \rho_{fin} = \rho_{in}[1 + \alpha(z-1)].$$

Dunque, grazie alle precedenti relazioni, possiamo affermare che il fenomeno della dissociazione termica è utile per la determinazione dei pesi molecolari di determinate sostanze.

Legge di Graham:

dati due gas diversi, a parità di pressione e temperatura, le loro velocità di efflusso attraverso fori sottili o pareti porose sono inversamente proporzionali alla radice quadrata delle rispettive masse volumiche δ :

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{\delta_2}}{\sqrt{\delta_1}}. \quad (1.7)$$

A parità di T e P, il volume V è lo stesso per i due gas e, dunque, si ha anche che:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}, \text{ ossia il rapporto delle radici dei pesi molecolari.}$$

dimostrazione:

dalla teoria cinetica dei gas (vedere pagina 7), sappiamo che:

$$PV = \frac{1}{3} Nmv^2 \text{ da cui: } v = \sqrt{\frac{3PV}{Nm}} = \sqrt{\frac{3P}{\delta}}. \text{ Allora, a parità di P, si ha, per rapporto, proprio la Legge di Graham (1.7).}$$

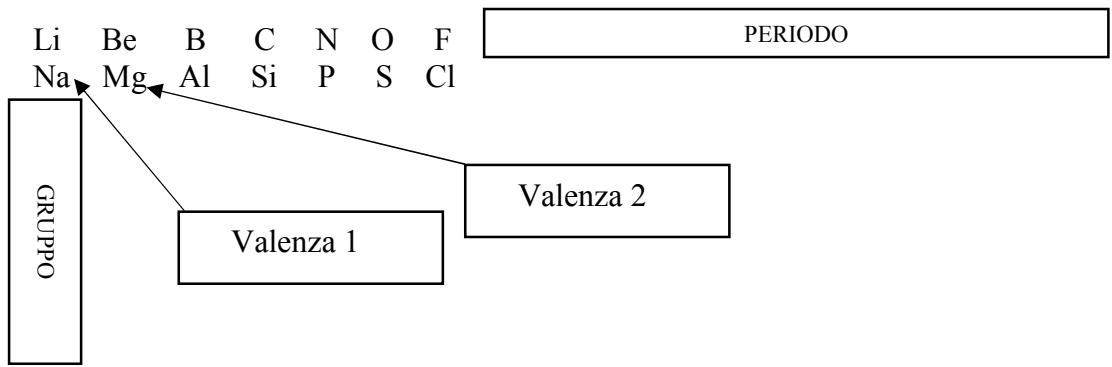
Dunque, anche qui, grazie alle precedenti relazioni, possiamo affermare che il fenomeno dell'efflusso di gas da fori sottili è utile per la determinazione dei pesi molecolari di determinate sostanze.

Par. 1.5: La Tavola Periodica degli Elementi (di Mendeleev).

Scriviamo i simboli dei primi elementi in ordine di peso atomico:

Li	Be	B	C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
6,9	9	10,8	12,0	14,0	16,0	19,0	23,0	24,3	27,0	28,1	31,0	32,0	35,5

Dopo il francio F, si ripresentano le stesse caratteristiche chimiche, dunque:



Si aggiunge poi il gas nobile, al fondo. Nel caso del primissimo periodo, si ha solo un elemento (H) col relativo gas nobile (He).

Se si contano gli elementi dei singoli periodi si trovano i valori:

2, 8, 8, 18, 18, 32 , cioè la progressione:

$$2 = 2 \cdot 1^2 \quad 8 = 2 \cdot 2^2 \quad 18 = 2 \cdot 3^2 \quad 32 = 2 \cdot 4^2$$

C'è un piano matematico! (quantistico)

Par. 1.6: La struttura dell'atomo e la scoperta dei nuclei atomici.

