

NOTA DELL'AUTORE

Questo testo deriva dalla convinzione personale, maturata nel corso degli ultimi anni, della necessità di fornire agli studenti un supporto didattico più adatto alla nuova tipologia dei corsi di Chimica del primo anno, a causa del riordino delle Facoltà universitarie.

La gran parte dei libri di testo, attualmente usati come supporto didattico è concepita infatti per corsi di Chimica di più ampio respiro, e quindi si presta con difficoltà ad essere usata per i corsi attuali, le cui ore di insegnamento sono state praticamente dimezzate.

Quindi il libro non è sicuramente esaustivo e si pone come scopo quello di fornire allo studente le conoscenze di base a livello universitario, e soprattutto un quadro di insieme per la comprensione dei vari fenomeni.

Per aiutare lo studente a riformularsi questo quadro di insieme, necessario a capire la struttura della materia e la sua reattività, ho ritenuto opportuno basarmi sul concetto che la Chimica riveste un ruolo centrale nello sviluppo tecnologico attuale e quindi nella società.

E nell'intento di renderlo adatto ad un numero maggiore di corsi di laurea del raggruppamento universitario Chim 07, il testo è stato oltre tutto snellito di modo da evidenziare ancora di più le parti di maggiore valenza didattica rispetto a quelle con minore carattere di base

Pertanto il testo risulta ora diviso in due parti, di cui: la prima cerca di dare una visione della costituzione delle risorse del nostro pianeta e delle loro proprietà strutturali ed energetiche, mentre la seconda cerca di approfondire lo studio della reattività di queste risorse e quindi dei processi che possono essere sviluppati per sfruttare queste risorse.

Ciascuna di queste parti è stata poi sviluppata in modo sicuramente non esaustivo ma comunque il più approfondito possibile, per aiutare lo studente ad acquisire un quadro di insieme non superficiale.

Sono stati mantenuti dopo ogni capitolo i vari test, quesiti ed esercizi in modo che gli studenti possano procedere ad un'autoverifica del proprio lavoro e ad irrobustire le conoscenze teoriche acquisite, e quindi in modo da dare maggior completezza al testo.

Un ringraziamento va infine al Prof. Mario Poli per i suoi consigli nella stesura del primo capitolo del testo.

R. Spinicci

Parte prima

LE RISORSE MATERIALI ED ENERGETICHE E L'ANALISI DELLE LORO PROPRIETÀ STRUTTURALI E TERMODINAMICHE

CAPITOLO I

La formazione delle risorse: come è nato l'universo

Obiettivi

Comprensione, attraverso la genesi dell'universo, dello svolgimento di reazioni nucleari come primo atto della formazione dei materiali disponibili. Comprensione dell'impossibilità di svolgimento di reazioni riguardanti le interazioni elettroniche durante la genesi dell'universo per l'impossibilità degli atomi di conservare i propri elettroni alle alte temperature.

1.1 La storia dell'universo

Come tanti anni fa ipotizzò per primo Democrito, la materia non è indivisibile ma è costituita da atomi.

Oggi ormai sappiamo da tempo che ogni atomo a sua volta è costituito da particelle subatomiche, di cui i protoni, carichi positivamente, e i neutroni, senza carica elettrica, sono concentrati in una zona interna chiamata nucleo (che comprende quasi tutta la massa dell'atomo, visto che la massa di ognuna di queste particelle nucleari è circa $1.67 \cdot 10^{-24}$ g): per la verità oggi sappiamo anche che le particelle nucleari sono costituite da particelle più piccole, ma questo non appare determinante per il quadro generale che ci interessa descrivere. All'esterno del nucleo stanno infine gli elettroni, carichi negativamente ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C) e dotati di massa veramente piccola ($9.11 \cdot 10^{-28}$ g).

L'atomo più semplice è l'atomo di idrogeno costituito da un nucleo, in cui si trova un solo protone e da un elettrone esterno; poi si hanno atomi via via più complessi come l'atomo di elio, con due protoni e due neutroni nel nucleo oltre due elettroni esterni, l'atomo di litio con tre protoni e quattro neutroni nel nucleo e tre elettroni esterni e così via.

Le modalità con cui gli atomi si sono formati è una storia che comincia da molto lontano e che coincide con la storia del nostro universo.

