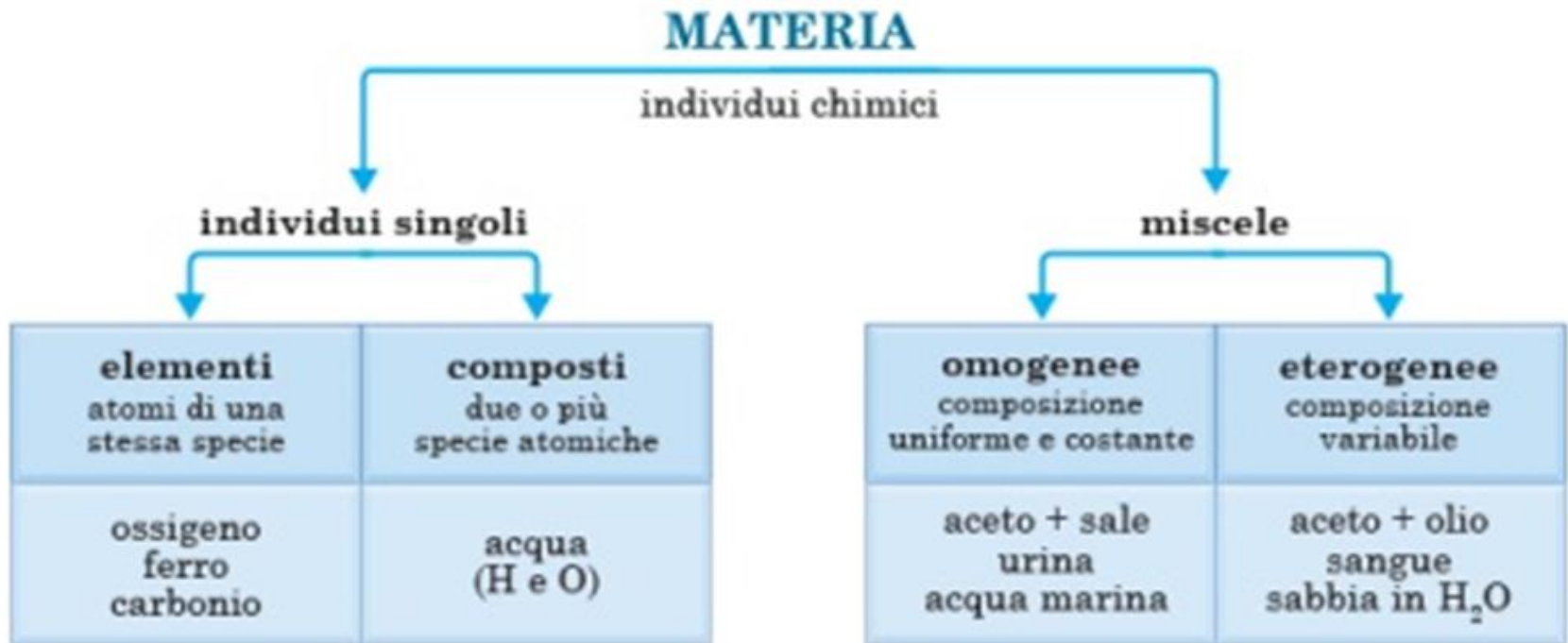


Unità didattica 1.1

La struttura dell'atomo, i legami chimici, stati di aggregazione della materia e termodinamica dei sistemi aperti.

- La costituzione della materia
- Fondamenti della teoria atomica, struttura del nucleo atomico, neutroni, protoni e elettroni. Numero atomico e numero di massa, massa atomica. Gli isotopi
- Cenni alle proprietà magnetiche del nucleo
- I numeri quantici, gli orbitali, il principio di esclusione di Pauli ed il principio di indeterminazione di Heisenberg. Regola di Hund. La configurazione elettronica degli elementi.
- Il sistema periodico degli elementi. Proprietà periodiche: configurazione elettronica esterna, volume atomico, potenziale di ionizzazione, affinità elettronica, elettronegatività. La regola dell'ottetto. Elementi chimici di rilevanza biologica.

La costituzione della materia



Elemento	%
Ossigeno (O)	65
Carbonio (C)	18
Idrogeno (H)	10
Azoto (N)	3,0
Calcio (Ca)	2,0
Fosforo (P)	1,0
Potassio (K)	0,35
Zolfo (S)	0,25
Cloro (Cl)	0,15
Sodio (Na)	0,15
Magnesio (Mg)	0,05
Ferro (Fe)	0,04
Tutti gli altri	0,046

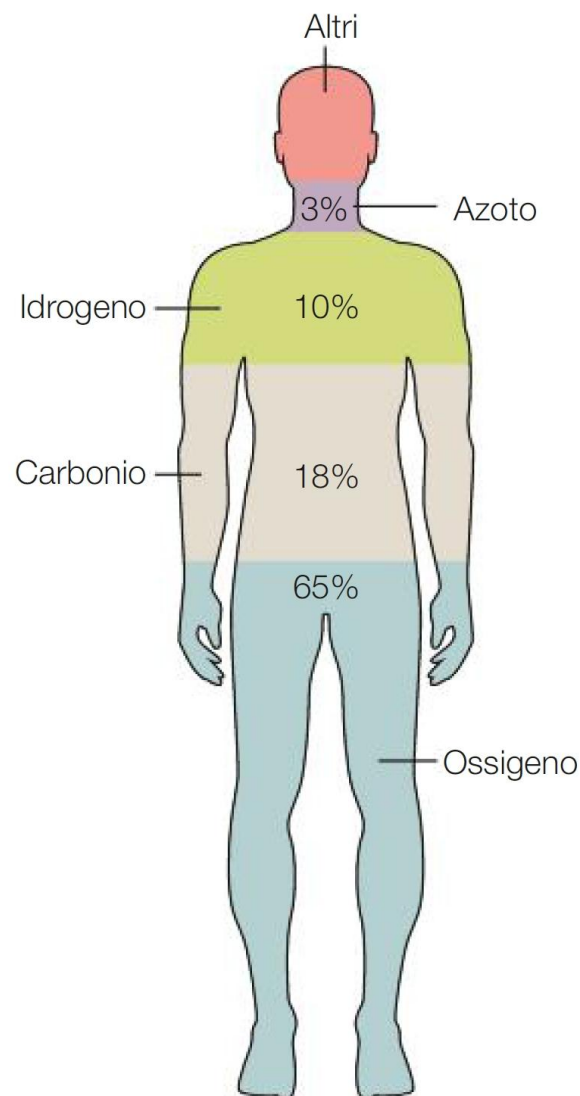


Figura 1.1 Percentuale degli elementi presenti nel corpo umano: ossigeno, carbonio, idrogeno e azoto costituiscono più del 90% della massa corporea.

