541.3 M173
39,75/14

DONALD A. McQUARRIE
JOHN D. SIMON

CHIMICA FISICA
un approccio molecolare

SCUOLA NORMALE SUPERIORE - PISA - BIBLIOTECA

BI 50413202
CHIMICA FISICA
COD. 7640
McQUARRIE
SIMON
ZANICHELLI
EDITORE
B 0800/768

ZANICHELLI

Titolo originale: *Physical Chemistry. A molecular approach*
© 1997 University Science Books, Sausalito

Traduzione: Marco Roncaglia
Revisione e indice analitico: Carmela Galli

© 2000 Zanichelli editore S p A., via Irnerio 34, 40126 Bologna [7640]

I diritti di traduzione, di memorizzazione elettronica,
di riproduzione e di adattamento totale o parziale
con qualsiasi mezzo (compresi i microfilm e le copie fotostatiche),
sono riservati per tutti i paesi.

L'editore potrà concedere a pagamento l'autorizzazione a riprodurre una porzione non superiore a un decimo del presente volume. Le richieste di riproduzione vanno inoltrate a:

Associazione Italiana per i Diritti di Riproduzione
delle Opere dell'ingegno (AIDRO)
Via delle Erbe, 2
20121 Milano,
tel. e fax 02809506
e-mail: aidro@iol.it

L'editore considera legittima, per quanto di sua spettanza, la fotocopia ad uso strettamente individuale di volumi fuori catalogo, cioè non più compresi nei propri cataloghi, con l'eccezione di edizioni precedenti di volumi di cui è in catalogo una nuova edizione. Del pari non è considerata legittima la fotocopia di volumi non più nel catalogo Zanichelli ma pubblicati al momento da altro editore, ovvero di carattere antologico.

Redazione: Isabella Nenci
Copertina: Anna Maria Zamboni
In copertina: particolare di un pavimento cosmatesco a Roma.

Prima edizione Zanichelli: luglio 2000

Ristampa
5 4 3 2 1 2004 2003 2002 2001 2000

Realizzare un libro è un'operazione complessa, che richiede numerosi controlli: sul testo, sulle immagini e sulle relazioni che si stabiliscono tra essi. L'esperienza suggerisce che è praticamente impossibile pubblicare un libro privo di errori. Saremo quindi grati ai lettori che vorranno segnalarceli. Per segnalazioni o suggerimenti relativi a questo libro l'indirizzo a cui rivolgersi è:

Zanichelli editore S.p.A.
Via Irnerio 34
40126 Bologna
fax 051293322
e-mail: linea_universitaria@bo.zanichelli.it
sito web: www.zanichelli.it

Stampa: Tipografia Babina
Via Aldo Moro 18, 40068 San Lazzaro di Savena (Bologna)
per conto di Zanichelli editore S.p.A.
Via Irnerio 34, 40126 Bologna

Indice

Prefazione
Per lo studente XIII
Per il docente XV

Ringraziamenti XVII

Capitolo 1 L'alba della teoria quantistica 1
1-1 La radiazione del corpo nero non si può spiegare con la fisica classica 2
1-2 Planck sfruttò una ipotesi quantistica per ricavare la legge della radiazione del corpo nero 4
1-3 Con una ipotesi quantistica Einstein diede la spiegazione dell'effetto fotoelettrico 6
1-4 Lo spettro atomico dell'idrogeno è formato da varie sequenze di righe 9
1-5 La formula di Rydberg descrive tutte le righe dello spettro atomico dell'idrogeno 11
1-6 Louis de Broglie postulò che la materia sia dotata di proprietà ondulatorie 12
1-7 Le onde di de Broglie si osservano sperimentalmente 14
1-8 La teoria di Bohr dell'atomo di idrogeno può essere sfruttata per ricavare la formula di Rydberg 15
1-9 Il principio di indeterminazione di Heisenberg dice che non si possono determinare simultaneamente la posizione e l'impulso di una particella con precisione illimitata 19
Esercizi 22

Appendice A I numeri complessi 27
Esercizi 30

Capitolo 2 L'equazione delle onde della meccanica classica 33
2-1 L'equazione delle onde unidimensionale descrive il moto di una corda vibrante 34
2-2 Si può risolvere l'equazione delle onde con il metodo della separazione delle variabili 34
2-3 Alcune equazioni differenziali ammettono soluzioni oscillanti 37
2-4 La soluzione generale dell'equazione delle onde è una sovrapposizione di modi normali 39

© 88-08- 7640

2-5 Una membrana vibrante è descritta dall'equazione delle onde bidimensionale 42
Esercizi 45

Appendice B Probabilità e statistica 51
Esercizi 58

Capitolo 3 L'equazione di Schrödinger e la particella contenuta in una scatola 61
3-1 L'equazione di Schrödinger serve per calcolare la funzione d'onda di una particella 61
3-2 Le grandezze della meccanica classica si rappresentano in meccanica quantistica tramite operatori lineari 63
3-3 Si può formulare l'equazione di Schrödinger come problema agli autovalori 64
3-4 Le funzioni d'onda possiedono un'interpretazione probabilistica 66
3-5 L'energia di una particella contenuta in una scatola è quantizzata 67
3-6 Le funzioni d'onda devono essere normalizzate 69
3-7 Il valor medio dell'impulso di una particella contenuta in una scatola è zero 71
3-8 Il principio di indeterminazione afferma che $\sigma_p\sigma_x > \hbar/2$ 73
3-9 Il problema della particella contenuta in una scatola tridimensionale è una semplice estensione del caso unidimensionale 74
Esercizi 79

Appendice C I vettori 87
Esercizi 93

Capitolo 4 Alcuni postulati e principi fondamentali della meccanica quantistica 95
4-1 Lo stato di un sistema è completamente determinato dalla sua funzione d'onda 95
4-2 Gli operatori quantistici rappresentano variabili classiche 98
4-3 Le grandezze osservabili devono essere autovalori di operatori quantistici 101
4-4 La dipendenza temporale delle funzioni d'onda è governata dall'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo 103
4-5 Le autofunzioni degli operatori quantistici sono ortogonali 105
4-6 Le grandezze fisiche corrispondenti ad operatori che commutano si possono misurare simultaneamente con qualsiasi precisione 108
Esercizi 111

Appendice D Le coordinate sferiche 121
Esercizi 126

Capitolo 5 L'oscillatore armonico e il rotatore rigido: due modelli spettroscopici 129
5-1 L'oscillatore armonico segue la legge di Hooke 129
5-2 Nell'equazione di un modello di oscillatore armonico per una molecola biatomica compare la massa ridotta della molecola 132
5-3 L'approssimazione armonica ha origine dallo sviluppo del potenziale internucleare attorno al suo minimo 133
5-4 I livelli energetici dell'oscillatore armonico quantistico sono $E_v=\hbar\omega(v+\frac{1}{2})$ con $v=0, 1, 2, \ldots$ 136
5-5 L'oscillatore armonico riproduce lo spettro infrarosso delle molecole biatomiche 137
5-6 Le funzioni d'onda dell'oscillatore armonico contengono polinomi di Hermite 138
5-7 I polinomi di Hermite sono funzioni pari oppure funzioni dispari 141
5-8 I livelli energetici del rotatore rigido sono $E=\hbar^2 J(J+1)/2I$ 142
5-9 Il rotatore rigido è un modello adatto per la molecola biatomica rotante 144
Esercizi 148

Capitolo 6 L'atomo di Idrogeno 157
6-1 L'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno si risolve esattamente 157
6-2 Le funzioni d'onda del rotatore rigido si chiamano armoniche sferiche 159
6-3 Non si possono misurare simultaneamente i valori precisi delle tre componenti del momento angolare 165
6-4 Gli orbitali atomici dell'idrogeno dipendono da tre numeri quantici 169

© 88-08- 7640

6-5 Gli orbitali s sono a simmetria sferica 171
6-6 Esistono tre orbitali p per ogni valore del numero quantico principale, $n \geq 2$ 175
6-7 L'equazione di Schrödinger per l'atomo di elio non può essere risolta esattamente 180
Esercizi 181

Appendice E I determinanti 191
Esercizi 198

Capitolo 7 I metodi di approssimazione 201
7-1 Il metodo variazionale fornisce un limite superiore all'energia dello stato fondamentale di un sistema 201
7-2 Una funzione di prova che dipende linearmente dai parametri variazionali dà luogo ad un determinante secolare 208
7-3 Le funzioni di prova possono essere combinazioni lineari di funzioni che a loro volta contengono parametri variazionali 213
7-4 La teoria perturbativa esprime la soluzione di un problema in termini di un'altro problema risolto in precedenza 214
Esercizi 218

Capitolo 8 Gli atomi polielettronici 229
8-1 I calcoli atomici e molecolari si esprimono in unità atomiche 229
8-2 Sia la teoria perturbativa, sia il metodo variazionale possono produrre eccellenti risultati per l'atomo di elio 231
8-3 Le equazioni di Hartree-Fock vengono risolte con il metodo del campo autocoerente 234
8-4 L'elettrone è dotato di un momento angolare intrinseco di spin 236
8-5 Le funzioni d'onda devono essere antisimmetriche per lo scambio di una qualsiasi coppia di elettroni 237
8-6 Le funzioni d'onda antisimmetriche si possono rappresentare per mezzo di determinanti di Slater 240
8-7 I calcoli di Hartree-Fock sono in buon accordo con i dati sperimentali 242
8-8 I simboli di termine forniscono una descrizione dettagliata della configurazione elettronica 243
8-9 I valori permessi di J sono $L+S$, $L+S-1$, , $|L-S|$ 247
8-10 Le regole di Hund vengono usate per determinare il simbolo di termine dello stato fondamentale elettronico 251
8-11 I simboli di termine atomici vengono usati per descrivere gli spettri atomici 251
Esercizi 258

Capitolo 9 Il legame chimico: le molecole biatomiche 269
9-1 L'approssimazione di Born-Oppenheimer semplifica l'equazione di Schrödinger per le molecole 269
9-2 La molecola H_2^+ è l'esempio tipico per illustrare la teoria degli orbitali molecolari 270
9-3 L'integrale di sovrapposizione è una misura quantitativa della sovrapposizione degli orbitali atomici situati su atomi differenti 272
9-4 La stabilità del legame chimico è un effetto quantistico 273
9-5 La più semplice trattazione di H_2^+ per mezzo della teoria degli orbitali molecolari dà luogo ad un orbitale di legame ed uno di antilegame 276
9-6 Una semplice trattazione di H_2 per mezzo degli orbitali molecolari colloca entrambi gli elettroni in un orbitale di legame 279
9-7 Gli orbitali molecolari si possono ordinare secondo la loro energia 279
9-8 La teoria degli orbitali molecolari prevede che l'elio non esiste come molecola biatomica stabile 282
9-9 Gli elettroni si sistemano negli orbitali molecolari secondo il principio di esclusione di Pauli 284
9-10 La teoria degli orbitali molecolari prevede correttamente che le molecole di ossigeno sono paramagnetiche 286
9-11 Gli spettri fotoelettronici confermano l'esistenza degli orbitali molecolari 287

9-12 La teoria degli orbitali molecolari si applica anche alle molecole biatomiche eteronucleari 288
9-13 La funzione d'onda SCF–LCAO–MO è un orbitale molecolare creato a partire da una combinazione lineare di orbitali atomici i cui coefficienti vengono determinati in maniera autocoerente 290
9-14 Gli stati elettronici delle molecole sono indicati per mezzo dei simboli di termine molecolari 293
9-15 I simboli di termine molecolari definiscono le proprietà di simmetria delle funzioni d'onda molecolari 298
9-16 La maggior parte delle molecole possiede stati elettronici eccitati 299
Esercizi 301

Capitolo 10 Il legame nelle molecole poliatomiche 309
10-1 Gli orbitali ibridi spiegano la forma molecolare 309
10-2 Per gli elettroni di legame e la coppia solitaria di elettroni dell'acqua si impiegano orbitali ibridi diversi 314
10-3 Perché BeH_2 è lineare mentre H_2O è piegata? 316
10-4 Per studiare gli orbitali molecolari si può usare la spettroscopia fotoelettronica 321
10-5 Gli idrocarburi coniugati e gli idrocarburi aromatici si possono trattare per mezzo dell'approssimazione di elettrone π 324
10-6 Il butadiene è stabilizzato grazie ad un'energia di delocalizzazione 326
Esercizi 331

Capitolo 11 La chimica quantistica computazionale 341
11-1 Nella chimica computazionale moderna si usano spesso le basi gaussiane 341
11-2 Le basi estese descrivono accuratamente la grandezza e la forma delle distribuzioni di carica molecolari 346
11-3 Nella denominazione di una base, gli asterischi indicano termini di polarizzazione orbitale 350
11-4 L'energia dello stato fondamentale di H_2 può essere calcolata in modo praticamente esatto 353
11-5 I calcoli eseguiti con GAUSSIAN 94 forniscono accurate informazioni sulle molecole 355
Esercizi 359

Appendice F Le Matrici 365
Esercizi 371

Capitolo 12 La teoria dei gruppi: sfruttamento delle simmetrie 375
12-1 Si può sfruttare la simmetria di una molecola per semplificare considerevolmente i calcoli numerici 375
12-2 È possibile descrivere la simmetria delle molecole attraverso un insieme di elementi di simmetria 377
12-3 Le operazioni di simmetria di una molecola formano un gruppo 380
12-4 Le operazioni di simmetria si possono rappresentare per mezzo di matrici 383
12-5 Il gruppo puntuale C_{3v} possiede una rappresentazione irriducibile bidimensionale 386
12-6 La tavola dei caratteri di un gruppo costituisce il riassunto più importante delle sue proprietà 388
12-7 I caratteri delle rappresentazioni irriducibili sono presenti in parecchie relazioni matematiche 391
12-8 Per determinare gli elementi nulli di un determinante secolare sfruttiamo argomenti di simmetria 396
12-9 Per ricavare le combinazioni lineari degli orbitali atomici che agiscono come basi per le rappresentazioni irriducibili si usano gli operatori di proiezione 399
Esercizi 404

Capitolo 13 La spettroscopia molecolare 409
13-1 Per studiare differenti processi molecolari ci si serve di regioni differenti dello spettro elettromagnetico 409
13-2 Le transizioni rotazionali accompagnano le transizioni vibrazionali 410

13-3 L'interazione vibro-rotazionale spiega la spaziatura irregolare delle righe nei rami P e R dello spettro 414
13-4 Le righe di uno spettro rotazionale puro non sono equispaziate 415
13-5 Negli spettri vibrazionali si osservano armoniche superiori 417
13-6 Gli spettri elettronici contengono informazioni elettroniche, vibrazionali e rotazionali 419
13-7 Il principio di Franck–Condon descrive le intensità relative delle transizioni vibroniche 422
13-8 Lo spettro rotazionale di una molecola poliatomica dipende dai suoi momenti principali di inerzia 425
13-9 Le vibrazioni delle molecole poliatomiche vengono rappresentate per mezzo delle coordinate normali 428
13-10 Le coordinate normali fanno parte delle rappresentazioni irriducibili dei gruppi puntuali molecolari 432
13-11 Le regole di selezione si ricavano con la teoria perturbativa dipendente dal tempo 435
13-12 La regola di selezione nell'approssimazione del rotatore rigido è $\Delta J = \pm 1$ 438
13-13 La regola di selezione dell'oscillatore armonico è $\Delta v = \pm 1$ 440
13-14 La teoria dei gruppi viene utilizzata per determinare l'attività nell'infrarosso delle vibrazioni delle coordinate normali 441
Esercizi 444

Capitolo 14 La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare 453
14-1 I nuclei possiedono un momento angolare di spin intrinseco 453
14-2 I momenti magnetici interagiscono con i campi magnetici 456
14-3 Gli spettrometri di NMR protonica operano a frequenze comprese tra 60 MHz e 750 MHz 458
14-4 Il campo magnetico che agisce sui nuclei delle molecole è schermato 460
14-5 Gli spostamenti chimici dipendono dall'intorno chimico del nucleo 463
14-6 L'accoppiamento spin–spin può dare luogo a multipletti negli spettri NMR 465
14-7 L'accoppiamento spin–spin tra protoni chimicamente equivalenti non viene osservato 471
14-8 La regola $n + 1$ si applica solamente agli spettri del primo ordine 474
14-9 Gli spettri del secondo ordine si possono calcolare esattamente usando il metodo variazionale 476
Esercizi 484

Capitolo 15 I laser, la spettroscopia laser e la fotochimica 489
15-1 Le molecole elettronicamente eccitate possono rilassarsi dopo un certo numero di processi 490
15-2 La dinamica delle transizioni spettroscopiche tra gli stati elettronici degli atomi si può descrivere per mezzo di un insieme di "rate equation" 493
15-3 Un sistema a due livelli non può raggiungere l'inversione di popolazione 497
15-4 L'inversione di popolazione si può raggiungere in un sistema a tre livelli 499
15-5 Cosa c'è all'interno di un laser? 501
15-6 Il laser elio-neon è a fase gassosa, con pompaggio a scarica elettrica e ad onda continua 504
15-7 La spettroscopia laser ad alta risoluzione permette di discernere linee di assorbimento altrimenti indistinguibili con gli spettrometri convezionali 507
15-8 I laser ad impulsi sono utili per misurare la dinamica dei processi fotochimici 509
Esercizi 514

Appendice G I metodi numerici 521
Esercizi 528

Capitolo 16 Le proprietà dei gas 531
16-1 Tutti i gas si comportano in maniera ideale se sono sufficientemente diluiti 531
16-2 L'equazione di van der Waals e quella di Redlich–Kwong sono esempi di equazioni di stato a due parametri 535
16-3 Un'equazione di stato cubica può descrivere sia gli stati gassosi sia quelli liquidi 540
16-4 L'equazione di van der Waals e quella di Redlich–Kwong obbediscono alla legge degli stati corrispondenti 545

© 88-08- 7640

16-5 Il secondo coefficiente del viriale può essere usato per determinare il potenziale intermolecolare 548
16-6 Le forze di dispersione di London sono spesso il contributo più importante al termine r^{-6} del potenziale di Lennard-Jones 554
16-7 Le costanti di van der Waals si possono scrivere in termini dei parametri molecolari 558
Esercizi 562

Appendice H Le derivate parziali 569
Esercizi 575

Capitolo 17 Il fattore di Boltzmann e le funzioni di partizione 579
17-1 Il fattore di Boltzmann è una delle quantità più importanti nell'ambito delle scienze fisiche 580
17-2 La probabilità che un sistema di un ensemble si trovi nello stato j con energia $E_j(N,V)$ è proporzionale a $e^{-E_j(N,V)/k_BT}$ 582
17-3 Postuliamo che l'energia media calcolata sull'ensemble sia uguale all'energia osservata di un sistema 583
17-4 La capacità termica a volume costante è la derivata dell'energia media rispetto alla temperatura 586
17-5 Possiamo esprimere la pressione in termini di una funzione di partizione 588
17-6 La funzione di partizione di un sistema di molecole distinguibili e indipendenti è il prodotto delle funzioni di partizione molecolari 590
17-7 La funzione di partizione di un sistema di atomi o molecole indistinguibili ed indipendenti può essere di solito scritta come $[q(V,T)]^N/N!$ 592
17-8 Una funzione di partizione molecolare si può decomporre nelle funzioni di partizione di ciascun grado di libertà 595
Esercizi 599

Appendice I I limiti e le serie 605
Esercizi 610

Capitolo 18 Le funzioni di partizione e i gas ideali 613
18-1 La funzione di partizione traslazionale di un atomo di un gas ideale monoatomico è $(2\pi mk_BT/h^2)^{3/2}V$ 613
18-2 A temperatura ambiente, molti atomi si trovano nel loro stato elettronico fondamentale 615
18-3 Si può approssimare l'energia di una molecola biatomica con una somma di termini distinti 618
18-4 A temperatura ambiente, molte molecole si trovano nello stato vibrazionale fondamentale 620
18-5 A temperature ordinarie, molte molecole si trovano in stati rotazionali eccitati 623
18-6 Le funzioni di partizione rotazionali contengono un numero di simmetria 626
18-7 La funzione di partizione vibrazionale di una molecola poliatomica è il prodotto delle funzioni di partizione dell'oscillatore armonico per ciascuna coordinata normale 628
18-8 L'espressione della funzione di partizione rotazionale di una molecola poliatomica dipende dalla forma della molecola stessa 630
18-9 I calcoli delle capacità termiche molari sono in ottimo accordo con i dati sperimentali 632
Esercizi 635

Capitolo 19 La prima legge della termodinamica 643
19-1 Un tipo comune di lavoro è il lavoro pressione-volume 643
19-2 Il lavoro e il calore non sono funzioni di stato, al contrario dell'energia 646
19-3 La prima legge della termodinamica afferma che l'energia è una funzione di stato 649
19-4 Una trasformazione adiabatica è un processo in cui non viene trasferita energia sotto forma di calore 650
19-5 In un'espansione adiabatica reversibile, la temperatura di un gas decresce 652
19-6 Il lavoro ed il calore possiedono una semplice interpretazione molecolare 654

© 88-08- 7640

19-7 La variazione di entalpia è uguale all'energia trasferita come calore in un processo a pressione costante che coinvolge solo lavoro P–V 655
19-8 La capacità termica è una funzione di cammino 658
19-9 Le entalpie relative si possono ricavare dai dati della capacità termica e dai calori di transizione 660
19-10 Le variazioni di entalpia per le equazioni chimiche sono additive 661
19-11 I calori di reazione si possono calcolare a partire dalle tavole numeriche dei calori di formazione 664
19-12 La dipendenza dalla temperatura di Δ_rH è data in termini delle capacità termiche dei reagenti e dei prodotti 669
Esercizi 672

Appendice J La distribuzione binomiale e l'approssimazione di Stirling 679
Esercizi 684

Capitolo 20 L'entropia e la seconda legge della termodinamica 687
20-1 La sola variazione di energia non è sufficiente per determinare la direzione di un processo spontaneo 687
20-2 I sistemi isolati non in equilibrio evolvono verso la direzione in cui il disordine aumenta 689
20-3 L'entropia è una funzione di stato, al contrario di q_{rev} 690
20-4 La seconda legge della termodinamica dice che l'entropia di un sistema isolato aumenta come conseguenza di un processo spontaneo 694
20-5 L'equazione più famosa della termodinamica statistica è $S=k_B \ln W$ 697
20-6 Per calcolare le variazioni di entropia bisogna escogitare sempre una trasformazione reversibile 700
20-7 La termodinamica ci permette di studiare a fondo la conversione del calore in lavoro 704
20-8 Si può esprimere l'entropia in termini della funzione di partizione 705
20-9 La formula molecolare $S=k_B \ln W$ è analoga alla formula termodinamica $dS=\delta q_{rev}/T$ 708
Esercizi 710