È stato teorizzato che le costanti di forza dell'elettromagnetismo e delle forze nucleari deboli convergono ad un unico valore in condizioni di elevato contenuto energetico, cioè nelle condizioni che si realizzano per distanze interparticellari molto piccole come quelle all'interno di un nucleo atomico.

E ci sono indizi che anche le costanti di forza delle interazioni nucleari forti e delle forze gravitazionali convergono a quest'unico valore sebbene in condizioni di ancora più elevato contenuto energetico.

Questa teoria presuppone una completa simmetria alle alte energie, ma una piccola fluttuazione quantica può provocare la rottura di questa simmetria e quindi possiamo immaginare una fluttuazione quantica nel vuoto, una piccola bolla di pura energia che ha dato inizio a tutto: tutto questo, così succintamente descritto, è il Big Bang.

La perfetta simmetria della piccola bolla è instabile e così questa può esplodere ed espandersi spontaneamente: così, dalle dimensioni di un protone passa a dimensioni molto maggiori e, dopo 10^{-32} s è già più grande dell'attuale sistema solare: questa espansione esponenziale crea tutta la materia, cioè i protoni (carichi positivamente) e i neutroni (elettricamente neutri), e tutta la radiazione ancora presente nell'Universo.

In tali condizioni la simmetria iniziale viene rotta definitivamente e da questo punto in poi solo le forze nucleari agiscono a piccole distanze, mentre le forze di gravità e le forze elettromagnetiche agiscono a distanze considerevolmente superiori. Dopo i primissimi secondi la temperatura scende a circa 10 bilioni di gradi: e mentre i protoni sono stabili, ogni neutrone decade spontaneamente formando un protone, oltre ad un elettrone (carico negativamente) ed un neutrino, facendo sì che il rapporto protoni/neutroni scenda da 1/1 a 3/1.

Dal primo centesimo di secondo al quarto, quinto minuto dopo il Big Bang, mentre la temperatura si abbassa, si formano i primi nuclei atomici più leggeri, idrogeno (in grande quantità), deuterio, elio, litio (in piccola quantità) attraverso l'aggregazione di protoni e neutroni. La materia si presenta così sotto forma di plasma, cioè si hanno i nuclei degli elementi formati, mescolati con gli elettroni liberi.

E man mano che il raffreddamento prosegue, alcuni elettroni cominciano a combinarsi con i nuclei formando degli ioni positivi e poi atomi neutri.

Questa trasformazione è andata avanti per un lungo tempo e solo dopo 10^{13} s dal Big Bang, quando la temperatura era scesa abbastanza, questa trasformazione poteva dirsi completa e il plasma era diventato un gas.

Nel plasma la luce veniva diffusa dagli elettroni e pertanto il plasma era opaco, ma una volta che gli elettroni si trovarono confinati negli atomi, essi vennero a trovarsi concentrati in zone ristrette, mentre gli atomi a loro volta erano sufficientemente lontani tra loro: quindi non si aveva più diffusione della radiazione e il gas diventò così trasparente.

Durante la sua trasformazione a partire dal plasma, il gas era in origine omogeneo ma successivamente si formarono disomogeneità perché dalla "palla di fuoco" primordiale, diventata trasparente, la radiazione poteva fuoriuscire

provocando un raffreddamento e di conseguenza una diminuzione della pressione del gas.