L'ATOMO: LA SUA STORIA IN BREVE

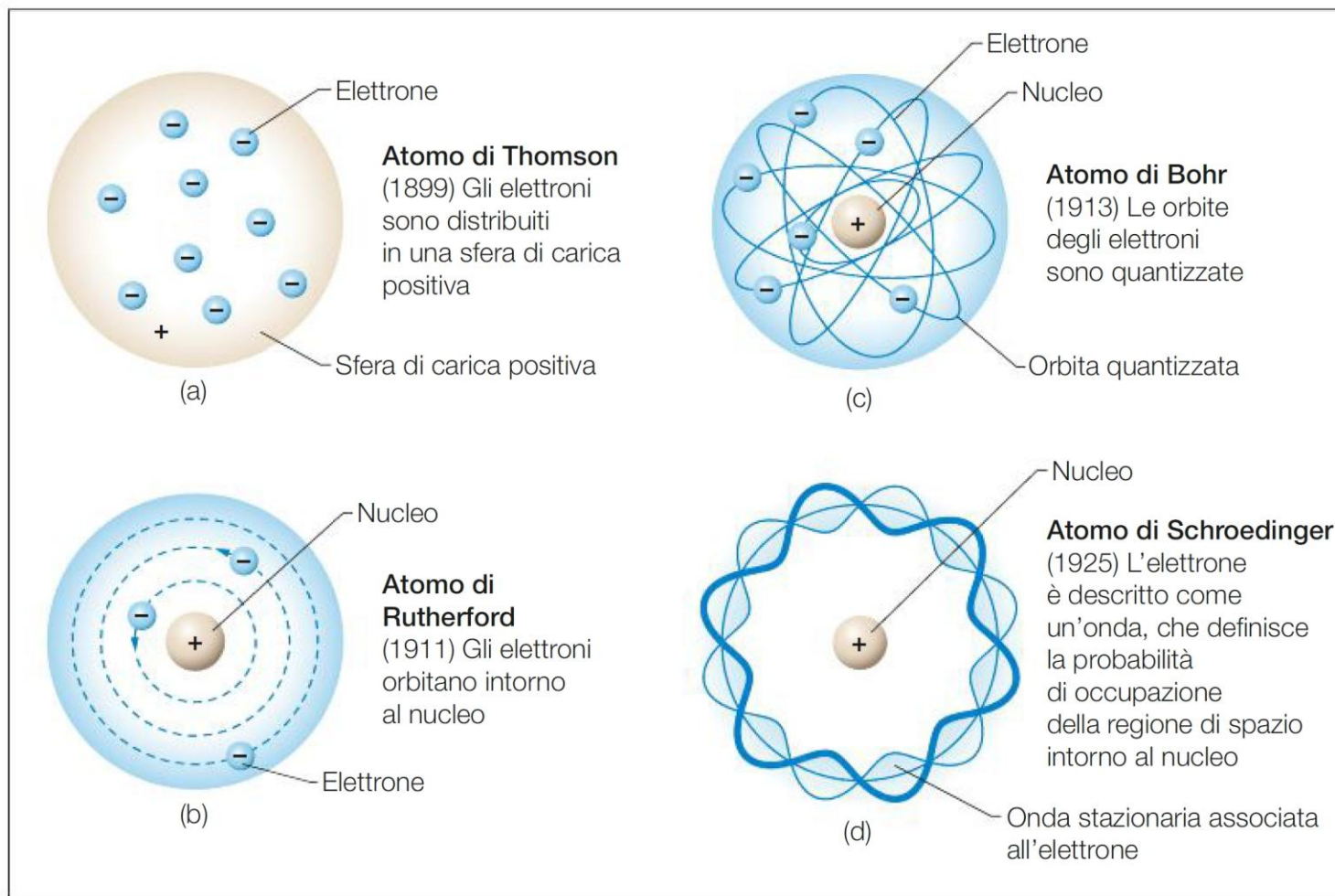


Figura 1.2 Modelli atomici: (a) di Thomson; (b) di Rutherford; (c) di Bohr; (d) di Schroedinger.

CHE COSA È UN ATOMO?

Un atomo può essere definito come la più piccola parte di un elemento che conserva le proprietà dell'elemento stesso. Ciascuna specie atomica può essere rappresentato da un simbolo; il simbolo C rappresenta l'atomo di carbonio, S lo zolfo e O l'ossigeno

Le particelle fondamentali che compongono un atomo sono tre:
i protoni, gli elettroni e i neutroni:

- I **protoni (p)** hanno una carica positiva (+ 1) e una massa (peso) uguale a circa una unità di massa atomica (u); essi si trovano nel nucleo dell'atomo.
- Gli **elettroni (e)** hanno una carica negativa (– 1) e una massa (peso) pari a $1/1837$ u; essi si trovano all'esterno del nucleo dell'atomo.
- I **neutroni (n)** non hanno carica (sono neutri); la loro massa (peso) è circa 1 u e si trovano all'interno del nucleo.

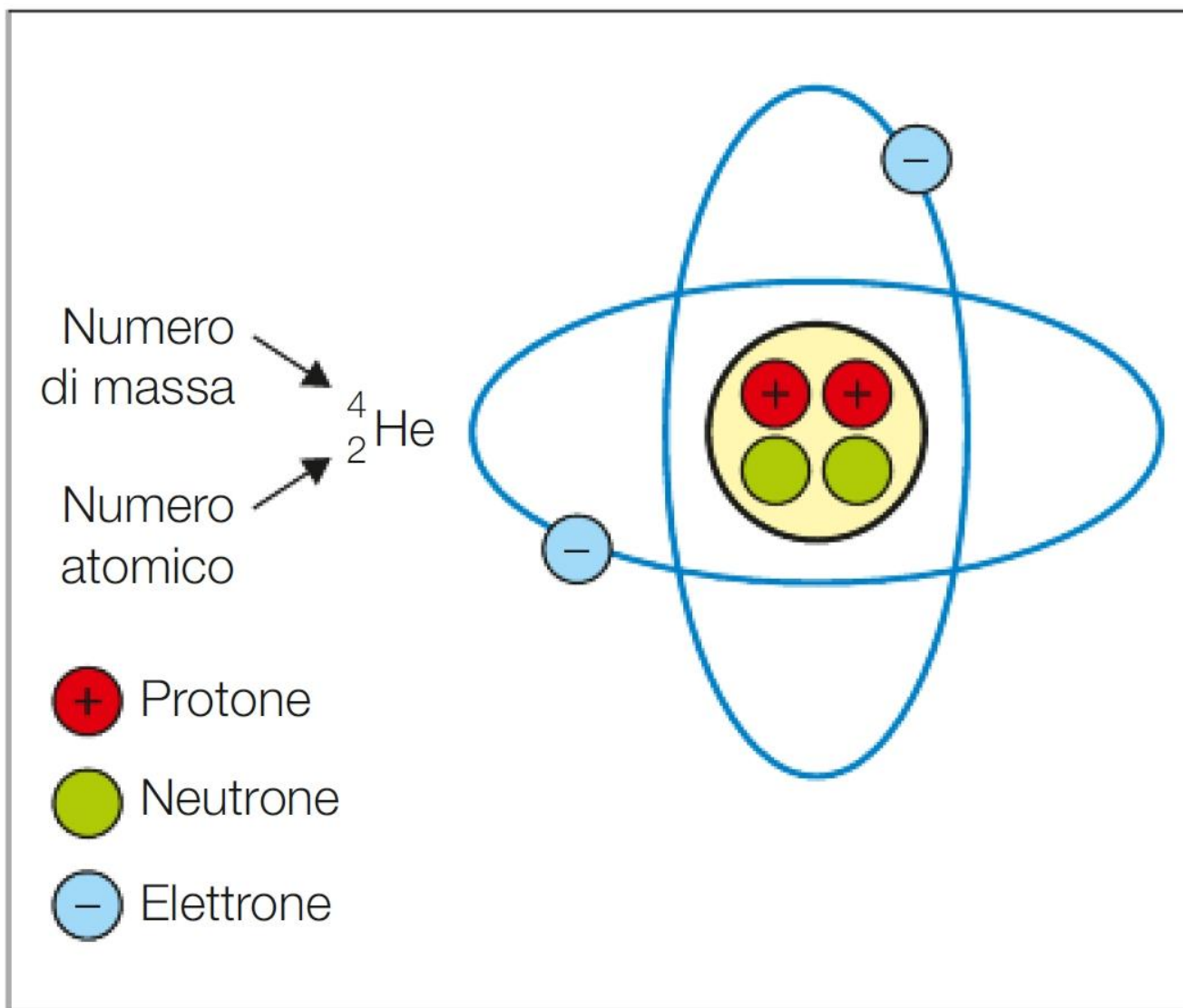


Figura 1.3 Rappresentazione schematica della struttura di un atomo di elio.