La scoperta dei nuclei atomici – L'esperienza di Rutherford:

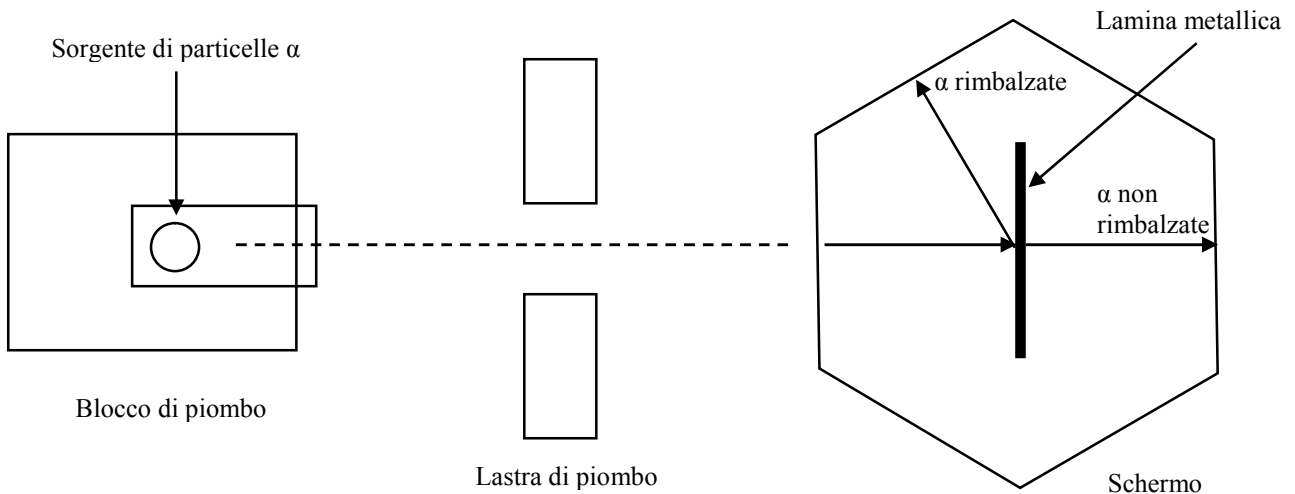


Fig. 1.3: L'Esperienza di Rutherford.

Le particelle α possono essere emesse, per radioattività, da alcuni elementi, ovviamente radioattivi; le stesse constano di un nucleo di elio (due protoni e due neutroni).

Alcune particelle α vengono rimbalzate pesantemente (quelle che colpiscono i nuclei della lamina metallica!); altre per nulla.

Esistono dunque dei nuclei, piccoli e pesanti.

Il modello atomico di Bohr:

Come spiegato anche in mio file al link (pagina 19)

http://www.fisicamente.net/FISICA_2/quantizzazione_universo.pdf

valgono le seguenti equazioni:

$$E = h\nu, \quad E = mc^2.$$

Poi, l'equilibrio tra forza elettrostatica e forza centrifuga, nel sistema nucleo elettrone, fornisce:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z \cdot e \cdot e}{r^2} = m \frac{v^2}{r}; \quad (1.8)$$

(Z è il numero atomico, cioè il numero di protoni (+) nel nucleo) poi, con ovvietà:

$mc^2 = h\nu = mcc \gg \gg h = mc \frac{c}{\nu} = mc\lambda$, da cui $\lambda = \frac{h}{mc}$. Ora, per una particella con massa a riposo non nulla, si ha invece:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{lunghezza d'onda di De Broglie, 1923}).$$

Anche alla materia vengono dunque associate caratteristiche ondulatorie, in quanto una sfuggente particella non può essere ridotta ad un punto senza dimensioni, ma bensì ad una nuvoletta entro cui è più probabile trovare la particella stessa; matematicamente parlando: un'onda.

Se ora si suppone che la circonferenza dell'orbitale percorso dall'elettrone è n volte λ , allora:

$$mv\lambda = h = mv \frac{2\pi r}{n}, \quad \text{da cui: } v = \frac{nh}{2\pi mr} \quad \text{e qui "n" è il numero quantico principale.}$$

Ripartendo ora dalla (1.8):

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{m}{r} \left(\frac{nh}{2\pi mr} \right)^2 \quad \text{da cui } r = \frac{n^2 \epsilon_0 h^2}{mZe^2 \pi} \quad \text{ossia } r = k \frac{n^2}{Z}.$$

Per la 1^a orbita dell'idrogeno (n=1), si ha il raggio di Bohr ($r = 0,529 \cdot 10^{-10} m = 0,529 \text{ \AA}$)

Considerando ora $v=0$ a distanza infinita dal nucleo, segue che il lavoro necessario per portare l'elettrone da r ad infinito è:

$$V(r) = \int_{R=r}^{R=\infty} \vec{F} \cdot d\vec{s} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{R=r}^{R=\infty} \frac{Ze^2}{R^2} dR = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