Capitolo 21 L'entropia e la terza legge della termodinamica 717
21-1 L'entropia cresce all'aumentare della temperatura 717
21-2 La terza legge della termodinamica afferma che l'entropia di un cristallo perfetto è nulla a 0 K 719
21-3 Ad una transizione di fase si ha $\Delta_{trs}S=\Delta_{trs}H/T_{trs}$ 720
21-4 La terza legge della termodinamica asserisce che $C_P \to 0$ per $T \to 0$ 721
21-5 È possibile determinare le entropie assolute 722
21-6 Le entropie assolute dei gas si possono calcolare dalle funzioni di partizione 723
21-7 I valori delle entropie molari standard dipendono dalla massa e dalla struttura molecolare 727
21-8 Le entropie spettroscopiche di alcune sostanze non sono in accordo con le entropie calorimetriche 730
21-9 Si possono usare le entropie standard per calcolare le variazioni di entropia delle reazioni chimiche 730
Esercizi 732

Capitolo 22 Le energie di Helmholtz e di Gibbs 741
22-1 Il segno della variazione dell'energia di Helmholtz determina la direzione di un processo spontaneo in un sistema a volume e temperatura costanti 741
22-2 L'energia di Gibbs determina la direzione di un processo spontaneo per un sistema a pressione e temperatura costanti 743
22-3 Le relazioni di Maxwell forniscono alcune utili formule termodinamiche 747
22-4 L'entalpia di un gas ideale non dipende dalla pressione 751
22-5 Le varie funzioni termodinamiche sono dotate di variabili indipendenti naturali 754

© 88-08- 7640

22-6 Lo stato standard di un gas ad una certa temperatura è l'ipotetico gas ideale ad un bar 756
22-7 L'equazione di Gibbs–Helmholtz descrive la dipendenza dalla temperatura dell'energia di Gibbs 758
22-8 La fugacità è una misura di quanto un gas si allontani dalla idealità 761
Esercizi 767

Capitolo 23 Gli equilibri di fase 779
23-1 Il diagramma di fase riassume il comportamento solido–liquido–gas di una sostanza 779
23-2 L'energia di Gibbs di una sostanza è in stretto rapporto con il suo diagramma di fase 786
23-3 All'equilibrio, i potenziali chimici delle due fasi di una sostanza pura sono uguali 788
23-4 L'equazione di Clausius–Clapeyron fornisce la pressione di vapore di una sostanza in funzione della temperatura 792
23-5 Il potenziale chimico si può valutare a partire da una funzione di partizione 795
Esercizi 800

Capitolo 24 Le soluzioni liquido-liquido 811
24-1 Le grandezze molari parziali sono importanti proprietà termodinamiche delle soluzioni 811
24-2 L'equazione di Gibbs–Duhem lega la variazione di potenziale chimico di un componente di una soluzione con la variazione di potenziale chimico dell'altro 814
24-3 All'equilibrio, il potenziale chimico di ciascun componente possiede lo stesso valore in ogni fase in cui esso appare 816
24-4 I componenti di una soluzione ideale obbediscono alla legge di Raoult per tutte le concentrazioni 817
24-5 Gran parte delle soluzioni non sono ideali 823
24-6 L'equazione di Gibbs–Duhem mette in relazione le pressioni di vapore dei due componenti di una soluzione binaria volatile 826
24-7 La grandezza termodinamica fondamentale per le soluzioni non ideali è l'attività 830
24-8 Le attività vanno calcolate rispetto agli stati standard 833
24-9 Possiamo calcolare l'energia di Gibbs di miscelazione per soluzioni binarie in termini dei coefficienti di attività 836
Esercizi 841

Capitolo 25 Le soluzioni solido-liquido 851
25-1 Per le soluzioni dei solidi disciolti nei liquidi, usiamo lo stato standard della legge di Raoult per il solvente e lo stato standard della legge di Henry per il soluto 851
25-2 L'attività di un soluto non volatile si può ricavare a partire dalla pressione di vapore del solvente 854
25-3 Le proprietà colligative sono proprietà delle soluzioni che dipendono solamente dalla densità numerica delle particelle di soluto 858
25-4 La pressione osmotica può essere utilizzata per determinare le masse molecolari dei polimeri 861
25-5 A concentrazioni relativamente basse, le soluzioni degli elettroliti sono non ideali 863
25-6 La teoria di Debye–Hückel fornisce un'espressione esatta di $\ln \gamma_{\pm}$ per soluzioni molto diluite 867
25-7 L'approssimazione sferica media è un'estensione della teoria di Debye–Hückel alle alte concentrazioni 870
Esercizi 873

Capitolo 26 L'equilibrio chimico 883
26-1 L'equilibrio chimico si raggiunge quando l'energia di Gibbs è minima rispetto al grado di avanzamento della reazione 883
26-2 La costante di equilibrio è funzione soltanto della temperatura 886
26-3 L'energia standard di Gibbs di formazione può essere usata per calcolare la costante di equilibrio 888
26-4 Il diagramma dell'energia di Gibbs di una miscela di reazione in funzione del grado di avanzamento di reazione presenta un minimo all'equilibrio 889

© 88-08- 7640

26-5 Il rapporto tra il quoziente di reazione e la costante di equilibrio determina la direzione in cui una reazione procede 892
26-6 Il segno di $\Delta_r G$ e non quello di $\Delta_r G^\circ$ determina la direzione di spontaneità della reazione 894
26-7 La variazione della costante di equilibrio con la temperatura è data dall'equazione di Van't Hoff 894
26-8 Possiamo calcolare le costanti di equilibrio in termini delle funzioni di partizione 898
26-9 Esistono ampie tavole che raccolgono le funzioni di partizione molecolari e i relativi dati termodinamici 901
26-10 Le costanti di equilibrio dei gas reali si esprimono in termini delle fugacità parziali 906
26-11 Le costanti di equilibrio termodinamiche si esprimono in termini delle attività 908
Esercizi 912

Capitolo 27 La teoria cinetica dei gas 923
27-1 L'energia cinetica media di traslazione delle molecole di un gas è direttamente proporzionale alla temperatura in Kelvin 923
27-2 La distribuzione gaussiana descrive la distribuzione delle componenti delle velocità molecolari 927
27-3 La distribuzione delle velocità molecolari è data dalla distribuzione di Maxwell–Boltzmann 932
27-4 La frequenza delle collisioni di un gas contro una parete è proporzionale alla sua densità numerica e alla velocità molecolare media 935
27-5 La distribuzione di Maxwell–Boltzmann è stata confermata sperimentalmente 937
27-6 Il cammino libero medio è la distanza media percorsa da una molecola tra una collisione e l'altra 938
27-7 La velocità di una reazione chimica in fase gassosa dipende dalla frequenza delle collisioni in cui l'energia cinetica relativa supera un certo valore critico 944
Esercizi 946

Capitolo 28 La cinetica chimica: le leggi cinetiche 953
28-1 La dipendenza temporale di una reazione chimica viene descritta tramite una legge cinetica 954
28-2 Le leggi cinetiche si devono determinare per via sperimentale 956
28-3 Le reazioni del primo ordine presentano nel tempo un decadimento esponenziale della concentrazione dei reagenti 959
28-4 Le leggi cinetiche relative a diversi ordini di reazione prevedono diversi andamenti delle concentrazioni dei reagenti in funzione del tempo 962
28-5 Le reazioni possono anche essere reversibili 965
28-6 Le costanti di velocità di una reazione reversibile si possono determinare usando metodi di rilassamento 967
28-7 Le costanti di velocità in molti casi dipendono fortemente dalla temperatura 972
28-8 Si può fare uso della teoria dello stato di transizione per calcolare le costanti di velocità 975
Esercizi 979

Capitolo 29 La cinetica chimica: i meccanismi di reazione 989
29-1 Un meccanismo è una sequenza di reazioni chimiche ad un singolo stadio chiamate reazioni elementari 989
29-2 Il principio del bilancio dettagliato dice che quando una reazione complessa è all'equilibrio, la velocità del processo diretto è uguale alla velocità di quello inverso per ognuno degli stadi del meccanismo di reazione 991
29-3 Quando è possibile distinguere reazioni consecutive e reazioni a un singolo stadio? 994
29-4 L'approssimazione dello stato stazionario semplifica le espressioni della velocità, assumendo che valga $d[I]/dt = 0$, dove I è un intermedio di reazione 997
29-5 La legge cinetica di una reazione complessa non implica un unico meccanismo 1000
29-6 Il meccanismo di Lindemann spiega come avvengono le reazioni unimolecolari 1003

29-7 Alcuni meccanismi di reazione coinvolgono reazioni a catena 1006
29-8 Un catalizzatore influisce sul meccanismo e sull'energia di attivazione di una reazione chimica 1009
29-9 Il meccanismo di Michaelis–Menten è un meccanismo di reazione per la catalisi enzimatica 1011
Esercizi 1015

Capitolo 30 La dinamica delle reazioni in fase gassosa 1029
30-1 La velocità di una reazione bimolecolare in fase gassosa si può calcolare usando la teoria degli urti tra sfere rigide e una sezione d'urto di reazione dipendente dall'energia 1029
30-2 Le sezioni d'urto di reazione dipendono dal parametro d'urto 1033
30-3 La costante di velocità di una reazione chimica in fase gassosa può dipendere dall'orientazione delle molecole che si urtano 1036
30-4 L'energia interna dei reagenti può avere effetto sulla sezione d'urto di una reazione 1036
30-5 Gli urti reattivi si possono descrivere nel sistema di coordinate del centro di massa 1038
30-6 Si possono studiare gli urti reattivi utilizzando dispositivi a fasci molecolari incrociati 1041
30-7 La reazione $F(g)+D_2(g) \Rightarrow DF(g)+D(g)$ può produrre molecole di DF(g) vibrazionalmente eccitate 1043
30-8 Le distribuzioni angolare e delle velocità dei prodotti di una collisione reattiva forniscono una rappresentazione molecolare della reazione chimica 1045
30-9 Non tutte le reazioni chimiche in fase gassosa sono reazioni di rimbalzo 1050
30-10 La superficie di energia potenziale della reazione $F(g) + D_2(g) \Rightarrow DF(g) + D(g)$ si può calcolare facendo uso della meccanica quantistica 1052
Esercizi 1056

Capitolo 31 I solidi e la chimica delle superfici 1065
31-1 La cella unitaria è l'elemento costitutivo fondamentale di un cristallo 1066
31-2 L'orentazione di un piano reticolare è descritta dai suoi indici di Miller 1070
31-3 La separazione tra i piani reticolari si può determinare dalle misure di diffrazione dei raggi X 1073
31-4 L'intensità totale di diffusione è legata alla struttura periodica della densità elettronica del cristallo 1078
31-5 Il fattore di struttura e la densità elettronica sono in relazione tramite una trasformata di Fourier 1083
31-6 Le molecole di gas possono subire un adsorbimento fisico o chimico sulla superficie di un solido 1084
31-7 Le isoterme sono grafici del ricoprimento della superficie in funzione della pressione del gas a temperatura costante 1086
31-8 L'isoterma di adsorbimento di Langmuir si può utilizzare per ricavare le leggi cinetiche delle reazioni in fase gassosa catalizzate su superficie 1091
31-9 La struttura di una superficie è diversa da quella del volume del solido 1094
31-10 La reazione fra $H_2(g)$ e $N_2(g)$ per produrre $NH_3(g)$ può essere catalizzata su superficie 1096
Esercizi 1098

Soluzioni degli esercizi numerici 1111

Indice analitico 1129

Notazioni e costanti di uso frequente 1138

Prefazione

Per lo studente

State per intraprendere lo studio della chimica fisica. Forse qualcuno vi avrà detto che il corso di chimica fisica è il più difficile fra tutti quelli di chimica, o magari avrete letto un adesivo sul retro di un'automobile che recita "Se passi chimica fisica suona il clacson". L'ansia che si portano dietro molti studenti per il corso di chimica fisica è stata eloquentemente descritta dal Professore inglese E. Brian Smith nella prefazione del suo testo propedeutico *Basic Chemical Thermodynamics*, Oxford University Press:

"La prima volta che sentii qualcosa sulla termodinamica chimica me ne parlò uno studente del secondo anno, quando io ero una matricola. Egli mi raccontava di una storia agghiacciante di lezioni con quasi trecento equazioni numerate, ciascuna delle quali, stando alla sua descrizione, era da imparare a memoria e da riscrivere esattamente nella stessa forma nelle verifiche successive. Non solo queste equazioni erano zeppe dei normali simboli algebrici, ma in aggiunta esse erano liberamente cosparse di asterischi, croci, cerchi in modo da spremere anche la più potente delle menti. Solo pochi oserebbero negare le qualità sia di allenamento mentale sia di formazione del carattere di una tale materia! Tuttavia parecchi giovani chimici hanno urgenze più impellenti."

Siamo senza dubbio d'accordo col Professor Smith. Certo è che comunque ogni anno migliaia e migliaia di studenti superano l'esame di chimica fisica e molti di loro in realtà si divertono. Magari darete l'esame soltanto perché è richiesto dal piano di studi, ma dovete comunque sapere che molti recenti sviluppi nella chimica fisica stanno conoscendo un forte impatto in tutti quei settori della scienza in cui si studia il comportamento delle molecole. Ad esempio, in fisica biochimica l'applicazione di aspetti sia teorici sia sperimentali della chimica fisica ai problemi biologici ha contribuito in maniera importante alla comprensione della struttura e della reattività degli acidi nucleici e delle proteine. La preparazione di sostanze farmaceutiche medicinali, che negli ultimi anni ha fatto passi da gigante, è un prodotto diretto della ricerca in chimica fisica.

Tradizionalmente, la chimica fisica si divide in tre aree principali: la termodinamica (che tratta gli aspetti energetici delle reazioni chimiche), la chimica quantistica (che riguarda la struttura delle molecole) e la cinetica chimica (che concerne le velocità delle reazioni chimiche). Molti corsi di chimica fisica esordiscono con

la trattazione della termodinamica, poi passano alla chimica quantistica ed infine affrontano la cinetica chimica. Tale ordine riflette lo sviluppo storico della materia, ed entrambi gli autori di questo libro hanno imparato la chimica fisica in questo modo. Tuttavia oggi le basi della chimica fisica risiedono nella meccanica quantistica, e quindi inizieremo il nostro studio con questo argomento. Dapprima discuteremo i principi fondamentali della meccanica quantistica, mostrando in seguito come possano essere applicati ad un certo numero di sistemi. Molte regole apprese nei corsi di chimica generale e di chimica organica sono risultati naturali della teoria dei quanti. In chimica organica, per esempio, si studia come assegnare una struttura molecolare utilizzando gli spettri infrarossi e gli spettri di risonanza magnetica nucleare, e nei capitoli 13 e 14 si spiegherà come tali spettri sono governati dalle proprietà quantomeccaniche delle molecole.

La vostra formazione in chimica vi ha abituato a pensare in termini di molecole e di interazioni molecolari, e noi riteniamo che un corso in chimica fisica debba riflettere tale impostazione. L'attenzione della chimica fisica moderna è puntata sulla molecola. L'attuale ricerca sperimentale in chimica fisica fa uso di apparecchiature quali macchine a fasci molecolari per studiare i particolari delle reazioni chimiche in fase gassosa, macchine che realizzano il vuoto spinto per studiare la struttura e la reattività delle molecole nelle interfacce dei solidi, i laser per determinare la struttura delle singole molecole e la dinamica delle reazioni chimiche, e gli spettrometri di risonanza magnetica nucleare per avere informazioni su struttura e dinamica delle molecole. La ricerca teorica moderna in chimica fisica sfrutta gli strumenti della meccanica classica, della meccanica quantistica e della meccanica statistica insieme ai calcolatori, per sviluppare una comprensione dettagliata dei fenomeni chimici in termini di struttura e dinamica delle molecole coinvolte. Ad esempio, i calcoli numerici della struttura elettronica delle molecole continua a fornire informazioni fondamentali sui legami chimici, e le simulazioni al computer dell'interazione dinamica fra molecole e proteine si usano per capire come funzionano le proteine.

Nel corso di chimica generale avete imparato le tre leggi della termodinamica e vi sono state presentate le grandezze entalpia, entropia e energia di Gibbs (un tempo chiamata energia libera). La termodinamica viene usata per descrivere sistemi chimici macroscopici. Armati degli strumenti della meccanica quantistica, vedrete che la termodinamica può essere formulata in termini delle proprietà degli atomi e delle molecole che compongono i sistemi chimici macroscopici. La termodinamica statistica fornisce una via per descrivere la termodinamica a livello molecolare. Vedrete che le tre leggi della termodinamica si possono siegare con eleganza e semplicità in termini molecolari. Noi crediamo che un'introduzione moderna alla chimica fisica debba sviluppare, fin dall'inizio, la disciplina della termodinamica da un punto di vista molecolare La nostra trattazione della cinetica chimica, che costituisce gli ultimi cinque capitoli, sviluppa una comprensione delle reazioni chimiche da un punto di vista molecolare Ad esempio, si è dedicato più della metà del capitolo 30, sulle reazioni in fase gassosa, alla reazione tra un atomo di fluoro ed una molecola di idrogeno per formare una molecola di fluoruro di idrogeno ed un atomo di idrogeno. Attraverso lo studio di una reazione apparentemente così semplice si evidenziano molti degli aspetti molecolari generali della reattività chimica. Anche qui la meccanica quantistica fornisce gli strumenti necessari per interpretare con un approccio molecolare le velocità e la dinamica delle reazioni chimiche.

Forse l'aspetto della chimica fisica che incute più timore è l'uso abbondante di argomenti matematici che magari si sono dimenticati oppure che non si sono mai imparati. Così come i fisici dicono riguardo alla fisica, la chimica fisica è difficile con l'uso della matematica, ma è impossibile senza di essa. Può darsi che di recente non abbiate frequentato un corso di matematica, ed argomenti come determinanti, vettori, sviluppi in serie, probabilità potranno sembrare un po' bizzarri. Con l'esperienza maturata nell'insegnamento della chimica fisica, spesso abbiamo trovato utile rivedere gli argomenti matematici prima di utilizzarli per sviluppare le tematiche di questa materia. Di conseguenza, nel testo abbiamo inserito una decina di riassunti schematici riguardanti argomenti matematici. Ci rendiamo conto che non tutti questi cosiddetti ripassi riguarderanno argomenti già noti, ma ci limiteremo a discutere il minimo necessario per capire i successivi argomenti di chimica fisica. Abbiamo posizionato tali riassunti immediatamente prima del capitolo in cui vengono chiamati in causa. Leggendo prima tali inserti (e facendo gli esercizi!), dovreste essere in grado di risparmiare tempo con la matematica e di dedicarne di più all'apprendimento della chimica fisica che, dopo tutto, è lo scopo principale in questo corso.

Per il docente

Questo testo pone l'accento sull'approccio *molecolare* alla chimica fisica. Quindi, diversamente da molti altri libri di chimica fisica, qui si discutono in un primo momento i principi della meccanica quantistica ed in seguito si utilizzano diffusamente tali concetti nella trattazione della termodinamica e della cinetica. Per esempio, nell'indice si può vedere che i capitoli "Il fattore di Boltzmann e le funzioni di partizione" (capitolo 17) e "Le funzioni di partizione e i gas ideali" (capitolo 18) *precedono* "Il primo principio della termodinamca" (capitolo 19). Tale approccio ha senso pedagogico, poiché nei capitoli 17 e 18 vengono trattate solamente l'energia, la pressione e la capacità termica (tutte proprietà *meccaniche* che lo studente ha già incontrato nei corsi di chimica generale e di fisica). Questa impostazione ci permette di fornire immediatamente un'interpretazione molecolare delle tre leggi della termodinamica e di molte relazioni termodinamiche. L'interpretazione molecolare dell'entropia è un esempio banale (un'introduzione dell'entropia al di fuori di un'interpretazione molecolare è strettamente riservata ai puristi e sconsigliata ai deboli di cuore), ma anche i concetti di lavoro e di calore nella prima legge della termodinamica hanno una bella interpretazione fisica e molecolare in termini dei livelli energetici e delle loro popolazioni.

I progressi della ricerca degli ultimi decenni hanno mutato gli aspetti centrali della chimica fisica e quindi hanno una ricaduta anche negli argomenti trattati in un corso moderno di chimica fisica. Per introdurre il tipo di ricerca attualmente svolta in chimica fisica, abbiamo incluso capitoli come "La chimica quantistica computazionale" (capitolo 11), "La teoria dei gruppi" (capitolo 12), "La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare" (capitolo 14), "I laser, la spettroscopia laser e la fotochimica" (capitolo 15) e "La dinamica delle reazioni in fase gassosa" (capitolo 30). L'inserimento di nuovi argomenti ha così aumentato la mole del libro, anche se uno dei testi classici di chimica fisica in voga cinquant'anni fa era quello di Glasstone *Textbook of Physical Chemistry*, che era notevolmente più corposo.

Tenendo a mente che il nostro proposito è quello di insegnare alla prossima generazione di chimici, in questo testo le quantità, le unità di misura ed i simboli sono quelli presentati nel 1993 nella pubblicazione dell'Unione Internazionale di Chimica Pura ed Applicata (IUPAC) *Quantities, Units, and Symbols in Physical Chemistry* di Ian Mills et al. (Blackwell Scientific Publications, Oxford). La nostra decisione di seguire le indicazioni della IUPAC implica che alcuni simboli, unità di misura e stati standard che compaiono in questo libro possono differire da quelli normalmente usati in letteratura e nei testi più vecchi, inoltre potrebbero risultare poco familiari a qualche insegnante. Talvolta noi stessi abbiamo avuto qualche imbarazzo iniziale di fronte alle nuove notazioni ed unità di misura, ma in realtà, essendoci una logica dietro il loro utilizzo, abbiamo constatato come dallo sforzo iniziale si passava, con l'uso, ad un'approccio più agevole.

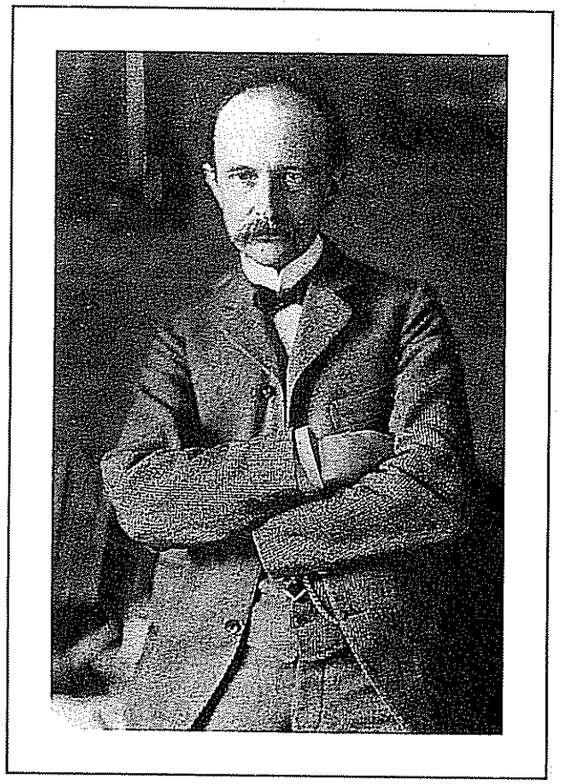
Una caratteristica unica di questo testo è l'introduzione di dieci cosiddette ap-

pendici, brevi schemi riassuntivi degli argomenti matematici utilizzati nei capitoli seguenti. Alcuni di questi argomenti, che dovrebbero essere familiari alla maggior parte degli studenti, sono i numeri complessi i vettori, le coordinate sferiche, i determinanti, le derivate parziali e gli sviluppi in serie di Taylor e Maclaurin. Altri argomenti probabilmente nuovi sono la probabilità, le matrici (utilizzate soltanto nel capitolo sulla teoria dei gruppi), i metodi numerici e i coefficenti binomiali. In ciascun caso, comunque, le trattazioni sono concise, elementari ed autonome. Dopo aver letto ciascun capitolo di matematica ed aver svolto gli esercizi, uno studente dovrebbe essere in grado di concentrarsi sulle successive tematiche di chimica fisica, piuttosto che perdere tempo a trattare simultaneamente argomenti di matematica e di chimica fisica. È nostra convinzione che ciò aumenti l'efficacia pedagogica del nostro testo.