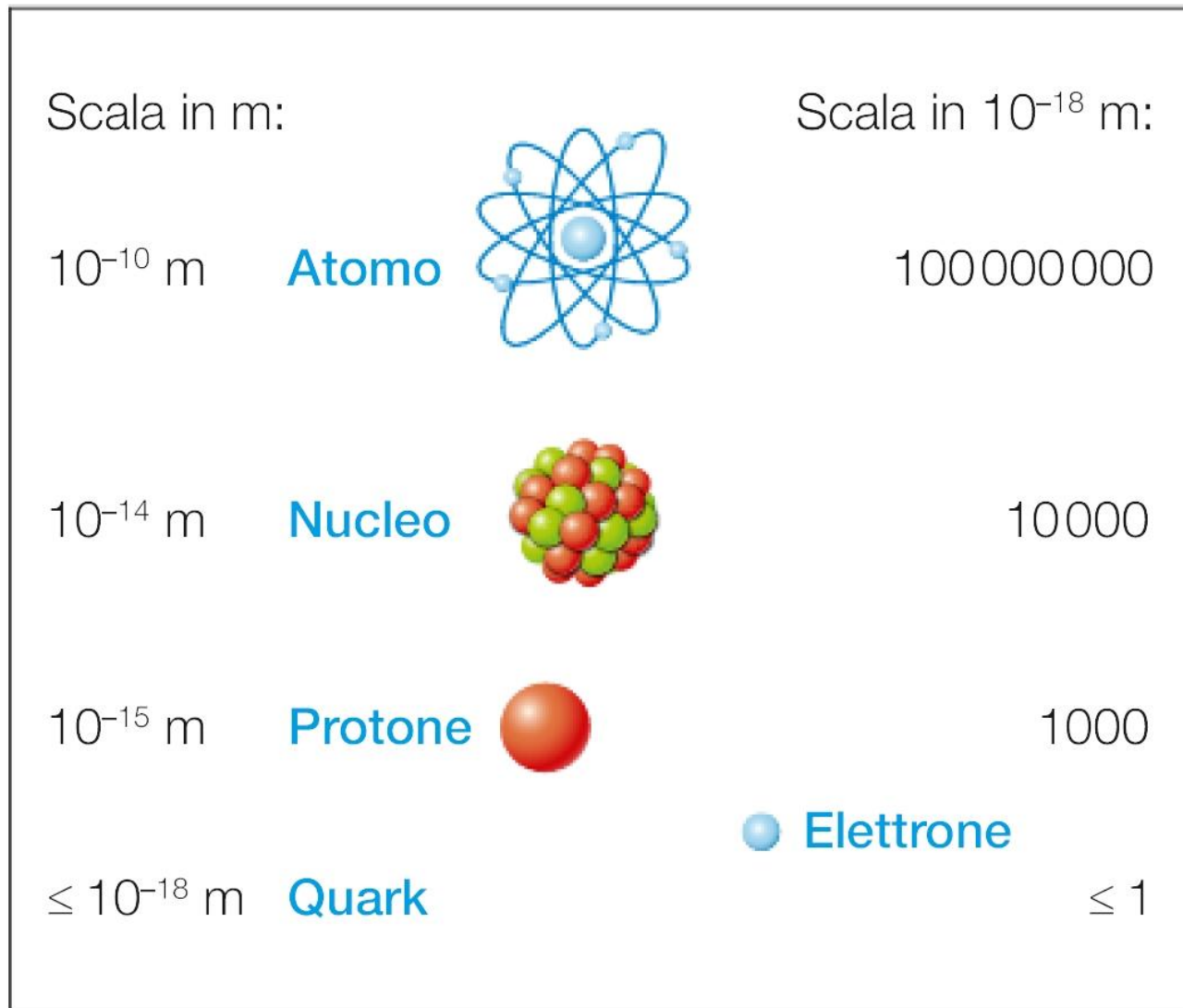


Figura 1.4 Dimensioni relative di un atomo, un nucleo e alcune particelle subatomiche.

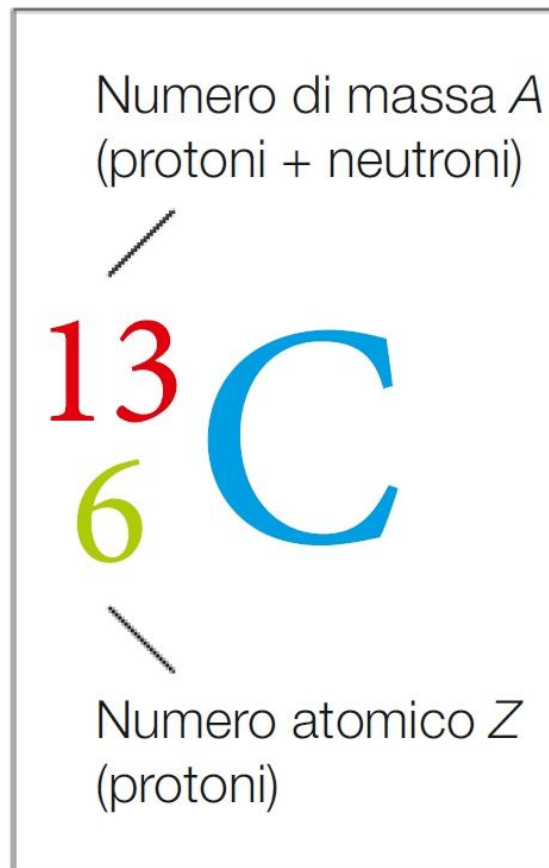


Figura 1.5 Rappresentazione simbolica di un atomo, con simbolo dell'elemento, numero atomico e numero di massa.