Per l'energia totale: $E = E_k + V = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$, ma per la (1.8) si ha che $\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = \frac{1}{2}mv^2$,

da cui:

$$E = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Z^2 e^4 m}{8n^2 \epsilon_0^2 h^2}.$$

Dunque, nel passaggio da b ad a, si ha:

$$E_b - E_a = -\frac{Z^2 e^4 m}{8n_b^2 \epsilon_0^2 h^2} + \frac{Z^2 e^4 m}{8n_a^2 \epsilon_0^2 h^2} = \frac{Z^2 e^4 m}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right) = h\nu \quad (1.9)$$

Ora, essendo che $\frac{1}{\lambda} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\Delta E}{hc}$, segue che:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{Z^2 e^4 m}{8\epsilon_0^2 ch^3} \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right) = RZ^2 \left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right).$$

R è la Costante di Rydberg.

Dunque, n è il numero quantico principale (l'orbitale, ossia i valori da 1 in su). Poi vi è il numero quantico secondario, o azimutale (l, ossia "elle", che va da 0 ad n-1 e richiama i sottolivelli e la forma degli orbitali).

Vi è poi ancora il numero quantico magnetico (m, che va da -l a +l e che richiama l'orientamento delle orbite).

Chiudiamo infine con il numero quantico di spin (s, sulla rotazione dell'elettrone intorno a se stesso).

Gli orbitali, o gusci, si indicano con le 7 lettere maiuscole K, L, M, N, O, P e Q.

I sottolivelli si indicano anche con le quattro lettere s, p, d ed f ed ognuno può contenere, al massimo, rispettivamente 2, 6, 10 e 14 elettroni. Tali orbitali hanno determinate forme, ad otto, sferici, ecc. Tali forme sono fornite dai grafici della Equazione di Schrodinger(*) applicata all'atomo (sistema nucleo-elettroni).

(*): http://www.fisicamente.net/FISICA_2/quantizzazione_universo.pdf (pagina 19)

Il riempimento avviene nel seguente modo:

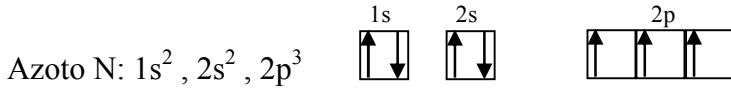
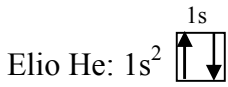
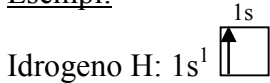
1s,2s,2p,3s,3p,4s,3d,4p,5s,4d,5p,6s,4f-5d,6p,7s,5f-6d

Il primo numero è quello dell'orbitale.

Ed anche qui pare ci sia un piano geometrico-matematico, in quanto tale successione di riempimento la si può ottenere scrivendo in successione gli elementi barrati dalle frecce nel triangolo qui sotto, partendo ovviamente da quella più in alto:

~~1s~~
~~2s,2p~~
~~3s,3p,3d~~
~~4s,4p,4d,4f~~
~~5s,5p,5d,5f~~
~~6s,6p,6d,6f~~
~~7s,7p,7d,7f~~

Esempi:



Vale poi il Principio di Esclusione di Pauli, secondo cui in un atomo non possono esistere due elettroni che abbiano uguali tutti e quattro i numeri quantici.

E vale altresì anche la Regola di Hund, secondo cui, nei gruppi di orbitali con lo stesso n ed l , gli elettroni si distribuiscono in modo da occupare il massimo numero di orbitali.

Nell'opinione personale di chi scrive, la radice di tali regole e principi va ricercata nella statistica e nel concetto di probabilità, dove, come anche accennato nel mio file al link

http://www.fisicamente.net/FISICA_2/quantizzazione_universo.pdf

la disposizione di particelle regolata appunto da tali principi è appunto la più probabile per far sì che le stesse possano esistere e soprattutto possano esistere in quella situazione.

