

## CAPITOLO 8 - LA TAVOLA PERIODICA

### Raggio atomico

Il **raggio atomico** è la semidistanza tra i nuclei di due atomi adiacenti, è determinato in massima parte dalla forza di attrazione esistente tra il nucleo e gli elettroni più esterni: maggiore sarà la carica nucleare effettiva, più fortemente gli elettroni saranno attratti dal nucleo e più piccolo sarà il raggio atomico. Di conseguenza aumenta lungo un gruppo e diminuisce lungo un periodo

### Energia di ionizzazione

L'**energia di ionizzazione** è l'energia minima (in kJ/mol) necessaria per rimuovere un elettrone da una tomo gassoso nello stato fondamentale. Si parla di atomi allo stato gassoso perché sono virtualmente liberi dall'influenza degli atomi vicini e non ci sono forze intermolecolari. Il valore dell'energia di ionizzazione è una misura di quanto gli elettroni siano fortemente trattenuti in un atomo e sono tutti valori positivi in quanto la ionizzazione è sempre un processo endotermico. Essa aumenta lungo un periodo (all'aumentare del numero atomico) e diminuisce lungo un gruppo in quanto aumenta la distanza tra il nucleo e l'elettrone

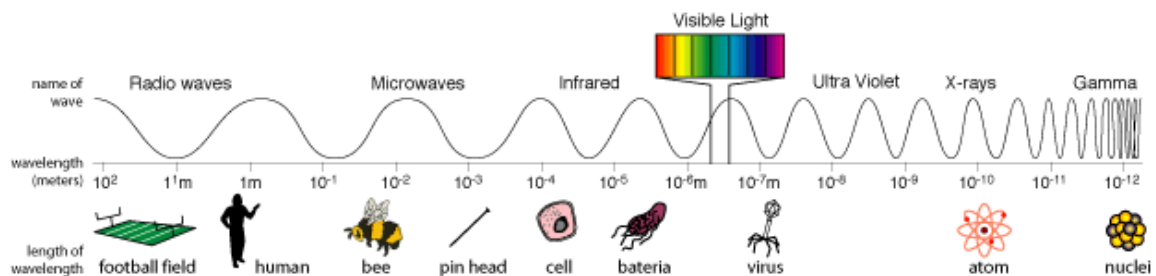
### Affinità elettronica

L'**affinità elettronica** è definita come il valore, cambiato di segno, della variazione di energia che si ha quando un atomo nello stato gassoso acquisisce un elettrone per formare un anione. Più positivo sarà il valore dell'affinità elettronica di un elemento, maggiore sarà la capacità di un generico atomo dell'elemento di accettare un elettrone e inoltre lo ione negativo formato dall'atomo darà più stabile. La AE aumenta lungo un periodo mentre varia di poco all'interno di un gruppo.

Le **relazioni diagonali** sono similitudini tra coppie di elementi in gruppi e periodi diversi della tavola periodica, la ragione di questo fenomeno è da ricercare nella vicinanza delle densità di carica dei loro cationi.

## LE ONDE ELETTROMAGNETICHE

Tutte le onde elettromagnetiche sono formate da un campo elettrico e da un campo magnetico perpendicolari tra di loro e viaggiano alla velocità della luce. A seconda della loro lunghezza d'onda si hanno diversi tipi di radiazione elettromagnetica che varia dall'infrarosso all'ultravioletto.



La radiazione elettromagnetica è trasportata in pacchetti di onde chiamati **fotoni**, ogni fotone trasporta un'energia proporzionale alla frequenza della radiazione e dunque inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda ( $E = h\nu$ ). Lo scambio di energia tra materia e radiazione avviene soltanto assorbendo o cedendo fotoni: cioè è possibile assorbire o cedere solo quanti di energia  $h\nu$ .

I fotoni con più energia sono in grado di rompere i legami chimici e questo fenomeno sta alla base dell'**effetto fotoelettrico**.

La luce bianca è la somma di fotoni di tutte le lunghezze d'onda del visibile, dal rosso al blu. Un oggetto appare colorato perché ricoperto da una sostanza (colorante) che assorbe i fotoni di alcune specifiche lunghezze d'onda riflettendo i fotoni delle altre lunghezze.