Oggi gli studenti hanno una certa dimestichezza con i calcolatori elettronici. Negli ultimi anni abbiamo visto alcune esercitazioni presentate da studenti, i quali hanno utilizzato programmi come *MathCad* e *Mathematica* piuttosto che carta e penna, per risolvere gli esercizi. I dati sperimentali delle esercitazioni di laboratorio vengono ora rappresentati graficamente ed adattati a funzioni utilizzando programmi quali *Excel*, *Lotus123* e *Kaleidagraph*. Quasi tutti gli studenti hanno accesso ai personal computer, ed un corso moderno di scienze fisiche dovrebbe incoraggiare gli studenti a sfruttare i vantaggi di queste potenti risorse. Ne risulta che abbiamo scritto molti esercizi avendo in mente l'uso del computer. Ad esempio l'appendice G introduce il metodo di Newton-Raphson per risolvere numericamente le equazioni algebriche di ordine elevato e le equazioni trascendentali. Non vediamo alcuna ragione per cui oggigiorno in un corso di chimica fisica i calcoli si limitino a risolvere equazioni quadratiche. Gli studenti dovrebbero rappresentare graficamente i dati, ricercare espressioni che si adattino ai dati sperimentali, e disegnare le funzioni che descrivono il comportamento fisico. La comprensione dei concetti fisici trae un grande giovamento dall'esplorazione delle proprietà dei dati reali. Questo tipo di esercitazione rimuove l'astrattezza di molte teorie e permette agli studenti di apprezzare la matematica chiamata in causa dalla chimica fisica, in modo da poter descrivere e prevedere il comportamento fisico dei sistemi chimici.

Ringraziamenti

Alla scrittura di questo libro hanno contribuito molte persone. Ringraziamo i nostri colleghi, Paul Barbara, James T. Hynes, Veronica Vaida, John Crowell, Andy Kummel, Robert Continetti, Amit Sinha, John Weare, Kim Baldridge, Jack Kyte e Bill Trogler per le loro stimolanti discussioni sugli argomenti che dovrebbero essere inclusi in un corso moderno di chimica fisica, ed i nostri studenti, Bary Bolding, Peijun Cong, Robert Dunn, Scott Feller, Susan Forest, Jeff Greathouse, Kerry Hanson, Bulang Li e Sunney Xie per aver letto porzioni del manoscritto ed aver apportato moti suggerimenti utili. Siamo particolarmente grati ai nostri ottimi recensori, Merv Hanson, John Frederick, Anne Meyers, George Shields e Peter Rock, che hanno letto e commentato l'intero manosritto; a Heather Cox, che pure ha letto l'intero lavoro, ha prodotto numerose acute osservazioni e ha eseguito tutti gli esercizi nel corso della preparazione del Manuale delle Soluzioni; a Carole McQuarrie, che ha trascorso molte ore in libreria e su internet ricercando dati sperimentali, oltre a quelli biografici che sono serviti a scrivere tutte le note biografiche; infine a Kenneth Pitzer e a Karma Beal per averci fornito alcuni dati biografici critici. Rigraziamo inoltre Susanna Tadlock per aver coordinato l'intero progetto, Bob Ishi per aver progettato quello che secondo noi è un libro che si presenta bene, Jane Ellis for aver affrontato con competenza la gran parte dei dettagli di produzione, John Choi per aver trattato creativamente tutto il materiale illustrativo, Ann McGuire per una utilissima scrittura del manoscritto e il nostro editore, Bruce Armbruster, per averci incoraggiato a scrivere il nostro libro e per essere stato un editore esemplare e un buon amico. Infine, un grazie va alla nostre mogli, Carole e Diane, tutte e due chimiche, per essere delle ottime colleghe oltre che delle mogli eccellenti.



Max Planck nacque a Kiel, in Germania (allora Prussia), il 23 aprile 1858 e morì nel 1948. Egli manifestò un talento precoce sia in musica sia nelle scienze. Ricevette il Ph.D. in fisica teorica nel 1879 all'Università di Monaco per la sua tesi sulla seconda legge della termodinamica. Entrò come insegnante all'Università di Kiel nel 1885, e nel 1888 fu nominato direttore dell'Istituto di Fisica Teorica, che fu creato apposta per lui all'Università di Berlino, dove rimase fino al 1926. La sua applicazione della termodinamica alla chimica fisica gli procurò una precoce fama internazionale. Planck fu presidente della Kaiser Wilhelm Society più tardi divenuta Max Planck Society dal 1930 fino al 1937, quando il governo nazista gli impose di ritirarsi. Planck è conosciuto come il padre della teoria dei quanti grazie al suo lavoro teorico sulla radiazione del corpo nero svolto negli ultimi anni del secolo XIX, quando egli introdusse un'ipotesi quantistica per giungere ad un accordo tra le equazioni teoriche e i dati sperimentali. Nel corso della sua lunga carriera in fisica, egli mantenne vivo il suo interesse per la termodinamica. Nel 1918 Planck fu insignito del premio Nobel per la fisica "in riconoscimento del servizio che compì per il progresso della fisica con la sua scoperta dei quanti di energia." La vita personale di Planck venne turbata dalla tragedia. Le due figlie morirono durante il parto, un figlio morì nella prima guerra mondiale, e un'altro figlio fu giustiziato per aver partecipato all'attentato contro Hitler nel 1944.

Capitolo 1

L'alba della teoria quantistica

Verso la fine del diciannovesimo secolo molti scienziati credevano che tutte le scoperte fondamentali della scienza fossero state compiute e ben poco rimanesse da fare, se non mettere a punto alcuni problemi minori e migliorare metodi sperimentali per la misurazione di effetti fisici con un maggior numero di cifre decimali. Questo atteggiamento era in qualche modo giustificato dai grandi progressi che erano stati compiuti fino a quel tempo. I chimici avevano finalmente risolto il problema apparentemente insormontabile di assegnare agli atomi un insieme autocoerente di masse atomiche. Il concetto di molecola di Stanislao Cannizzaro, sebbene inizialmente controverso, fu poi largamente accettato. Il grande lavoro di Dmitri Mendeleev aveva prodotto una tavola periodica degli elementi, anche se non erano state comprese le ragioni che stanno alla base di tale comportamento periodico. Friedrich Kekulé aveva risolto la grande controversia riguardante la struttura del benzene. I fondamenti delle reazioni chimiche erano stati delucidati da Svante Arrhenius, e il lavoro che rimaneva da svolgere sembrava consistere essenzialmente nella catalogazione dei vari tipi di reazioni chimiche.

Nel settore imparentato della fisica, la meccanica di Newton era stata estesa da Comte Joseph Lagrange e William Hamilton. La teoria che ne risultò fu applicata al moto planetario e poté anche spiegare altri complicati fenomeni naturali come l'elasticità e l'idrodinamica. Count Rumford e James Joule avevano dimostrato l'equivalenza tra calore e lavoro, mentre le ricerche di Sadi Carnot ebbero come risultato la formulazione di quelle che ora conosciamo come entropia e seconda legge della termodinamica. Questo lavoro fu seguito dallo sviluppo completo del campo della termodinamica da parte di Josiah Gibbs. Entro breve tempo gli scienziati avrebbero scoperto che le leggi della fisica erano importanti anche per capire i sistemi chimici. L'interfaccia tra queste due materie apparentemente senza legame costituì la disciplina moderna della chimica fisica, ovvero l'argomento di questo libro. In effetti, la trattazione di Gibbs sulla termodinamica è così importante per la chimica da rimanere essenzialmente immutata nella formulazione originale fornita da egli stesso.

Le annesse discipline dell'ottica e della teoria elettromagnetica furono sottoposte ad una simile maturazione. Il diciannovesimo secolo fu testimone di una continua controversia sul fatto che la luce fosse di natura ondulatoria o corpuscolare. Molte differenti e importanti osservazioni furono unificate da James Clerk Maxwell in una

serie di equazioni dall'apparenza ingannevolmente semplice, le quali portano il suo nome. Non solo le predizioni di Maxwell sul comportamento elettromagnetico della luce unificarono l'ottica con l'elettricità e il magnetismo, ma le successive dimostrazioni sperimentali di tali predizioni eseguite da Heinrich Hertz nel 1887, sembravano finalmente dimostrare che la luce fosse di natura ondulatoria. Le implicazioni di queste discipline nella chimica non furono apprezzate per parecchie decine di anni, ma al giorno d'oggi costituiscono aspetti importanti del settore della chimica fisica, in particolare della spettroscopia.

Il corpo di queste imprese compiute nella fisica è considerato lo sviluppo di ciò che noi ora chiamiamo *fisica classica*. Gli scienziati non si resero granché conto, in quell'era di successi legittimamente impetuosa, che i dogmi fondamentali sul comportamento del mondo fisico sarebbero stati ben presto soppiantati. Fantastiche scoperte stavano per rivoluzionare non solo la fisica, la chimica, la biologia e l'ingegneria, ma avrebbero avuto effetti ugualmente significativi sulla tecnologia e sulla politica. L'inizio del ventesimo secolo assistette alla nascita della teoria della relatività e della meccanica quantistica. La prima, dovuta al lavoro del solo Albert Einstein, alterò completamente la concezione degli scienziati sullo spazio e sul tempo e fu un'estensione delle idee classiche al fine di includere le alte velocità e le distanze astronomiche. Dall'altra parte, la meccanica quantistica, l'estensione del pensiero classico al comportamento delle specie subatomiche, atomiche e molecolari, ebbe origine dagli sforzi di molti scienziati creativi protratti per parecchie decine di anni. Fino ad oggi, l'effetto della relatività sui sistemi chimici è stato limitato. Sebbene sia importante nella comprensione delle proprietà elettroniche degli atomi pesanti, la relatività non investe un ruolo importante nella struttura e nella reattività molecolare, così generalmente non è materia di insegnamento in chimica fisica. Comunque, la meccanica quantistica costituisce il fondamento sul quale è costruita tutta la chimica. La nostra comprensione attuale della struttura atomica e del legame molecolare è tratta in termini dei principi fondamentali della meccanica quantistica e non è possibile alcun discernimento dei sistemi chimici senza conoscere le basi di questa teoria corrente della materia. Per questa ragione, questo libro esordisce con parecchi capitoli che puntano sui principi fondamentali della meccanica quantistica. Proseguiremo con una discussione sul legame chimico e sulla spettroscopia, che dimostra chiaramente l'influenza esercitata dalla meccanica quantistica nel campo della chimica.

Nella scienza i grandi cambiamenti vengono stimolati da osservazioni e nuove idee creative. Torniamo indietro ai compiacenti anni finali del diciannovesimo secolo, giusto per dare uno sguardo agli eventi che hanno scosso a tal punto il mondo della scienza.

1.1. La radiazione del corpo nero non si può spiegare con la fisica classica

La serie di esperimenti che rivoluzionarono il concetto di fisica ebbero a che fare con la radiazione emessa da corpi materiali quando vengono sottoposti a riscaldamento. Tutti noi sappiamo, per esempio, che quando il bruciatore di una stufa elettrica viene riscaldato, per prima cosa esso diventa di colore rosso scuro e progressivamente assume un rosso più vivo all'aumentare della temperatura. Sappiamo anche che quando un corpo viene riscaldato ulteriormente, la radiazione diventa bianca e poi blu, al procedere dell'aumento della sua temperatura. Così osserviamo che c'è uno spostamento continuo del colore di un corpo riscaldato a partire dal rosso, passando per il bianco, fino al blu, aumentando progressivamente la temperatura alla quale il corpo viene riscaldato. In termini di frequenza, quando la temperatura aumenta la radiazione emessa si sposta da basse frequenze ad alte frequenze, perché il rosso

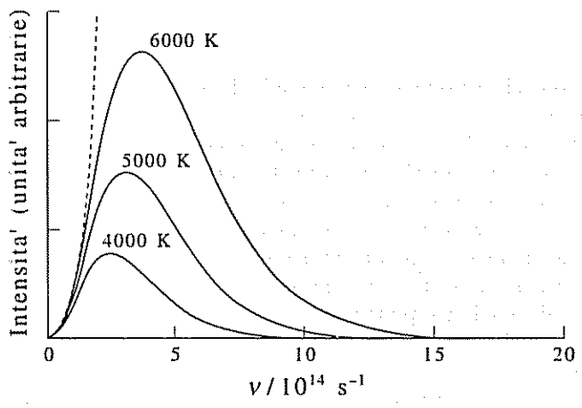


Figura 1.1
Distribuzione spettrale dell'intensità della radiazione del corpo nero in funzione della frequenza per varie temperature. L'intensità è fornita in unità arbitrarie. La linea tratteggiata rappresenta la predizione della fisica classica. Quando la temperatura aumenta, il massimo si sposta verso le frequenze più alte e l'energia totale irraggiata (l'area sottostante ciascuna curva) cresce in modo significativo. Notare che l'asse orizzontale è contrassegnato da $\nu/10^{14}$ s^{-1}. Questa notazione significa che su tale asse i numeri adimensionali sono frequenze divise per 10^{14} s^{-1}. Grazie alla natura non ambigua e alla convenienza algebrica di questa notazione, noi la adotteremo per denominare le colonne nelle tabelle e gli assi nelle figure

si trova in una regione dello spettro con frequenze inferiori rispetto al blu. L'esatto spettro di frequenze emesso dal corpo dipende dal particolare tipo di corpo, però un *corpo ideale*, che assorbe ed emette tutte le frequenze, viene denominato *corpo nero* e serve come idealizzazione per qualsiasi materiale irraggiante. La radiazione emessa da un corpo nero è chiamata *radiazione del corpo nero*.

Un grafico dell'intensità della radiazione del corpo nero in funzione della frequenza per varie temperature è illustrato nella figura 1.1. Molti fisici teorici tentarono di ottenere espressioni coerenti con queste curve sperimentali, ma furono tutti senza successo. Infatti, l'espressione che si ricava secondo le leggi della fisica del diciannovesimo secolo è

$$d\rho(\nu,T) = \rho_\nu(T)d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3}\nu^2 d\nu \qquad (1.1)$$

in cui $\rho_\nu(T)d\nu$ è la densità di energia radiante compresa tra le frequenze ν e $\nu + d\nu$ e si esprime attraverso le unità di joule al metro cubo (J·m^{-3}). Nell'equazione 1.1, T è la temperatura assoluta e c è la velocità della luce. La quantità k_B viene chiamata *costante di Boltzmann* ed è uguale alla costante del gas ideale R divisa per la costante di Avogadro (in passato, essa veniva chiamata numero di Avogadro). Le unità di k_B sono J·K^{-1}·particella^{-1}, ma l'unità particella^{-1} non viene solitamente espressa. (Un altro caso è la costante di Avogadro, $6\,022 \times 10^{23}$ particella·mol^{-1}, che scriveremo come 6.022×10^{23} mol^{-1}; l'unità "particella" non viene indicata.) L'equazione 1.1 proviene dal lavoro di Lord Rayleigh e J.H. Jeans ed è chiamata *legge di Rayleigh-Jeans*. La linea tratteggiata in figura 1.1 illustra la predizione della legge di Rayleigh-Jeans. Si noti che questa legge riproduce i dati sperimentali alle basse frequenze. Tuttavia, alle alte frequenze, la legge di Rayleigh-Jeans prevede che la densità di energia radiante diverga come ν^2. Siccome la frequenza aumenta quando la radiazione si dirige verso la regione ultravioletta, a questa divergenza venne attribuito il termine di *catastrofe ultravioletta*, un fenomeno che non si poteva spiegare teoricamente con la fisica classica. Questo fu il primo fallimento per spiegare un importante fenomeno che avviene in natura e quindi è di grande interesse storico. Rayleigh e Jeans non fecero semplicemente uno sbaglio o applicarono male alcuni concetti di fisica; molte altre persone riprodussero l'equazione di Rayleigh e Jeans, dimostrando che questa equazione era corretta secondo la fisica di quel tempo. Tale risultato fu qualcosa di sconcertante e molti studiosi fecero ogni sforzo per trovare una spiegazione teorica della radiazione del corpo nero.

1.2. Planck sfruttò una ipotesi quantistica per ricavare la legge della radiazione del corpo nero

La prima persona che riuscì con successo ad offrire una spiegazione della radiazione del corpo nero fu il fisico tedesco Max Planck nell'anno 1900. Come fecero Rayleigh e Jeans prima di lui, Planck assunse che la radiazione emessa dal corpo nero fosse causata dalle oscillazioni degli elettroni nelle particelle costituenti il corpo materiale. Questi elettroni venivano raffigurati come oscillanti all'interno in un atomo, in modo molto simile agli elettroni che oscillano in un'antenna per generare onde radio. Comunque, in queste "antenne atomiche" le oscillazioni avvengono a frequenze molto più alte; per questo incontriamo frequenze nelle regioni del visibile, dell'infrarosso e dell'ultravioletto, piuttosto che nella regione dello spettro appartenente alle onde radio. Nella deduzione di Rayleigh e Jeans risiede l'implicita assunzione che le energie degli oscillatori elettronici responsabili dell'emissione di radiazione possano avere un qualsiasi valore. Questa supposizione è una delle assunzioni base della fisica classica, in cui le variabili che rappresentano le osservabili (come la posizione, l'impulso e l'energia) possono assumere un continuo di valori. Plank ebbe il grande intuito di rendersi conto che bisognava svincolarsi da questo modo di pensare, se si voleva ottenere un'espressione che riproducesse i dati sperimentali mostrati nella figura 1.1. Egli fece la rivoluzionaria assunzione che le energie degli oscillatori fossero discrete e che dovessero essere proporzionali ad un multiplo intero della frequenza ovvero, in forma di equazione, che $E = nh\nu$, dove E è l'energia di un oscillatore, n è un intero, h è una costante di proporzionalità, e ν è la frequenza. Utilizzando questa quantizzazione dell'energia e idee di termodinamica statistica di cui ci occuperemo nel capitolo 17, Planck ottenne l'equazione

$$d\rho(\nu,T) = \rho_\nu(T)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_BT}-1} \tag{1.2}$$

Tutti i simboli che compaiono nell'equazione 1.2, eccetto h, hanno lo stesso significato che nell'equazione 1.1. L'unica costante indeterminata dell'equazione 1.2 è h. Planck mostrò che questa equazione è in eccellente accordo con i dati sperimentali per tutte le frequenze e tutte le temperature, se h assume il valore 6.626×10^{-34} joule·secondo (J·s). Questa rappresenta ora una delle costanti più famose e fondamentali della fisica ed è chiamata *costante di Planck*. L'equazione 1.2 è conosciuta come *distribuzione di Planck per la radiazione del corpo nero*. Per piccole frequenze le equazioni 1.1 e 1.2 diventano identiche (si veda l'esercizio 1–4), ma la distribuzione di Planck non diverge ad alte frequenze e, di fatto, appare come le curve disegnate in figura 1.1.

ESEMPIO 1.1 Mostrare che $\rho_\nu(T)d\nu$ in entrambe le equazioni 1.1 e 1.2 possiede le unità di energia su volume, J·m^{-3}.

Soluzione
L'unità di T è K, quelle di k_B sono J·K^{-1}, quelle di h sono J·s, quelle di ν e $d\nu$ sono s^{-1}, e quelle di c sono m·s^{-1}. Quindi, per la legge di Rayleigh-Jeans (equazione 1.1), si ha

$$\begin{aligned} d\rho(\nu,T) = \rho_\nu(T)d\nu &= \frac{8\pi k_BT}{c^3}\nu^2 d\nu \\ &\sim \frac{(\text{J·K}^{-1})(\text{K})}{(\text{m·s}^{-1})^3}(\text{s}^{-1})^2(\text{s}^{-1}) = \text{J·m}^{-3} \end{aligned}$$

Per la distribuzione di Planck (equazione 1.2),

$$d\rho(\nu,T) = \rho_\nu(T)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_BT}-1}$$

$$\sim \frac{(\text{J·s})(\text{s}^{-1})^3(\text{s}^{-1})}{(\text{m·s}^{-1})^3} = \text{J·m}^{-3}$$

Così vediamo che $\rho_\nu(T)d\nu$, la densità di energia radiante, possiede le unità di energia su unità di volume.

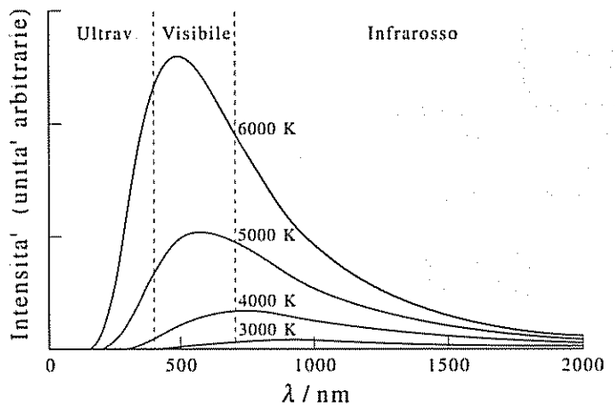


Figura 1.2
Distribuzione dell'intensità della radiazione emessa da un corpo nero in funzione della lunghezza d'onda per varie temperature. Quando la temperatura cresce, la radiazione totale emessa (l'area sottostante la curva) aumenta.

L'equazione 1.2 descrive la distribuzione di Planck in termini della frequenza. Poiché la lunghezza d'onda (λ) e la frequenza (ν) sono in relazione tramite $\lambda\nu = c$, allora $d\nu = -cd\lambda/\lambda^2$, e possiamo esprimere la legge di distribuzione di Planck in termini di lunghezza d'onda piuttosto che di frequenza (esercizio 1–10):

$$d\rho(\lambda,T) = \rho_\lambda(T)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda k_BT}-1} \tag{1.3}$$

La quantità $\rho_\lambda(T)d\lambda$ è la densità di energia radiante compresa tra λ e $\lambda+d\lambda$. L'intensità corrispondente all'equazione 1.3 è rappresentata nel grafico della figura 1.2, per diversi valori di T.