Un aiuto alla comprensione della tavola periodica proviene anche dai Raggi X:

In un dispositivo, gli elettroni vengono accelerati da un potenziale V e urtano su un anticatodo di materiale ogni volta diverso:

$$E = eV = h\nu_0 = h\frac{c}{\lambda_0}, \text{ da cui: } \lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{const}{V}$$

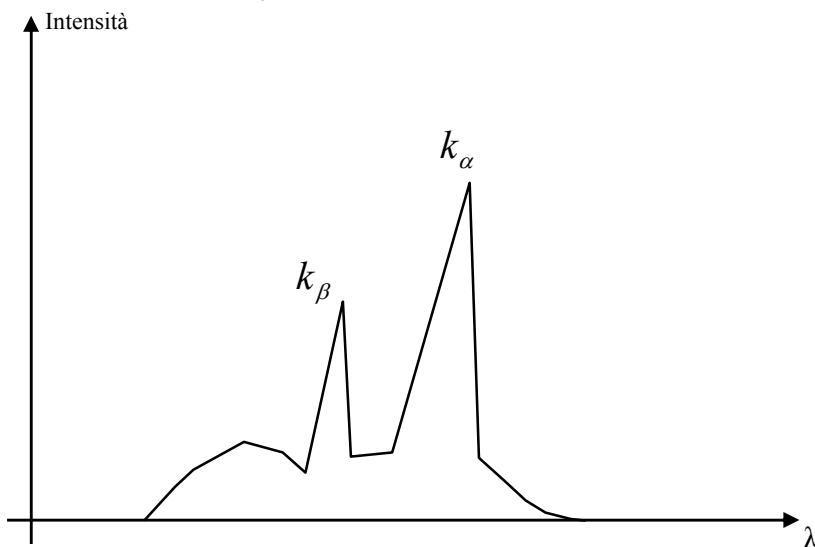


Fig. 1.4: Esempio di intensità di emissione di raggi X con un certo potenziale V ed un dato materiale come anticatodo.

Si nota, in generale, che si hanno delle serie di emissioni, denominate, secondo λ crescente:

K, L, M, N, O, P, Q....

Ognuna di queste serie è composta da poche linee di emissione (α, β, γ); la α è la più intensa. Nel 1913 Mosley stabilì che:

$$\sqrt{\nu} = A(Z - b)$$

Z è il numero atomico dell'elemento costituente l'anticatodo, mentre A e b sono costanti caratteristiche della radiazione considerata.

A parità di linea (ad esempio k_β), A e b hanno sempre lo stesso valore, indipendentemente dall'anticatodo.

Per la serie K, si ha $b=1$, per la L, $b=7,4$ ecc.

Si ha una linea di emissione elettromagnetica della serie K quando il posto lasciato vacante da un elettrone nello strato K, dopo l'urto, viene occupato da un altro elettrone; nella fattispecie, se viene occupato da un elettrone fornito dallo strato immediatamente superiore L, allora si è nel caso α ; β in caso di M ecc.

Tutto ciò è sorprendentemente confermato dalla teoria, se si osserva la (1.9):

$$\Delta E = KZ^2\left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2}\right) = h\nu, \text{ da cui: } \sqrt{h\nu} = \sqrt{K}Z \sqrt{\left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2}\right)}, \text{ da cui: } \sqrt{\nu} \propto Z, \text{ ossia Mosley!}$$

Par. 1.7: Legami chimici.

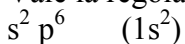
In modo un po' semplicistico:

Legame ionico: cessione di elettroni da un atomo all'altro, con creazione di una situazione di + e -.

Legame covalente: condivisione di elettroni tra atomi, con creazione di una situazione di + e - alternata.

Legame metallico: elettroni (-) in quantità, liberi tra gli atomi, a mo' di collante tra gli ioni (+).

Vale la regola dell'ottetto (2+6) stabile (o duetto, per l'elio):



Gli elettroni disponibili a stabilire legami (sono ovviamente i più esterni) sono quelli "di valenza".

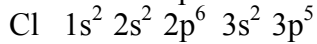
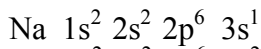
Caso dell'azoto N: $1s^2 2s^2 2p^3$, ossia quelli cerchiati: $\begin{array}{c} \circ \\ \circ \\ \text{N} \\ \circ \\ \circ \end{array}$

La coppia di elettroni non cerchiati, sulla sinistra, sono quelli del $2s^2$.

L'Energia di Ionizzazione è l'energia necessaria ad estrarre un elettrone dall'atomo, rendendo quest'ultimo appunto uno ione: $Na \rightarrow Na^+ + e^-$.

L’Affinità Elettronica è invece l’energia che si sviluppa quando un elettrone si unisce ad un atomo neutro: $Cl + e^- \rightarrow Cl^-$.