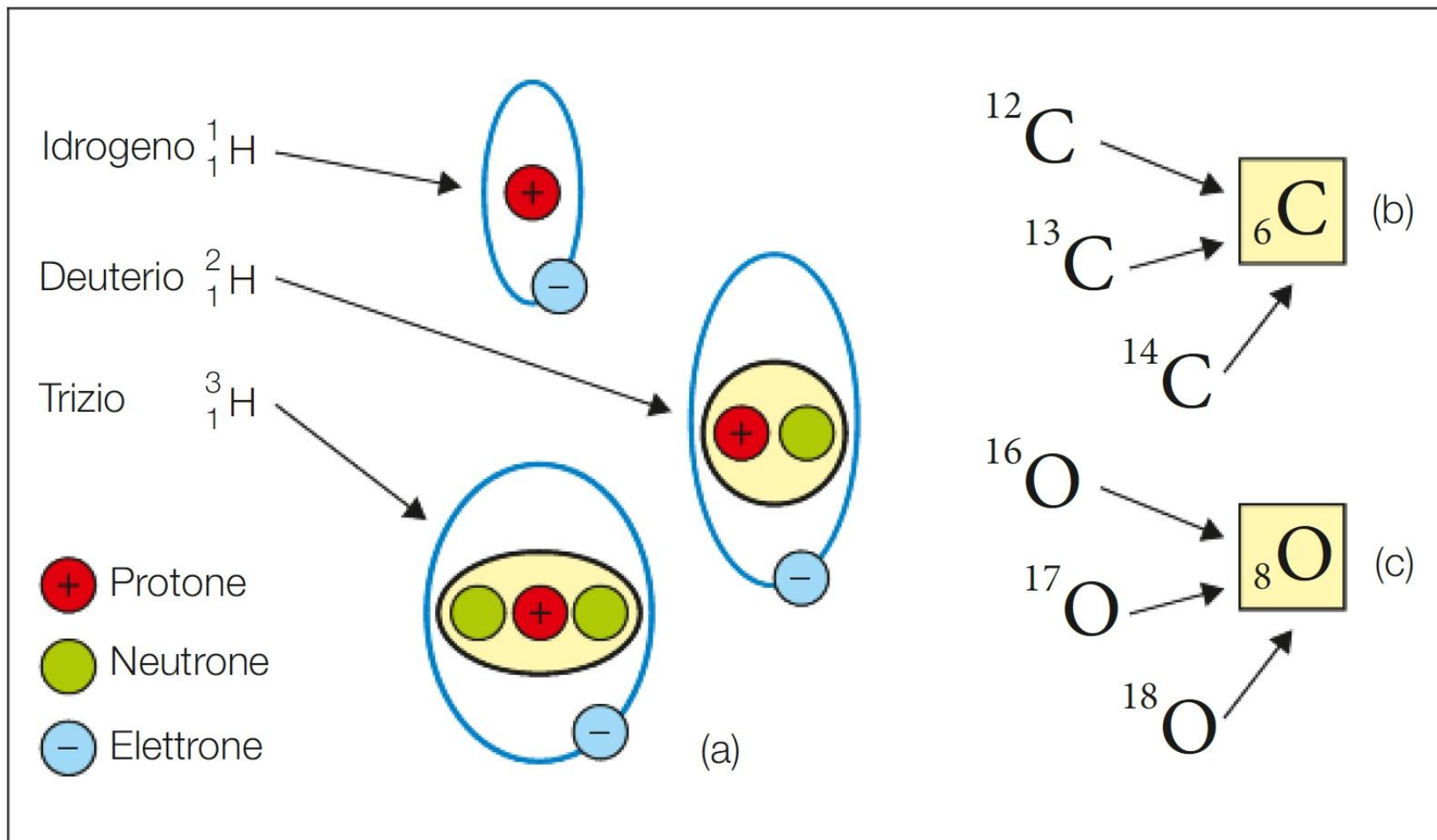


Figura 1.6 Alcuni esempi di isotopi: (a) isotopi dell'idrogeno: deuterio (con 1 protone e 1 neutrone) e trizio (con 1 protone e 2 neutroni); (b) isotopi del carbonio; (c) isotopi dell'ossigeno.

Cenni alle proprietà magnetiche del nucleo come base per lo strumento diagnostico della Risonanza Magnetica Nucleare

La risonanza magnetica nucleare (**RMN** o **NMR**, dall'inglese *Nuclear Magnetic Resonance*), comunemente indicata semplicemente come risonanza magnetica (**RM**), è una tecnica diagnostica che permette di ottenere immagini dettagliate del corpo umano utilizzando campi magnetici, senza esporlo a radiazioni ionizzanti, a differenza della TC o TAC (tomografia computerizzata assiale a raggi X)

Lo spin

La RMN si basa sulle proprietà magnetiche di alcuni nuclei. Per esempio, i nuclei di ^1H , ^{13}C e ^{31}P ruotano attorno al proprio asse secondo un movimento detto di **spin** (termine inglese che indica la rotazione, tecnicamente definito **momento angolare quantizzato**), generando così un campo magnetico come accade con tutte le cariche elettriche in movimento. Solo i nuclei in cui il numero di protoni e/o di neutroni è dispari hanno un movimento di spin (ossia, spin diverso da zero).

Posti in un campo magnetico, questi nuclei interagiscono con esso cambiando la propria direzione. La proprietà di un nucleo di interagire con un campo magnetico è detta **momento magnetico** ed è una grandezza vettoriale.

Come funziona la RMN

Normalmente, in un corpo qualsiasi, i momenti magnetici dovuti allo spin nucleare sono orientati in tutte le direzioni dello spazio, in modo disordinato, pertanto il campo magnetico che ne risulta è nullo. Se si sottopongono questi nuclei a uno campo magnetico prodotto da una grossa elettrocalamita, come quella presente nei macchinari per RMN, i momenti magnetici si allineano parallelamente alla linea di forza del magnete, in modo del tutto analogo a quanto succede con la limatura di ferro sottoposta a una calamita. I nuclei si comportano, in sostanza, come dei piccoli magneti.

Nella diagnostica medica mediante RMN, dopo aver inserito la persona all'interno di un campo magnetico molto potente (in genere 3 tesla o anche più), che allinea i nuclei degli atomi, si applicano degli impulsi con **onde a radiofrequenza**. Questi impulsi eccitano i nuclei e modificano l'orientamento dei momenti magnetici. Quindi, l'impulso viene interrotto e i momenti magnetici tornano ad allinearsi con il campo magnetico. Durante questo cambiamento gli atomi emettono un segnale radio detto **segnale di risonanza**.

Questo segnale può essere captato da ricevitori radio (antenne sottoforma di bobine che circondano il corpo della persona), convertito in impulsi digitali ed elaborato al computer per trasformarlo in un'immagine tridimensionale in scala di grigio. Ogni tonalità di grigio corrisponde a una diversa intensità del segnale di risonanza.

In ambito medico, la RMN si basa sul segnale generato dallo spin del **nucleo di idrogeno** (^1H), molto presente nell'organismo umano perché presente nell'acqua ed è molto abbondante nei grassi, pertanto visualizza principalmente i tessuti molli, come cervello, muscoli, cuore e legamenti.

Le applicazioni principali riguardano la diagnosi di tumori, ischemie ed emorragie cerebrali, lo studio di lesioni ai legamenti o alla cartilagine delle articolazioni, la valutazione di malattie cardiache, infiammatorie o del midollo spinale.

PRINCIPIO FONDAMENTALI DELLA TEORIA ATOMICA

- l'energia può essere ceduta o acquistata solo per quantità multiple di una quantità elementare, il **quanto** di energia (*teoria quantistica*);
 - l'elettrone ha contemporaneamente le proprietà di una particella e di un'onda e non è possibile conoscerne con la stessa precisione posizione e velocità (*principio di indeterminazione*).
- L'elettrone si muove velocemente, e a questo moto è associata una funzione matematica (ψ), detta **funzione d'onda**. La funzione d'onda non permette di conoscere la posizione dell'elettrone in ogni singolo istante, ma il quadrato del suo valore, ψ^2 , fornisce la probabilità di trovare l'elettrone in un dato punto dello spazio, in un certo momento.
- Questo **spazio viene definito orbitale** e corrisponde alla zona dove la probabilità di trovare l'elettrone è maggiore del 95%. Le caratteristiche di un orbitale sono definite dai parametri della funzione d'onda, detti **numeri quantici**.

NUMERI QUANTICI

- ❖ Numero quantico principale n
- ❖ Numero quantico secondario o angolare l
- ❖ Numero quantico magnetico m
- ❖ Numero quantico magnetico di spin m_s

Numero quantico principale n : definisce l'energia e le dimensioni dell'orbitale: tanto più alto è il valore di n , tanto più l'orbitale è grande e ha una maggiore energia. Gli orbitali aventi lo stesso numero quantico principale si dicono appartenenti allo stesso livello energetico.

Numero quantico secondario o angolare l : definisce la forma dell'orbitale e contribuisce alla sua energia. Il numero quantico angolare può assumere solo valori interi positivi compresi tra 0 e $n-1$. I valori di l si indicano con le lettere s, p, d, f:

- per $l=0$ si ha l'orbitale s;
- per $l=1$ si ha l'orbitale p;
- per $l=2$ si ha l'orbitale d;
- per $l=3$ si ha l'orbitale f.