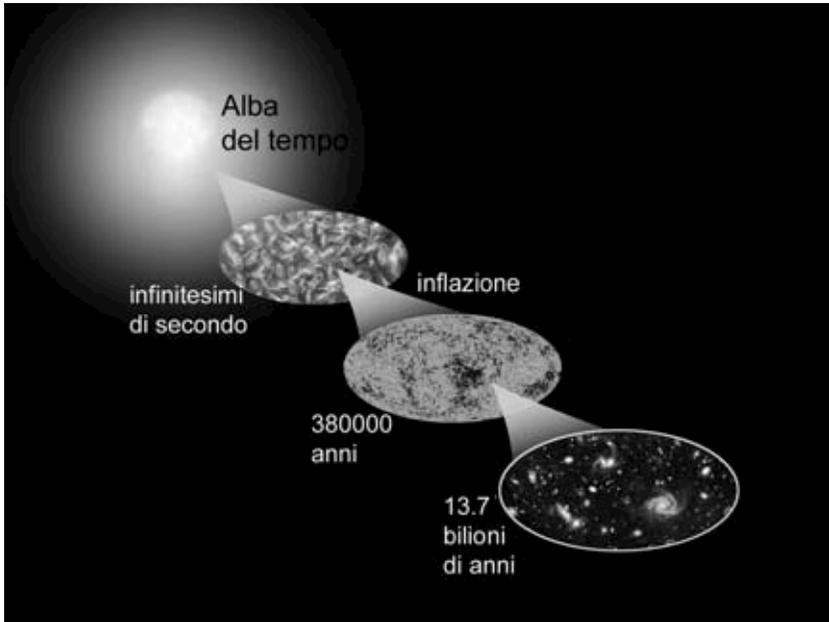


Fig. 1.1 Ipotesi di raffigurazione dei momenti iniziali post Big Bang e della liberazione dell'energia primigenia

In tal modo si potevano avere delle fluttuazioni di materia: da qui si formarono per "collasso gravitazionale" le stelle, gli ammassi di stelle, le galassie e gli ammassi di galassie.

In generale quando il gas si contrae per formare una stella, la sua pressione e la sua temperatura aumentano, specialmente nella zona centrale: quando la temperatura all'interno supera un certo valore (temperatura di ignizione) si innescano delle reazioni nucleari di un certo tipo.

Le reazioni nucleari che avvengono all'interno di una stella producono due effetti:

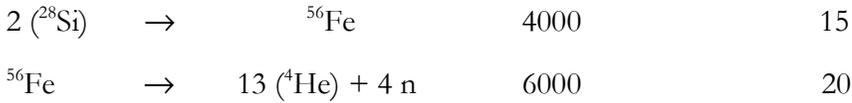
- 1) innanzi tutto una grande quantità di energia, che viene irraggiata in ogni direzione e permette alla stella di splendere per milioni o anche miliardi di anni;
- 2) inoltre vengono prodotti (tuttora) i nuclei degli elementi più pesanti di quelli già formati prima della nascita della stella.



Fig. 1.2 Esempio di galassia

La grandezza delle stelle era ed è determinante per definire la temperatura al suo interno, e quindi le reazioni nucleari che vi potevano avvenire ovvero il calore che si poteva a sua volta sviluppare:

Elemento reagente		Elemento prodotto	Temperatura di ignizione (10^6 K)	Massa minima necessaria (Unità solari)
$4\ (^1\text{H})$	→	^4He	10	0.1
$3(^4\text{He})$	→	^{12}C	100	2
$^{12}\text{C} + ^4\text{He}$	→	^{16}O	“	“
$2(^{12}\text{C})$	→	$^{20}\text{Ne} + ^4\text{He}$	600	4
$^{20}\text{Ne} + ^4\text{He}$	→	$^{23}\text{Mg} + \text{n}$	“	“
$2\ (^{16}\text{O})$	→	$^{28}\text{Si} + ^4\text{He}$	1500	8
$2\ (^{16}\text{O})$	→	$^{24}\text{Mg} + 2\ (^4\text{He})$	“	“



La temperatura più alta si raggiunge nel cuore della stella ed è lì che possono avvenire via le reazioni sommariamente indicate, che permettono di arrivare alla formazione del nucleo di ferro, cioè del nucleo più stabile in assoluto, secondo lo schema mostrato in Fig.1.3.