Esempio di legame ionico (NaCl) (sale da cucina):



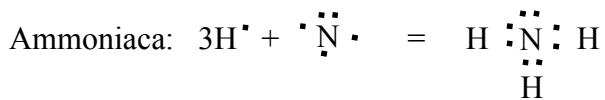
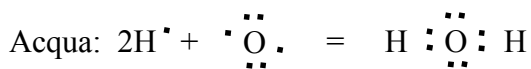
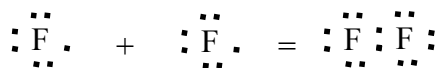
Dunque, il sodio dà l’elettrone $3s^1$ al $3p^5$ del cloro, che diventa $3p^6$ e così entrambi raggiungono l’ottetto (la stabilità massima).

Diciamo, in generale, che se un elemento ha solo qualche elettrone in più del gas raro che lo precede, allora tende a ionizzarsi perdendo tali pochi elettroni. Se invece ha quasi raggiunto l’ottetto (che tende al gas raro che lo segue), allora facilmente acquista elettroni.

Il Numero di Coordinazione di uno ione è il numero di ioni di segno opposto, a suo immediato contatto (6 è un valore tipico nei reticoli cristallini).

Esempi di legami covalenti:

Fluoro: $F + F \rightarrow F_2$, $F \ 1s^2 \ 2s^2 \ 2p^5$; manca un elettrone per arrivare al neon



Caso di legami multipli (3 condivisioni di N [azoto]):



Legami covalenti σ e π :

Tali legami devono la loro geometria alla fusione degli orbitali (i sottolivelli, che sono: s, p, d, f)

Tutti i legami semplici sono σ (esempio del cloro):



Fig. 1.5: Legame σ .

Si ha il π , ad esempio, nel caso dell'azoto:

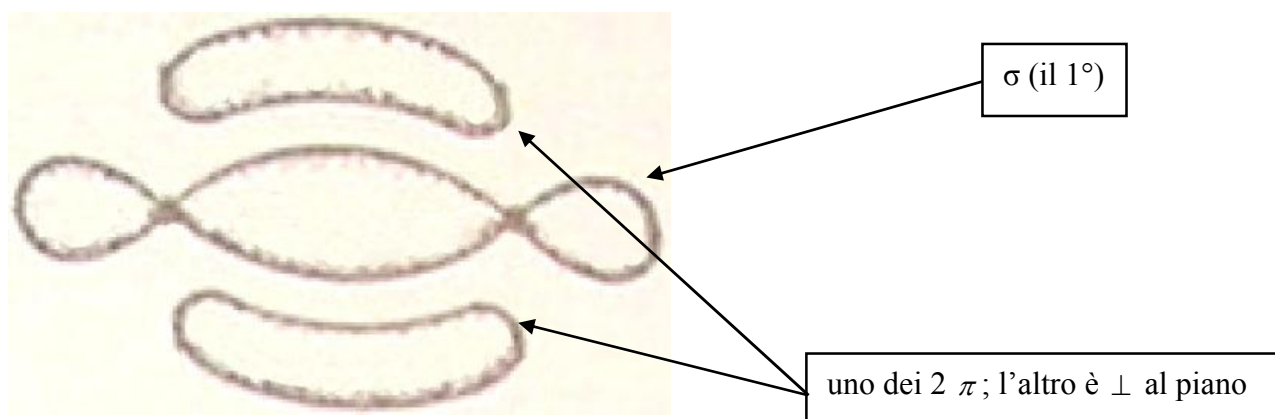


Fig. 1.6: Legami σ e π .

Se nel legame covalente un elettrone tende a stare più verso un atomo che verso l'altro, si ha il legame covalente polare.

L'Elettronegatività di un atomo è la tendenza ad attrarre gli elettroni che partecipano ad un suo legame con un altro atomo. Pauling propone la seguente equazione:

$$X_A - X_B = 0,208\sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA}E_{BB}}}$$

$X_A - X_B$ è il Δ elettronegatività tra A e B; un X_H di riferimento è =2,1.

E_{AB} è l'energia di legame tra A e B. Similmente, E_{AA} e E_{BB} sono le energie di legame A-A e B-B.

