Chimica inorganica

Come primo richiamo di termodinamica è utile ricordare le nozioni di entalpia, entropia e Energia Libera

$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ $\quad\quad$ $EoCl_2(H_2O)_{6(s)} + SOCl_{2(l)} \rightarrow CoCl_{2(s)} + 2HCl_{(g)} + 6SO_{2(g)}$

$\Delta H° = -286\ KJ/mol$ $\quad\quad$ $\Delta H > 0$

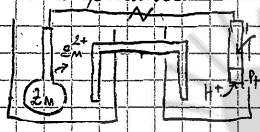
Le reazioni endotermiche avvengono spontaneamente, ma questo non vale in generale, sono infatti favorite quelle reazioni che comportino la maggior dispersione di massa e Energia.
A questa caratteristica è legata l'entalpia di reazione.
È possibile stabilire una valore di entropia di una sostanza grazie al terzo principio della termodinamica secondo il quale l'entropia di un cristallo perfetto a 0K è nulla.
Evidentemente sistemi SOLIDI > LIQUIDI > GASSOSI avranno entropie rispettivamente maggiori; una fondamentale informazione sulla variazione di S tra due equilibri può dunque essere tratta dal confronto delle moli di fase.
Le variazioni energetiche dovute all'entropia sono nell'ordine di $10^1 J$ o $10^2 J$ e possono in alcuni casi essere tanto ingenti da invertire la tendenza di una reazione ad avvenire

Il secondo principio è espresso in riferimento al sistema universo, esistono dunque alcune reazioni spontanee che diminuiscono l'entropia del sistema (pur aumentando maggiormente quella di SISTEMA + AMBIENTE)

A $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$ $\quad$ $\Delta S_s < 0$ Per la semplice conformità delle moli in fase gassosa

B $Mg_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow MgO_{(s)}$

Dunque a stabilire la spontaneità o meno di una reazione concorrono un fattore entropico e uno entalpico.
Utilizzando una pila che sfrutti la ossidazione tramite un acido di Zinco metallico si ottiene una differenza di potenziale utilizzabile per produrre 166 KJ/mol di Lavoro e il Sistema non aumenterà di temperatura



$Zn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + (H_2)_g$

Se la medesima reazione avviene per la semplice immersione di Zn in acido il calore sviluppato è di 152 KJ/mol e scalda il recipiente

Questa osservazione segue la formulazione del secondo principio secondo cui l'energia non può essere trasformata completamente in calore.
La quantità dell'entalpia totale impiegabile come lavoro è detta Energia Libera

$\Delta H° = \Delta G° + T\Delta S° \rightarrow$ $\boxed{\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°}$

Se una trasformazione è spontanea $\Delta G° < 0$

$\Delta H° < 0$, $\Delta S° > 0$ Spontanea $\forall T$	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	$\Delta G° = -25{,}6$	Kcal/mol^{-1}
$\Delta H° < 0$, $\Delta S° < 0$ Spontanea a T bassa	$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	$\Delta G° = -7{,}8$	Kcal/mol^{-1}
$\Delta H° > 0$, $\Delta S° > 0$ Spontanea a T alta	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	$\Delta G° = +31$	Kcal/mol^{-1}
$\Delta H° > 0$, $\Delta S° < 0$ Mai spontanea $\forall T$	$2N_2 + O_2 \rightarrow 2N_2O$	$\Delta G° = 69{,}8$	Kcal/mol^{-1}

È sempre bene ricordare la differenza tra termodinamica e cinetica di reazione

$C_2H_{6(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$ $\quad$ $\Delta G° = -212{,}6$ Kcal/mol^{-1}

È una reazione esotermica termodinamicamente favorita ma di fatto talmente lenta da non avvenire, necessiterà di una energia di innesco e poi procederà impiegando il suo medesimo calore di reazione

È dunque possibile ottenere dei composti per i quali $\Delta G°_f > 0$ a due condizioni

- Che esista un processo di sintesi in cui $\Delta G°_n < 0$
- Che la velocità del processo (favorito) di decomposizione allo stato standard sia lenta