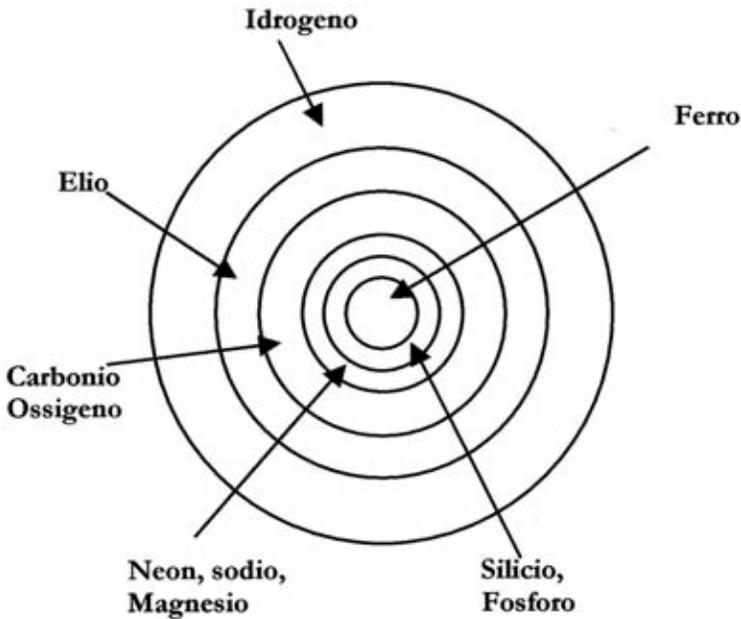


Fig. 1.3 Schema della formazione dei vari elementi fino al ferro in una stella

Sommariamente si può dire che ogni stella dopo la contrazione iniziale che innesca le reazioni nucleari, si mantiene stabile per un certo tempo, perché le forze gravitazionali, che provocherebbero una ulteriore contrazione sono bilanciate dalle forze di pressione, che invece tendono a provocare espansione.

Le stelle di massa più piccola, per le quali inizia appena o non inizia neppure la prima delle reazioni nucleari elencate sopra, sono dette nane brune e hanno una temperatura relativamente bassa, risplendono poco e finiscono con lo spegnersi lentamente. Tra le altre stelle quelle di massa minore vivono in equilibrio più a lungo perché consumano più lentamente il loro combustibile nucleare, mentre le

stelle di grande massa lo consumano più velocemente e quindi hanno vita più breve: in ogni caso prima o poi l'equilibrio tra forze di gravitazionali e forze di pressione si rompe e la stella subisce violente trasformazioni.

Prima la stella diventa una gigante rossa molto luminosa (addirittura più luminosa di una stella di uguale grandezza che sta bruciando idrogeno), poi la stella può andare incontro a destini differenti a seconda della sua grandezza.

In alcuni casi la gigante rossa può dare origine direttamente ad una nana bianca cioè una stella di dimensioni modeste, che non riesce a raggiungere nemmeno le dimensioni necessarie per la combustione dell'idrogeno e quindi è destinata a raffreddarsi e ad esaurirsi.

In altri casi la stella può collassare su se stessa con un elevato contemporaneo aumento della temperatura. Si verifica allora l'innesco di reazioni nucleari intense e rapide e la liberazione di una notevole quantità di energia: il gas e i materiali più pesanti vengono scagliati nello spazio come in un'esplosione. Si ha un'esplosione di supernova, come si può vedere in Fig. 1.4.



Fig. 1.4 Resti dell'esplosione di una supernova nella grande nube di Magellano

Durante queste esplosioni si realizzano le condizioni energetiche per far avvenire la formazione di nuclei più pesanti del ferro, che non libera ma al contrario richiede energia.

L'esplosione di una supernova provoca l'espulsione degli strati esterni: questa parte di materia soffiata via dall'esplosione va a mescolarsi con il gas interstellare e l'onda d'urto può innescare un collasso gravitazionale con la successiva formazione delle stelle di seconda generazione e di eventuali sistemi planetari. Il nucleo centrale va a costituire una nana bianca di dimensioni modeste.