Se il legame è polare, si ha che $E_{AB} \neq \sqrt{E_{AA}E_{BB}}$ (media geometrica), poiché c'è un ulteriore contenuto di energia in AB dovuto all'attrazione elettrostatica data dalla asimmetria della distribuzione di carica, che è proporzionale a ΔX_i . ($[E] = kcal / kmol$)

Esempio dell'HCl (acido cloridrico):

$$X_{Cl} - X_H = 0,208\sqrt{102_{kcal/mol} - \sqrt{58 \times 10^4}} = 1, \text{ da cui: } X_{Cl} = 1 + 2,1 = 3,1.$$

Sempre Pauling propone un legame tra la percentuale di ionicità I% e ΔX ; quando I% supera il 60% ($\Delta X > 2$), il legame è già ionico:

$$I\% = 100[1 - e^{-0,25(X_A - X_B)^2}].$$

Una molecola può risultare apolare anche se in essa ci sono legami polari; ad esempio, nella CO_2 ($O=C=O$) le molecole annullano a vicenda la propria polarità, appaiandosi a due a due in senso opposto.

Legame Covalente Dativo:

La coppia di elettroni viene fornita da un solo atomo.

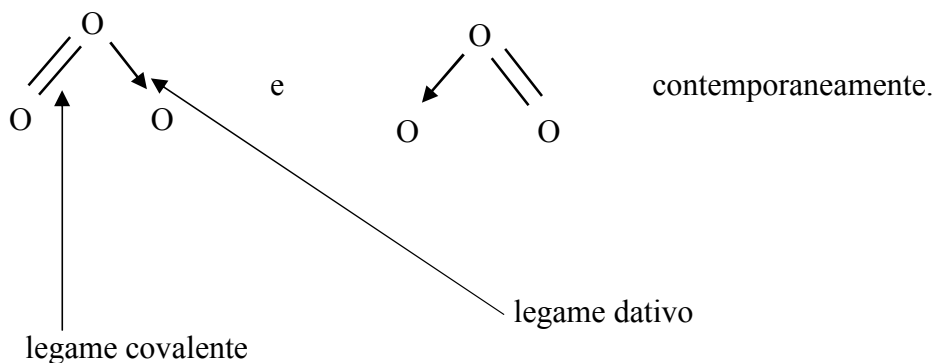
Esempio: ione ammonio NH_4^+ (da NH_3 e H^+)



I due elettroni disponibili di NH_3 vengono dati entrambi ad H^+ , che assume la configurazione elettronica dell'elio He, e resta la carica +.

Risonanze:

esempio dell'ozono O_3 :



LEGAMI INTERMOLECOLARI:

1-Legame Idrogeno (esempio dell'acqua):

L'atomo di H che prende parte al legame covalente con atomi fortemente elettronegativi, praticamente risulta carico positivamente e può risultare attrattivo nei confronti di atomi elettronegativi di altre molecole nello stesso composto.

2-Forze di Van Der Waals:

Nelle molecole che, causa i loro legami interni, risultano essere dei dipoli elettrici permanenti (+-), succede che le estremità + e - di tali molecole, con le loro compagne, si attraggono.

Queste forze sono responsabili della seppur lieve attrazione tra atomi in un gas nobile (lieve asimmetria temporanea della distribuzione elettronica negli atomi dello stesso) e sono responsabili della deviazione dei gas dall'Equazione di Stato dei Gas Perfetti verso l'equazione, appunto, di Van Der Waals. Le stesse, a temperature molto basse, provocano la liquefazione e la solidificazione dei gas nobili.

Grado di Ossidazione:

Per grado (o numero) di ossidazione di un elemento in un composto, si intende la carica elettrica che assumerebbero gli atomi di quell'elemento se tutti gli elettroni di valenza dei legami che li collegano con altri atomi fossero assegnati all'elemento più elettronegativo.

Esempio dell'acido cloridrico HCl (Cl è più elettronegativo):

H:Cl >>> Cl (-1) e H (+1)

Esempio dell'anidride carbonica CO₂ (O è più elettronegativo):

CO₂ O::C::O >>> C (+4) e O (-2).

Grazie per l'attenzione.

Leonardo RUBINO

E-mail: leonrubino@yahoo.it

Bibliografia:

1) APPUNTI VARI E RIASSUNTI PERSONALI DI CHIMICA-FISICA, estrapolati da svariati libri di testo standard di Chimica-Fisica.