Possiamo usare l'equazione 1.3 per giustificare la relazione empirica conosciuta come *legge dello spostamento di Wien*. La legge dello spostamento di Wien dice che se λ_{max} è la lunghezza d'onda alla quale $\rho_\lambda(T)$ si trova al suo massimo valore, allora

$$\lambda_{max}T = 2.90\times10^{-3}\ \text{m·K} \tag{1.4}$$

Derivando $\rho_\lambda(T)$ rispetto a λ, possiamo dimostrare (esercizio 1–5) che

$$\lambda_{max}T = \frac{hc}{4.965k_B} \tag{1.5}$$

in accordo con la legge dello spostamento di Wien. Utilizzando i valori attuali di h, c, e k_B forniti in appendice, otteniamo 2.899×10^{-3} m·K per il membro di destra dell'equazione 1.5, in eccellente accordo con il valore sperimentale fornito dall'equazione 1.4.

La teoria della radiazione del corpo nero viene sfruttata regolarmente in astronomia per stimare la temperatura superficiale delle stelle. La figura 1.3 illustra lo spettro elettromagnetico del Sole misurato nell'alta atmosfera della Terra. Un confronto della figura 1.3 con la figura 1.2 suggerisce che lo spettro solare può essere descritto da un corpo nero che si trova a circa 6000 K.

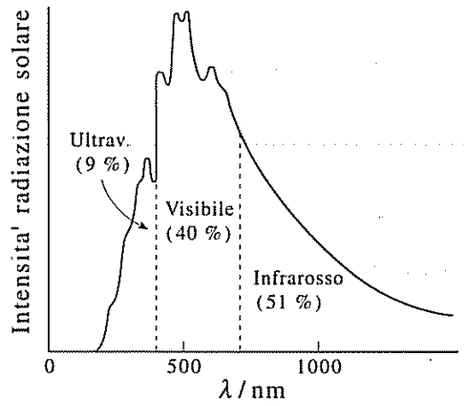


Figura 1.3
Spettro elettromagnetico del Sole misurato nell'alta atmosfera terrestre. Il confronto di questa figura con la figura 1.2 mostra che la superficie solare irraggia come un corpo nero ad una temperatura di circa 6000 K.

Se dalla figura 1.3 stimiamo λ_{max} essere 500 nm, allora la legge dello spostamento di Wien (equazione 1.4) fornisce come temperatura superficiale del Sole il seguente valore

$$T = \frac{2.90 \times 10^{-3}\ \text{m K}}{500 \times 10^{-9}\ \text{m}} = 5800\ \text{K}$$

La stella Sirio, che appare di colore blu, possiede una temperatura superficiale di circa 11 000 K (cf. l'esercizio 1–7).

Certamente la deduzione da parte di Planck della legge di distribuzione del corpo nero fu un fatto impressionante. Tuttavia, la derivazione di Planck e, in particolare, la sua assunzione che le energie degli oscillatori debbano essere multipli interi di $h\nu$ non venne acettata da molti scienziati di quel tempo e fu considerata semplicemente una deduzione arbitraria. Molti credevano che col tempo si sarebbe trovata una dimostrazione soddisfacente che obbedisse alle leggi della fisica classica. In un certo senso, la deduzione di Planck fu un po' di più che una semplice curiosità. Comunque, solo pochi anni più tardi, nel 1905, Einstein sfruttò esattamente la stessa idea per descrivere l'effetto fotoelettrico.

1.3. Con una ipotesi quantistica Einstein diede la spiegazione dell'effetto fotoelettrico

Negli anni 1886 e 1887, mentre eseguiva gli esperimenti per confermare la teoria di Maxwell sulla natura elettromagnetica della luce, il fisico tedesco Heinrich Hertz scoprì che la luce ultravioletta provocava l'emissione di elettroni da una superficie metallica. L'espulsione di elettroni dalla superficie di un metallo per mezzo della radiazione si chiama *effetto fotoelettrico*. Due osservazioni sperimentali dell'effetto fotoelettrico sono in forte contrasto con la teoria ondulatoria classica della luce. Secondo la fisica classica, la radiazione elettromagnetica è un campo elettrico oscillante perpendicolarmente alla sua direzione di propagazione e l'intensità della radiazione è proporzionale al quadrato dell'ampiezza del campo elettrico. Quando l'intensità aumenta, lo stesso fa l'ampiezza del campo elettrico oscillante. Gli elettroni sulla superficie di un metallo dovrebbero oscillare insieme al campo e così all'aumentare dell'intensità (ampiezza), gli elettroni oscillano più violentemente e alla fine fuggono dalla superficie con un'energia cinetica che dipende dall'intensità (ampiezza) del campo. Questa graziosa rappresentazione classica è in completo disaccordo con le osservazioni sperimentali. Negli esperimenti l'energia cinetica degli

elettroni espulsi è indipendente dall'intensità della radiazione incidente. Inoltre, la descrizione classica prevede che l'effetto fotoelettrico debba avvenire per qualsiasi frequenza della luce, purché l'intensità sia sufficientemente alta. Comunque, i fatti sperimentali dicono che esiste una *frequenza di soglia* ν_0, caratteristica della superficie metallica, al di sotto della quale nessun elettrone viene espulso, qualunque sia l'intensità della radiazione. Al di sopra di ν_0, l'energia cinetica degli elettroni emessi varia linearmente con la frequenza ν. Queste osservazioni si rivelarono un'imbarazzante contraddizione della teoria classica.

Per descrivere questi risultati, Einstein si servì dell'ipotesi di Planck, ma con un'importante estensione. Si ricordi che Planck aveva applicato il suo concetto di quantizzazione dell'energia, $E = nh\nu$, ovvero $\Delta E = h\nu$, ai meccanismi di emissione e assorbimento degli oscillatori elettronici negli atomi. Planck credeva che, una volta che l'energia luminosa era stata emessa, essa si comportasse come un'onda classica. Einstein propose invece che la radiazione stessa esistesse sotto forma di piccoli pacchetti di energia, $E = h\nu$, ora conosciuti come *fotoni*. Sfruttando un semplice argomento di conservazione dell'energia, Einstein dimostrò che l'energia cinetica (KE) di un elettrone emesso è uguale all'energia di un fotone incidente ($h\nu$) meno la minima energia richiesta per rimuovere un elettrone dalla superficie del particolare metallo (ϕ). In forma di equazione, abbiamo

$$\text{KE} = \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \phi \qquad (1.6)$$

in cui ϕ, chiamata *funzione lavoro* del metallo, è analoga all'energia di ionizzazione di un atomo isolato. Il lato sinistro dell'equazione 1.6 non può essere negativo, così l'equazione 1.6 prevede che $h\nu \geq \phi$. La frequenza minima in grado di espellere un elettrone è proprio la frequenza necessaria per superare la funzione lavoro del metallo, così constatiamo che esiste una frequenza di soglia ν_0, data da

$$h\nu_0 = \phi \qquad (1.7)$$

Usando le equazioni 1.6 e 1.7, possiamo scrivere

$$\text{KE} = h\nu - h\nu_0 \qquad \nu \geq \nu_0 \qquad (1.8)$$

L'equazione 1.8 mostra che il grafico di KE in funzione di ν deve essere lineare e che il coefficiente angolare della retta deve essere h, in perfetto accordo con i dati della figura 1.4.

Prima di discutere numericamente l'equazione 1.8, dobbiamo considerare le unità impiegate. La funzione lavoro ϕ è solitamente espressa in unità di *elettronvolt*

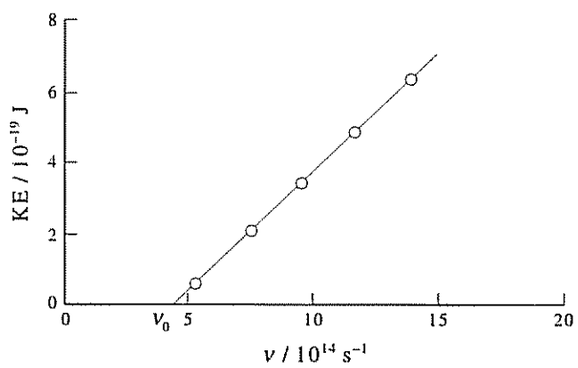


Figura 1.4
L'energia cinetica degli elettroni emessi dalla superficie del sodio metallico in funzione della frequenza della radiazione ultravioletta incidente. In questo caso, la frequenza di soglia è 4.40×10^{14} Hz ($1\ \text{Hz} = 1\ \text{s}^{-1}$).

(eV). Un elettronvolt è l'energia acquisita da una particella con la stessa carica di un elettrone (o di un protone) quando attraversa una caduta di potenziale di un volt. Se ci si ricorda che (1 coulomb) x (1 volt) = 1 joule e si usa il fatto che la carica di un protone è 1.602×10^{-19} C, allora si ha

$$\begin{aligned} 1 \text{ eV} &= (1.602 \times 10^{-19} \text{ C})\,(1 \text{ V}) \\ &= 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

ESEMPIO 1.2 Dato che la funzione lavoro del sodio metallico è 1.82 eV, calcolare la frequenza di soglia ν_0 per il sodio.

Soluzione

Dobbiamo prima convertire ϕ da elettronvolt a joule.

$$\begin{aligned} \phi &= 1.82 \text{ eV} = (1.82 \text{ eV})(1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{eV}^{-1}) \\ &= 2.92 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

Usando l'equazione 1.7, abbiamo

$$\begin{aligned} \nu_0 &= \frac{2.92 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} \\ &= 4.40 \times 10^{14} \text{ Hz} \end{aligned}$$

Nell'ultima riga, abbiamo introdotto l'unità hertz (Hz), che sta per l'inverso del secondo (s^{-1}).

ESEMPIO 1.3 Quando il litio viene irradiato con della luce, l'energia cinetica degli elettroni emessi è 2.935×10^{-19} J per $\lambda = 300.0$ nm e 1.280×10^{-19} J per $\lambda = 400.0$ nm. Da questi dati calcolare (a) la costante di Planck, (b) la frequenza di soglia e (c) la funzione lavoro del litio.

Soluzione

(a) Dall'equazione 1.8, possiamo scrivere

$$(\text{KE})_1 - (\text{KE})_2 = h(\nu_1 - \nu_2) = hc\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)$$

ovvero

$$1.655 \times 10^{-19} \text{ J} = h(2.998 \times 10^{8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})\left(\frac{1}{300.0 \times 10^{-9} \text{ m}} - \frac{1}{400.0 \times 10^{-9} \text{ m}}\right)$$

da cui si ricava

$$h = \frac{1.655 \times 10^{-19} \text{ J}}{2.498 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

(b) Usando il dato $\lambda = 300.0$ nm, si ha

$$2.935 \times 10^{-19} \text{ J} = \frac{hc}{300.0 \times 10^{-9} \text{ m}} - h\nu_0$$

da cui si trova che $\nu_0 = 5.564 \times 10^{14}$ Hz

(c) Sfruttando l'equazione 1.7, abbiamo

$$\phi = h\nu_0 = 3.687 \times 10^{-19} \text{ J} = 2.301 \text{ eV}$$

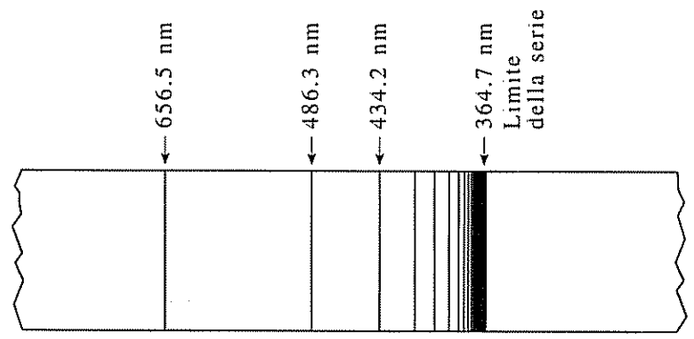


Figura 1.5
Spettro di emissione dell'atomo di idrogeno nel visibile e nel vicino ultravioletto. Esso dimostra che lo spettro di emissione dell'idrogeno atomico è uno spettro a righe.

Einstein ottenne un valore di h in stretto accordo con il valore di Planck dedotto dalla formula della radiazione del corpo nero. Questo fu sicuramente un risultato fantastico perché l'intera faccenda della quantizzazione dell'energia era abbastanza misteriosa e non ben accettata dalla comunità scientifica di quel tempo. Ciò nonostante, in due serie di esperimenti, la radiazione del corpo nero e l'effetto fotoelettrico, era emersa in modo naturale la stessa costante di quantizzazione h. Gli scienziati si resero conto che forse, dopo tutto, vi era qualcosa di vero in tutto ciò.

1.4. Lo spettro atomico dell'idrogeno è formato da varie sequenze di righe

Da qualche tempo gli scienziati avevano saputo che ogni atomo, quando è soggetto ad alte temperature o ad una scarica elettrica, emette radiazione elettromagnetica a frequenze caratteristiche. In altre parole, ciascun atomo possiede uno spettro di emissione caratteristico. Siccome gli spettri di emissione degli atomi consistono solamente di talune frequenze discrete, essi sono chiamati *spettri a righe*. L'idrogeno, l'atomo più leggero e più elementare, possiede lo spettro più semplice.

La figura 1.5 illustra quella parte dello spettro di emissione dell'atomo di idrogeno che si trova nel visibile e nel vicino ultravioletto.

Poiché gli spettri atomici sono caratteristici degli atomi coinvolti, è ragionevole sospettare che lo spettro dipenda dalla distribuzione degli elettroni nell'atomo. L'analisi dettagliata dello spettro dell'idrogeno atomico si rivelò essere il passo fondamentale nel chiarimento della struttura elettronica degli atomi. Per molti anni gli scienziati avevano tentato di trovare uno schema logico nelle lunghezze d'onda o nelle frequenze delle righe dello spettro atomico dell'idrogeno. Finalmente, nel 1885, un fisico dilettante svizzero, Johann Balmer, mostrò che il grafico della frequenza delle righe in funzione di $1/n^2$ ($n = 3, 4, 5, \ldots$) è lineare, come illustrato nella figura 1.6. In particolare, Balmer fece notare che le frequenze delle righe di emissione nella regione dello spettro del visibile potevano essere descritte dall'equazione

$$\nu = 8.2202 \times 10^{14}\left(1 - \frac{4}{n^2}\right) \text{ Hz}$$

dove $n = 3, 4, 5, \ldots$. Di solito questa equazione viene scritta in termini della quantità $1/\lambda$ anziché di ν. L'inverso della lunghezza d'onda viene chiamato *numero d'onda*, le cui unità nel SI sono m^{-1}. Comunque, succede che l'uso dell'unità cm^{-1}, la quale non fa parte del SI, è così diffuso in spettroscopia al punto che noi la useremo in gran parte di questo libro. Così, se dividiamo la precedente equazione

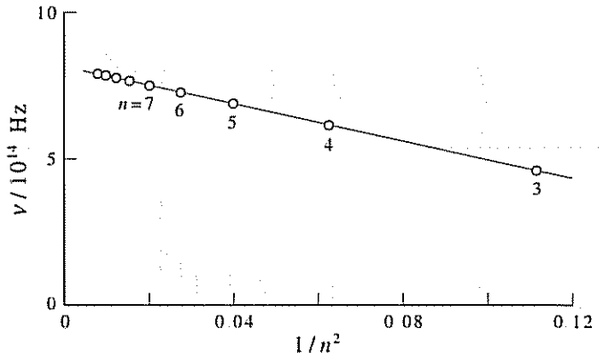


Figura 1.6
Grafico della frequenza in funzione di $1/n^2$ (in cui $n = 3, 4, 5, \ldots$) per la serie di righe dello spettro dell'atomo di idrogeno nella finestra del visibile e del vicino ultravioletto. Lo spettro reale è mostrato nella figura 1.5. La natura lineare di questo grafico deriva direttamente dall'equazione 1.9.

per c e fattorizziamo un 4 davanti ai due termini tra parentesi, allora abbiamo

$$\tilde{\nu} = 109\,680 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{cm}^{-1} \qquad n = 3, 4, \ldots \tag{1.9}$$

dove $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$. Questa equazione viene chiamata *formula di Balmer*.

ESEMPIO 1.4 Usando la formula di Balmer, calcolare le lunghezze d'onda delle prime righe dello spettro atomico dell'idrogeno nella regione del visibile e confrontare i risultati con i valori sperimentali forniti nella figura 1.5.

Soluzione
La prima riga si ottiene ponendo $n = 3$, nel qual caso abbiamo

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= 109\,680 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \text{cm}^{-1} \\ &= 1\,523 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

e

$$\lambda = 6\,565 \times 10^{-5} \text{ cm} = 656.5 \text{ nm}$$

La riga successiva si ricava ponendo $n = 4$, e così si ha

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= 109\,680 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right) \text{cm}^{-1} \\ &= 2\,056 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

e

$$\lambda = 4\,863 \times 10^{-5} \text{ cm} = 486.3 \text{ nm}$$

In tal modo, vediamo che l'accordo con i dati sperimentali (figura 1.5) è eccellente.

Notare che l'equazione 1.9 prevede una successione di righe per n che assume i valori 3, 4, 5, ... Questa serie di righe, le uniche presenti nelle regioni del visibile e del vicino ultravioletto dello spettro atomico dell'idrogeno, e predette dalla formula di Balmer, è chiamata *serie di Balmer*. La serie di Balmer è mostrata in figura 1.5. Inoltre, si noti che l'equazione 1.9 prevede che le righe dello spettro dell'idrogeno

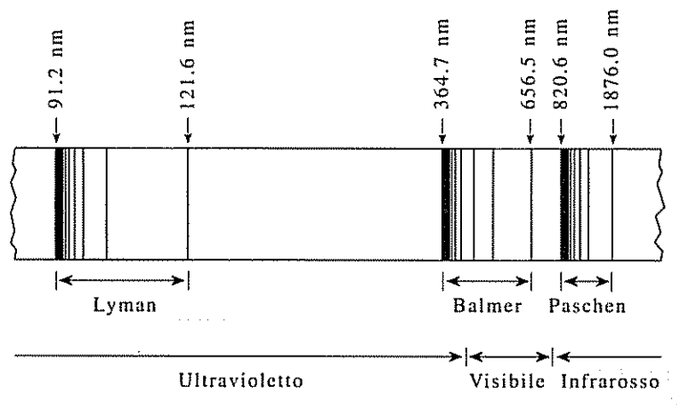


Figura 1.7
Rappresentazione schematica delle varie serie dello spettro dell'atomo di idrogeno. La serie di Lyman giace nella regione ultravioletta; quella di Balmer si trova nella regione del visibile; le serie di Paschen e Bracket giacciono nella regione dell'infrarosso (si veda la tabella 1.1).

atomico si ammassino all'aumentare di n. Quando n cresce, $1/n^2$ decresce e alla fine possiamo ignorare questo termine rispetto a $\frac{1}{4}$, così nel limite $n \to \infty$ otteniamo

$$\tilde{\nu} \longrightarrow 109\,680 \left(\frac{1}{4} \right) \text{cm}^{-1} = 2.742 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

ovvero $\lambda = 364.7$ nm, in ottimo accordo con i dati della figura 1.5. Questo valore è essenzialmente quello dell'ultima riga della serie di Balmer ed è chiamato *limite della serie*.

La serie di Balmer è presente nelle regioni del visibile e del vicino ultravioletto. Lo spettro atomico dell'idrogeno presenta delle righe anche in altre regioni; infatti, nelle regioni dell'infrarosso e dell'ultravioletto appaiono serie di righe simili alla serie di Balmer (cf. figura 1.7).

1.5. La formula di Rydberg descrive tutte le righe dello spettro atomico dell'idrogeno

Lo spettroscopista svizzero Johannes Rydberg tenne conto di tutte le righe dello spettro atomico dell'idrogeno generalizzando la formula di Balmer nel modo seguente

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 109\,680 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{cm}^{-1} \qquad (n_2 > n_1) \tag{1.10}$$

dove sia n_1 sia n_2 sono interi, ma n_2 è sempre più grande di n_1. L'equazione 1.10 si chiama *formula di Rydberg*. Si noti che si ottiene la serie di Balmer se poniamo $n_1 = 2$. Le altre serie vengono ottenute ponendo a n_1 i valori 1, 3, 4, ... I nomi associati a queste serie sono dati nella figura 1.7 e nella tabella 1.1. La costante che appare nell'equazione 1.10 viene denominata *costante di Rydberg* e l'equazione 1.10 è comunemente scritta nel modo seguente

$$\tilde{\nu} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \tag{1.11}$$

dove R_{H} è la costante di Rydberg, il cui valore attuale è 109 677.57 cm^{-1}. Essa è una delle costanti fisiche di cui si conosce più accuratamente il valore.

Tabella 1.1
Le prime quattro serie di righe che formano lo spettro atomico dell'idrogeno. Il termine "vicino infrarosso" indica la parte della regione infrarossa dello spettro che si trova vicino alla regione del visibile.

Nome della serie	n_1	n_2	Regione dello spettro
Lyman	1	2, 3, 4, ...	Ultravioletto
Balmer	2	3, 4, 5, ...	Visibile
Paschen	3	4, 5, 6, ...	Vicino infrarosso
Bracket	4	5, 6, 7, ...	Infrarosso

ESEMPIO 1.5 Calcolare la lunghezza d'onda della seconda riga della serie di Paschen, e mostrare che questa riga giace nel vicino infrarosso, cioè, nella regione infrarossa vicina al visibile.

Soluzione
Nella serie di Paschen $n_1 = 3$ e $n_2 = 4, 5, 6, \ldots$ secondo la tabella 1.1. Così la seconda linea della serie di Paschen si ottiene ponendo $n_1 = 3$ e $n_2 = 5$ nell'equazione 1.11:

$$\bar{\nu} = 109\,677.57\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{5^2}\right)\text{cm}^{-1} = 7.799 \times 10^3\ \text{cm}^{-1}$$

e

$$\lambda = 1.282 \times 10^{-4}\ \text{cm} = 1282\ \text{nm}$$

che si trova nella regione del vicino infrarosso.

È veramente sorprendente il fatto che la formula che descrive lo spettro dell'idrogeno sia in un certo senso controllata da due numeri interi. Perché un atomo di idrogeno dovrebbe interessarsi ai nostri numeri interi? Vedremo in seguito che nella teoria quantistica i numeri interi giocano un ruolo particolare.

Fu anche osservato che gli spettri degli altri atomi consistono di serie di righe e negli anni 1890 Rydberg scoprì leggi empiriche approssimate per molti di essi. Le leggi empiriche per gli altri atomi erano generalmente più involute dell'equazione 1.11, ma la caratteristica veramente interessante è che tutte le righe osservate possono essere espresse come la differenza di termini simili a quelli dell'equazione 1.11. Questo aspetto era conosciuto come *principio di combinazione di Ritz*, e vedremo che esso deriva immediatamente dalla nostra moderna visione della struttura atomica. A quei tempi, comunque, era soltanto una regola empirica in attesa di una spiegazione teorica.