### Tecniche di spettroscopia

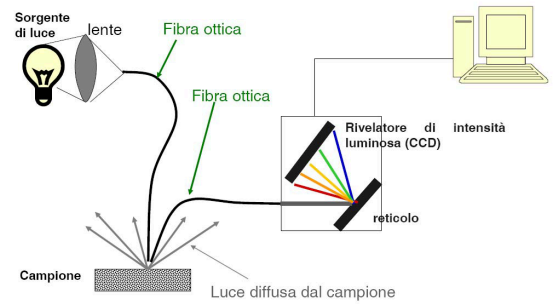
#### Spettroscopia di riflettanza nell'ultravioletto-visibile (UV-VIS)

In questa tecnica di spettroscopia si misura la luce diffusa dal campione esposto ad una sorgente di luce UV-VIS. I fotoni a tutte le lunghezze d'onda emessi dall'oggetto sono separati nelle varie lunghezze (monocromatore) e il loro numero per ogni lunghezza d'onda è registrato da un detector. Questa tecnica è adatta ad

ogni tipo di campione e non è invasiva in quanto non si ha la necessità di un diretto contatto con il campione.

### Fibre Optics Reflectance Spectroscopy (FORS)

In questa tecnica la radiazione di riflettanza del campione è raccolta mediante una sonda con fibra ottica. La sonda può contenere sia la fibra di raccolta della radiazione, che la fibra che porta la radiazione primaria.



Per effettuare misure in riflettanza è necessario innanzitutto registrare uno **spettro del bianco**, ovvero di una sostanza la cui superficie sia (idealmente) totalmente riflettente e che quindi fornisca come risposta esclusivamente lo spettro di emissione della sorgente senza modifiche dovute alla sostanza irraggiata. Una sostanza con queste caratteristiche è il **solfato di bario  $\text{BaSO}_4$** , che costituisce uno standard di riferimento molto utilizzato in riflettanza UV-VIS, in quanto ha una riflettanza vicina al 100% nel range del visibile. Altri standard impiegati comunemente sono costituiti da materiali polimerici di aspetto, ovviamente, bianco.

La **riflettanza è indipendente dalla sorgente di luce**, dipende solamente dal campione: in uno spettro di riflettanza, il massimo corrisponde a zone dove la superficie non assorbe radiazione. Viceversa i punti di minimo corrispondono a zone in cui il campione assorbe di più. Le curve di riflettanza permettono di identificare il tipo di pigmento usato perché sono uniche per ogni tipo di pigmento.

### Laser ablation

Consiste in un'interazione "esplosiva" tra radiazione laser pulsata ad elevata potenza ed un bersaglio solido.

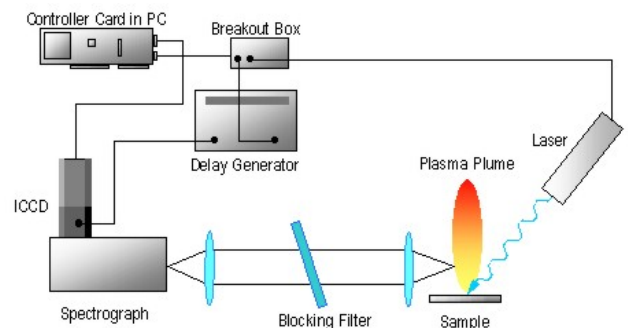
### LIBS

La Laser Induced Breakdown Spectroscopy è una tecnica fisica applicata alla chimica analitica per determinare, ad esempio la composizione elementare dei materiali. L'impatto con la pulsazione laser ad elevata focalizzazione (energia dell'ordine di decine di mJ) induce la rottura dei legami del campione (laser induced breakdown) con la produzione di una nuvola di plasma contenente specie eccitate che emettono radiazioni in seguito al rilassamento. Entro un  $\mu\text{s}$  dalla pulsazione si produce uno spettro continuo che evolve nel tempo lasciando via via apparire le linee caratteristiche presenti nel plasma e ne permette il riconoscimento.