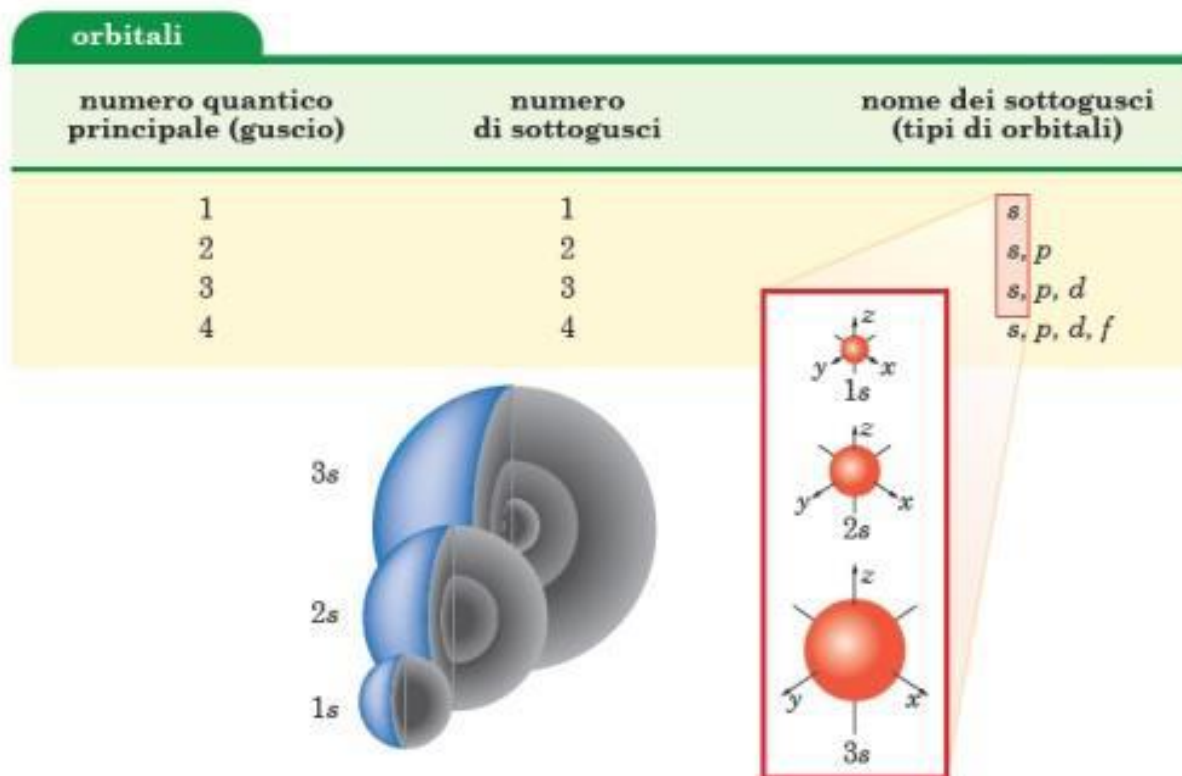


FIGURA 2.3
Correlazione tra
numero quantico
principale, numero
di sottogusci e tipi
di orbitali.

Numero quantico magnetico m : indica l'orientamento degli orbitali nello spazio per effetto di un campo magnetico. I valori che può assumere m sono numeri interi, positivi e negativi, compresi tra $-l$ e $+l$.

Tabella 1.1 Numeri quantici e relativi orbitali.

Numero quantico			Orbitale		
n	l	m	Tipo	Nome	Numero di orbitali
1	0	0	s	$1s$	1
2	0	0	s	$2s$	1
2	1	$-1, 0, +1$	p	$2p$	3
3	0	0	s	$3s$	1
3	1	$-1, 0, +1$	p	$3p$	3
3	2	$-2, -1, 0, +1, +2$	d	$3d$	5
4	0	0	s	$4s$	1
4	1	$-1, 0, +1$	p	$4p$	3
4	2	$-2, -1, 0, +1, +2$	d	$4d$	5
4	3	$-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	f	$4f$	7

ZANICHELLI



Numero quantico magnetico di spin m_s : può assumere solo due valori, $+1/2$ e $-1/2$, ed è associato solo al moto degli elettroni attorno al proprio asse.

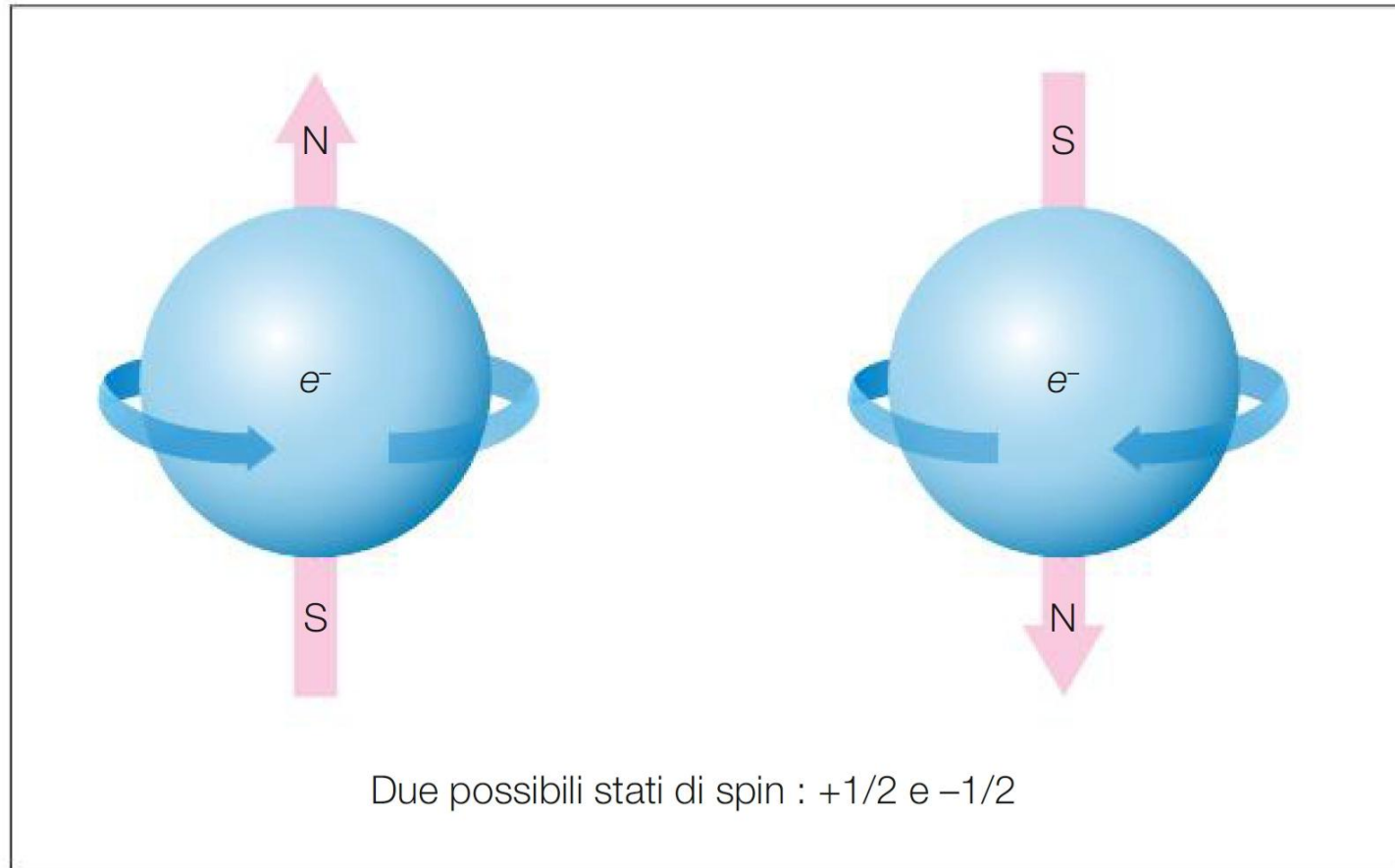


Figura 1.7 Il numero quantico di spin è associato al fatto che l'elettrone può ruotare intorno al proprio asse in senso orario o antiorario.

