

La visione atomica della materia

- ▶ Teoria Atomistica: Leucippo (500 A.C.), Democrito (400 A.C.), Epicuro (300 A.C.) e Lucrezio (100 A.C.).
 - ▶ Oppositori: Platone e Aristotele
 - ▶ 1647 Pierre Gassendi “riscopre” Epicuro e Democrito.
 - ▶ 1738 D. Bernoulli ricava teoricamente la legge di Boyle.
1. Legge della conservazione della massa (Lavoiseir 1785).
 2. Legge delle proporzioni (o composizioni) definite (Proust 1799).
 3. Legge delle proporzioni multiple (Dalton 1808).

▶ La Materia è formata da atomi *indivisibili di massa diversa* da elemento a elemento.

▶ La *combinazione* dei vari elementi in rapporti espressi da *numeri interi semplici* porta alla formazione dei *composti*.^a

▶ ^a Dalton , *New System of Chemical Philosophy*, 1808.

Legge delle Proporzioni Definite

Indipendentemente dall'origine, la % in massa di ciascuno degli elementi costituenti un composto è sempre la stessa.

La % in massa di un elemento è la percentuale sulla massa totale di una data quantità di un composto dovuta a quell'elemento.

Esempio: Considerare un campione di 20.0 g di **calcio carbonato**:

massa	frazione di massa	% in massa
8.0 g calcio	0.40 calcio	40% calcio
2.4 g carbonio	0.12 carbonio	12% carbonio
9.6 g ossigeno	0.48 ossigeno	48% ossigeno
20.0 g	1.00 parte in massa	100% in massa

Legge delle Proporzioni Multiple

- Due elementi si combinano tra loro per formare *composti diversi* secondo *rapporti* espressi da *numeri interi* generalmente piccoli.

Composto	<u>Rapporti ponderali</u> g di Ossigeno/1g di Azoto	Rapporto tra gli atomi di ossigeno e quelli di azoto
Protossido d'azoto	0.571	1:2
Ossido di azoto	1.142 (0.571 x 2)	2:2 (1:1)
Anidride nitrosa	1.713 (0.571x3)	3:2
Ipoazotide	2.284 (0.571x4)	4:2 (2:1)
Anidride nitrica	2.855 (0.571x5)	5:2

Il concetto di molecola: determinazione dei pesi molecolari e dei pesi atomici relativi

- ▶ La legge delle Proporzioni Multiple conferma essenzialmente la *indivisibilità degli atomi* che infatti si combinano sempre come interi, ma *il solo rapporto ponderale* di combinazione non consente di determinare il **rapporto stechiometrico** tra gli elementi, che richiede la conoscenza del loro **peso atomico** (anche solo relativo) degli elementi.
- ▶ *L'ipotesi di Avogadro* (1811), rivalutata da *Cannizzaro* nel 1858 aprì la strada alla soluzione di un problema fondamentale della chimica: la determinazione dei pesi molecolari e dei pesi atomici relativi introducendo sostanzialmente il **concetto di molecola**.
- ▶ I numerosi studi sui gas avevano portato alla convinzione che: *“Volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione contengono lo stesso numero di particelle”*.

► Considerando la *teoria atomistica* di Dalton, le *particelle* dei gas venivano *considerate atomi* (Berzelius). Ma questa ipotesi non metteva d'accordo i dati *sperimentali* e con l'*ipotesi di Avogadro*.

Esempio

In teoria:

n particelle di idrogeno + n particelle di Cloro $\rightarrow n$ particelle di acido cloridrico

Cioè,

1 Vol. di idrogeno + 1 Vol. di Cloro \rightarrow 1 Vol. di acido Cloridrico

Ma sperimentalmente:

1 Vol. di idrogeno + 1 Vol. di Cloro \rightarrow 2 Vol. di acido Cloridrico

Cioè,

n particelle di idrogeno + n particelle di cloro $\rightarrow 2n$ particelle di acido cloridrico.

Analoghe osservazioni portarono a considerare che l'idrogeno e il cloro fossero elementi costituiti da **molecole, cioè aggregati di atomi**, anziché da atomi singoli.

In particolare, assumendo che l'idrogeno e il cloro siano costituiti da **molecole biatomiche**, si spiegano coerentemente i dati sperimentali.

Infatti in tale ipotesi:

n molecole di idrogeno + *n* molecole di cloro → 2*n* molecole di acido cloridrico

Sperimentalmente:

1 Vol. di idrogeno + 1 Vol. di Cloro → 2 Vol. di acido Cloridrico.

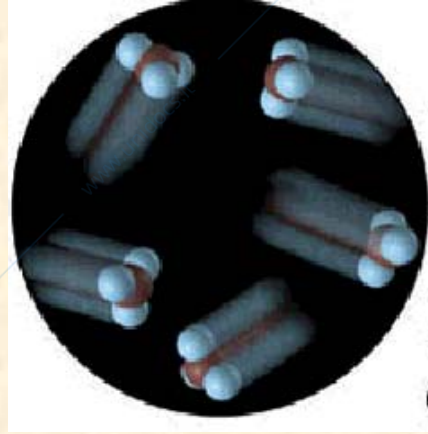
Forme Atomiche e Molecolari



A. Atomi di un elemento



B. Molecole di un elemento



C. Molecole di un composto



D. Miscela di due elementi e un composto

Pesi molecolari e pesi atomici

- ▶ Come già anticipato, l'ipotesi di Avogadro, rivalutata da Cannizzaro nel 1858 consentì di giungere alla determinazione dei pesi molecolari e dei pesi atomici *relativi*.
- ▶ Infatti, dall'ipotesi di Avogadro: *“Volumi uguali di gas diversi nelle medesime condizioni di temperatura e pressione contengono lo stesso numero di molecole”* deriva che presi due volumi uguali di gas diversi nelle medesime condizioni di T e P, *il rapporto tra i pesi di tali gas deve essere uguale al rapporto tra i pesi molecolari* degli stessi:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{PM_1}{PM_2}$$

- ▶ Ora, fissato **convenzionalmente** il **peso molecolare di un gas di riferimento** è possibile ricavare il peso molecolare **relativo** di ogni altro gas:

$$\frac{g}{g_r} = \frac{PM}{PM_r} \quad \text{da cui} \quad PM = PM_r \frac{g}{g_r}$$

- ▶ Inoltre, poiché ogni *molecola* è composta da un *numero intero* di atomi, la quantità *in peso* di un certo elemento presente nella molecola risulta pari al *peso atomico relativo* dell'elemento o a *multipli* di esso.

- ▶ Ora, volendo determinare il *peso atomico relativo* di un **elemento** è sufficiente:

- 1) determinare il **peso molecolare** di un largo numero di suoi **composti**,
- 2) dedurre (analisi *elementare*) i **grammi di tale elemento** contenuti nelle **quantità di composto pari ai rispettivi pesi molecolari**.

Il minor valore tra quelli trovati corrisponde al peso atomico cercato.

Consideriamo ad esempio il caso dell'ossigeno:

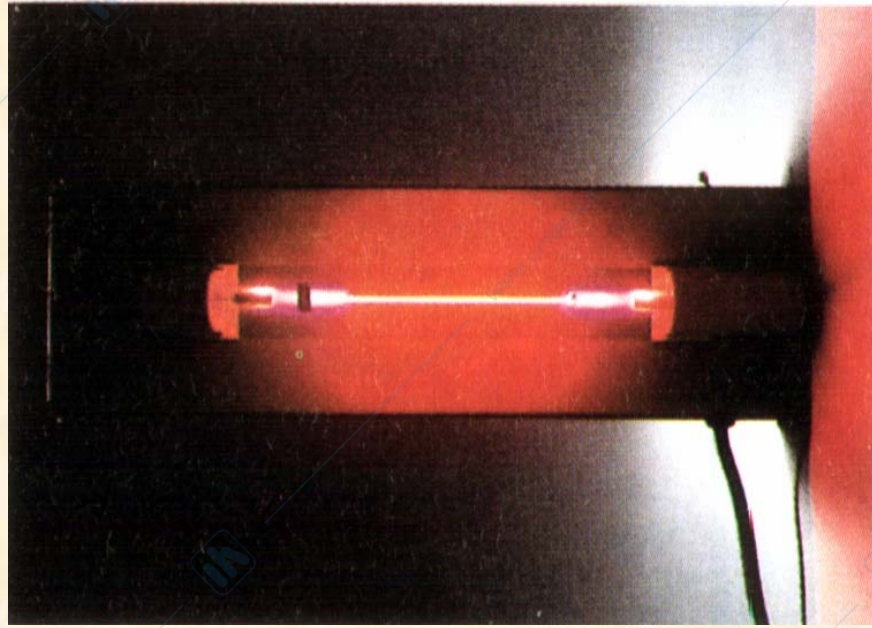
Sostanza analizzata	Peso Molecolare relativo	Grammi di ossigeno contenuti nel PM (in grammi) della sostanza
Ossigeno	32	32
Acqua	18.016	16
Acqua ossigenata	34.016	32
Ossido di carbonio	28.010	16
Anidride carbonica	44.010	32
Ossido di azoto	30.008	16
Anidride solforosa	64.060	32
Anidride solforica	80.060	48

Il peso atomico relativo dell'ossigeno risulta quindi pari a 16, il *minimo divisore comune* di tutti i valori della terza colonna.