Questa tecnica è basata sul processo di ionizzazione della materia indotto dalla pulsazione laser. lo spettro emesso durante la ricombinazione elettronica viene analizzato per studiare il materiale.

Caratteristiche e limiti:

- È utilizzabile senza preparazione su qualsiasi campione
- È microdistuttiva perché interessa quantità microscopiche di materia
- Analisi multielementale e rapida
- Elevata risoluzione spaziale con possibilità di eseguire profili di concentrazione
- Difficoltà di standardizzazione
- Limiti di rilevabilità indicativi (1-200 ppm)
- Costo elevato se si richiedono alte prestazioni



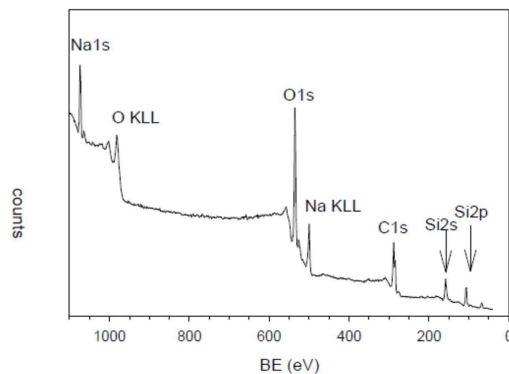
### X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Questa tecnica è basata sull'**effetto fotoelettrico**: quando un campione viene investito da una radiazione elettromagnetica avente energia  $E = h\nu$  nella regione dei raggi X, si ha emissione di elettroni dei livelli energetici più interni; l'intero processo viene chiamato "fotoemissione". Gli elettroni contenuti negli

amo del materiale si trovano su livelli energetici, ovvero su orbitali, caratterizzati da una determinata energia di legame (BE). Misurando l'energia cinetica (KE) degli elettroni fotoemessi si può determinare la loro energia di legame ( $h\nu = KE + BE$ ).

La BE degli elettroni di un dato atomo dipende fondamentalmente dall'elemento chimico a cui appartengono e dal loro livello energetico; analizzando lo spettro degli elettroni fotoemessi si può determinare quali elementi sono presenti nel materiale in esame.

La BE è influenzata dall'"intorno chimico" dell'atomo in esame, cioè dai legami che l'atomo forma con gli atomi vicini. Gli spettri XPS possono quindi fornire anche informazioni sulla struttura chimica dei materiali. L'intensità di un segnale è proporzionale al numero di atomi nel materiale che si trova in quel dato intorno chimico. La spettroscopia XPS consente quindi di effettuare un'analisi qualitativa e quantitativa degli atomi presenti nel materiale.



Le analisi XPS possono essere condotte sia mediante le sorgenti convenzionali che generano radiazione monocromatica, sia mediante l'uso di radiazioni sincrotrone: in quest'ultimo caso oltre ad avere una maggiore intensità della radiazione incidente si ha la possibilità di modulare a piacere la lunghezza d'onda e quindi l'energia della radiazione X.

I vantaggi di questa tecnica:

- Analisi della superficie (identificazione di contaminanti)
- Non distruttiva
- Analisi quantitativa della composizione dell'elemento
- Precisione
- Informazioni sullo stato di ionizzazione dell'elemento e sul suo stato chimico

Come contro si ha che non può essere applicata con precisione sui composti organici e necessita di strumenti molto costosi.

### Spettrometria di fluorescenza X (XRF)

La spettrofotometria XRF è una tecnica di analisi non distruttiva che permette di conoscere la composizione elementale di un campione attraverso lo studio della radiazione di fluorescenza X. Tale radiazione è emessa dagli atomi del campione in seguito ad eccitazione che si tiene tipicamente irraggiando il campione con raggi X e raggi gamma ad alta energia.

La radiazione di fluorescenza emessa da un elemento chimico presenta uno **spettro** caratteristico con righe ad energie note e tabulate. Le energie generalmente utilizzate interessano quasi esclusivamente gli elettroni di core.

Negli elementi caratterizzati da un basso numero atomico (<10), l'emissione di elettroni Auger è favorita rispetto alla fluorescenza X (emissione Auger utilizzata insieme all'effetto fotoelettrico in XPS).