1.6. Louis de Broglie postulò che la materia sia dotata di proprietà ondulatorie

Sebbene noi abbiamo un'interessante visione della struttura elettronica degli atomi, tuttavia qualcosa manca. Per approfondire ulteriormente questo punto ritorniamo indietro alla discussione sulla natura della luce.

Gli scienziati hanno sempre avuto problemi nel descrivere la natura della luce, la quale, in molti esperimenti, presenta un deciso carattere ondulatorio, ma in molti altri sembra comportarsi come un flusso di fotoni. La dispersione della luce bianca

nelle varie parti del suo spettro per mezzo di un prisma è un esempio del primo tipo di esperimento, l'effetto fotoelettrico è un esempio del secondo. Dal momento che la luce appare come un'onda in alcune circostanze e come un corpuscolo in altre, ci si riferisce a questa incongruenza come al *dualismo onda-particella della luce*. Nel 1924, un giovane scienziato francese di nome Louis de Broglie concluse che se la luce può manifestare questo dualismo onda-particella, allora la materia, che senza dubbio si presenta nella forma corpuscolare, può, sotto certe condizioni, manifestare anche proprietà ondulatorie. Questa proposta è piuttosto strana a prima vista, ma essa sottolinea una sottile simmetria della natura. Certo, se la luce può essere talvolta corpuscolare, perché la materia non dovrebbe presentare a volte un comportamento ondulatorio?

Il fisico de Broglie fu in grado di collocare la sua idea all'interno di uno schema quantitativo. Einstein aveva dimostrato per mezzo della teoria della relatività, che la lunghezza d'onda, λ, e l'impulso, p, di un fotone sono legati da

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{1.12}$$

e de Broglie arguì che la luce e la materia obbediscono *entrambe* alla stessa equazione. Siccome l'impulso di una particella è dato da mv, questa equazione prevede che una particella di massa m che viaggia alla velocità v abbia una *lunghezza d'onda di de Broglie* data da $\lambda = h/mv$

ESEMPIO 1.6 Calcolare la lunghezza d'onda di de Broglie di una palla da baseball (0.14 kg) che viaggia a 144 km/h

Soluzione
Una velocità di 144 km/h corrisponde a

$$v = \left(\frac{144\ \text{km}}{1\ \text{h}}\right)\left(\frac{1000\ \text{m}}{1\ \text{km}}\right)\left(\frac{1\ \text{h}}{3600\ \text{s}}\right) = 40\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

L'impulso della palla da baseball è

$$p = mv = (0.14\ \text{kg})(40\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}) = 5.6\ \text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

La lunghezza d'onda di de Broglie è

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}{5.6\ \text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}} = 1.2 \times 10^{-34}\ \text{m}$$

una lunghezza d'onda incredibilmente corta.

Dall'esempio 1.6 vediamo che la lunghezza d'onda di de Broglie di una palla da baseball è così piccola da essere completamente irrilevabile e senza alcuna conseguenza pratica. La ragione sta nel grande valore di m. Cosa accadrebbe se calcolassimo la lunghezza d'onda di de Broglie di un elettrone anziché quella di una palla da baseball?

ESEMPIO 1.7 Si calcoli la lunghezza d'onda di de Broglie di un elettrone che viaggia all'1.00% della velocità della luce

Soluzione
La massa dell'elettrone è 9.109×10^{-31} kg. L'1.00% della velocità della luce è uguale a

$$v = (0.0100)(2.998 \times 10^{8}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}) = 2.998 \times 10^{6}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

La quantità di moto dell'elettrone è data da

$$\begin{aligned} p = m_e v &= (9.109 \times 10^{-31}\ \text{kg})(2.998 \times 10^{6}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}) \\ &= 2.73 \times 10^{-24}\ \text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

La lunghezza d'onda di de Broglie di questo elettrone è

$$\begin{aligned} \lambda = \frac{h}{p} &= \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}{2.73 \times 10^{-24}\ \text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}} = 2.43 \times 10^{-10}\ \text{m} \\ &= 243\ \text{pm} \end{aligned}$$

Tale lunghezza d'onda è sulla scala delle dimensioni atomiche.

La lunghezza d'onda dell'elettrone calcolata nell'esempio 1–7 corrisponde alla lunghezza d'onda dei raggi X. In tal modo, sebbene l'equazione 1.12 non abbia importanza per un oggetto macroscopico come una palla da baseball, prevede che si possono osservare gli elettroni agire come i raggi X. Nella tabella 1.2 sono elencate le lunghezze d'onda di alcuni altri oggetti in movimento.

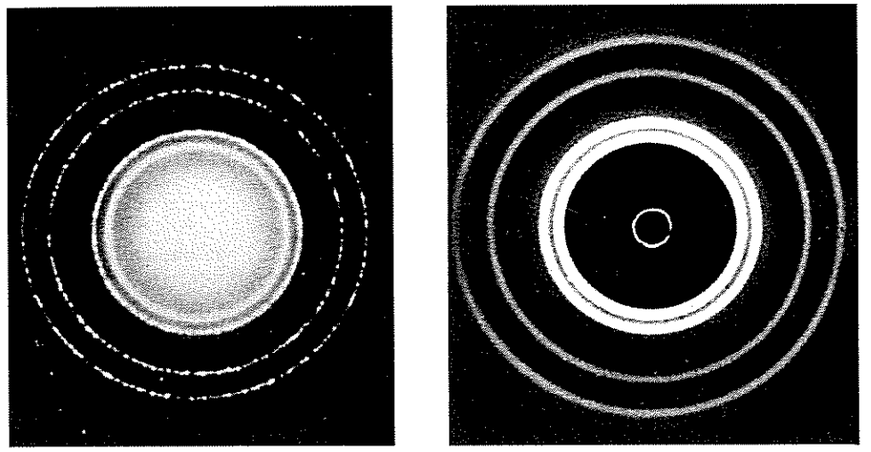
Tabella 1.2
Lunghezze d'onda di de Broglie di vari oggetti in movimento.

Particella	Massa/kg	Velocità/m·s^{-1}	Lunghezza d'onda/pm
Elettrone accelerato attraverso 100 V	9.11×10^{-31}	5.9×10^{6}	120
Elettrone accelerato attraverso 10 000 V	9.29×10^{-31}	5.9×10^{7}	12
Particella α emessa dal radio	6.68×10^{-27}	1.5×10^{7}	6.6×10^{-3}
Pallottola calibro 22	1.9×10^{-3}	3.2×10^{2}	1.1×10^{-21}
Palla da golf	0.045	30	4.9×10^{-22}

1.7. Le onde di de Broglie si osservano sperimentalmente

Quando si dirige un fascio di raggi X su una sostanza cristallina, il fascio viene diffuso in una certa maniera, che è caratteristica della struttura atomica del cristallo. Questo fenomeno si chiama *diffrazione dei raggi X* ed avviene perché nel cristallo le distanze interatomiche sono simili alla lunghezza d'onda dei raggi X.

Nella figura 1.8a viene mostrata l'immagine di diffrazione dei raggi X da parte di una lamina di alluminio. I raggi X si diffondono dalla lamina in anelli di diametro differente. Le distanze tra gli anelli sono determinate dalle distanze tra gli atomi della lamina di alluminio. Quando sulla lamina di alluminio viene diretto in maniera simile un fascio di elettroni, si genera l'immagine di diffrazione elettronica illustrata



(a) (b)

Figura 1.8
(a) Immagine della diffrazione di raggi X da parte di una lamina di alluminio.
(b) Immagine della diffrazione elettronica sempre da parte di una lamina di alluminio. La somiglianza tra queste due immagini evidenzia che gli elettroni si possono comportare come i raggi X e manifestare proprietà ondulatorie.

in figura 1.8b. La somiglianza tra queste due immagini evidenzia che i raggi X e gli elettroni si comportano effettivamente in modo analogo in questi esperimenti.

Le proprietà ondulatorie degli elettroni vengono sfruttate in microscopia elettronica. Le lunghezze d'onda degli elettroni si possono controllare applicando una differenza di potenziale, e le più piccole lunghezze di de Broglie ottenibili offrono un esame più preciso rispetto al microscopio ottico ordinario. Inoltre, al contrario della radiazione elettromagnetica di pari lunghezza d'onda (raggi X e ultravioletti), un fascio elettronico può essere facilmente focalizzato per mezzo di campi elettrici e magnetici, dando luogo a immagini più nitide. I microscopi elettronici vengono utilizzati abitualmente in chimica e in biologia per studiare le strutture atomiche e molecolari.

Un'interessante parentesi storica riguardo al concetto di dualismo onda-particella è che la prima persona a mostrare che l'elettrone è una particella subatomica fu il fisico inglese Sir Joseph J. Thomson nel 1895 e, successivamente, suo figlio Sir George P. Thomson fu tra i primi a dimostrare sperimentalmente nel 1926 che l'elettrone può comportarsi come un'onda. Il padre vinse il premio Nobel nel 1906 per aver dimostrato che l'elettrone è una particella e il figlio vinse il premio Nobel nel 1937 per aver dimostrato che l'elettrone è un'onda.

1.8. La teoria di Bohr dell'atomo di idrogeno può essere sfruttata per ricavare la formula di Rydberg

Nel 1911 il fisico danese Niels Bohr presentò una teoria dell'atomo di idrogeno che forniva una spiegazione stupendamente semplice dello spettro dell'idrogeno atomico. In questa sede presentiamo una breve discussione della teoria di Bohr.

Secondo il modello nucleare dell'atomo, l'idrogeno può essere rappresentato come un nucleo centrale piuttosto massivo con associato un elettrone. Dal momento che il nucleo è molto più pesante dell'elettrone, possiamo considerare il nucleo fisso e l'elettrone compiere un moto rotatorio attorno ad esso. La forza necessaria per mantenere l'elettrone su un'orbita circolare viene fornita dalla attrazione coulombiana tra il protone e l'elettrone (legge di Coulomb):

$$f = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

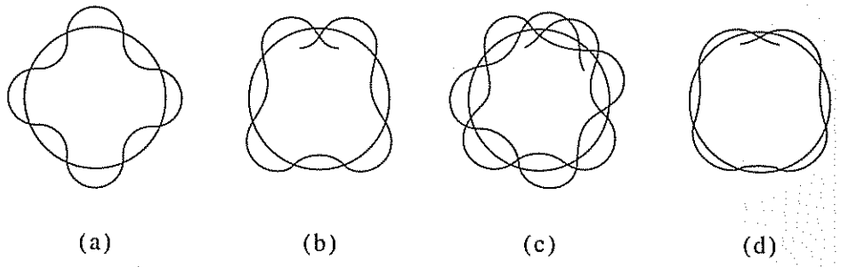


Figura 1.9
Questi disegni illustrano come le onde di de Broglie viaggianti sulle orbite di Bohr si sovrappongano o meno. Nel caso in cui le lunghezze d'onda delle onde di de Broglie sono tali per cui lungo la circonferenza ne coincidano un numero intero, allora esse si sovrappongono dopo un giro completo (a). Se un'onda non si sovrappone dopo un giro completo (b), possono avere luogo cancellazioni e una scomparsa progressiva dell'onda (c, d).

dove r è il raggio dell'orbita, e è la carica dell'elettrone, e $\varepsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12}\ \mathrm{C^2 \cdot N^{-1} \cdot m^{-2}}$ è la permittività del vuoto. La comparsa del fattore $4\pi\varepsilon_0$ nella legge di Coulomb è una conseguenza dell'aver utilizzato le unità del SI. La forza coulombiana viene bilanciata dalla forza centrifuga (si veda l'esercizio 1–41)

$$f = \frac{m_e v^2}{r} \tag{1.13}$$

dove m_e e v sono rispettivamente la massa e la velocità dell'elettrone. Se uguagliamo la forza coulombiana e la forza centrifuga, allora si ottiene

$$\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \tag{1.14}$$

Noi stiamo tacitamente assumendo che l'elettrone ruoti attorno al nucleo fisso percorrendo un'orbita circolare di raggio r. Classicamente, comunque, siccome l'elettrone viene costantemente accelerato secondo l'equazione 1.13 (esercizio 1–41), esso dovrebbe emettere radiazione elettromagnetica e perdere energia. Di conseguenza, la fisica classica prevede che un elettrone rotante attorno ad un nucleo debba perdere energia e cadere a spirale sul nucleo, pertanto un'orbita stabile dell'elettrone è classicamente proibita. Il grande contributo di Bohr fu quello di fare due assunzioni non classiche. La prima fu quella di assumere l'esistenza di orbite elettroniche stazionarie, malgrado la fisica classica. Poi fornì i dettagli di queste orbite in un modo equivalente ad assumere che le onde di de Broglie dell'elettrone orbitante debbano "sovrapporsi" ovvero essere in fase, quando l'elettrone compie un'intero giro. Senza questa sovrapposizione, durante ogni giro potrebbero aversi cancellazioni di una parte dell'ampiezza, e l'onda scomparirebbe (si veda la figura 1.9). Per la stabilità del modello ondulatorio attorno ad un'orbita, veniamo diretti alla condizione che lungo la circonferenza di un'orbita si debbano avere un numero intero di lunghezze d'onda complete. Dal momento che la lunghezza della circonferenza è $2\pi r$, abbiamo la condizione quantistica

$$2\pi r = n\lambda \qquad n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \tag{1.15}$$

Se sostituiamo la formula per la lunghezza d'onda di de Broglie (equazione 1.12) nell'equazione 1 15, otteniamo

$$m_e v r = \frac{nh}{2\pi}$$

cioè

$$m_e v r = n\hbar \qquad n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \tag{1.16}$$

dove abbiamo introdotto il simbolo $\hbar$ al posto di $h/2\pi$. Si introduce questa notazione abbreviata poiché $\hbar$ appare in molte equazioni di chimica quantistica. La quantità che sta al lato sinistro dell'equazione 1.16 è il momento angolare dell'elettrone. Così, un'altra interpretazione dell'equazione 1.15, comunemente attribuita a Bohr,

è che il momento angolare dell'elettrone che ruota attorno ad un protone debba essere quantizzato; in altre parole, esso può assumere soltanto certi valori discreti che soddisfano l'equazione 1.16 per $n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$.

Risolvendo l'equazione 1.16 rispetto a v e sostituendola nell'equazione 1.14, troviamo che il raggio dell'orbita deve soddisfare la relazione

$$r = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi m_e e^2} = \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2 n^2}{m_e e^2} \tag{1.17}$$

Quindi, deduciamo che i raggi delle orbite permesse, ovvero delle orbite di Bohr, sono quantizzati. Secondo questa immagine, l'elettrone può muoversi attorno al nucleo seguendo orbite circolari solamente con valori del raggio forniti dall'equazione 1.17. L'orbita con il raggio minore è quella con $n = 1$, per la quale

$$\begin{aligned} r &= \frac{4\pi(8.85419 \times 10^{-12}\ \mathrm{C^2 \cdot N^{-1} \cdot m^{-2}})(1.055 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s})^2}{(9.109 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg})(1.6022 \times 10^{-19}\ \mathrm{C})^2} \\ &= 5.292 \times 10^{-11}\ \mathrm{m} = 52.92\ \mathrm{pm} \end{aligned} \tag{1.18}$$

Il raggio della prima orbita di Bohr viene spesso indicato con a_0.

L'energia totale di un elettrone in un atomo è uguale alla somma della sua energia cinetica e della sua energia potenziale. L'energia potenziale di un elettrone e un protone separati da una distanza r è data dalla legge di Coulomb

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{1.19}$$

Il segno negativo qui indica che il protone e l'elettrone si attraggono a vicenda; la loro energia è minore di quando essi sono infinitamente lontani $[V(\infty) = 0]$. L'energia totale dell'elettrone in un atomo di idrogeno è

$$E = \mathrm{KE} + V(r) = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{1.20}$$

Sfruttando l'equazione 1.14 per eliminare il termine $m_e v^2$ che appare nell'energia cinetica, l'equazione 1.20 diventa

$$E = \frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \tag{1.21}$$

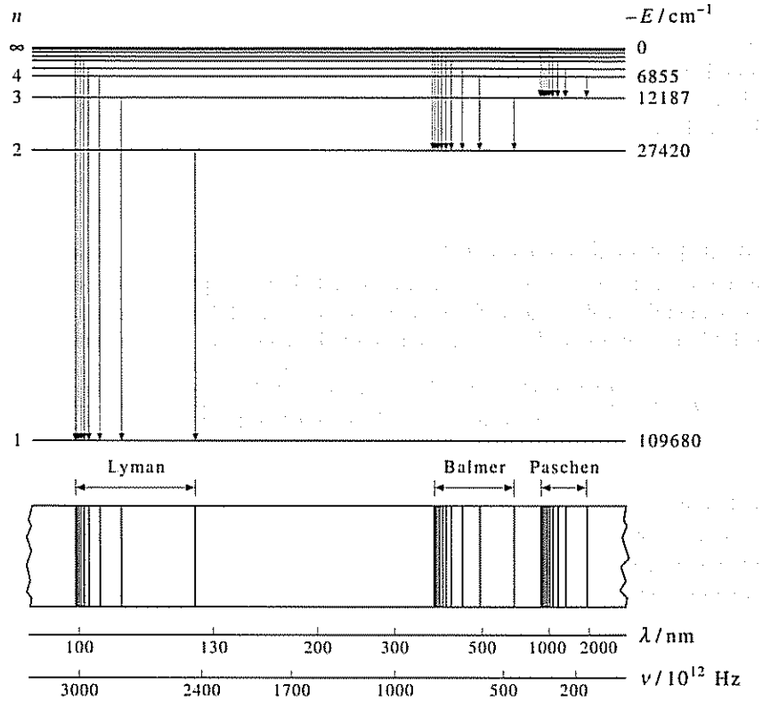
Gli unici valori permessi di r sono quelli dati dall'equazione 1.17, e così se sostituiamo l'equazione 1.17 nell'equazione 1.21, troviamo che le uniche energie permesse sono

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2} \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots \tag{1.22}$$

In questa equazione il segno negativo indica che gli stati dell'energia sono degli stati di legame; le energie fornite dall'equazione 1.22 sono minori di quando il protone e l'elettrone sono infinitamente separati. Notare che $n = 1$ nell'equazione 1.22 corrisponde allo stato di minima energia. Questa energia viene chiamata *energia dello stato fondamentale*. A temperature ordinarie gli atomi di idrogeno, così come la maggior parte degli altri atomi, si trovano quasi esclusivamente nel loro stato elettronico fondamentale. Gli stati di energia più alta si chiamano *stati eccitati* e sono generalmete instabili rispetto allo stato fondamentale. Un atomo o una molecola in uno stato eccitato di solito si lascia ricadere nello stato fondamentale emettendo energia sotto forma di radiazione elettromagnetica.

Possiamo rappresentare le energie date dall'equazione 1.22 in un diagramma di livelli energetici come quello in figura 1.10. Si noti che i livelli energetici si infittiscono per $n \to \infty$. Bohr assunse che lo spettro che si osserva per l'atomo di

Figura 1.10
Diagramma dei livelli energetici dell'atomo di idrogeno. Esso illustra come le transizioni verso un particolare stato a partire da stati superiori ci diano le serie di linee spettrali che si osservano per l'idrogeno.



idrogeno è dovuto a transizioni da uno stato energeticamente permesso ad un altro e, usando l'equazione 1.22, egli predisse che le energie permesse sono date da

$$\Delta E = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = h\nu \qquad (1.23)$$

L'equazione $\Delta E = h\nu$ viene chiamata *condizione di Bohr sulla frequenza*. Bohr fece l'assunzione che l'elettrone precipiti da un livello ad un altro e l'energia sviluppata venga emessa come un fotone di energia $E = h\nu$. La figura 1.10 raggruppa le varie transizioni a seconda dello stato finale raggiunto dall'elettrone. Si può vedere, allora, che le varie serie spettrali osservate emergono in modo naturale dal modello di Bohr. Si ha la serie di Lyman quando gli elettroni che vengono eccitati verso livelli superiori si rilassano allo stato con $n = 1$; la serie di Balmer appare quando gli elettroni eccitati ricadono nello stato con $n = 2$, e così via.

Possiamo esprimere la formula teorica (equazione 1.23) nella forma empirica di Rydberg scrivendo $h\nu = hc\tilde{\nu}$:

$$\tilde{\nu} = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (1.24)$$

Se confrontiamo le equazioni 1.11 e 1.24, concludiamo che

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 ch^3} \qquad (1.25)$$

deve essere uguale alla costante di Rydberg che appare nell'equazione 1.11.

ESEMPIO 1.8 Utilizzando i valori delle costanti fisiche forniti in appendice, si calcoli R_∞ e si confronti il risultato col suo valore sperimentale, 109 677.6 cm^{-1}.

Soluzione

$$R_\infty = \frac{(9.10939 \times 10^{-31}\ \text{kg})(1.602177 \times 10^{-19}\ \text{C})^4}{8(8.85419 \times 10^{-12}\ \text{C}^2\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-2})^2(2.99792 \times 10^8\ \text{m/s})(6.626076 \times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})^3}$$
$$= 1.09737 \times 10^7\ \text{m}^{-1} = 109\,737\ \text{cm}^{-1}$$

che è entro un errore dello 0.05% rispetto al valore sperimentale di 109 677.6 cm^{-1}, certamente in notevole accordo.

ESEMPIO 1.9 Calcolare l'energia di ionizzazione dell'atomo di idrogeno.

Soluzione
L'energia di ionizzazione, IE, è l'energia richiesta per portare un elettrone dallo stato fondamentale al primo stato non legato. Essa si ottiene ponendo $n_2 = \infty$ nell'equazione 1.24. Quindi, scriviamo

$$IE = R_\infty\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right)$$

cioè

$$\begin{aligned} IE &= R_\infty = 109\,737\ \text{cm}^{-1} \\ &= 2.1787 \times 10^{-18}\ \text{J} \\ &= 13\,598\ \text{eV} = 1312.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Notare che abbiamo espresso l'energia in unità di numero d'onda (cm^{-1}). Questa unità non è strettamente un'unità di energia, ma data la semplice relazione tra numero d'onda ed energia, $E = hc\tilde{\nu}$, essa viene frequentemente espressa in questo modo (cf. l'esercizio 1–1).

Nonostante un buon numero di successi e l'attraente semplicità della teoria di Bohr, essa non si può estendere con successo neppure ad un sistema con due elettroni come l'elio. Inoltre, anche per un semplice sistema come l'idrogeno, essa non può esplicare lo spettro che si produce quando viene applicato al sistema un campo magnetico, e neppure può prevedere le intensità delle linee spettrali.