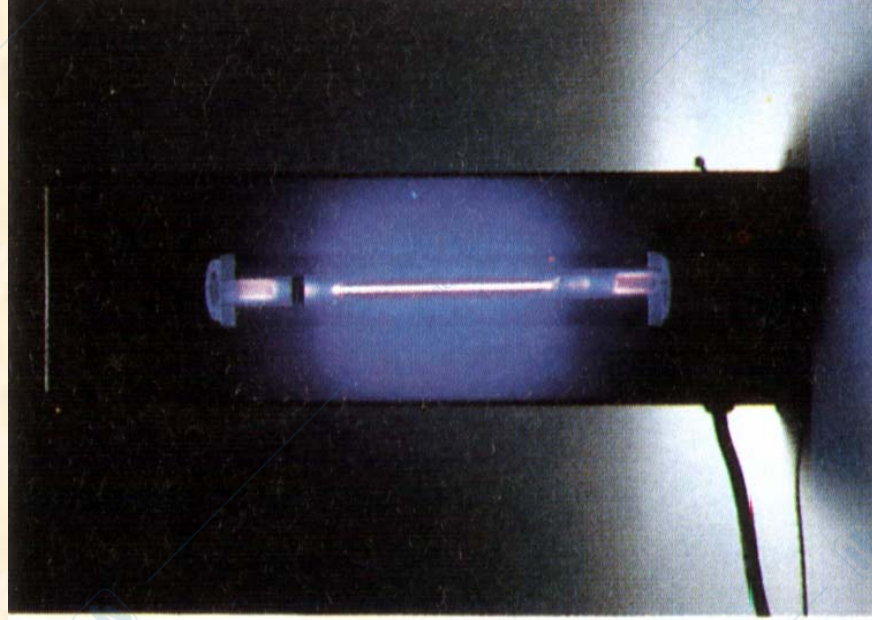
Tabella periodica originale di Mendeleev (1871)

	GRUPPE I. R20	GRUPPE II. R0	GRUPPE III. R203	GRUPPE IV. RH4 R02	GRUPPE V. RH3 R205	GRUPPE VI. RH2 R03	GRUPPE VII. RH R207	GRUPPE VIII. R04
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	— = 44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	— = 68	— = 72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	— = 100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140				
9	(—)							
10			?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184		Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199.
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208			
12				Th=231		U=240		

Modelli Atomici: la scoperta dell'elettrone.
I Raggi Catodici: Faraday, Plucker, Crookes, Hittorf (1869)

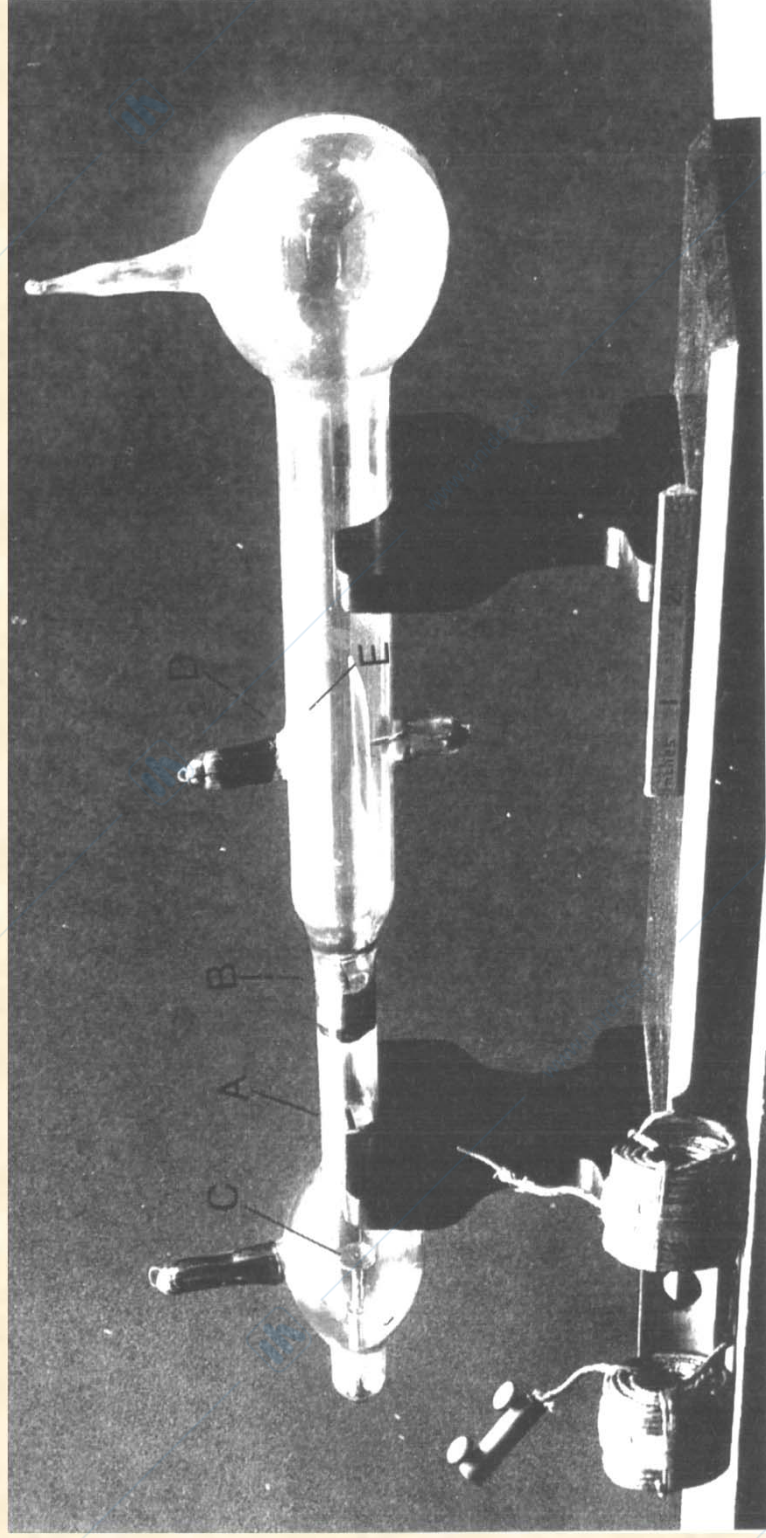


Lampada a *neon*



Lampada a *elio*

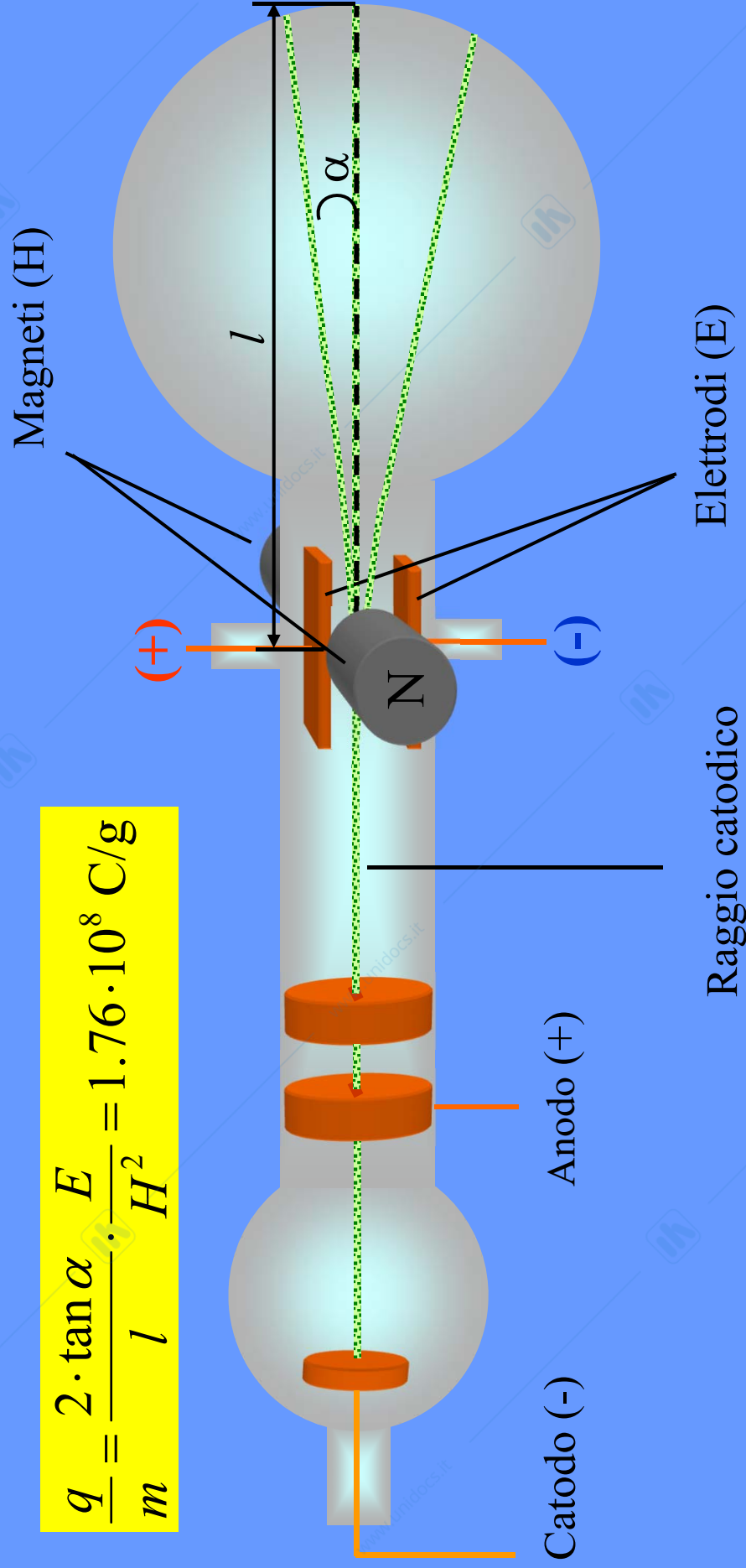
L'esperienza di J. J. Thomson (1897)