$\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow NCl_{3(l)}$ $\Delta G°_f = 230\ KJ\,mol^{-1}$ $\quad$ $NH_{3(g)} + \frac{3}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow NCl_{3(l)} + 3HCl_{(g)}$ $\Delta G°_n = -19{,}5\ KJ/mol$

MASTER COPY
Tel. 050 831226
Cell. 388 9837745

Origine degli elementi

Attualmente (09/17) la tavola periodica riporta 118 elementi, di questi 90 sono naturali (1→92 - Tc, Pm) e 28 di questi sintetici e prodotti tramite fusione di nuclei di elementi naturali. La gran parte degli elementi creati negli acceleratori sono gruppi di uno o pochi atomi e la loro chimica è sostanzialmente inesistente.

Alcuni elementi sono eccezionalmente più abbondanti di altri a causa di non fenomeni che si accennerà in seguito è il caso di O, Si, Al nella crosta terrestre e H, He nel sole.

In generale ogni atomo è composto da un nucleo carico positivamente in cui sono legati i nucleoni (p+ & n) e attorno a cui si dispongono gli elettroni e⁻. In chimica il protone è comunemente trattato come idrogeno ionizzato, ovvero ione H^+

Ogni atomo (o nuclide atomico) è caratterizzato univocamente dal numero di protoni o numero atomico e dal numero di massa ovvero la somma del numero di p+ e n questi sono rispettivamente indicati come Z, A, ogni coppia Z/A individua un nuclide

		Z	N	A	
$^{A}_{Z}E$	$^{1}_{1}H$ idrogeno	1	0	1	99,98 %
	$^{2}_{1}H$ deuterio	1	1	2	0,0115 %
	$^{3}_{1}H$ trizio	1	2	3	tracce
	$^{12}_{6}C$	6	6	12	98,89 %
	$^{13}_{6}C$	6	7	13	1,11 %
	$^{14}_{6}C$	6	8	14	tracce

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Il rapporto tra numero di p+ e n è un indicatore della stabilità di un nuclide, senza entrare troppo nel dettaglio a cui rapporti determinano un sistema nucleo instabile, che dunque decade in altri elementi è il caso di Tecnezio e Promezio che per questa motivo non esistono in natura

Osservando un grafico dell'abbondanza degli elementi in natura (UNIVERSO) si osserva come H (88,6 %) e He (11,3) siano gli elementi di gran lunga più comuni; inoltre l'abbondanza decresce in maniera esponenziale col crescere di Z.
Esiste un picco di abbondanza di Fe (vedi in seguito trattato)
Si notino inoltre due peculiarità:
Li, Be, B sono particolarmente scarsi rispetto a elementi contigui a causa di una grande fragilità dei nuclidi radioattivi ^{6}Li, ^{7}Li, ^{9}Be ^{10}B ^{11}B che decadono
È inoltre peculiare come gli elementi della Serie Superiore (2 per) siano più abbondanti di quelli della Serie inferiore (2 di sopra) con le uniche eccezioni di Fe e Be
Siano ancora minimi in $\sim 13,8 \cdot 10^9$ ANNI
Il fatto che i processi di nucleosintesi di atomi con $Z > 2$ Vc. deve rendere conto della enormità delle quantità di H e He

Nucleosintesi:
Le reazioni di chimica nucleare e nucleosintesi hanno la peculiarità di non rispettare il principio di Lavoisier di ~~conservazione~~ conservazione della massa, infatti nella determinazione per fusione di nuclei più pesanti o per fissione di nuclei più leggeri una parte della massa dei reagenti è emessa come energia o particelle che non si ricombinano nei prodotti (decadimento α, β)

$2\,{}^{1}_{0}n + 2\,{}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He$

1,0093 (p+)
1,0093 (p+)
1,0087 (n)
1,0087 (n)
$^{4}_{2}He$

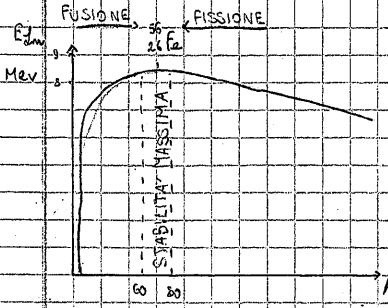
4,0320 UMA − 4,0015 UMA = 0,0305 UMA

Questa emissione di massa o energia ($Einstein\ E = mc^2$) può essere trattata come una "energia di coesione" del nuclide $^{4}_{2}He$ o una Energia di legame nucleare ←