1.9. Il principio di indeterminazione di Heisenberg dice che non si possono determinare simultaneamente la posizione e l'impulso di una particella con precisione illimitata

Ora sappiamo che dobbiamo pensare alla luce e alla materia come aventi caratteristiche sia ondulatorie sia corpuscolari. Consideriamo una misura della posizione di un elettrone. Se desideriamo localizzare l'elettrone entro una distanza Δx, allora dobbiamo utilizzare un dispositivo di misura che possieda una risoluzione spaziale minore di Δx. Un modo per ottenere questa risoluzione è usare luce con una lunghezza d'onda dell'ordine di $\lambda \approx \Delta x$. Affinché l'elettrone venga "visto", un

fotone deve interagire o collidere in qualche modo con l'elettrone, perché altrimenti il fotone passerebbe direttamente oltre e l'elettrone apparirebbe trasparente. Il fotone possiede un impulso $p = h/\lambda$ e, durante la collisione, un po' del suo impulso viene trasferito all'elettrone. L'atto stesso di localizzare l'elettrone causa un cambiamento del suo impulso. Se desideriamo localizzare l'elettrone più accuratamente, dobbiamo usare luce con lunghezza d'onda minore. Di conseguenza, i fotoni che stanno nel fascio di luce avranno un impulso più grande a causa della relazione $p = h/\lambda$. Siccome, nel processo di localizzazione, una parte dell'impulso del fotone deve essere trasferita all'elettrone, il cambiamento di impulso di quest'ultimo diventa più grande. Un'analisi accurata di questo processo fu condotta a metà degli anni '20 dal fisico tedesco Werner Heisenberg, il quale dimostrò che non è possibile determinare esattamente la quantità di impulso trasferito all'elettrone. Ciò significa che se desideriamo localizzare un elettrone all'interno di una regione Δx, si avrà un'incertezza sull'impulso dell'elettrone. Heisenberg fu in grado di dimostrare che se Δp è l'incertezza sull'impulso dell'elettrone, allora vale

$$\Delta x \Delta p \geq h \tag{1.26}$$

L'equazione 1.26 si chiama *principio di indeterminazione di Heisenberg* ed è un principio fondamentale della natura. Il principio di indeterminazione afferma che se desideriamo localizzare una qualsiasi particella entro una distanza Δx, allora introduciamo automaticamente un'incertezza sul suo impulso, e che l'incertezza è data dall'equazione 1.26. Si noti che questa indeterminazione non proviene da una scarsa misura o dalla tecnica sperimentale, ma è una proprietà fondamentale del medesimo atto di misura. I due esempi seguenti evidenziano numericamente le conseguenze del principio di indeterminazione.

ESEMPIO 1.10 Calcolare l'incertezza sulla posizione di una palla da baseball lanciata a 144 km/h se misuriamo il suo impulso con una precisione di un milionesimo dell'uno per cento.

Soluzione
Secondo l'esempio 1–6, una palla da baseball che viaggia a 144 km/h possiede un impulso di 5.6 $\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Un milionesimo dell'uno per cento di questo valore è 5.6×10^{-8} $\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, così

$$\Delta p = 5.6 \times 10^{-8} \text{ kg}\cdot\text{m s}^{-1}$$

L'incertezza minima sulla posizione della palla da baseball è

$$\begin{aligned} \Delta x &= \frac{h}{\Delta p} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{5.6 \times 10^{-8} \text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}} \\ &= 1.2 \times 10^{-26} \text{ m} \end{aligned}$$

una distanza completamente insignificante

ESEMPIO 1.11 Qual è l'incertezza sull'impulso se vogliamo localizzare un elettrone dentro un atomo, diciamo, in modo tale che Δx sia approssimativamente 50 pm?

Soluzione

$$\begin{aligned} \Delta p &= \frac{h}{\Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{50 \times 10^{-12} \text{ m}} \\ &= 1.3 \times 10^{-23} \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Siccome $p = mv$ e la massa di un elettrone è 9.11×10^{-31} kg, questo valore di Δp corrisponde a

$$\begin{aligned} \Delta v &= \frac{\Delta p}{m_e} = \frac{1.3 \times 10^{-23} \text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}} \\ &= 1.4 \times 10^{7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

che è un'incertezza molto grande sulla velocità.

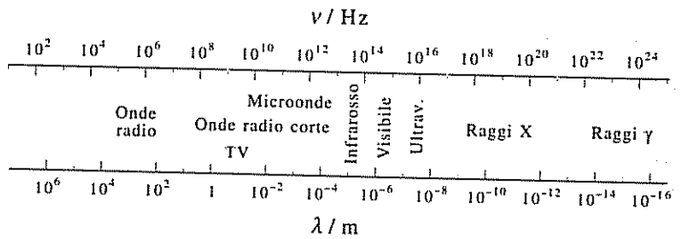
Questi due esempi mostrano che, sebbene il principio di indeterminazione di Heisenberg non abbia effetto sui corpi macroscopici della vita di ogni giorno, esso possiede importanti conseguenze quando si ha a che fare con particelle atomiche e subatomiche. Questa conclusione è simile a quella che abbiamo delineato per l'applicazione della relazione di de Broglie tra la lunghezza d'onda e l'impulso. Il principio di indeterminazione condusse ad un risultato scomodo. Ciò che accade è che la teoria di Bohr non è compatibile con il principio di indeterminazione. Fortunatamente, fu subito presentata una teoria quantistica nuova e più generale, in accordo con il principio di indeterminazione. Vedremo che questa teoria è applicabile a tutti gli atomi e tutte le molecole e costituisce la base della nostra comprensione della struttura atomica e molecolare. Tale teoria fu formulata dal fisico austriaco Erwin Schrödinger e verrà discussa nel capitolo 3. Come preliminare, nel capitolo 2 discuteremo l'equazione classica delle onde, la quale costituisce un'esperienza utile ed istruttiva per affrontare l'equazione di Schrödinger.

© 88-08- 7640

Esercizi

1–1. La radiazione nella regione ultravioletta dello spettro elettromagnetico viene solitamente descritta in termini della lunghezza d'onda, λ, ed è data in nanometri (10^{-9} m). Si calcolino i valori di ν, $\tilde{\nu}$, e E per la radiazione ultravioletta con $\lambda = 200$ nm e si confrontino i risultati con quelli della figura 1.11.

Figura 1.11
Le regioni della radiazione elettromagnetica



1–2. La radiazione nella regione infrarossa viene solitamente espressa in termini di numero d'onda, $\tilde{\nu} = 1/\lambda$. Un valore tipico di $\tilde{\nu}$ in questa regione è 10^3 cm^{-1}. Si calcolino i valori di ν, λ, e E per una radiazione avente $\tilde{\nu} = 10^3$ cm^{-1} e si confrontino i risultati con quelli della figura 1.11.

1–3. Oltre la regione infrarossa, nella direzione delle basse energie, vi è la regione delle microonde. In questa regione la radiazione viene solitamente caratterizzata attraverso la sua frequenza, ν, espressa in unità di megahertz (MHz), in cui l'unità, l'hertz (Hz), è un ciclo al secondo. Una tipica frequenza nelle microonde è 2.0×10^4 MHz. Si calcolino i valori di ν, λ, e E per questa radiazione e si confrontino i risultati con quelli della figura 1.11.

1–4. La principale assunzione di Planck fu che le energie degli oscillatori elettronici possano assumere solamente i valori $E = nh\nu$ e che $\Delta E = h\nu$. Se $\nu \to 0$, allora $\Delta E \to 0$ e E è essenzialmente continua. Quindi, ci aspetteremmo che la distribuzione non classica di Planck si sovrapponga alla distribuzione classica di Rayleigh-Jeans nella regione delle basse frequenze, dove $\Delta E \to 0$. Far vedere che l'equazione 1.2 si riduce all'equazione 1.1 per $\nu \to 0$. (Si ricordi che $e^x = 1 + x + (x^2/2!) + \cdots$, in altre parole, che $e^x \approx 1 + x$ quando x è piccolo.)

1–5. Prima del lavoro teorico di Planck sulla radiazione del corpo nero, Wien mostrò empiricamente che (equazione 1.4)

$$\lambda_{\max} T = 2.90 \times 10^{-3} \text{ m·K}$$

dove $\lambda_{\max}$ è la lunghezza d'onda alla quale lo spettro del corpo nero si trova al suo massimo valore alla temperatura T. Questa espressione è denominata legge dello spostamento di Wien; la si ricavi dall'espressione teorica di Planck per la radiazione del corpo nero derivando l'equazione 1.3 rispetto a λ. *Suggerimento*: Si ponga $hc/\lambda_{\max} k_B T = x$ e si ottenga il risultato intermedio $e^{-x} + (x/5) = 1$. Questo problema non può essere risolto analiticamente per x, ma deve essere affrontato numericamente. Lo si risolva per iterazione su un calcolatore manuale e si mostri che la soluzione è $x = 4.965$.

1–6. A quale lunghezza d'onda la funzione di distribuzione della densità di energia radiante per un corpo nero raggiunge il massimo valore se (a) $T = 300$ K? (b) $T = 3000$ K? (c) $T = 10\,000$ K?

1–7. Sirio, una delle stelle più calde che si conoscano, possiede approssimativamente lo spettro del corpo nero con $\lambda_{\max} = 260$ nm. Si faccia una stima della temperatura superficiale di Sirio.

1–8. La palla di fuoco di una esplosione termonucleare può raggiungere temperature di circa 10^7 K. A quale valore di $\lambda_{\max}$ essa corrisponde? In quale regione dello spettro si trova questa lunghezza d'onda? (cf. figura 1.11)

1–9. Calcolare l'energia di un fotone ad una lunghezza d'onda di 100 pm (circa un diametro atomico).

1–10. Si esprima la legge di distribuzione di Planck in termini di λ (e $d\lambda$) utilizzando la relazione $\lambda\nu = c$.

1–11. Calcolare il numero di fotoni in un impulso luminoso di 2.00 mJ a (a) 1.06 μm, (b) 537 nm, e (c) 266 nm.

1–12. La temperatura media della superficie terrestre è 288 K. Calcolare la lunghezza d'onda nel punto di massimo della radiazione del corpo nero della terra. A quale parte dello spettro corrisponde questa lunghezza d'onda?

1–13. Un laser elio-neon (di quelli utilizzati negli "scanner" dei supermercati) emette luce a 632.8 nm. Si calcoli la frequenza di questa luce. Qual è l'energia di un fotone generato da questo laser?

1–14. La potenza di uscita di un laser viene misurata in watt (W), dove un watt è uguale ad un joule al secondo (1 W = 1 J s^{-1}). Qual è il numero di fotoni emessi al secondo da un laser ad azoto di 1.00 mW? La lunghezza d'onda emessa da un laser ad azoto è 337 nm.

1–15. Una lampadina domestica è un corpo nero radiante. Molte lampadine hanno filamenti di tungsteno che sono riscaldati da una corrente elettrica. Quale temperatura è necessaria affinché $\lambda_{\max} = 550$ nm?

1–16. La lunghezza d'onda di soglia del potassio metallico è 564 nm. Qual è la sua funzione lavoro? Qual è l'energia cinetica degli elettroni emessi se viene usata una radiazione di lunghezza d'onda 410 nm?

1–17. Dato che la funzione lavoro del cromo è 4.40 eV, si calcoli l'energia cinetica degli elettroni emessi da una superficie di cromo che viene irradiata con luce ultravioletta di lunghezza d'onda 200 nm.

1–18. Quando si irraggia una superficie liscia di argento con luce di lunghezza d'onda 230 nm, si trova che l'energia cinetica degli elettroni emessi è 0.805 eV. Calcolare la funzione lavoro e la frequenza di soglia dell'argento.

1–19. Qui sotto vengono forniti per il sodio alcuni dati relativi all'energia cinetica degli elettroni emessi a causa dell'effetto fotoelettrico in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente

λ/nm	100	200	300	400	500
KE/eV	10.1	3.94	1.88	0.842	0.222

Si disegnino questi dati in un grafico per ottenere una linea retta, si determini h dalla pendenza della linea e la funzione lavoro ϕ dalla sua intercetta con l'asse orizzontale.

1–20. Si usi la formula di Rydberg (equazione 1.10) per calcolare la lunghezza d'onda delle prime tre linee della serie di Lyman.

1–21. Una linea nella serie di Lyman dell'idrogeno possiede una lunghezza d'onda di 1.03×10^{-7} m. Trovare il livello energetico originario dell'elettrone.

1–22. Un atomo di idrogeno nello stato fondamentale assorbe un fotone di luce che ha una lunghezza d'onda di 97.2 nm. Esso quindi estrae un fotone che possiede una lunghezza d'onda di 486 nm. Qual è lo stato finale dell'atomo di idrogeno?

1–23. Si mostri che la serie di Lyman è compresa tra 91.2 nm e 121.6 nm, che la serie di Balmer compare tra 364.7 nm e 656.5 nm, infine quella di Paschen tra 820.6 nm e 1876 nm. Si identifichino le regioni spettrali corrispondenti a queste lunghezze d'onda.

1–24. Calcolare la lunghezza d'onda e l'energia di un fotone associate al limite della serie di Lyman.

1–25. Si calcoli la lunghezza d'onda di de Broglie per (a) un elettrone avente energia cinetica di 100 eV, (b) un protone con energia cinetica di 100 eV e (c) un elettrone nella prima orbita di Bohr dell'atomo di idrogeno.

1–26. Calcolare (a) la lunghezza d'onda e l'energia cinetica di un elettrone che si trova in un fascio di elettroni accelerato da un incremento di tensione di 100 V e (b) l'energia cinetica di un elettrone che possiede la lunghezza d'onda di de Broglie di 200 pm (1 picometro = 10^{-12} m).

1–27. Quale caduta di potenziale deve percorrere un protone inizialmente fermo in modo tale che la sua lunghezza d'onda di de Broglie sia 1.0×10^{-10} m?

1–28. Si calcolino l'energia e la lunghezza d'onda associate ad una particella α che ha percorso una differenza di potenziale di 4.0 V. Si assuma che la massa di una particella α sia 6.64×10^{-27} kg.

1–29. Una delle più potenti tecniche moderne per studiare la struttura della materia è la diffrazione neutronica. Questa tecnica implica la generazione di un fascio collimato di neutroni ad una particolare temperatura da una sorgente neutronica ad alta energia e viene realizzata presso alcuni acceleratori presenti in tutto il mondo. Se la velocità di un neutrone è data da $v_n = (3k_BT/m)^{1/2}$, dove m è la massa del neutrone, allora quale temperatura è necessaria affinché i neutroni abbiano una lunghezza d'onda di de Broglie di 50 pm? Si assuma che la massa del neutrone sia 1.67×10^{-27} kg.

1–30. Si dimostri che una piccola variazione della velocità di una particella, Δv, provoca una variazione della sua lunghezza d'onda di de Broglie, $\Delta\lambda$, di

$$|\Delta\lambda| = \frac{|\Delta v|\lambda_0}{v_0}$$

dove v_0 e λ_0 sono rispettivamente la velocità iniziale e la lunghezza d'onda di de Broglie.

1–31. Ricavare la formula di Bohr per $\tilde{\nu}$ di un nucleo avente numero atomico Z.

1–32. La serie dello spettro di He^+ che corrisponde all'insieme di transizioni in cui l'elettrone decade da un livello superiore nello stato con $n = 4$ viene chiamata la serie di Pickering, importante in astronomia solare. Si ottenga la formula per le lunghezze d'onda delle linee osservate in questa serie. In quale regione dello spettro ciò avviene? (Si veda l'esercizio 1–31.)

1–33. Sfruttando la teoria di Bohr si calcoli l'energia di ionizzazione (in elettronvolt e in kJ·mol^{-1}) dell'elio singolarmente ionizzato.

1–34. Dimostrare che la velocità di un elettrone nella n-esima orbita di Bohr è $v = e^2/2\varepsilon_0 nh$. Calcolare i valori di v per le prime orbite.

1–35. Se localizziamo un elettrone entro 20 pm, qual è l'incertezza sulla sua velocità?

1–36. Qual è l'incertezza sull'impulso di un elettrone se sappiamo che la sua posizione è compresa in un intervallo di 10 pm? Come si confronta questo valore con l'impulso di un elettrone nella prima orbita di Bohr?

1–37. Esiste anche un principio di indeterminazione per l'energia e il tempo:

$$\Delta E \Delta t \geq h$$

Far vedere che entrambi i lati di questa epressione hanno le stesse dimensioni.

1–38. La relazione introdotta nell'esercizio 1–37 è stata interpretata col significato che una particella di massa m ($E = mc^2$) può materializzarsi dal nulla a patto che ritorni ad essere nulla entro il tempo $\Delta t \leq h/mc^2$. Le particelle che sopravvivono almeno per il tempo Δt vengono chiamate *particelle reali*; le particelle che vivono meno del tempo Δt sono chiamate *particelle virtuali*. La massa del pione carico, una particella subatomica, è di 2.5×10^{-28} kg. Qual è la sua vita media minima se si considera il pione come una particella reale?

1–39. Un'altra applicazione della relazione fornita nell'esercizio 1–37 ha a che fare con le energie degli stati eccitati e le vite medie degli atomi e delle molecole. Se sappiamo che la vita media di una stato eccitato è 10^{-9} s, allora qual è l'incertezza sull'energia di questo stato?

1–40. Quando un nucleo eccitato decade esso emette un raggio γ. La vita media di uno stato ecciatato di un atomo è dell'ordine di 10^{-12} s. Qual è l'incertezza sull'energia del raggio gamma prodotto? (Si veda l'esercizio 1–37.)

1–41. In questo esercizio, dimostreremo che la forza attrattiva richiesta per fare in modo che una massa compia un moto di rivoluzione attorno ad un centro fisso è $f = mv^2/r$. Per provare questo, diamo un'occhiata alla velocità e alla accelerazione di una massa che ruota. Riferendoci alla figura 1.12, vediamo che

$$|\Delta\mathbf{r}| \approx \Delta s = r\Delta\theta \tag{1.27}$$

se $\Delta\theta$ è abbastanza piccola di modo che la lunghezza dell'arco Δs e il vettore differenza $|\Delta\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ siano essenzialmente uguali. In tal caso, si ha

$$v = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta s}{\Delta t} = r \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta\theta}{\Delta t} = r\omega \tag{1.28}$$

dove $\omega = d\theta/dt = v/r$.

Se ω e r sono costanti, allora $v = r\omega$ è costante, e siccome l'accelerazione è data da $\lim_{t\to 0}(\Delta v/\Delta t)$, dovremmo chiederci se esiste una qualche accelerazione. La risposta è più che sicuramente *sì* perché la velocità è una grandezza vettoriale e la direzione $\mathbf{v}$, che è la stessa di $\Delta\mathbf{r}$, cambia costantemente anche se l'intensità non varia. Per calcolare questa accelerazione, disegnate una figura come la 1.12, ma espressa in termini di v anziché di r. Per mezzo della vostra figura, fate vedere che

$$\Delta v = |\Delta\mathbf{v}| = v\Delta\theta \tag{1.29}$$

in diretta analogia con l'equazione 1.27, e dimostrate che la particella è sottoposta ad un'accelerazione data da

$$a = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta v}{\Delta t} = v \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta\theta}{\Delta t} = v\omega \tag{1.30}$$

Quindi osserviamo che la particella è soggetta ad un'accelerazione e richiede una forza diretta verso l'interno uguale a $ma = mv\omega = mv^2/r$ per mantenerla in moto lungo la sua orbita circolare.

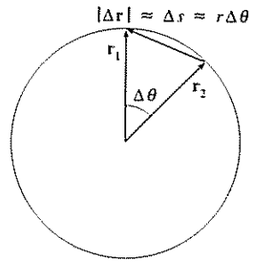


Figura 1.12
Diagramma per definire la velocità angolare

1–42. La legge di distribuzione di Planck (si veda l'equazione 1.2) fornisce la densità di energia radiante della radiazione elettromagnetica emessa tra ν e $\nu + d\nu$. Integrate la distribuzione di Planck su tutte le frequenze per ottenere l'energia totale emessa. Qual è la sua dipendenza dalla temperatura? Sapete di che legge si tratta? Avrete bisogno di fare uso dell'integrale

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

1–43. Riuscite a ricavare la dipendenza dalla temperatura del risultato ottenuto nell'esercizio 1–42 senza calcolare l'integrale?

1–44. La ionizzazione di un atomo di idrogeno nel suo stato fondamentale richiede un'energia di $2\,179 \times 10^{-18}$ J. La superficie del Sole possiede una temperatura di ≈ 6000 K ed è composta, in parte, di idrogeno atomico. L'idrogeno è presente come H(g) o come H^+(g)? Qual è la temperatura necessaria per fare in modo che la massima lunghezza d'onda dell'emissione del corpo nero ionizzi l'idrogeno atomico? In quale regione dello spettro elettromagnetico si trova questa lunghezza d'onda?

Appendice A

I numeri complessi

Dovunque in chimica fisica facciamo frequentemente uso dei numeri complessi. In questa appendice matematica passiamo in rassegna alcune delle proprietà dei numeri complessi. Ricordiamo che i numeri complessi richiedono l'unità immaginaria, i, che è definita come la radice quadrata di -1:

$$i = \sqrt{-1} \tag{A.1}$$

ovvero

$$i^2 = -1 \tag{A.2}$$

I numeri complessi emergono in modo naturale quando si risolvono certe equazioni quadratiche. Ad esempio, le due soluzioni di

$$z^2 - 2z + 5 = 0$$

sono date da

$$z = 1 \pm \sqrt{-4}$$

cioè

$$z = 1 \pm 2i$$

dove 1 si dice essere la parte reale e ± 2 la parte immaginaria del numero complesso z. Generalmente, noi scriviamo un numero complesso nella forma

$$z = x + iy \tag{A.3}$$

con

$$x = \mathrm{Re}(z) \qquad y = \mathrm{Im}(z) \tag{A.4}$$

Sommiamo o sottraiamo numeri complessi sommando o sottraendo separatamente le loro parti reali e le loro parti immaginarie. Per esempio, se $z_1 = 2 + 3i$ e $z_2 = 1 - 4i$, allora

$$z_1 - z_2 = (2 - 1) + (3 + 4)i = 1 + 7i$$

Inoltre, possiamo scrivere

$$2z_1 + 3z_2 = 2(2 + 3i) + 3(1 - 4i) = 4 + 6i + 3 - 12i = 7 - 6i$$

Per moltiplicare tra loro due numeri complessi, semplicemente moltiplichiamo le due quantità come binomi ed usiamo il fatto che $i^2 = -1$. Ad esempio,

$$\begin{aligned}(2-i)(-3+2i) &= -6+3i+4i-2i^2 \\ &= -4+7i\end{aligned}$$

Per fare la divisione tra numeri complessi è conveniente introdurre il complesso coniugato di z, che indichiamo con z^* e che si costruisce rimpiazzando i con $-i$. Per esempio, se $z = x + iy$, allora $z^* = x - iy$. Si noti che un numero complesso moltiplicato per il suo complesso coniugato è una quantità reale:

$$zz^* = (x+iy)(x-iy) = x^2 - i^2y^2 = x^2 + y^2 \tag{A.5}$$

La radice quadrata di zz^* viene detta il modulo o il valore assoluto di z, e si indica con $|z|$.