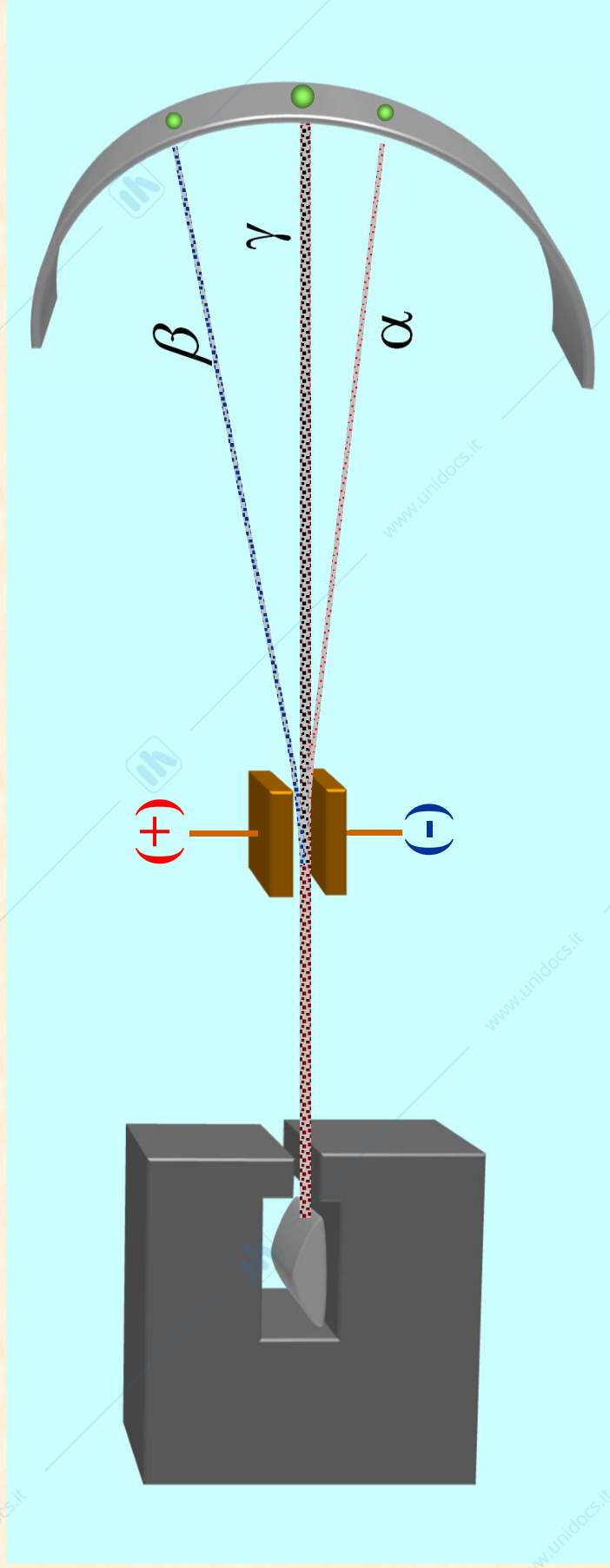
Dispositivo originale utilizzato da J. J. Thomson per determinare il rapporto *carica/massa* dell'elettrone

L'esperienza di J. J. Thomson: determinazione del rapporto *carica/massa dell'elettrone*

$$\frac{q}{m} = \frac{2 \cdot \tan \alpha}{l} \cdot \frac{E}{H^2} = 1.76 \cdot 10^8 \text{ C/g}$$



**1896: Henri Becquerel scopre la radioattività dell'uranio.
Maria Curie scopre altri elementi radioattivi.
Rutherford, Soddy e Royds identificano i raggi α , β e γ .**



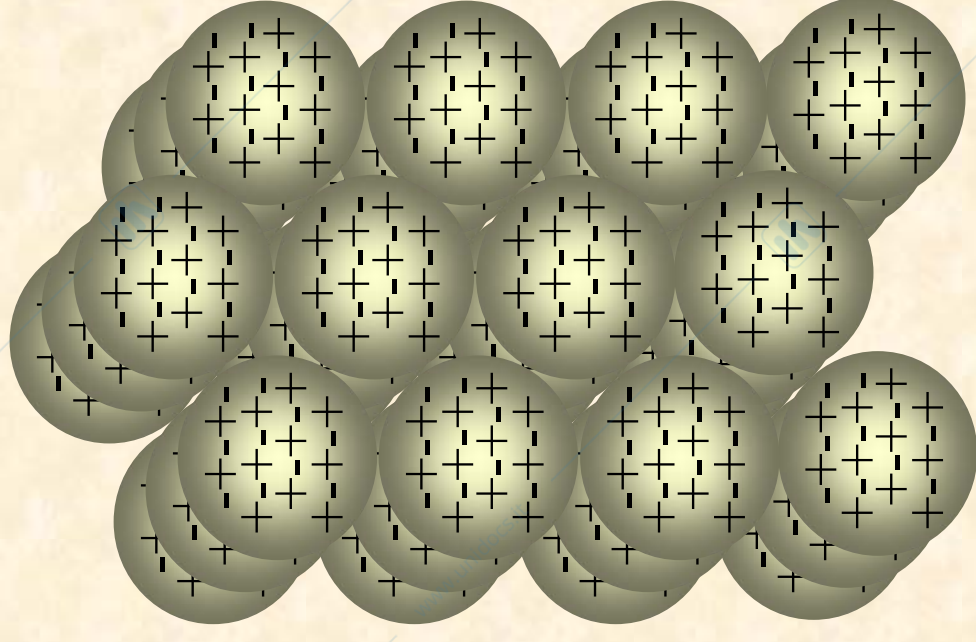
► **Raggi α** : particelle cariche *positivamente* con rapporto $q/m = 2e/4H$

► **Raggi β** : fascio di elettroni. A contatto con raggi α generano atomi di He

► **Raggi γ** : radiazioni elettromagnetiche ad alta energia, molto penetranti
con λ minori dei raggi X.