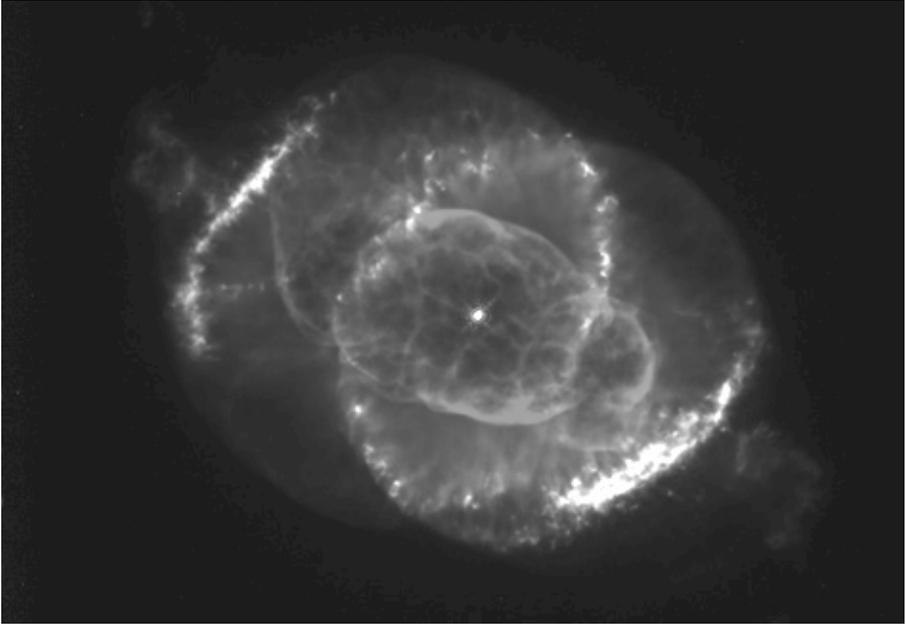


Fig. 1.5 Nebulosa planetaria, da cui si origina un sistema planetario

Comunque la conseguenza dell'esplosione di una supernova può anche essere la formazione di un buco nero o di una stella di neutroni. Particolarmente interessante è il caso della formazione di un buco nero. Infatti se la stella originaria era molto grande, il suo nucleo crolla sotto il proprio peso e non riesce a controbilanciarlo nemmeno comprimendosi al massimo: si ha allora una caduta della materia verso il centro della stella finché l'intera massa del nucleo non si concentra in un punto formando appunto un buco nero.

Il sole e il nostro sistema solare si sono formati per collasso gravitazionale da una nuvola di gas e polvere probabilmente innescata da un'esplosione di supernova circa 4.6 miliardi di anni fa e dalla relativa espulsione degli strati "esterni". Si sono determinate attraverso questo processo le condizioni necessarie perché grazie all'energia liberata, si formasse una stella da noi chiamata Sole, che possiamo definire "di seconda generazione" costituita praticamente da idrogeno: gran parte della materia del sistema solare è concentrata proprio nel Sole, e ciò nonostante esso è di dimensioni ridotte e le reazioni di fusione che vi

procedono non potranno andare oltre la fusione dell'idrogeno con formazione di elio.

Dalla stessa “nuvola”, in un periodo di tempo di circa 100 milioni di anni, si sono formati i nove pianeti (Mercurio, Venere, Terra, Marte, Giove, Saturno, Urano, Nettuno e Plutone) con relativi satelliti, e gli asteroidi. La loro densità diminuisce andando dai pianeti “rocciosi” come Mercurio, Venere, Terra e Marte ai pianeti “gassosi” più esterni.

Questo schema prevede che sia i pianeti e i loro satelliti, sia gli asteroidi si siano formati dai planetesimi, cioè da ammassi di materia solida aggregatesi in sistemi di elevata energia gravitazionale (pianeti) oppure aggregatesi in piccoli ammassi o non aggregatesi per niente (asteroidi).

Inizialmente, appena formata, la Terra doveva essere molto calda per l'energia termica prodotta negli urti tra piccole e grandi masse dovuti alla attrazione gravitazionale e per il calore prodotto nei decadimenti radioattivi dei nuclei instabili. Fino a questa fase è evidente che erano impensabili delle reazioni basate sulle interazioni elettroniche (salvo quelle che formavano molecole molto stabili, ad esempio tipo N_2 , per il semplice fatto che le temperature così elevate rendevano impossibile il legame elettroni – nucleo e la possibilità di formazione di legami chimici stabili tra atomi).

Basti pensare che occorre una temperatura di circa 100000 – 110000 K per ionizzare un atomo di idrogeno ed una temperatura di circa 30000 – 40000 K per ionizzare atomi come quelli degli elementi alcalini, cioè per estrarre uno o più elettroni da questi atomi allo stato neutro. Aldisotto di queste temperature l'energia termica non è più sufficiente a provocare reazioni di ionizzazione.

L'esistenza di una molecola, cioè esempio la temperatura limite per la stabilità dei legami chimici e delle molecole è confinata entro temperature ancora più basse: così ad esempio una molecola particolarmente stabile, come quella di idrogeno è stabile aldisotto di 17000 – 18000 K, e questo è quindi l'ordine di grandezza del limite di temperatura aldisotto del quale si può parlare di molecole e di legami chimici.

Decadimenti radioattivi, a parte le reazioni che da allora in poi si sono sviluppate sulla terra, con la progressiva diminuzione della temperatura, hanno quindi riguardato essenzialmente la rimozione o l'acquisto di elettroni da parte degli atomi, e la formazione dei legami chimici mediante le interazioni tra gli elettroni degli atomi.

Occorre allora riconsiderare attentamente le proprietà dei nuclei atomici per capire correttamente quello che è avvenuto fino a circa 4.6 miliardi di anni fa.