Consideriamo ora il quoziente di due numeri complessi

$$z = \frac{2+i}{1+2i}$$

Questa frazione può essere scritta nella forma $x+iy$, se moltiplichiamo il numeratore e il denominatore entrambi per $1-2i$, il complesso coniugato del denominatore:

$$z = \frac{2+i}{1+2i}\left(\frac{1-2i}{1-2i}\right) = \frac{4-3i}{5} = \frac{4}{5} - \frac{3}{5}i$$

ESEMPIO A.1 Si dimostri che

$$z^{-1} = \frac{x}{x^2+y^2} - \frac{iy}{x^2+y^2}$$

Soluzione

$$\begin{aligned}z^{-1} = \frac{1}{z} &= \frac{1}{x+iy} = \frac{1}{x+iy}\left(\frac{x-iy}{x-iy}\right) = \frac{x-iy}{x^2+y^2} \\ &= \frac{x}{x^2+y^2} - \frac{iy}{x^2+y^2}\end{aligned}$$

Poiché i numeri complessi si compongono di due parti, una parte reale ed una parte immaginaria, possiamo rappresentare un numero complesso per mezzo di un punto in un sistema bidimensionale di coordinate in cui la parte reale è disegnata lungo l'asse orizzontale (x) e la parte immaginaria lungo l'asse verticale (y), come in figura A.1. Il piano a cui appartiene tale figura è chiamato *piano complesso*. Se disegniamo un vettore $\mathbf{r}$ dall'origine di questa figura al punto $z = (x, y)$, allora la lunghezza del vettore, $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$, è $|z|$, il modulo o il valore assoluto di z. L'angolo θ che il vettore $\mathbf{r}$ forma con l'asse x è l'angolo di fase di z.

ESEMPIO A.2 Dato $z = 1 + i$, si determini il modulo, $|z|$, e l'angolo di fase, θ, di z.

Soluzione

Il modulo di z è dato dalla radice quadrata di

$$zz^* = (1+i)(1-i) = 2$$

ovvero $|z| = 2^{1/2}$. La figura A.1 mostra che la tangente dell'angolo di fase è data da

$$\tan\theta = \frac{y}{x} = 1$$

cioè $\theta = 45°$, ossia $\pi/4$ radianti. (Si ricordi che 1 radiante $= 180°/\pi$, oppure $1° = \pi/180$ radianti.)

Possiamo sempre esprimere $z = x + iy$ in termini di r e θ per mezzo della formula di Eulero

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta \tag{A.6}$$

che è ricavata nell'esercizio A–10. Riferendoci alla figura A.1, vediamo che

$$x = r\cos\theta \quad \text{e} \quad y = r\sin\theta$$

e così

$$\begin{aligned}z &= x + iy = r\cos\theta + ir\sin\theta \\ &= r(\cos\theta + i\sin\theta) = re^{i\theta}\end{aligned} \tag{A.7}$$

dove

$$r = (x^2+y^2)^{1/2} \tag{A.8}$$

e

$$\tan\theta = \frac{y}{x} \tag{A.9}$$

Spesso è più conveniente usare l'equazione A.7, la rappresentazione polare di z, piuttosto che l'equazione A.3, la rappresentazione cartesiana di z.

Si noti che

$$z^* = re^{-i\theta} \tag{A.10}$$

e che

$$zz^* = \left(re^{i\theta}\right)\left(re^{-i\theta}\right) = r^2 \tag{A.11}$$

ovvero $r = (zz^*)^{1/2}$. Si noti inoltre che $z = e^{i\theta}$ è un vettore unitario nel piano complesso perché $r^2 = (e^{i\theta})(e^{-i\theta}) = 1$. L'esempio seguente lo dimostra in un'altra maniera.

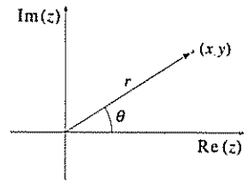


Figura A.1
Rappresentazione di un numero complesso $z = x + iy$ come un punto in un sistema bidimensionale di coordinate. Il piano di questa figura è chiamato piano complesso.

ESEMPIO A.3 Si dimostri che $e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$ e si usi questo risultato assieme alla rappresentazione polare di z per far vedere che $|e^{i\theta}| = 1$.

Soluzione

Per provare che $e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$, utilizziamo l'equazione A.6 e il fatto che $\cos\theta$ è una funzione pari di θ [$\cos(-\theta) = \cos\theta$], mentre $\sin\theta$ è una funzione dispari di θ [$\sin(-\theta) = -\sin\theta$]. Perciò,

$$e^{-i\theta} = \cos\theta + i\sin(-\theta) = \cos\theta - i\sin\theta$$

Per di più, si ha

$$\begin{aligned}|e^{i\theta}| &= [(\cos\theta + i\sin\theta)(\cos\theta - i\sin\theta)]^{1/2} \\ &= (\cos^2\theta + \sin^2\theta)^{1/2} = 1\end{aligned}$$

Esercizi

A–1. Si trovino le parti reali ed immaginarie delle seguenti quantità:

a. $(2-i)^3$ **b.** $e^{\pi i/2}$ **c.** $e^{-2+i\pi/2}$ **d.** $(\sqrt{2}+2i)e^{-i\pi/2}$

A–2. Se $z = x + 2iy$, allora trovare

a. $\mathrm{Re}(z^*)$ **b.** $\mathrm{Re}(z^2)$ **c.** $\mathrm{Im}(z^2)$ **d.** $\mathrm{Re}(zz^*)$

e. $\mathrm{Im}(zz^*)$

A–3. Si esprimano i seguenti numeri complessi nella forma $re^{i\theta}$:

a. $6i$ **b.** $4-\sqrt{2}i$ **c.** $-1-2i$ **d.** $\pi+ei$

A–4. Si esprimano i seguenti numeri complessi nella forma $x+iy$:

a. $e^{\pi/4i}$ **b.** $6e^{2\pi i/3}$ **c.** $e^{-(\pi/4)i+\ln 2}$ **d.** $e^{-2\pi i}+e^{4\pi i}$

A–5. Dimostrare che $e^{i\pi} = -1$. Si commenti la natura dei numeri in questa relazione.

A–6. Dimostrare che

$$\cos\theta = \frac{e^{i\theta}+e^{-i\theta}}{2}$$

e che

$$\sin\theta = \frac{e^{i\theta}-e^{-i\theta}}{2i}$$

A–7. Si usi l'equazione A.7 per ricavare

$$z^n = r^n(\cos\theta + i\sin\theta)^n = r^n(\cos n\theta + i\sin n\theta)$$

e da questa, la formula di De Moivre:

$$(\cos\theta + i\sin\theta)^n = \cos n\theta + i\sin n\theta$$

A–8. Usare la formula di De Moivre, che viene data nell'esercizio A–7, per ricavare le identità trigonometriche

$$\begin{aligned}
\cos 2\theta &= \cos^2\theta - \sin^2\theta \\
\sin 2\theta &= 2\sin\theta\cos\theta \\
\cos 3\theta &= \cos^3\theta - 3\cos\theta\sin^2\theta \\
&= 4\cos^3\theta - 3\cos\theta \\
\sin 3\theta &= 3\cos^2\theta\sin\theta - \sin^3\theta \\
&= 3\sin\theta - 4\sin^3\theta
\end{aligned}$$

A–9. Si consideri l'insieme di funzioni

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \qquad m = 0, \pm1, \pm2, \ldots$$
$$0 \le \phi \le 2\pi$$

Per prima cosa, dimostrare che

$$\int_0^{2\pi} d\phi\Phi_m(\phi) = 0 \qquad \text{per qualsiasi valore di } m \neq 0$$
$$= \sqrt{2\pi} \qquad m = 0$$

Ora dimostrare che

$$\int_0^{2\pi} d\phi\Phi_m^*(\phi)\Phi_n(\phi) = 0 \qquad m \neq n$$
$$= 1 \qquad m = n$$

A–10. Questo esercizio mostra come ricavare la formula di Eulero. Si inizi con

$$f(\theta) = \ln(\cos\theta + i\sin\theta) \tag{1}$$

Mostrare che

$$\frac{df}{d\theta} = i \tag{2}$$

Ora si integrino entrambi i membri dell'equazione 2 per ottenere

$$f(\theta) = \ln(\cos\theta + i\sin\theta) = i\theta + c \tag{3}$$

dove c è una costante di integrazione. Far vedere che $c = 0$ e poi esponenziare l'equazione 3 al fine di ottenere la formula di Eulero.

A–11. Abbiamo visto che entrambe le funzioni esponenziale e logaritmo naturale (esercizio A–10) possono essere estese per includere argomenti complessi. Questo è vero in generale per la maggior parte delle funzioni. Usando la formula di Eulero ed assumendo che x rappresenti un numero reale, far vedere che $\cos ix$ e $-i\sin ix$ sono equivalenti a funzioni reali della variabile reale x. Queste funzioni sono definite come il coseno iperbolico e il seno iperbolico, rispettivamente $\cosh x$ e $\sinh x$. Si faccia un disegno di queste funzioni. Esse presentano un andamento oscillante come $\sin x$ e $\cos x$? Ora si dimostri che $\sinh ix = i\sin x$ e che $\cosh ix = \cos x$.

A–12. Si calcoli i^i.

A–13. L'equazione $x^2 = 1$ ha due radici distinte, $x = \pm1$. L'equazione $x^N = 1$ ha N radici distinte, chiamate le N radici dell'unità. Questo esercizio illustra come ricavare le N radici dell'unità. Vedremo che alcune radici risultano essere complesse, così scriviamo l'equazione come $z^N = 1$. Sia ora $z = re^{i\theta}$ e si ottiene $r^N e^{iN\theta} = 1$. Dimostrare che questo deve essere equivalente a $e^{iN\theta} = 1$, ovvero

$$\cos N\theta + i\sin N\theta = 1$$

Ora sosteniamo che $N\theta = 2\pi n$, dove n possiede gli N valori distinti $0, 1, 2, \ldots, N-1$, o che le N radici dell'unità sono date da

$$z = e^{2\pi in/N} \qquad n = 0, 1, 2, \ldots, N-1$$

Mostrare che per $N = 1$ e $N = 2$ otteniamo rispettivamente $z = 1$ e $z = \pm1$. Ora facciamo vedere che

$$z = 1, -\frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2}, \quad \text{e} \quad -\frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2}$$

per $N = 3$. Dimostrare che ciascuna di queste radici è di modulo unitario. Si disegnino queste tre radici nel piano complesso. Ora si mostri che per $N = 4$ si ha $z = 1, i, -1$, e $-i$ e che

$$z = 1, -1, \frac{1}{2} \pm i\frac{\sqrt{3}}{2}, \quad \text{e} \quad -\frac{1}{2} \pm i\frac{\sqrt{3}}{2}$$

per $N = 6$. Si raffigurino nel piano complesso le quattro radici che si hanno per $N = 4$ e le sei radici per $N = 6$. Confrontare i disegni per $N = 3$, $N = 4$, e $N = 6$. Riuscite a intravvedere uno schema comune?

A–14. Utilizzando i risultati dell'esercizio A–13, si trovino le tre radici distinte di $x^3 = 8$.



Louis de Broglie nacque il 15 agosto del 1892 a Dieppe, in Francia, da famiglia aristocratica e morì nel 1987. All'università studiò storia nei primi anni dopo il 1910, ma il suo interesse si spostò verso le scienze come effetto dell'aver lavorato con il fratello maggiore, Maurice, il quale aveva costruito il proprio laboratorio privato per la ricerca sui raggi X. De Broglie intraprese gli studi ufficiali in fisica dopo la prima guerra mondiale, ricevendo il suo Dr. Sc. dall'Università di Parigi nel 1924. La sua tesi riguardava le proprietà ondulatorie della materia, una proposta originale e altamente controversa a quel tempo. Facendo uso della teoria della relatività ristretta, de Broglie postulò che le particelle materiali sotto certe condizioni manifestano proprietà ondulatorie, così come si sapeva che la radiazione presentava proprietà corpuscolari. Dopo aver ricevuto il Ph.D., egli rimase alla Sorbona come libero docente e in seguito fu nominato professore di fisica teorica al nuovo Istituto Henri Poincaré. Egli fu professore di fisica teorica all'Università di Parigi dal 1937 fino al suo ritiro nel 1962. Le proprietà ondulatorie che postulò furono in seguito dimostrate sperimentalmente e vengono ora sfruttate per il funzionamento del microscopio elettronico. Il fisico francese trascorse l'ultima parte della sua carriera cercando di ottenere un'interpretazione causale della meccanica ondulatoria per rimpiazzare le teorie probabilistiche. Nel 1929 de Broglie fu insignito del premio Nobel per la fisica "per la scoperta della natura ondulatoria degli elettroni."

Capitolo 2

L'equazione d'onda della meccanica classica

Nel 1925 Erwin Schrödinger e Werner Heisenberg formularono in modo indipendente una teoria quantistica generale. A prima vista, i due metodi apparvero differenti perché il metodo di Heisenberg è formulato in termini di matrici, mentre il metodo di Schrödinger è formulato in termini di equazioni differenziali alle derivate parziali. Giusto un anno più tardi, comunque, Schrödinger dimostrò che le due formulazioni sono matematicamente equivalenti. Dal momento che molti studenti di chimica fisica non sono familiari con l'algebra delle matrici, la teoria quantistica viene di solito presentata secondo la formulazione di Schrödinger, della quale la caratteristica principale è un'equazione differenziale alle derivate parziali, ora conosciuta come *equazione di Schrödinger*. Le equazioni differenziali alle derivate parziali possono sembrare non più confortevoli dell'algebra delle matrici, ma fortunatamente, per trattare i problemi di questo libro, è richiesto solamente il calcolo elementare. L'equazione d'onda della meccanica classica descrive vari fenomeni ondulatori come una corda vibrante, una membrana di tamburo, le onde dell'oceano e le onde acustiche. Non solo l'equazione d'onda della meccanica classica fornisce un supporto fisico all'equazione di Schrödinger, ma, inoltre, le tecniche matematiche coinvolte per risolvere tale equazione sono fondamentali in ogni discussione di meccanica quantistica. Siccome tanti studenti di chimica fisica hanno poca esperienza con l'equazione classica delle onde, in questo capitolo si discuterà questo argomento. In particolare, risolveremo il problema standard della corda vibrante, perché il metodo utilizzato per risolvere questo problema non solo è simile a quello che useremo per l'equazione di Schrödinger, ma esso ci dà anche un'eccellente opportunità per mettere in relazione la soluzione matematica di un problema con la sua natura fisica. Molti degli esercizi che si trovano alla fine del capitolo illustrano la connessione tra i problemi fisici e la matematica sviluppata nel corso del capitolo.

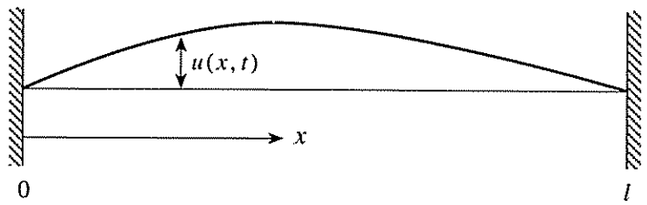


Figura 2.1
Una corda vibrante i cui estremi sono fissati in 0 e in l L'ampiezza della vibrazione nella posizione x e al tempo t è $u(x,t)$.

2.1. L'equazione d'onda unidimensionale descrive il moto di una corda vibrante

Si consideri una corda uniforme tesa tra due punti fissi, come illustrato nella figura 2.1. La massima dislocazione della corda dalla sua posizione orizzontale di equilibrio viene denominata *ampiezza*. Se $u(x,t)$ è l'ampiezza della corda, allora $u(x,t)$ soddisfa l'equazione

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} \tag{2.1}$$

in cui v è la velocità alla quale un disturbo si muove lungo la corda. L'equazione 2.1 è l'*equazione d'onda della meccanica classica* ed è un'*equazione differenziale alle derivate parziali*, perché l'incognita, $u(x,t)$ in questo caso, è presente sotto forma di derivate parziali. Si dice che le variabili x e t sono *variabili indipendenti*, mentre $u(x,t)$, che dipende da x e da t, viene detta *variabile dipendente*. L'equazione 2.1 è una *equazione differenziale alle derivate parziali lineare* perché $u(x,t)$ e le sue derivate appaiono solamente alla prima potenza e non vi sono termini misti.

Oltre a dover soddisfare l'equazione 2.1, l'ampiezza $u(x,t)$ deve anche obbedire a certe condizioni fisiche. Dal momento che le estremità della corda sono fissate, l'ampiezza in questi due punti è sempre zero, e così abbiamo la richiesta che

$$u(0,t) = 0 \quad \text{e} \quad u(l,t) = 0 \qquad (\text{per ogni } t) \tag{2.2}$$

Queste due condizioni sono chiamate *condizioni al contorno* perché esse fissano il comportamento di $u(x,t)$ ai bordi. In via del tutto generale, un'equazione differenziale alle derivate parziali deve essere risolta sotto certe condizioni al contorno, la natura delle quali è evidente per ragioni fisiche.

2.2. Si può risolvere l'equazione d'onda con il metodo della separazione delle variabili

L'equazione classica delle onde, così come l'equazione di Schrödinger e molte altre equazioni differenziali alle derivate parziali che emergono in chimica fisica, spesso possono essere risolte per mezzo di un metodo chiamato *separazione delle variabili*. Sfrutteremo il problema della corda vibrante per illustare il metodo. Il passaggio chiave del metodo della separazione delle variabili è l'assumere che $u(x,t)$ si fattorizzi in una funzione dipendente da x, $X(x)$, moltiplicata per una funzione di t, $T(t)$, ovvero che

$$u(x,t) = X(x)T(t) \tag{2.3}$$

Se sostituiamo l'equazione 2.3 nella 2.1, otteniamo

$$T(t)\frac{d^2X(x)}{dx^2} = \frac{1}{v^2}X(x)\frac{d^2T(t)}{dt^2} \tag{2.4}$$

Ora dividiamo per $u(x,t) = X(x)T(t)$ e ricaviamo

$$\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X(x)}{dx^2} = \frac{1}{v^2T(t)}\frac{d^2T(t)}{dt^2} \tag{2.5}$$

Il membro di sinistra dell'equazione 2.5 è una funzione della sola x e il membro di destra è una funzione della sola t. Dal momento che x e t sono variabili indipendenti, ciascun lato dell'equazione 2.5 può essere fatto variare in modo indipendente. L'unico modo per preservare l'uguaglianza dei due membri sotto qualsiasi variazione di x e t è che ciascun membro sia uguale ad una costante. Se chiamiamo questa costante K, possiamo scrivere

$$\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X(x)}{dx^2} = K \tag{2.6}$$

e

$$\frac{1}{v^2T(t)}\frac{d^2T(t)}{dt^2} = K \tag{2.7}$$

dove K viene chiamata *costante di separazione* e verrà determinata più avanti. Le equazioni 2.6 e 2.7 si possono scrivere come

$$\frac{d^2X(x)}{dx^2} - KX(x) = 0 \tag{2.8}$$

e

$$\frac{d^2T(t)}{dt^2} - Kv^2T(t) = 0 \tag{2.9}$$

Le equazioni 2.8 e 2.9 prendono il nome di *equazioni differenziali ordinarie* (in contrapposizione alle equazioni differenziali alle derivate parziali) perché le incognite, $X(x)$ e $T(t)$ in questo caso, appaiono come derivate ordinarie. Entrambe queste equazioni differenziali sono lineari perché le incognite e le loro derivate si trovano alla prima potenza. Inoltre, in questa equazione i coefficienti di ciascun termine in cui appare un'incognita sono delle costanti; cioè, 1 e $-K$ nell'equazione 2.8, 1 e $-Kv^2$ nell'equazione 2.9. Queste si chiamano *equazioni differenziali lineari a coefficienti costanti* e sono abbastanza facili da risolvere, come vedremo.

Il valore di K nelle equazioni 2.8 e 2.9 rimane ancora da determinare. Per ora non sappiamo se K sia positiva, negativa, o nulla. Assumiamo dapprima che $K = 0$. In questo caso, le equazioni 2.8 e 2.9 si possono integrare immediatamente per trovare

$$X(x) = a_1x + b_1 \tag{2.10}$$

e

$$T(t) = a_2t + b_2 \tag{2.11}$$

dove le a e le b sono proprio le costanti di integrazione, le quali possono essere determinate usando le condizioni al contorno fornite nell'equazione 2.2. In termini di $X(x)$ e $T(t)$, le condizioni al contorno sono

$$u(0,t) = X(0)T(t) = 0 \tag{2.12}$$

e

$$u(l,t) = X(l)T(t) = 0 \tag{2.13}$$

Siccome $T(t)$ certamente non è nulla per tutti i valori di t, dobbiamo avere che

$$X(0) = 0 \qquad \text{e} \qquad X(l) = 0 \tag{2.14}$$

che è il modo in cui le condizioni al contorno influiscono su $X(x)$. Ritornando all'equazione 2.10, concludiamo che l'unico modo per soddisfare l'equazione 2.14

è avere $a_1 = b_1 = 0$, il che significa che $X(x) = 0$ e che $u(x,t) = 0$ per tutti i valori di x. Questa viene denominata *soluzione banale* dell'equazione 2.1 e non è di interesse fisico. (Rigettare soluzioni di equazioni matematiche non dovrebbe turbarvi. Quello che sappiamo dalla fisica è che tutte le soluzioni fisicamente accettabili $u(x,t)$ devono soddisfare l'equazione 2.1, *non* che ciascuna soluzione dell'equazione è fisicamente accettabile.)

Diamo un'occhiata alle equazioni 2.8 e 2.9 per $K > 0$. Entrambe le equazioni sono della forma

$$\frac{d^2y}{dx^2} - k^2y(x) = 0 \tag{2.15}$$

dove k è una costante reale. L'esperienza dimostra che ogni soluzione di una equazione differenziale lineare a coefficienti costanti il cui membro di destra è zero, è della forma $y(x) = e^{\alpha x}$, in cui α è una costante da determinarsi. Perciò, poniamo $y(x) = e^{\alpha x}$ nell'equazione 2.15 ed otteniamo

$$(\alpha^2 - k^2)y(x) = 0$$

Quindi $(\alpha^2 - k^2)$ o $y(x)$ deve essere uguale a zero. Il caso $y(x) = 0$ è una soluzione banale, e così $\alpha^2 - k^2$ deve essere uguale a zero. Ne segue che

$$\alpha = \pm k$$

Così vi sono due soluzioni: $y(x) = e^{kx}$ e e^{-kx}. Possiamo facilmente dimostrare che

$$y(x) = c_1e^{kx} + c_2e^{-kx}$$

(dove c_1 e c_2 sono costanti) è anch'essa una soluzione. Questa è la soluzione generale di tutte le equazioni differenziali della forma dell'equazione 2.15. Il fatto che una somma delle due soluzioni, e^{kx} e e^{-kx}, sia ancora una soluzione è una diretta conseguenza del fatto che la 2.15 sia una equazione differenziale *lineare*. Notare che la derivata di ordine maggiore nella 2.15 è una derivata seconda, il che implica, in un qualche senso, che stiamo facendo due integrazioni per trovare la sua soluzione. Quando facciamo due integrazioni, otteniamo sempre due costanti di integrazione. La soluzione che abbiamo trovato possiede due costanti, c_1 e c_2, il che suggerisce che essa sia la soluzione più generale.