Secondo il **principio di esclusione enunciato dal fisico austriaco W. Pauli**, *«in un unico orbitale non possono trovarsi più di due elettroni e, se ve ne sono due, essi devono avere numero quantico di spin opposto, o antiparallelo»*.

Riassumendo....

un orbitale è definito dai tre numeri quantici: principale, angolare e magnetico, e può ospitare al massimo due elettroni che differiscono tra loro per il numero magnetico di spin.

GLI ORBITALI

- Gli **orbitali s** sono caratterizzati dal numero quantico angolare 0 e sono presenti per qualsiasi valore del numero quantico principale. Sono orbitali sferici e raggio ed energia aumentano all'aumentare del numero atomico.
- Gli **orbitali p** sono tre, corrispondenti ai tre valori che m può assumere quando il numero quantico angolare è 1 (-1, 0, +1) e sono presenti per ogni valore di numero quantico principale superiore a 1. Essi sono a forma di doppio lobo ortogonali tra loro nelle tre direzioni dello spazio e indicati con le sigle p_x , p_y e p_z .
- Gli **orbitali d** sono cinque, corrispondenti ai cinque valori che m può assumere quando il numero quantico angolare è 2 (-2, -1, 0, +1, +2); sono presenti per ogni valore di numero quantico principale superiore a 2. Anche gli orbitali d sono formati da più lobi.

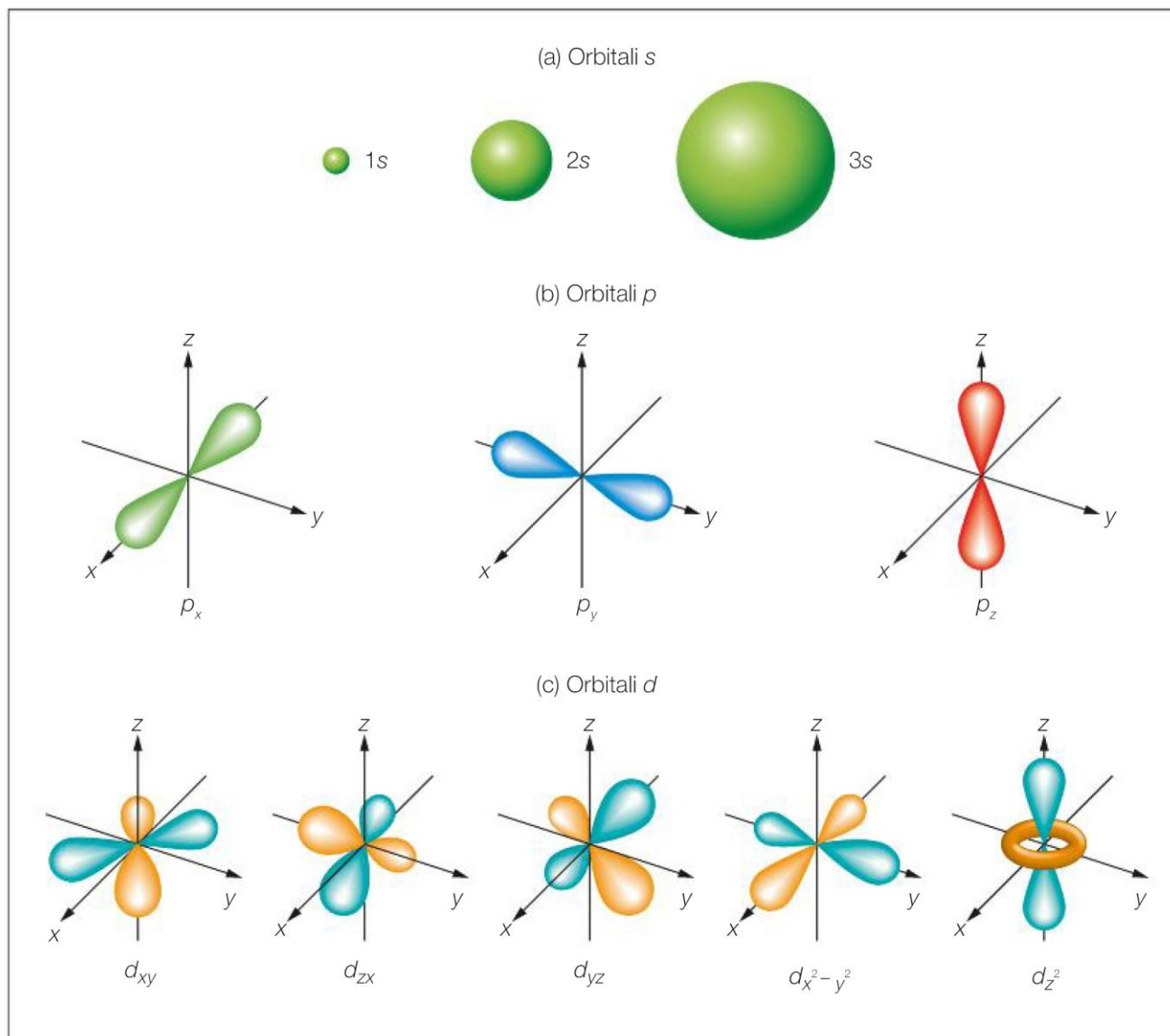


Figura 1.8 Rappresentazione degli orbitali s, p, d e loro orientazione nello spazio. (a) Gli orbitali s hanno forma sferica, nel cui centro vi è il nucleo. (b) Gli orbitali p hanno l'aspetto di due lobi simmetrici rispetto al nucleo (bilobati). (c) Degli orbitali d, quattro sono tetralobati e il quinto è bilobato con una regione anulare che circonda il nucleo.

LA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA

Gli elettroni si dispongono negli orbitali seguendo un ordine ben preciso che tiene conto di tre importanti principi.

1. Gli elettroni si dispongono in ordine di energia crescente, seguendo la regola della diagonale

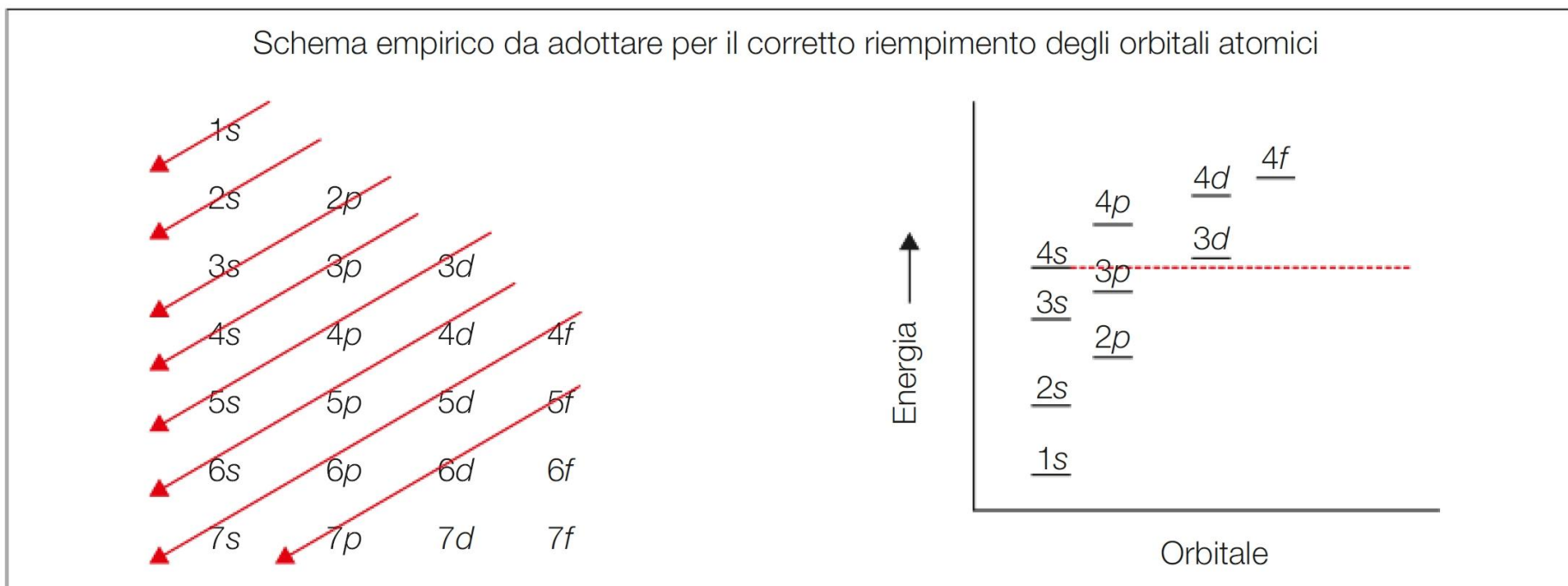
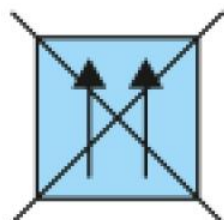
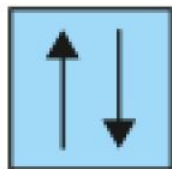