Primi modelli atomici: l'atomo di Thomson (1904)

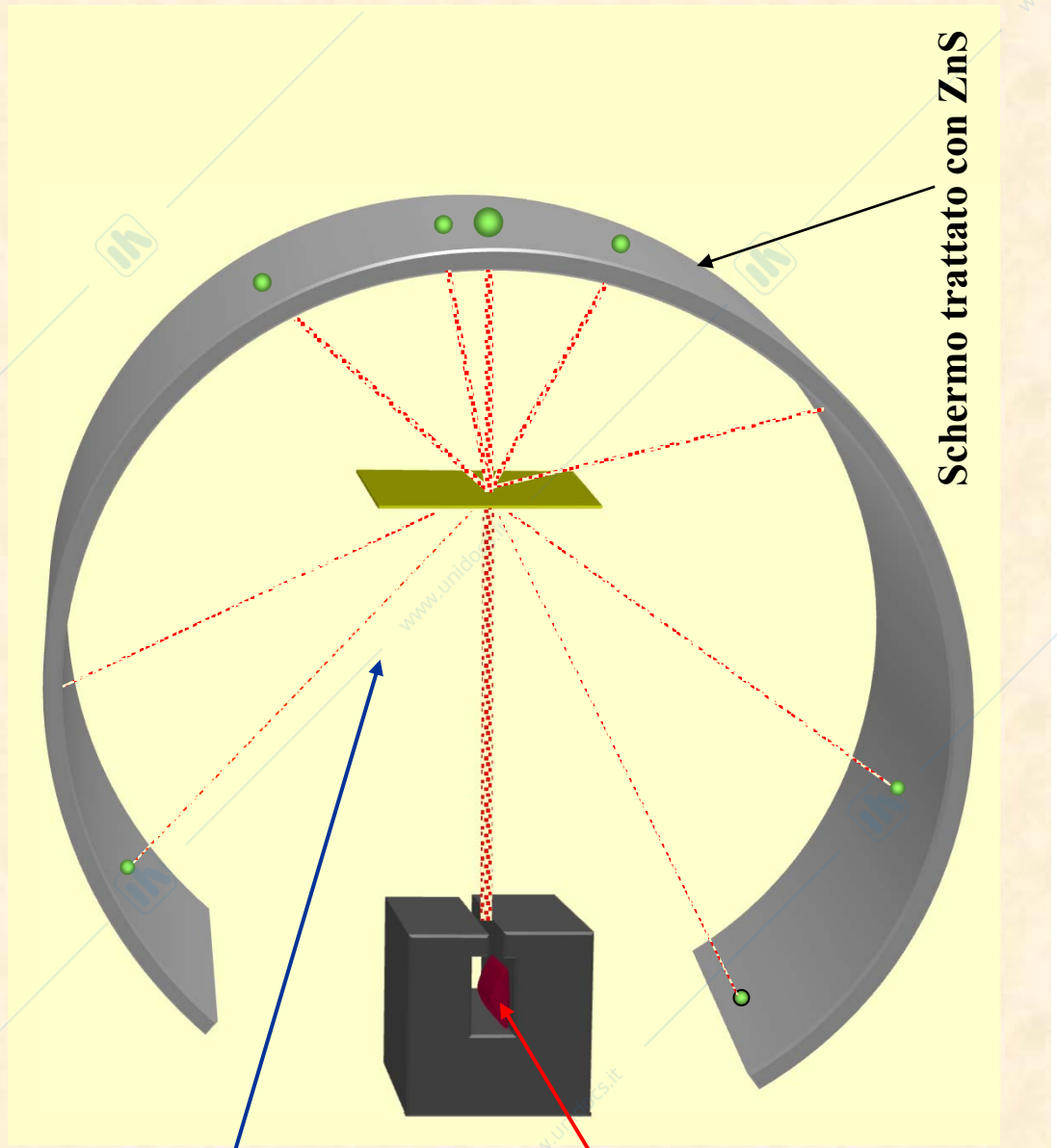
- ▶ *La materia è costituita da particelle cariche positivamente e negativamente presenti nell'atomo in numero uguale, in modo da garantire l'elettroneutralità'*
- ▶ Secondo J.J. Thomson le particelle cariche positivamente e negativamente sono *disperse* in modo uniforme nella massa del corpo.



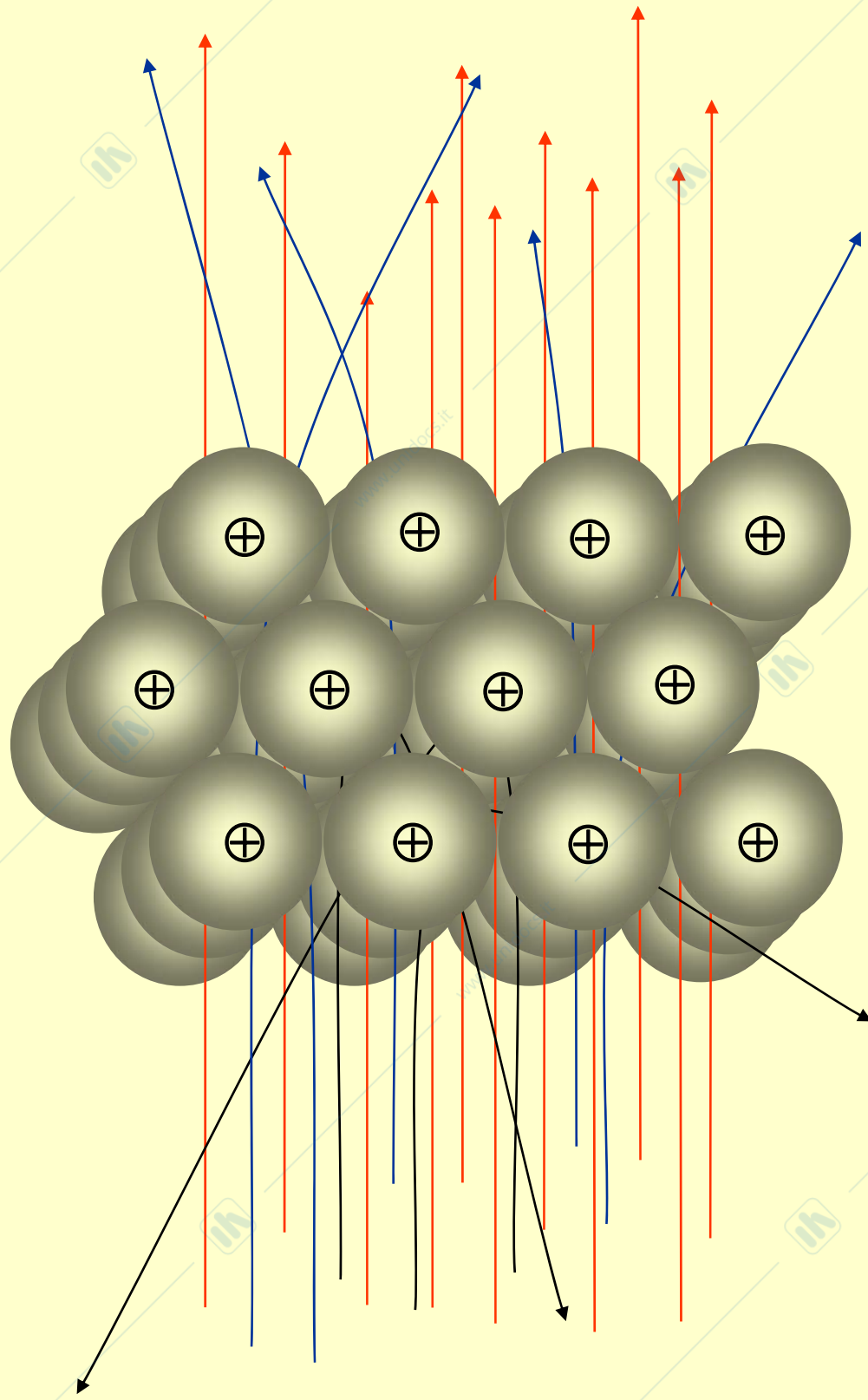
L'esperienza di Rutherford (1911)

Lamina d'oro
sottilissima
($4 \cdot 10^{-4}$ mm)