E_{lm}/A →

Osservando un grafico che riporta per ogni nuclide il rapporto E_{lm}/A si osserva un massimo per il nuclide $^{56}_{26}Fe$

Questo è in definitiva il sistema nucleo più a bassa energia, tutti i nuclidi più pesanti si dividono cedendo energia e dividendosi in nuclei più leggeri. Al contrario nuclidi meno massivi tenderanno a fondere in nuclei più pesanti cedendo energia



Questo fenomeno giustifica l'inattesa alloondanza di nuclei di Ferro, e inoltre alcune peculiarità di processi di evoluzione delle stelle

Decadimento

Di seguito sono trattate nodalmente le tipologie di decadimenti ai quali si incontrano i nuclidi con rapporto n/p+ tipico dei nuclei instabili.

Decadimento α

Consiste nell'emissione da parte del nuclide di una particella α ovvero un ^4_2He nucleo di Elio
Questo decadimento è tipico dei nuclei pesanti (Z elevato)
Le particelle α sono relativamente grandi dunque possono essere molto dannose ma la loro schermatura è facile

$$^A_Z E \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2} E' + {}^4_2He \quad (\alpha)$$

Decadimento β

Il decadimento β esiste di due tipi ed è caratterizzato dalla conversione di un protone in neutrone con emissione di un elettrone e un neutrino (β^-) oppure dalla conversione di un protone in neutrone e positrone a cui si accompagna una emissione di un fotone ad alta energia (β^+)

decad. mento β^-

$$^1_0n \rightarrow {}^1_1p + {}^0_{-1}e^- + \nu$$

$$^A_Z E \rightarrow {}^A_{Z+1} E'$$

decad. mento β^+

$$^1_1p \rightarrow {}^1_0n + {}^0_1e^+ \quad ({}^0_1e^+ + {}^0_{-1}e^- \rightarrow \text{radiazione } \gamma)$$

$$^A_Z E \rightarrow {}^A_{Z-1} E'$$

Cattura K

Cattura di un e^- da parte del nucleo, avviene la conversione di un protone in neutrone

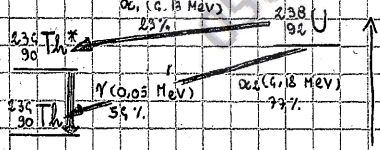
$$^1_1p + {}^0_{-1}e \rightarrow {}^1_0n$$

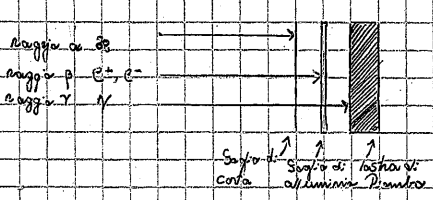
$$^A_Z E \rightarrow {}^A_{Z-1} E' \quad (\text{stessa effetto di un decadimento } \beta^+)$$

In questa cosa non avviene l'annichilimento di e^- e e^+ e dunque manca il relativo fotone γ

Decadimento γ

Una particella (o raggio γ) γ è una radiazione ad alta energia di natura elettromagnetica, poiché non ha massa e molto penetrante.
Questi fotoni si emettono quando il prodotto di una reazione nucleare o decadimento si trova in uno stato eccitato e torna nella sua condizione stabile





MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Stelle e processi nucleari di sintesi

Una stella è un sistema esistente a causa di un equilibrio dinamico tra due tendenze: una all'espansione data dai processi altamente esotermici che avvengono nel nucleo e una alla compressione data dall'attrazione gravitazionale.
Storicamente furono avanzate numerose teorie, sempre più affinate fino a quella attuale (1957) che è in grado di giustificare le varie abbondanze cosmiche.