Figura 1.9 Diagramma della sequenza di riempimento degli orbitali che dimostra la sovrapposizione dei vari livelli: l'energia del sottolivello $3d$ è maggiore di quella del sottolivello $4s$, che di conseguenza verrà riempito successivamente al sottolivello $3p$; analogamente, l'energia del sottolivello $4d$ è maggiore di quella del sottolivello $5s$, quella del $5d$ è maggiore di quella del $4f$ e così via.



NO



SÌ

2. Ogni orbitale può contenere al massimo 2 elettroni con spin antiparalleli (principio di esclusione di Pauli).
Infatti, gli elettroni di un atomo non possono essere caratterizzati dagli stessi numeri quantici

Figura 1.10 Principio di esclusione di Pauli.

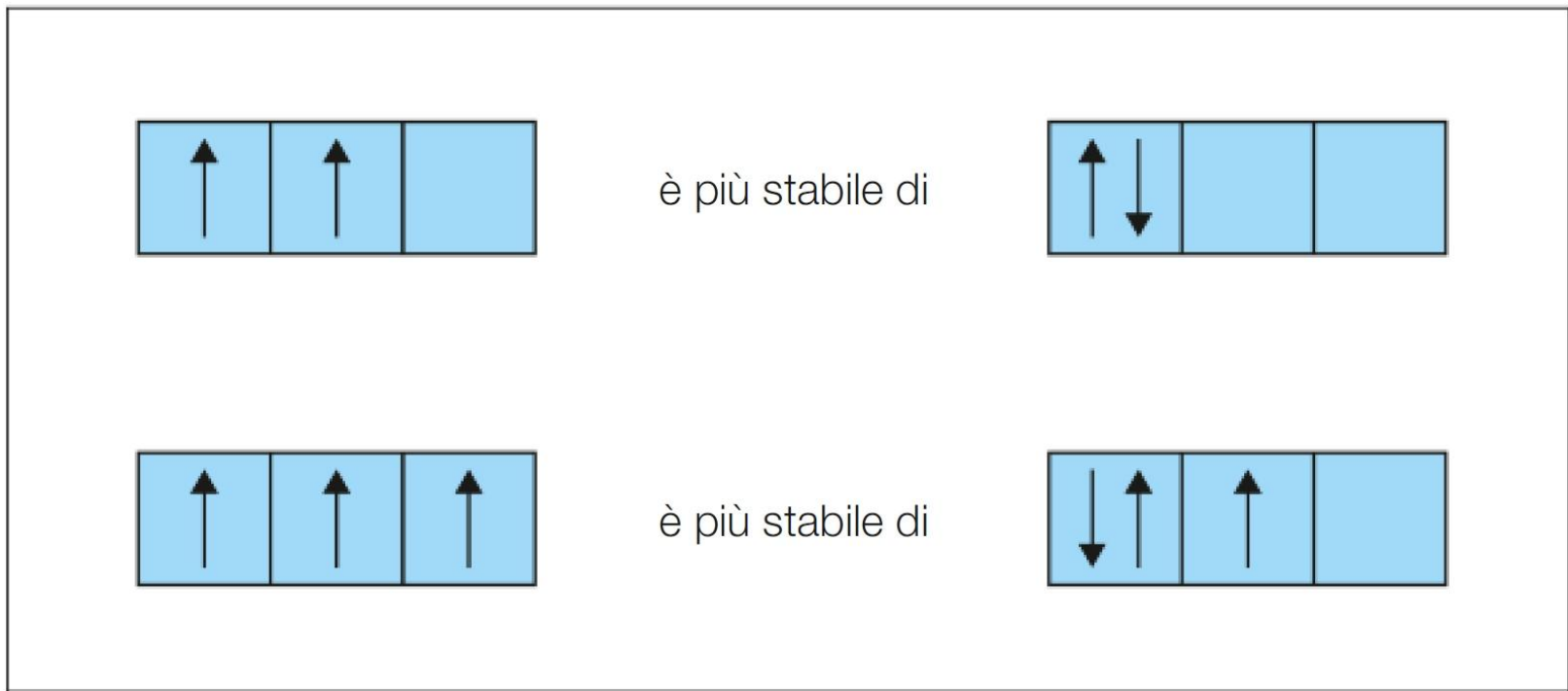


Figura 1.11 Gli elettroni che occupano gli orbitali p si dispongono secondo lo schema a sinistra, cioè uno per ogni orbitale.

3. Gli elettroni tendono a collocarsi con spin paralleli nel massimo di orbitali isoenergetici disponibili (**principio della massima molteplicità di Hund**), poiché due elettroni nello stesso orbitale con spin antiparallelo esercitano una repulsione maggiore rispetto a due elettroni con lo stesso spin in orbitali distinti della stessa energia

IL SISTEMA PERIODICO DEGLI ELEMENTI

Il sistema periodico moderno è costruito sulla base della struttura elettronica, e gli elementi sono stati disposti secondo le seguenti tre regole:

- ❑ numero atomico Z crescente;
- ❑ gli elettroni (il cui numero corrisponde a Z) si dispongono negli orbitali in ordine di energia crescente (per questa ragione gli orbitali 3d si riempiono dopo l'orbitale 4s);
- ❑ ogni volta che il numero quantico principale n aumenta di un'unità, si inizia una nuova riga (periodo).

*Seguendo queste poche regole si ottiene una tabella, la **tavola periodica**, in cui i **periodi (le righe)** rappresentano il numero quantico principale di valore più elevato utilizzato dagli elettroni, mentre i **gruppi (le colonne)** indicano la distribuzione degli elettroni nei diversi orbitali del livello energetico (numero quantico principale) più elevato, i cosiddetti elettroni esterni o elettroni di valenza.*

GRUPPO (numerazione IUPAC)																						
1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
I	II	GRUPPO (numerazione tradizionale)												III	IV	V	VI	VII	VIII			
ns		(n - 1)d												np								
s ¹		s ²		CONFIGURAZIONE ELETTRONICA ESTERNA												s ² p ¹		s ² p ²	s ² p ³	s ² p ⁴	s ² p ⁵	s ² p ⁶

PERIODO	1	1	H																	2	He	1s	Orbitali che si riempiono nel periodo																	
	2	3	Li	4	Be																	5		B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	2s 2p					
	3	11	Na	12	Mg																	13		Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	3s 3p					
	4	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29		Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr	4s (3d) 4p	
	5	37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47		Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe	5s (4d) 5p	
	6	55	Cs	56	Ba	57-70	71	Lu	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt		79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	6s (4f) (5d) 6p
	7	87	Fr	88	Ra	89-102	103	Lr	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds		111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og	7s (5f) (6d)

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

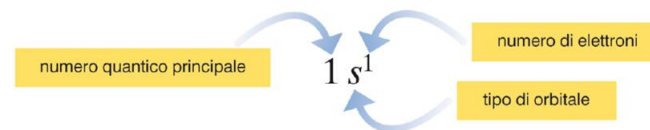
Elementi liquidi Elementi aeriformi Elementi artificiali

Figura 1.12 Tavola periodica degli elementi. Gli stati fisici liquido e aeriforme sono riferiti a 0°C e 1,013 bar.