Sorgente di
particelle α



Interpretazione dell'esperienza di Rutherford: il nucleo atomico

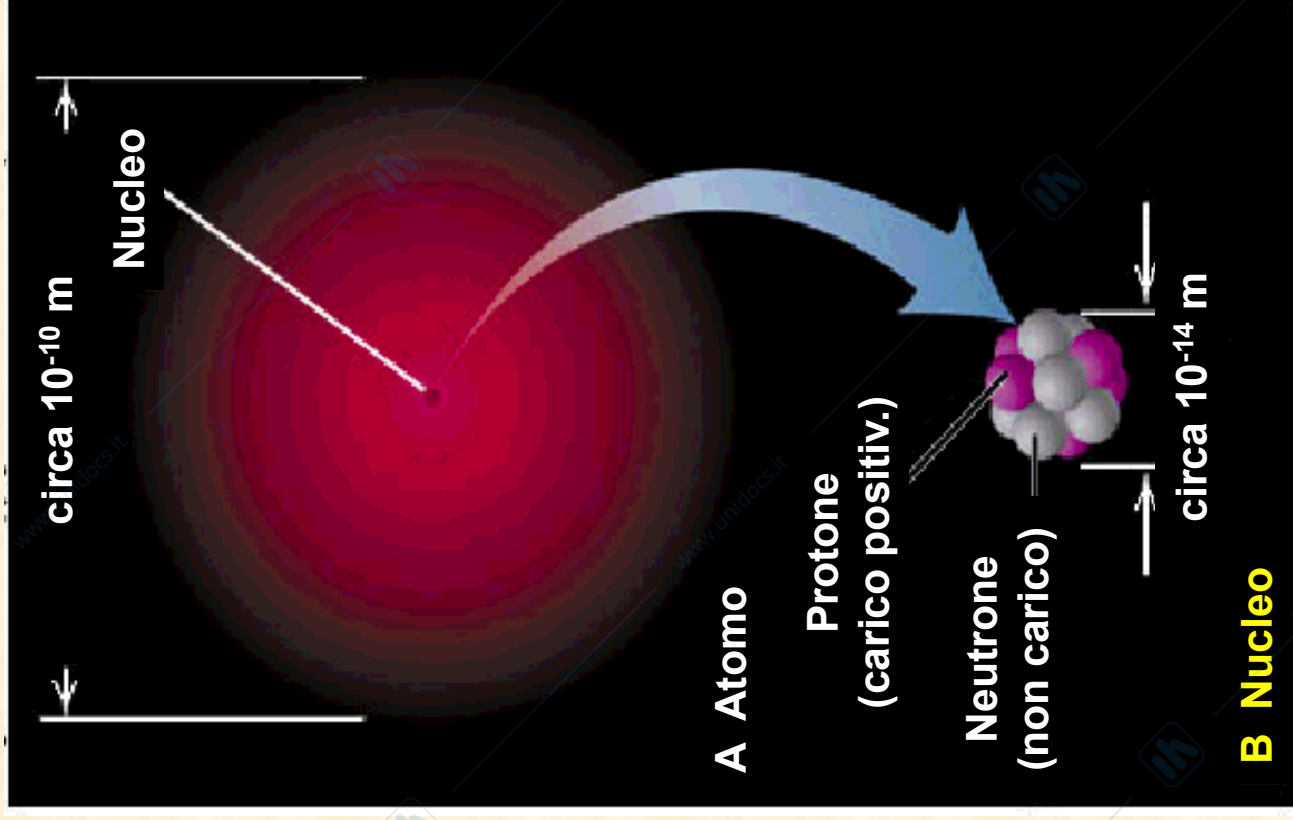


► Sulla base del modello atomico di Thomson, particelle α dotate di grande energia avrebbero dovuto attraversare la lamina senza subire deviazioni. Questo modello non era quindi coerente con i risultati dell'esperimento di Rutherford.

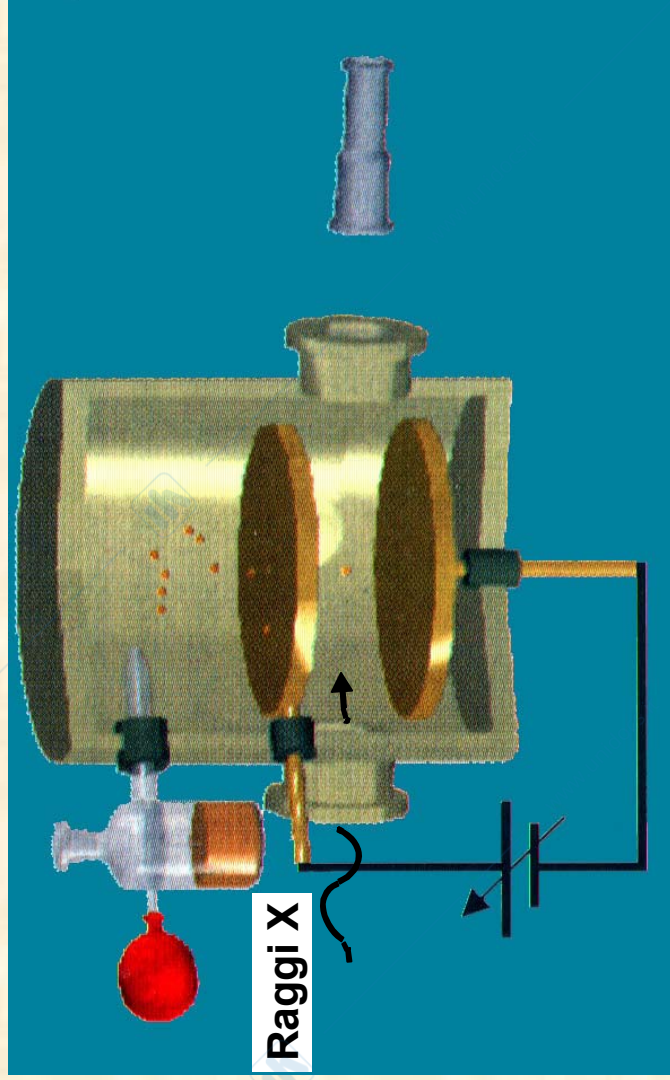
- Il modello atomico di Rutherford prevedeva invece un atomo *essenzialmente vuoto*, con un piccolissimo *nucleo centrale carico positivamente* in cui risiedeva *l'intera massa* dell'atomo.
- Il volume atomico era occupato dagli elettroni, in numero tale da neutralizzare la carica nucleare positiva, che ruotavano intorno al nucleo costituendo una *nube elettronica* praticamente *priva di massa*.
- Il rapporto tra il *volume nucleare* ed il *volume atomico* risultava dell'ordine di 10^{-12} !
- Questo modello spiegava bene il comportamento dei raggi α sulla lamina d'oro ma era in contrasto con importanti leggi dell'elettromagnetismo e non poteva interpretare gli *spetti atomici*.

Proporzioni tra atomo e nucleo

- ▶ Valore calcolato da Rutherford: del nucleo dell'oro: $3,4 \cdot 10^{-14}$ m.
- ▶ Valore attualmente accettato circa $6,8 \cdot 10^{-15}$ m.
- ▶ Dimensione dell'atomo : $1,5 \cdot 10^{-10}$ m.



Esperienza di Millikan: determinazione della carica dell'elettrone (1911).



Forza gravitazionale \longrightarrow

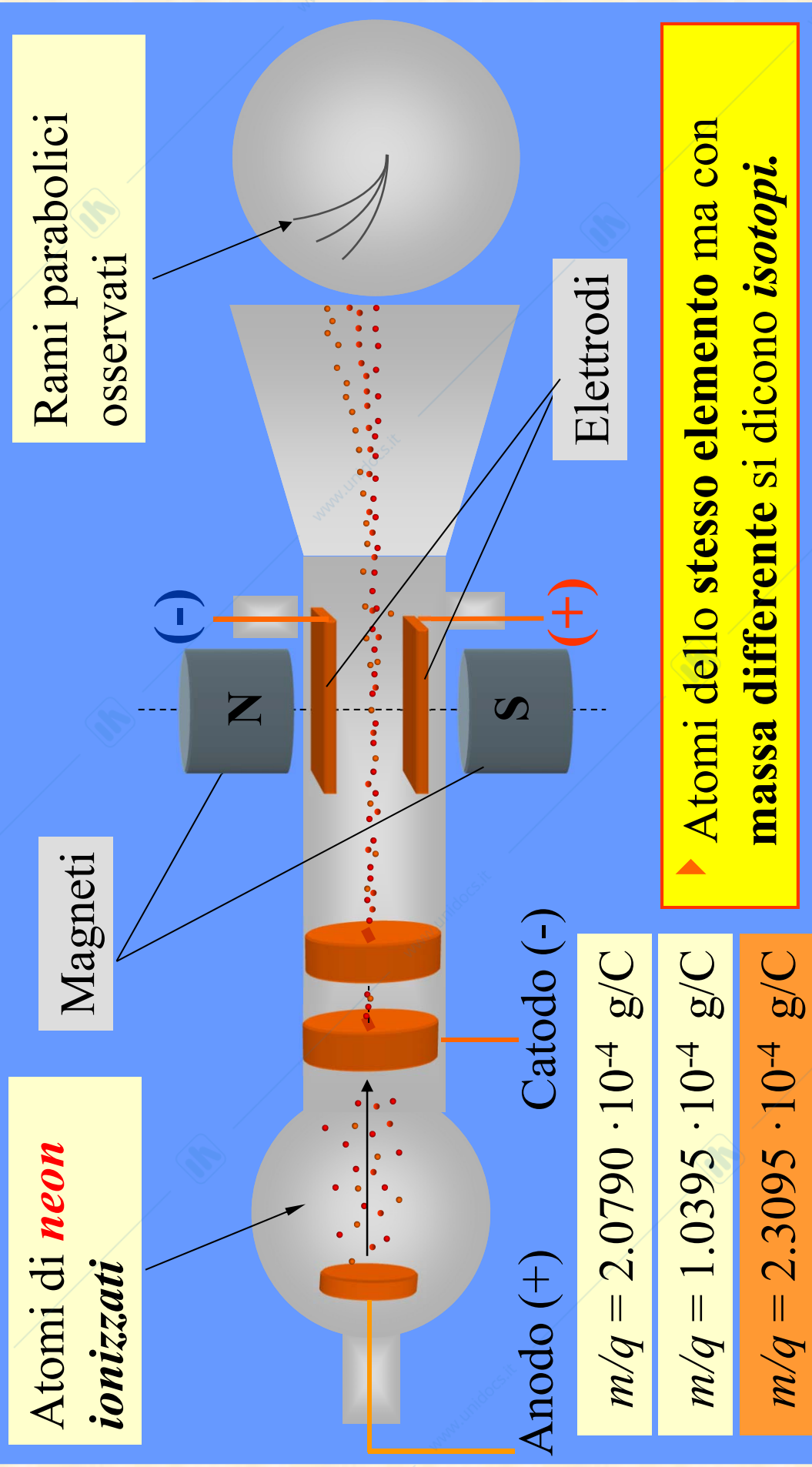
$$v = \frac{(m \cdot g - E \cdot q)}{6\pi \cdot \eta \cdot r}$$

$$m \cdot g = n \cdot e \cdot E$$

\longleftarrow Forza elettrostatica

$$q = \pm n \cdot e = \pm n \cdot 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