$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ $\quad 121\ KJ/g_{H_2}$

$6\,{}_1^2H \rightarrow 2\,{}_2^4He + 2\,{}_1^1H + 2\,{}_0^1n$ $\quad 3\cdot10^6\ KJ/g_D$

} La differenza tra processi chimici e nucleari è in questo caso di circa 10^6 KJ/g reagenti

Nel procedere della sua esistenza ogni stella fonde nuclei di idrogeno, nel momento in cui questo elemento comincia a ridursi, la massa del sistema comprime la stella, fino a quando le condizioni sono favorevoli alla fusione dell'He e così via fino al termine della sequenza rappresentata dalla nucleosintesi del Fe.
A questo punto ogni processo nucleare è endotermico e il sistema subisce un collasso gravitazionale
Dipendentemente dalla massa si avranno diversi terminali:
nane bianche o nere, stelle di neutroni o buchi neri.

Nell'universo primordiale gli unici atomi stabili (non decaduti per via delle condizioni estreme del big bang?) sono H e He, ogni altro nucleo si forma per processi nucleari nelle stelle.
Questi processi sono categorizzabili in due grandi famiglie, ovvero $\Delta H < 0$ e $\Delta H > 0$

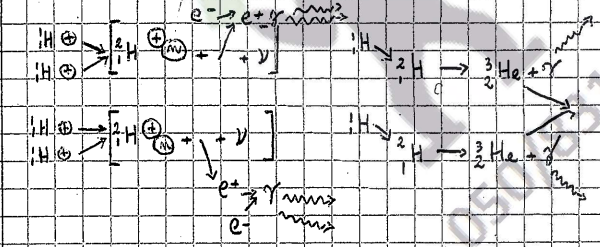
$\Delta H \lesssim 0$ Processi esotermici
- Fusione dell'idrogeno (catena p^+p^+, ciclo CNO)
- Fusione dell'Elio (processo tripla α)
- Fusione C, O, Ne
- Fusione di Si

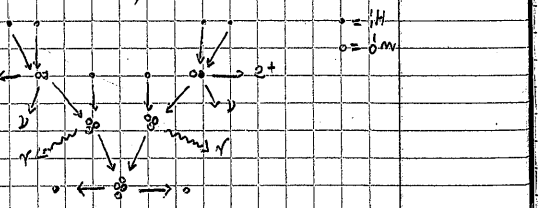
$\Delta H > 0$ Processi endotermici
- Cattura lenta di neutroni (processo S)
- Cattura rapida di neutroni (processo R)

Come già osservato tutti i processi di sintesi endotermica hanno luogo dopo la fusione del Si in Fe ed in particolare in fase di supernova

Catena Protone-Protone (Fusione H)

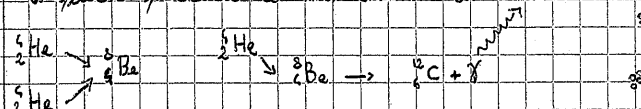
È un processo che ha luogo tipicamente in stelle giovani orientate masse comprese tra 0.01 e 1 massa solare, la fusione avviene nel nucleo del sistema (10-15 MK) ed è un processo lento $\sim 10^9$ anni

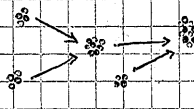




Processo tripla α (Fusione He)

Il processo di fusione dell'He è tipico di stelle mature in cui il nucleo è in tali condizioni da innescare la fusione di He in una sfera centrale circondata da un guscio di idrogeno in fusione (L'He si deposita nel nucleo per effetto gravitazionale) la temperatura tipica di questo processo è nell'ordine di 100 MK



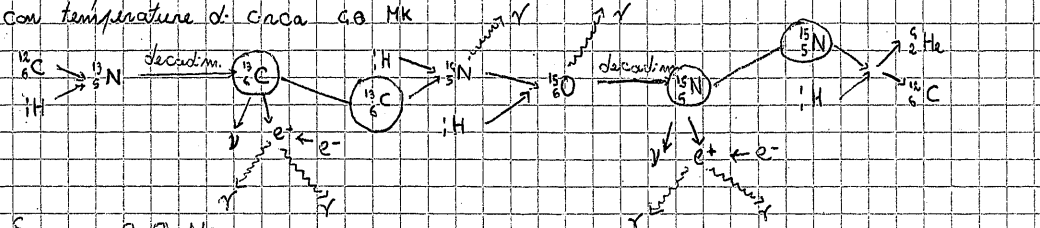


MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Il processo tripla α porta alla produzione di un atomo di ${}_6^{12}C$ in stato eccitato, si noti come ${}_4^8Be$ non sia un prodotto della reazione, questo atomo (nucleo) è infatti descrivibile come somma di due ${}_2^4He$, come si è notato questo nuclide è particolarmente stabile.
Un ${}_4^8Be$ dunque può seguire il processo fondendo con ulteriore ${}_2^4He$ o decadere nuovamente ai due nuclei che lo determinano a causa delle condizioni estreme.
È dunque giustificata la relativa scarsità del berillio