LA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA ESTERNA E IL VOLUME ATOMICO:

- **La configurazione elettronica esterna** di un atomo indica quali e quanti elettroni vi sono negli orbitali più esterni (con numero quantico principale più elevato) dell'atomo.

Determina le proprietà chimiche di un atomo.



- **Il volume atomico** è il volume occupato dal nucleo e dagli elettroni di un atomo e dipende dagli orbitali più esterni. Il volume atomico aumenta lungo un gruppo dall'alto verso il basso (perché aumenta il numero quantico principale) e diminuisce nel periodo, procedendo da sinistra verso destra.

IL POTENZIALE DI IONIZZAZIONE, L'AFFINITÀ ELETTRONICA E L'ELETTRONEGATIVITÀ

- **Il potenziale di ionizzazione** è l'energia necessaria per allontanare un elettrone da un atomo allo stato gassoso; esso diminuisce scendendo lungo il gruppo, perché all'aumentare di n gli elettroni sono più lontani dal nucleo e la forza di attrazione elettrostatica diminuisce.
- **L'affinità elettronica** è l'energia che si libera quando un atomo acquista un elettrone. Essa varia nel sistema periodico come il potenziale di ionizzazione: diminuisce scendendo nel gruppo e aumenta spostandosi a destra nel periodo.
- **L'elettronegatività** è definita come la tendenza di un elemento ad attirare gli elettroni di legame. È una proprietà non direttamente misurabile, ma che si ottiene dalla combinazione tra potenziale di ionizzazione e affinità elettronica.

		GRUPPI																		
		1	2											13	14	15	16	17	18	
PERIODI	1	2,20 H																		He
	2	0,98 Li	1,57 Be											2,04 B	2,55 C	3,04 N	3,44 O	3,98 F	Ne	
	3	0,93 Na	1,31 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1,61 Al	1,90 Si	2,19 P	2,58 S	3,16 Cl	Ar	
	4	0,82 K	1,00 Ca	1,36 Sc	1,54 Ti	1,63 V	1,66 Cr	1,55 Mn	1,83 Fe	1,88 Co	1,91 Ni	1,90 Cu	1,65 Zn	1,81 Ga	2,01 Ge	2,18 As	2,55 Se	2,96 Br	3,00 Kr	
	5	0,82 Rb	0,95 Sr	1,22 Y	1,33 Zr	1,6 Nb	2,16 Mo	1,9 Tc	2,2 Ru	2,28 Rh	2,20 Pd	1,93 Ag	1,69 Cd	1,78 In	1,96 Sn	2,05 Sb	2,1 Te	2,66 I	2,60 Xe	
	6	0,79 Cs	0,89 Ba	*	1,3 Hf	1,5 Ta	2,36 W	1,9 Re	2,2 Os	2,20 Ir	2,28 Pt	2,54 Au	2,00 Hg	1,62 Tl	2,33 Pb	2,02 Bi	2,0 Po	2,2 At	2,2 Rn	
	7	0,7 Fr	0,9 Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og	
LANTANIDI*		1,1 La	1,12 Ce	1,13 Pr	1,14 Nd	1,13 Pm	1,17 Sm	1,2 Eu	1,2 Gd	1,1 Tb	1,22 Dy	1,23 Ho	1,24 Er	1,25 Tm	1,1 Yb	1,27 Lu				
ATTINIDI**		1,1 Ac	1,3 Th	1,5 Pa	1,38 U	1,36 Np	1,28 Pu	1,13 Am	1,28 Cm	1,3 Bk	1,3 Cf	1,3 Es	1,3 Fm	1,3 Md	1,3 No	1,291 Lr				

Figura 1.13 Tavola periodica della elettronegatività secondo la scala di Pauling. In giallo sono evidenziati gli elementi poco elettronegativi, in rosso quelli molto elettronegativi.

STABILITÀ DEGLI ATOMI

Regola dell'ottetto

- Molti atomi sono stabili (non reattivi) quando il loro livello elettronico più esterno è completo, cioè riempito con otto elettroni. I gas nobili neon, argon, cripton, xenon e radon, avendo otto elettroni nel livello più esterno, sono stabili. L'eccezione a questa regola, definita regola dell'ottetto, è rappresentata dal gas nobile più leggero, l'elio, il quale è stabile, anche se nel livello più esterno ha solo due elettroni. Ciò dipende dal fatto che il primo livello energetico può contenere solo due elettroni.
- **Gli atomi che non hanno nello strato più esterno otto elettroni possono perdere, acquistare o condividere i loro elettroni di valenza con altri atomi in modo da raggiungere una configurazione elettronica più stabile cui è associata una minore energia (potenziale).** Il processo del riarrangiamento degli elettroni determina il comportamento degli atomi nelle reazioni chimiche.

Sostanze elementari di interesse biomedico

Diverse sostanze elementari sono importanti in medicina, tra cui:

- **O₂, ossigeno elementare**, è il comburente nell'ossidazione completa del glucosio nel processo di respirazione cellulare (nei mitocondri);
- **O₃, ozono**, è un allotropo dell'ossigeno, cioè una forma molecolare dell'ossigeno elementare in cui sono legati tre atomi di ossigeno. La molecola di ozono è molto instabile, tende a decomporsi velocemente in ossigeno O₂ liberando atomi di ossigeno molto reattivi. La miscela O₂/O₃ è utilizzata come disinfettante di strumentazioni con uso medicale per le sue proprietà ossidanti, ma anche come antinfiammatorio e analgesico, per esempio nelle infiltrazioni e nelle iniezioni dirette nei tessuti per la cura di ernie e artrosi;
- **I₂, iodio molecolare**, in soluzione acquosa con **ioduro di potassio**, KI, origina lo ione I₃⁻ dal potere battericida (**soluzione di Lugol**);
- **Ag, argento**, in forma metallica o nanocristallina ha potere antisettico, è usato nelle medicazioni di ferite infette come ustioni e abrasioni. A contatto con l'essudato della ferita origina ioni Ag⁺ ad azione battericida;
- il **titanio (Ti)** in lega con l'acciaio è usato per protesi articolari, mentre puro è usato in odontoiatria.

Elementi metallici in forma ionica di interesse biomedico

Alcuni elementi metallici in forma ionica rivestono importanza fondamentale nella fisiologia umana, infatti devono essere assunti con la dieta in quanto oligoelementi o microelementi:

- **ferro**: componente essenziale dell'emoglobina, fondamentale per il trasporto dell'ossigeno nel sangue;
- **iodio**: necessario per la produzione degli ormoni tiroidei;
- **zinco**: coinvolto in numerose funzioni enzimatiche e nel sistema immunitario;
- **rame**: importante per il funzionamento di vari enzimi, partecipa al metabolismo energetico e alla formazione di globuli rossi, ossa e tessuti connettivi;
- **calcio**: importante per la salute delle ossa e dei denti;
- **fosforo**: componente di DNA ed RNA, oltre che delle ossa;
- **potassio**: essenziale per la funzione nervosa e muscolare;
- **magnesio**: coinvolto in molte reazioni enzimatiche e nel metabolismo energetico;
- **sodio**: regola l'equilibrio idrico e la pressione sanguigna;
- **selenio**: componente di enzimi essenziali coinvolti nella limitazione dello stress ossidativo.