La scoperta degli isotopi (1913 - J. J. Thomson)



Particelle atomiche

Nome (simbolo)	Carica		Massa	
	Relativa	Assoluta (C)*	Relativa (amu) [†]	Assoluta (g)
Protone (p ⁺)	+1	+1.60218x10 ⁻¹⁹	1.00727	1,67262x10 ⁻²⁴
Neutrone* (n ⁰)	0	0	1.00866	1.67493x10 ⁻²⁴
Elettrone (e ⁻)	-1	-1,60218x10 ⁻¹⁹	0.00054858	9.10939x10 ⁻²⁸

*Il coulomb (C) è l'unità di carica del sistema SI.

[†]L'unità di massa atomica (amu) è pari a 1.66054x10⁻²⁴ g.

*1932: Chadwick scopre il neutrone.

Notazione di Atomi e Molecole

- Notazione elementare
 - Simbolo
 - cariche elettriche possedute (in alto a destra)
 - numero di atomi legati chimicamente (in basso a destra)
- Notazione isotopica
 - Simbolo
 - numero nucleoni [protoni + neutroni] (in alto a sinistra)
 - numero elettroni (in basso a sinistra)
- Notazione completa
 - l'insieme delle precedenti

Notazione e Simbologia di Atomi e Molecole

Notazione Elementare

Cariche elettriche (elettroni in più o meno rispetto all'atomo neutro, in cui N° Elettroni = N° Protoni)

 $n (\pm)$

Simbolo

 m

Numero di atomi uguali aggregati in molecole con legami chimici



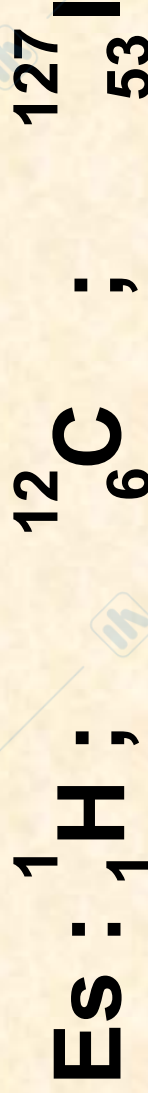
Notazione e Simbologia di Atomi

Notazione Isotopica

N° di massa = **A** = N° protoni + N° neutroni



N° Atomico = **Z** = N° protoni = N° elettroni



Notazione e Simbologia di Atomi

Notazione Isotopica

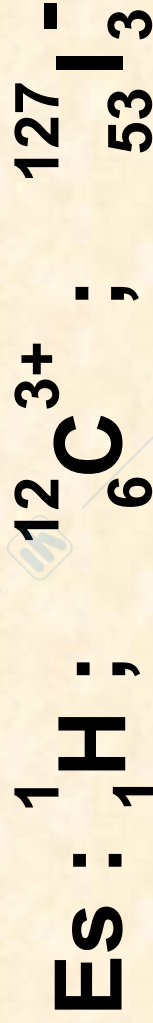
Cariche elettriche (elettroni in più o meno rispetto all'atomo neutro, dove N° Elettroni = N° Protoni)

N° di massa = $A = N^{\circ}$ protoni + N° neutroni



N° Atomico = $Z = N^{\circ}$ protoni = N° elettroni

Numero di atomi uguali aggregati in molecole con legami chimici



Problema

Quanti protoni, neutroni ed elettroni sono presenti in ciascuno dei seguenti isotopi? Identificare l'elemento nei tre casi.

Simbolo	Z	A	p ⁺	n ⁰	e ⁻	elemento ?
${}_{5}^{11}\text{Q}$						
${}_{20}^{41}\text{X}$						
${}_{53}^{131}\text{Y}$						

Soluzione

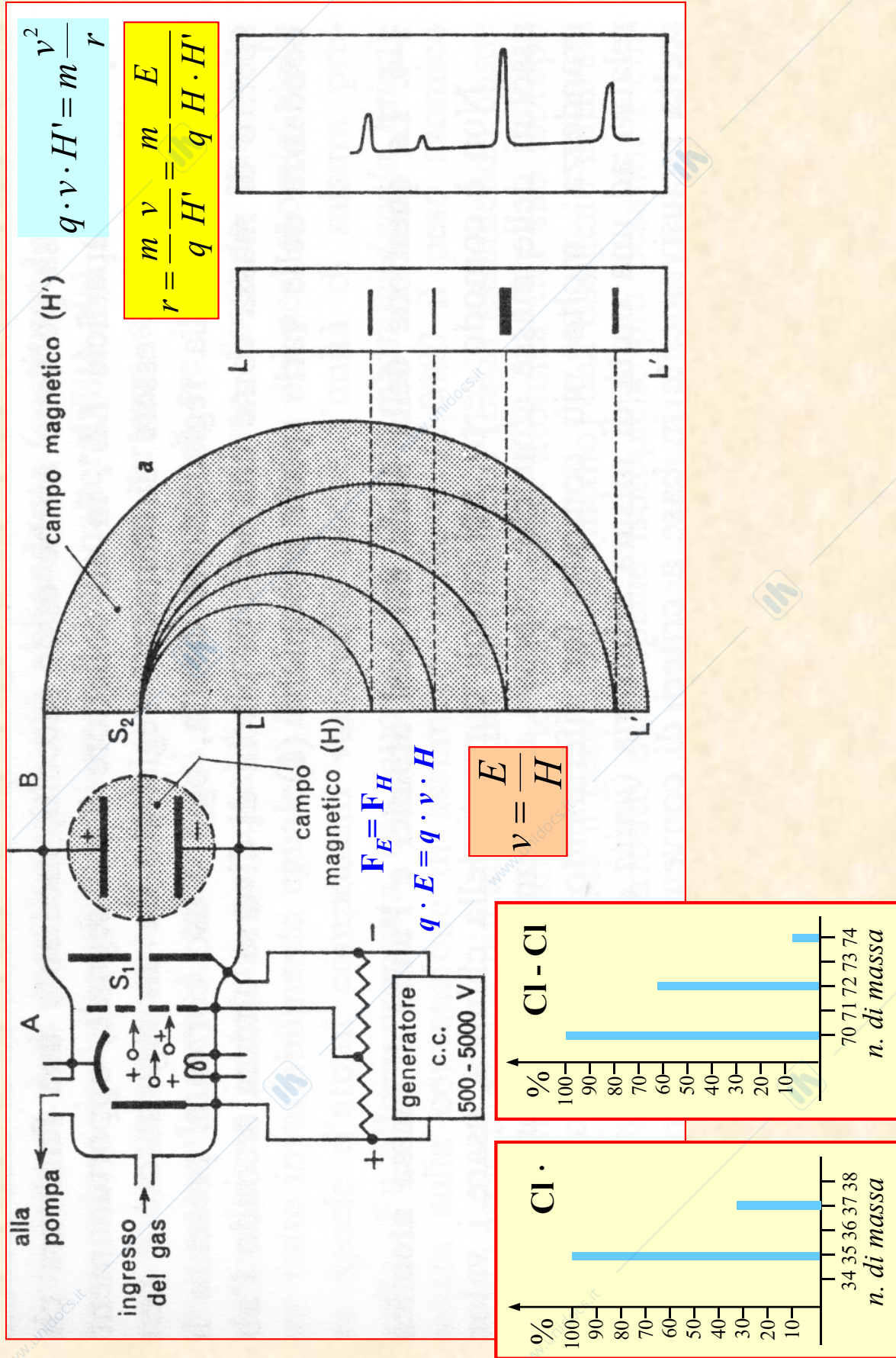
Quanti protoni, neutroni ed elettroni sono presenti in ciascuno dei seguenti isotopi? Identificare l'elemento nei tre casi.