Ciclo CNO (Fusione H)

Questo processo avviene in stelle con masse > 1,2 mS, nuovamente nel centro del sistema con temperature di circa 60 MK

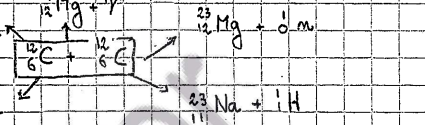


Fusione C, O, Ne

Quando l'elio è terminato l'attrazione gravitazionale determina il collasso della stella (≥ 8 masse S). Evidentemente ciò è causa di un aumento di densità e temperatura, tanto da raggiungere le condizioni di fusione del Carbonio

$T = 600$ MK

$\rho = 2 \cdot 10^{11}$ g/cm³



Con identica processo si innesca la fusione del Neon...

$T = 1,2$ GK

$\rho = 6 \cdot 10^{12}$ g/cm³

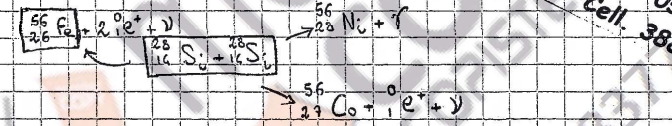
$^{20}_{10}Ne + \gamma \rightarrow {}^{16}_{8}O + {}^{4}_{2}He$ ← L'energia di innesco è fornita da una radiazione

$^{20}_{10}Ne + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{24}_{12}Mg + \gamma$

E successivamente si può innescare la fusione del Silicio

$T = 2,7$ GK

$\rho = 3 \cdot 10^{13}$ g/cm³



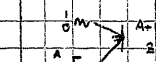
Perché due nuclei di Silicio possano superare la grande barriera energetica (Coulombiana) che li tiene separati, e dunque diano luogo le reazioni sopra schematizzate, è necessario che la radiazione γ intervenga in reazioni cosiddette di Fotodisintegrazione del nucleo

Cattura dei neutroni

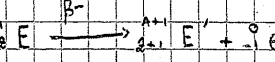
La fusione di Si è l'ultimo processo della vita di una stella, da $^{56}_{26}Fe$ in poi tutti i processi di fusione sono endotermici. Il sistema va incontro a Collasso gravitazionale.

Le stelle sufficientemente massive diventano Supernove, in questo processo eccezionalmente violento sono raggiunte densità e temperature molto maggiori di quelle di una stella "attiva"
E' in questi frangenti che si incontrano i processi (endotermici) di Cattura ~~elettronica~~ ~~protonica~~ neutronica

Un processo di cattura ~~elettronica~~ neutronica con ${}^{1}_{0}n$ si verifica od un nuclide producendo un isotopo pesante di quello

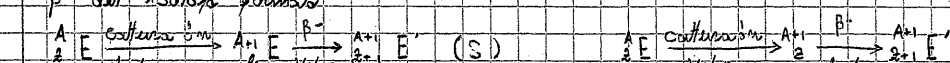


È molto comune che l'isotopo creato sia instabile e che dunque decada di decadimento β^- formando l'isotopo di un elemento più ~~leggero~~ pesante



È tramite questo processo che si formano buona parte dei nuclei più pesanti di $^{56}_{26}Fe$

Il processo di cattura neutronica può essere più lento o più veloce di quello del decadimento β^- dell'isotopo formato



Si generano nuclidi con elevato rapporto N/Z che decadono rapidamente β^- così inserita nella produzione di:

Elementi con A e Z crescenti

Si sommano molti neutroni a elementi del decadimento lento es $^{56}_{28}Ni$. Si ottengono dunque molti:

Isotopi pesanti di Elementi

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745