Simbolo	Z	A	p ⁺	n ⁰	e ⁻	elemento ?
${}^{11}_5\text{Q}$	5	11	5	6	5	boro-11
${}^{41}_{20}\text{X}$	20	41	20	21	20	calcio 41
${}^{131}_{53}\text{Y}$	53	131	53	78	53	iodio 131

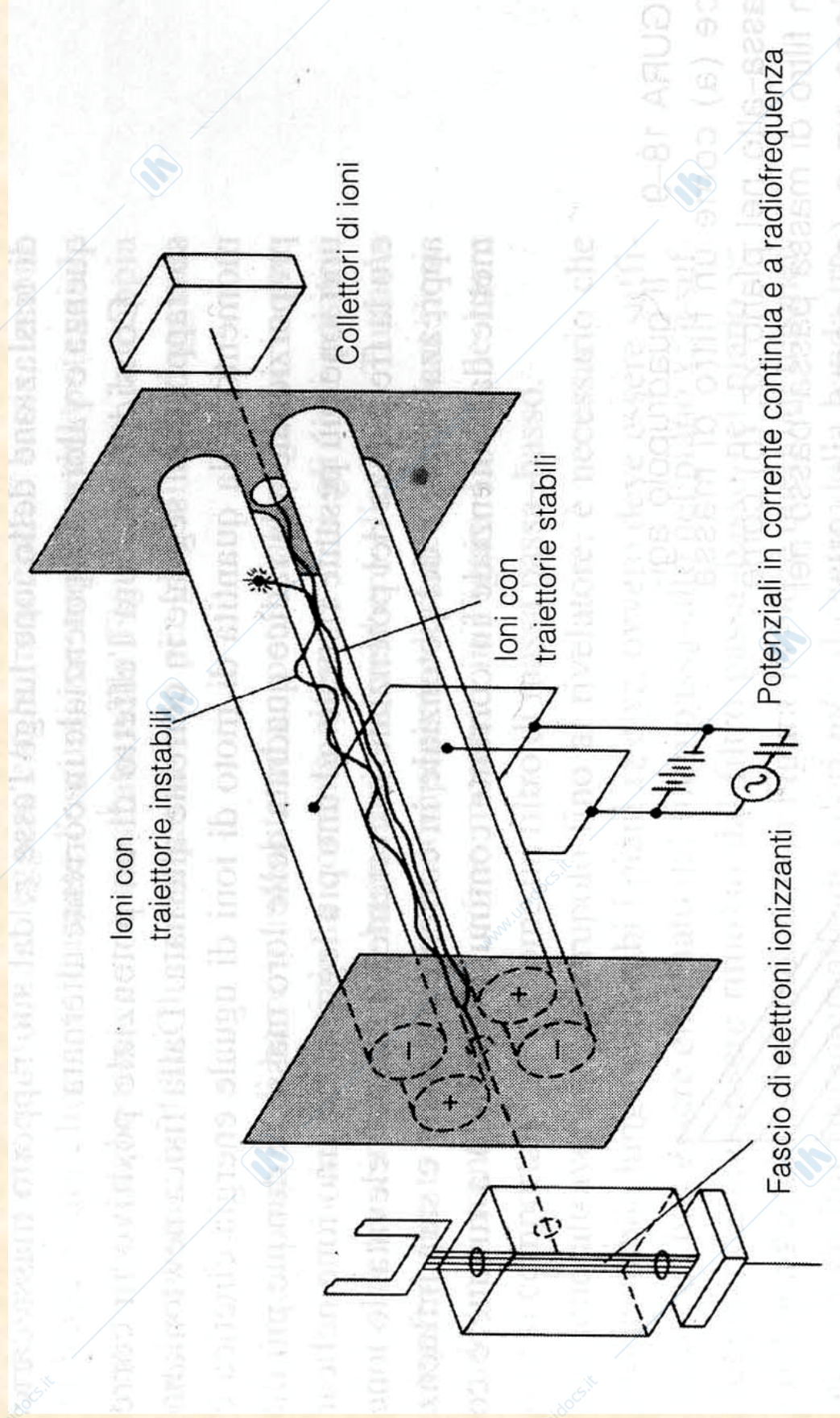
Composizione Isotopica

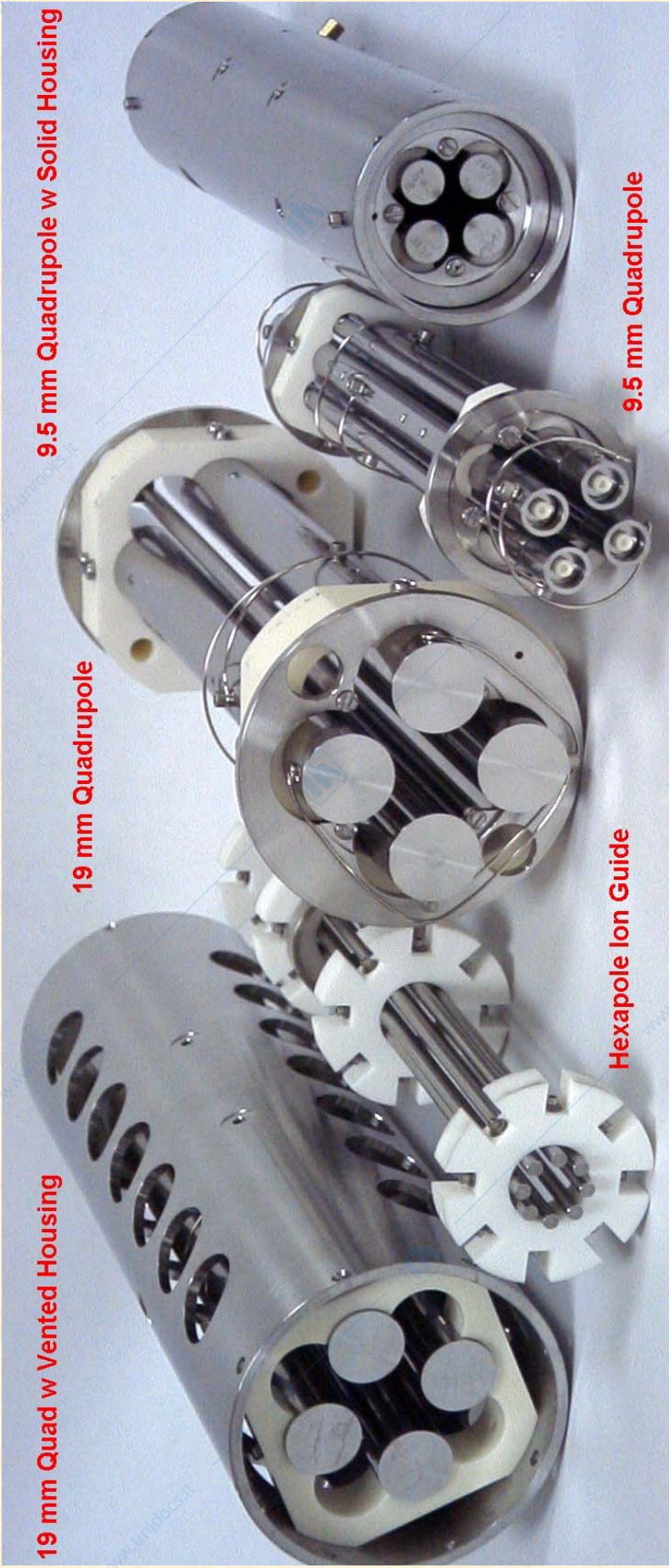
- Per *composizione isotopica* di un elemento si intende la *distribuzione degli isotopi* esistenti in natura di quell'elemento.
- Utilizzando la *Spettrometria di Massa* si può determinare *la massa assoluta e l'abbondanza relativa* di ciascun isotopo naturale di un elemento.
- *La massa atomica (peso atomico) di un elemento è la media delle masse dei suoi isotopi naturali pesata per le loro abbondanze percentuali.*

Spettrometro di massa



Moderno spettrometro di massa a quadrupolo.





19 mm Quad w Vented Housing

19 mm Quadrupole

Hexapole Ion Guide

9.5 mm Quadrupole

9.5 mm Quadrupole w Solid Housing

Massa Atomica

La massa *assoluta* di un atomo risulta, come abbiamo visto, estremamente piccola.

Risulta quindi più *conveniente* definire ed utilizzare la *massa atomica relativa* fissando *convenzionalmente* uno *standard atomico* di riferimento rispetto al quale si determinano il valori massa per tutti gli altri atomi.

Lo standard atomico scelto è l'atomo di carbonio-12

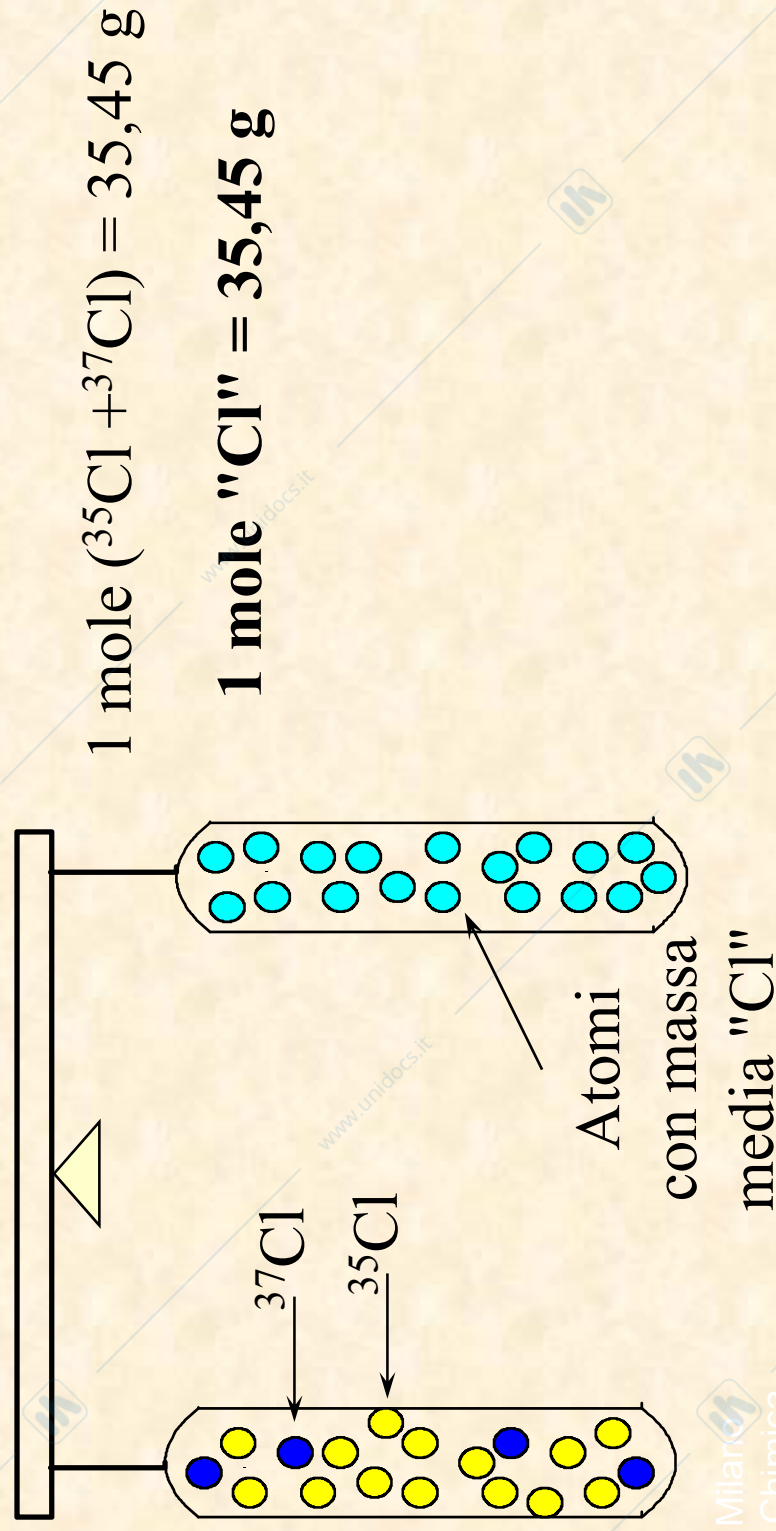
L'unità di massa atomica, amu (o uma), è definita come:

1 amu = 1/12 della massa dell'atomo di carbonio-12 = 1 Dalton

1 amu (u) = 1/12 massa ^{12}C = $1,66 \cdot 10^{-27}$ Kg

Massa Atomica = *Media pesata* della massa degli isotopi naturali di un elemento.

$$\begin{aligned} \text{M.A. (Cl)} &= \text{M.A. } (^{35}\text{Cl}) \times \text{abb. \%} + \text{M.A. } (^{37}\text{Cl}) \times \text{abb. \%} \\ &= 34,969 \text{ uma} \times 0,758 + 36,966 \text{ uma} \times 0,242 = 35,4523 \text{ uma} \end{aligned}$$



Isotopi: Atomi aventi lo stesso numero di protoni e di elettroni (quindi stesso numero atomico e simbolo)

Simb. p(+) n Nome isotopo Abb.isot. massa (u)

${}^1_1\text{H}$	1	-	Prozio	99,84	1,008
${}^2_1\text{H (D)}$	1	1	Deuterio	0,0156	2,014
${}^3_1\text{H (T)}$	1	2	Trizio	10^{-17} (*)	3,016
${}^{12}_6\text{C}$	6	6	Carbonio-12	98,90	12,000
${}^{13}_6\text{C}$	6	7	Carbonio-13	1,10	13,003
${}^{14}_6\text{C}$	6	8	Carbonio-14	10^{-10} (*)	14,005

* *Instabile, atomo radioattivo.*

Elemento : miscela di isotopi esistente in natura (di abbondanza relativa fissa, in assenza di reazioni nucleari)

Calcolo della Massa Atomica (Peso Atomico) di un Elemento

Calcolare la massa atomica dell'argento sulla base della seguente composizione isotopica dell'argento naturale.

Isotopo	Massa	Abbondanza
^{107}Ag	106.90509	51.84%
^{109}Ag	108.90476	48.16%

$$\text{massa} = (\text{massa } ^{107}\text{Ag}) \cdot (\text{frazione } ^{107}\text{Ag}) + (\text{massa } ^{109}\text{Ag}) \cdot (\text{frazione } ^{109}\text{Ag})$$

$$\begin{aligned} \text{massa} &= (106,90509) \cdot (0,5184) + (108,90476) \cdot (0,4816) \\ &= \mathbf{107,87 \text{ uma}} \end{aligned}$$

Calcolo composizione isotopica %

Il Boro (B; $Z = 5$) possiede due isotopi naturali.

Calcolare la composizione percentuale del ^{10}B e ^{11}B dai seguenti dati:

Massa atomica elementare = 10.81 (peso atomico)

Massa isotopica del ^{10}B = 10.0129 amu

Massa isotopica del ^{11}B = 11.0093 amu

Approccio: Indicare x = frazione di ^{10}B e $1-x$ = frazione di ^{11}B .

Il Boro (B ; $Z = 5$) possiede due isotopi naturali. Calcolare la composizione percentuale del ^{10}B e ^{11}B dai seguenti dati:

Massa atomica elementare = 10.81 (peso atomico)

Massa isotopica del ^{10}B = 10.0129 amu

Massa isotopica del ^{11}B = 11.0093 amu

Approccio: Indicare x = frazione di ^{10}B e $1-x$ = frazione di ^{11}B .

Soluzione: Dalla definizione di massa atomica elementare:

$$10.81 = 10.0129 \cdot x + 11.0093 \cdot (1-x)$$

Risolvendo in x si ottiene:

$$x = \mathbf{0,20} \text{ frazione di } ^{10}B,$$

$$1-x = \mathbf{0.80} \text{ frazione di } ^{11}B.$$

La mole e il numero di Avogadro

- ▶ Immaginiamo di pesare 12.01115 g di carbonio, cioè la *quantità in grammi corrispondenti alla massa atomica* del carbonio.
- ▶ Ora, *dividendo* questa quantità per la *massa di un atomo di carbonio* si determina evidentemente il *numero di atomi* di carbonio ivi contenuti:

$$\frac{12.01115 \text{ g}}{12.01115 \cdot 1.66 \cdot 10^{-24} \text{ g / atomo}} = \frac{1}{1.66 \cdot 10^{-24}} \text{ atomi} = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ atomi}$$

- ▶ Ripetendo la stessa operazione nel caso, ad esempio, dell'*acqua* (H₂O), si ricava di nuovo:

$$\frac{(15.9994 \text{ g} + 2 \cdot 1.00797 \text{ g})}{18.01535 \cdot 1.66 \cdot 10^{-24} \text{ g / molecola}} = \frac{1}{1.66 \cdot 10^{-24}} \text{ molecole} = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ molecole}$$

- ▶ Considerando **qualsunque altro atomo o molecola** si ricava sempre che nella **quantità in grammi corrispondente alla massa molecolare** o alla **massa atomica** sono sempre contenute lo stesso numero **6.023 · 10²³ di particelle** (molecole o atomi).
- ▶ Tale valore prende il nome di **Costante di Avogadro** (***moli⁻¹***) mentre la **quantità in grammi corrispondente alla massa molecolare** (***massa atomica***) prende il nome di **mole**.
- ▶ Ne deriva che **in una mole di qualsiasi sostanza** sono contenute un **numero di Avogadro (N)** di particelle (atomi o molecole) e che un **numero di Avogadro** di particelle costituisce **una mole** (anche di elettroni, fotoni, ecc.).

$$moli(n) = \frac{\text{Peso(g)}}{\text{PM (g / mole)}}$$