La soluzione di altre equazioni differenziali ordinarie a coefficienti costanti è meglio illustrata attraverso alcuni esempi.

ESEMPIO 2.1 Si risolva l'equazione

$$\frac{d^2y}{dx^2} - 3\frac{dy}{dx} + 2y = 0$$

Soluzione
Se sostituiamo $y(x) = e^{\alpha x}$ in questa equazione differenziale, otteniamo

$$\alpha^2y - 3\alpha y + 2y = 0$$
$$\alpha^2 - 3\alpha + 2 = 0$$
$$(\alpha - 2)(\alpha - 1) = 0$$

ovvero che $\alpha = 1$ e 2. Le due soluzioni sono $y(x) = e^x$ e $y(x) = e^{2x}$ e la soluzione generale è

$$y(x) = c_1e^x + c_2e^{2x}$$

Lo si dimostri per sostituzione di questa soluzione nell'equazione originale.

ESEMPIO 2.2 Risolvere l'equazione dell'esempio 2–1 soggetta alle due condizioni al contorno $y(0) = 0$ e dy/dx(in $x = 0$) $= -1$.

Soluzione
La soluzione generale è

$$y(x) = c_1e^x + c_2e^{2x}$$

Le due condizioni fornite ci permettono di calcolare c_1 e c_2, quindi di trovare una soluzione particolare. Ponendo $x = 0$ in $y(x)$ e $x = 0$ in dy/dx si ottiene

$$\begin{aligned} y(0) &= c_1 + c_2 = 0 \\ \frac{dy}{dx}(\text{at } x = 0) &= c_1 + 2c_2 = -1 \end{aligned}$$

La soluzione simultanea di queste due equazioni dà $c_1 = 1$ e $c_2 = -1$, così

$$y(x) = e^x - e^{2x}$$

soddisfa non solo l'equazione differenziale, ma anche le due condizioni al contorno.

2.3. Alcune equazioni differenziali ammettono soluzioni oscillanti

Ora prendiamo in considerazione il caso $K < 0$ nelle equazioni 2.8 e 2.9. In questo caso, α è immaginaria. Come esempio concreto, consideriamo l'equazione differenziale

$$\frac{d^2y}{dx^2} + y(x) = 0 \tag{2.16}$$

che è essenzialmente l'equazione 2.8 con $K = -1$. Se poniamo $y(x) = e^{\alpha x}$, allora abbiamo

$$\left(\alpha^2 + 1\right) y(x) = 0$$

ovvero che

$$\alpha = \pm i$$

(si veda l'appendice A). La soluzione generale dell'equazione 2.16 è

$$y(x) = c_1e^{ix} + c_2e^{-ix} \tag{2.17}$$

Si può verificare facilmente che questa è una soluzione per sostituzione diretta dell'equazione 2.17 nella 2.16.

Di solito è più conveniente riscrivere le espressioni come e^{ix} o e^{-ix} che appaiono nell'equazione 2.17 utilizzando la formula di Eulero (equazione A.6):

$$e^{\pm i\theta} = \cos\theta \pm i\sin\theta$$

Se sostituiamo la formula di Eulero nell'equazione 2.17, troviamo

$$\begin{aligned} y(x) &= c_1(\cos x + i\sin x) + c_2(\cos x - i\sin x) \\ &= (c_1 + c_2)\cos x + (ic_1 - ic_2)\sin x \end{aligned}$$

Ma $c_1 + c_2$ e $ic_1 - ic_2$ sono anch'esse solamente delle costanti, e se le chiamiamo rispettivamente c_3 e c_4, possiamo scrivere

$$y(x) = c_3\cos x + c_4\sin x$$

anziché

$$y(x) = c_1e^{ix} + c_2e^{-ix}$$

Queste due forme di scrivere $y(x)$ sono equivalenti.

ESEMPIO 2.3 Si dimostri che

$$y(x) = A\cos x + B\sin x$$

(in cui A e B sono costanti), è una soluzione dell'equazione differenziale

$$\frac{d^2y}{dx^2} + y(x) = 0$$

Soluzione
La derivata prima di $y(x)$ è

$$\frac{dy}{dx} = -A\sin x + B\cos x$$

e la derivata seconda è

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -A\cos x - B\sin x$$

Quindi, notiamo che

$$\frac{d^2y}{dx^2} + y(x) = 0$$

ovvero che $y(x) = A\cos x + B\sin x$ è una soluzione dell'equazione differenziale

$$\frac{d^2y}{dx^2} + y(x) = 0$$

Il prossimo esempio è importante e bisognerebbe apprendere la sua soluzione generale.

ESEMPIO 2.4 Si risolva l'equazione

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x(t) = 0$$

soggetta alle condizioni iniziali $x(0) = A$ e $dx/dt = 0$ in $t = 0$.

Soluzione
In questo caso, troviamo $\alpha = \pm i\omega$ e

$$x(t) = c_1 e^{i\omega t} + c_2 e^{-i\omega t}$$

ossia

$$x(t) = c_3\cos\omega t + c_4\sin\omega t$$

Ora

$$x(0) = c_3 = A$$

e

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = \omega c_4 = 0$$

implicando $c_4 = 0$ e che la soluzione particolare che stiamo cercando è

$$x(t) = A\cos\omega t$$

Tale soluzione è disegnata in figura 2.2. Si noti che essa oscilla in modo cosinuisoidale nel tempo, con ampiezza A. La lunghezza d'onda della oscillazione è $2\pi/\omega$ e la frequenza ν è fornita da (si veda l'esercizio 2–3)

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi}$$

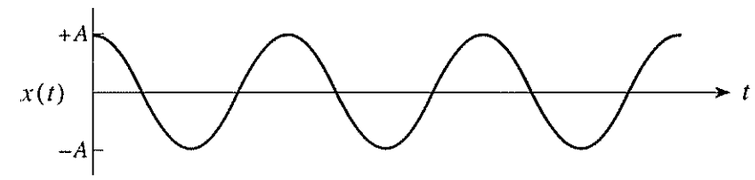


Figura 2.2
Grafico della soluzione dell'esempio 2–4, ovvero $x(t) = A\cos\omega t$. L'ampiezza è A, la lunghezza d'onda è $2\pi/\omega$, e la frequenza è $\omega/2\pi$.

2.4. La soluzione generale dell'equazione d'onda è una sovrapposizione di modi normali

Cerchiamo di capire a che punto siamo arrivati. Abbiamo ottenuto le equazioni 2.8 e 2.9 applicando all'equazione delle onde il metodo della separazione delle variabili. Abbiamo già mostrato che se la costante di separazione K è zero, allora risulta solamente una soluzione banale. Ora assumiamo che K sia positiva. Allo scopo, scriviamo K come β^2, dove β è reale. Questo assicura che K sia positiva poiché è il quadrato di un numero reale. Nel caso $K = \beta^2$, la soluzione generale dell'equazione 2.8 è

$$X(x) = c_1 e^{\beta x} + c_2 e^{-\beta x}$$

Possiamo dimostrare facilmente che il solo modo di soddisfare le condizioni al contorno (equazione 2.14) è per $c_1 = c_2 = 0$, e così troviamo ancora una volta una soluzione banale.

Speriamo che l'assumere K negativa ci dia qualcosa di interessante. Se poniamo $K = -\beta^2$, allora K è negativa se β è reale. In questo caso l'equazione 2.8 è

$$\frac{d^2X(x)}{dx^2} + \beta^2 X(x) = 0$$

Riferendoci all'esempio 2–4, vediamo che la soluzione generale può essere scritta come

$$X(x) = A\cos\beta x + B\sin\beta x$$

La condizione al contorno $X(0) = 0$ implica che $A = 0$. La condizione imposta all'estremo $x = l$ dice che

$$X(l) = B\sin\beta l = 0 \tag{2.18}$$

L'equazione 2.18 può essere soddisfatta in due modi. Uno è che $B = 0$, ma questo assieme al fatto che $A = 0$ ci porta ad una soluzione banale. L'altro modo è quello di richiedere $\sin\beta l = 0$. Siccome $\sin\theta = 0$ quando $\theta = 0,\ \pi,\ 2\pi,\ 3\pi,\ \ldots$, l'equazione 2.18 implica che

$$\beta l = n\pi \qquad n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \tag{2.19}$$

in cui abbiamo omesso il caso $n = 0$ perché conduce a $\beta = 0$, una soluzione banale. L'equazione 2.19 fissa il parametro β e quindi la costante di separazione $K = -\beta^2$. Per ora quindi, abbiamo che

$$X(x) = B\sin\frac{n\pi x}{l} \tag{2.20}$$

Ricordiamoci che dobbiamo risolvere anche l'equazione 2.9, la quale può essere scritta nel modo seguente

$$\frac{d^2T(t)}{dt^2} + \beta^2 v^2 T(t) = 0 \tag{2.21}$$

dove l'equazione 2.19 dice che $\beta = n\pi/l$. Riferendoci ancora ai risultati ottenuti nell'esempio 2–4, la soluzione generale dell'equazione 2.21 è

$$T(t) = D\cos\omega_n t + E\sin\omega_n t \tag{2.22}$$

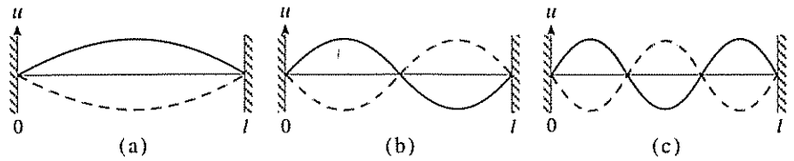


Figura 2.3
I primi tre modi normali di una corda vibrante. Notare che ciascun modo normale è un'onda stazionaria e che la n-esima armonica possiede $n-1$ nodi.

dove $\omega_n = \beta v = n\pi v/l$. Non abbiamo condizioni per specificare D e E, così l'ampiezza $u(x,t)$ è (cf. equazione 2.3)

$$\begin{aligned} u(x,t) &= X(x)T(t) \\ &= \left(B\sin\frac{n\pi x}{l}\right)(D\cos\omega_n t + E\sin\omega_n t) \\ &= (F\cos\omega_n t + G\sin\omega_n t)\sin\frac{n\pi x}{l} \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots \end{aligned}$$

in cui abbiamo posto $F = DB$ e $G = EB$. Dal momento che vi è una $u(x,t)$ per ciascun intero n e siccome i valori di F e G possono dipendere da n dovremmo esprimere $u(x,t)$ come

$$u_n(x,t) = (F_n\cos\omega_n t + G_n\sin\omega_n t)\sin\frac{n\pi x}{l} \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots \tag{2.23}$$

Dato che ciascuna $u_n(x,t)$ è una soluzione dell'equazione differenziale lineare 2.1, la loro somma è anch'essa soluzione dell'equazione 2.1 ed è infatti la soluzione generale. Quindi, come soluzione generale si ha

$$u(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty}(F_n\cos\omega_n t + G_n\sin\omega_n t)\sin\frac{n\pi x}{l} \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots \tag{2.24}$$

Indipendentemente da come la corda venga tirata inizialmente, il suo profilo evolverà secondo l'equazione 2.24. Per sostituzione diretta, possiamo facimente verificare che l'equazione 2.24 è una soluzione dell'equazione 2.1. L'esercizio 2–5 mostra che $F\cos\omega t + G\sin\omega t$ si può scrivere nella forma equivalente, $A\cos(\omega t + \phi)$, in cui A e ϕ sono costanti esprimibili in termini di F e G. La quantità A è l'ampiezza dell'onda e ϕ si chiama *angolo di fase*. Usando quasta relazione, possiamo scrivere l'equazione 2.24 nella forma

$$u(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty}A_n\cos(\omega_n t + \phi_n)\sin\frac{n\pi x}{l} = \sum_{n=1}^{\infty}u_n(x,t) \tag{2.25}$$

Questa equazione possiede una bella interpretazione fisica. Ciascuna $u_n(x,t)$ si chiama *modo normale*, e la dipendenza temporale di ciascun modo normale rappresenta un moto armonico di frequenza

$$\nu_n = \frac{\omega_n}{2\pi} = \frac{vn}{2l} \tag{2.26}$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che $\omega_n = \beta v = n\pi v/l$ (cf. l'equazione 2.19). La dipendenza spaziale dei primi termini dell'equazione 2.25 è mostrata nella figura 2.3. Il primo termine, $u_1(x,t)$, chiamato *modo fondamentale* o *prima armonica*, rappresenta una dipendenza dal tempo sinusoidale (armonica) con frequenza $v/2l$ del moto descritto in figura 2.3a. La *seconda armonica* o *primo ipertono*, $u_2(x,t)$, vibra armonicamente con frequenza v/l ed appare come il moto descritto in figura 2.3b. Notare che il punto di mezzo di questa armonica è fissato a zero per tutti i

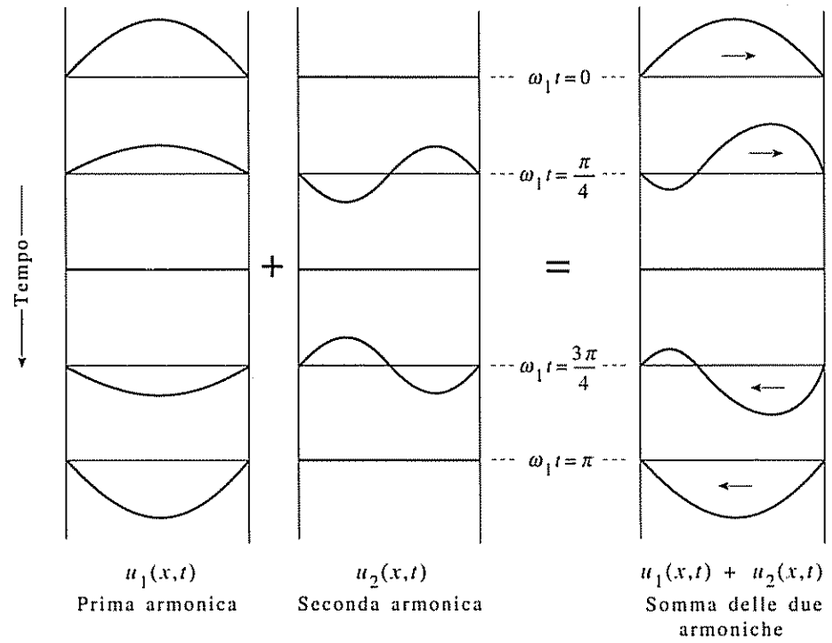


Figura 2.4
Una illustrazione di come un paio di onde stazionarie possono combinarsi per dare origine ad un'onda progressiva. In entrambe le parti, il tempo aumenta andando verso il basso. La porzione di sinistra mette in evidenza il moto indipendente delle prime due armoniche. Entrambe le armoniche sono onde stazionarie; nel corso del tempo indicato, la prima armonica percorre mezzo ciclo, mentre la seconda percorre un ciclo completo. A destra è disegnata la somma delle due armoniche, la quale non è un'onda stazionaria. Come illustrato, la somma è un'onda progressiva che va avanti e indietro tra i due estremi fissati. Nel tempo che si è preso in considerazione, l'onda progressiva ha percorso mezzo ciclo.

valori di t. Tale punto si chiama *nodo*, un concetto che emerge anche in meccanica quantistica. Si noti che anche $u(0)$ e $u(l)$ sono uguali a zero, ma questi termini non sono nodi perché i loro valori sono fissati dalle condizioni al contorno. Si osservi che la seconda armonica oscilla con una frequenza doppia rispetto alla prima armonica. La figura 2.3c mostra che la *terza armonica* o *secondo ipertono* possiede due nodi. È una cosa semplice continuare e mostrare che il numero dei nodi è uguale a $n-1$ (si veda l'esercizio 2–10). Le onde raffigurate in figura 2.3 si chiamano *onde stazionarie* perché le posizioni dei nodi sono fisse nel tempo e, tra i nodi, la corda oscilla su e giu.

Consideriamo un caso semplice in cui $u(x,t)$ consiste solo delle prime due armoniche ed è della forma (cf. l'equazione 2.25)

$$u(x,t) = \cos\omega_1 t\sin\frac{\pi x}{l} + \frac{1}{2}\cos\left(\omega_2 t + \frac{\pi}{2}\right)\sin\frac{2\pi x}{l} \tag{2.27}$$

L'equazione 2.27 è illustrata nella figura 2.4. La parte sinistra della figura 2.4 mostra separatamente la dipendenza temporale di ciascun modo. Si noti che, durante il tempo che si è rappresentato, $u_2(x,t)$ ha percorso un'oscillazione completa, mentre $u_1(x,t)$ ha descritto solo mezzo ciclo, ben illustrando che $\omega_2 = 2\omega_1$. Il lato destro della figura 2.4 descrive la somma delle due armoniche, ovvero il moto reale della corda, in funzione del tempo. Potete vedere come una sovrapposizione delle onde stazionarie nel lato di sinistra della figura porta ad avere un'*onda progressiva* nel lato di destra. La decomposizione di un qualsiasi moto ondulatorio complicato e generale in una somma o sovrapposizione di modi normali è una proprietà fondamentale del comportamento oscillatorio e segue dal fatto che l'equazione delle onde è un'equazione lineare.

Il nostro cammino dall'equazione delle onde alla sua soluzione è stato abbastanza lungo perché abbiamo dovuto imparare a risolvere una certa classe di equazioni differenziali ordinarie durante il percorso. In realtà la procedura completa è diretta

e, per darne un'illustrazione, risolveremo il problema di una membrana rettangolare vibrante, un problema bidimensionale, nel paragrafo 2–5.

2.5. Una membrana vibrante è descritta dall'equazione d'onda bidimensionale

La generalizzazione a due dimensioni dell'equazione 2.1 è

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \tag{2.28}$$

in cui $u = u(x, y, t)$ e x, y, e t sono le variabili indipendenti. Noi applicheremo questa equazione ad una membrana rettangolare il cui perimetro è interamente fissato. Riferendoci alla geometria della figura 2.5, vediamo che le condizioni al contorno che $u(x, y, t)$ deve soddisfare affinchè i suoi quattro lati siano fissati sono

$$\begin{aligned} u(0, y) = u(a, y) = 0 \\ \text{(per ogni } t\text{)} \\ u(x, 0) = u(x, b) = 0 \end{aligned} \tag{2.29}$$

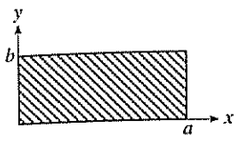


Figura 2.5
Una membrana rettangolare fissata lungo il suo perimetro

Applicando il metodo della separazione delle variabili all'equazione 2.28, assumiamo che $u(x, y, t)$ si possa scrivere come il prodotto di una parte spaziale e di una pare temporale, ovvero che

$$u(x, y, t) = F(x, y)T(t) \tag{2.30}$$

Sostituiamo l'equazione 2.30 all'interno della 2.28 e dividiamo per $F(x, y)T(t)$ trovando

$$\frac{1}{v^2 T(t)}\frac{d^2 T}{dt^2} = \frac{1}{F(x, y)}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2}\right) \tag{2.31}$$

Il membro di destra dell'equazione 2.31 è una funzione delle sole x e y e il membro di sinistra è una funzione della sola t. L'uguaglianza può essere soddisfatta per tutti i valori di t, x e y solamente se entrambi i membri sono uguali ad una costante. Anticipando che la costante di separazione sarà negativa come nel paragrafo precedente, la scriviamo come $-\beta^2$ ed otteniamo le due equazioni separate

$$\frac{d^2 T}{dt^2} + v^2\beta^2 T(t) = 0 \tag{2.32}$$

e

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \beta^2 F(x, y) = 0 \tag{2.33}$$

L'equazione 2.33 è ancora una equazione differenziale alle derivate parziali. Per risolverla, usiamo ancora una volta la separazione delle variabili. Sostituiamo $F(x, y) = X(x)Y(y)$ nell'equazione 2.33 e dividiamo per $X(x)Y(y)$ al fine di ottenere

$$\frac{1}{X(x)}\frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y(y)}\frac{d^2 Y}{dy^2} + \beta^2 = 0 \tag{2.34}$$

Ancora facciamo la considerazione che, siccome x e y sono variabili indipendenti, l'unico modo affinché questa equazione sia valida è che si abbia

$$\frac{1}{X(x)}\frac{d^2 X}{dx^2} = -p^2 \tag{2.35}$$

e

$$\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2 Y}{dy^2} = -q^2 \tag{2.36}$$

dove p^2 e q^2 sono costanti di separazione, le quali, secondo la 2.34 devono soddisfare

$$p^2 + q^2 = \beta^2 \tag{2.37}$$

Si possono riscrivere le equazioni 2.35 e 2.36 come

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + p^2 X(x) = 0 \tag{2.38}$$

e

$$\frac{d^2 Y}{dy^2} + q^2 Y(y) = 0 \tag{2.39}$$

La 2.28, che è un'equazione differenziale alle derivate parziali in tre variabili, è stata ridotta a tre equazioni differenziali ordinarie (equazioni 2.32, 2.38, e 2.39), ciascuna delle quali è esattemente della forma discussa nell'esempio 2–4. Le soluzioni delle equazioni 2.38 e 2.39 sono

$$X(x) = A\cos px + B\sin px \tag{2.40}$$

e

$$Y(y) = C\cos qy + D\sin qy \tag{2.41}$$

Le condizioni al contorno, scritte nella 2.29, sono, in termini delle funzioni $X(x)$ e $Y(y)$

$$X(0)Y(y) = X(a)Y(y) = 0$$

e

$$X(x)Y(0) = X(x)Y(b) = 0$$

le quali implicano che

$$\begin{aligned} X(0) = X(a) = 0 \\ Y(0) = Y(b) = 0 \end{aligned} \tag{2.42}$$

Applicando la prima delle equazioni 2.42 alla 2.40 si ha che $A = 0$ e $pa = n\pi$, cosicché

$$X(x) = B\sin\frac{n\pi x}{a} \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots \tag{2.43}$$

Esattamente nella stessa maniera, troviamo che $C = 0$ e $qb = m\pi$, dove $m = 1,\ 2,\ \ldots$ e così

$$Y(y) = D\sin\frac{m\pi y}{b} \qquad m = 1,\ 2,\ \ldots \tag{2.44}$$

Ricordando che $p^2 + q^2 = \beta^2$, si vede che

$$\beta_{nm} = \pi\left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}\right)^{1/2} \qquad \begin{matrix} n = 1,\ 2,\ \ldots \\ m = 1,\ 2,\ \ldots \end{matrix} \tag{2.45}$$

dove abbiamo posto degli indici a β per enfatizzare il fatto che essa dipende dai due numeri interi n e m.

Infine, risolviamo ora l'equazione 2.32 per la dipendenza temporale:

$$T_{nm}(t) = E_{nm}\cos\omega_{nm}t + F_{nm}\sin\omega_{nm}t \tag{2.46}$$

in cui

$$\begin{aligned} \omega_{nm} &= v\beta_{nm} \\ &= v\pi\left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{m^2}{b^2}\right)^{1/2} \end{aligned} \tag{2.47}$$

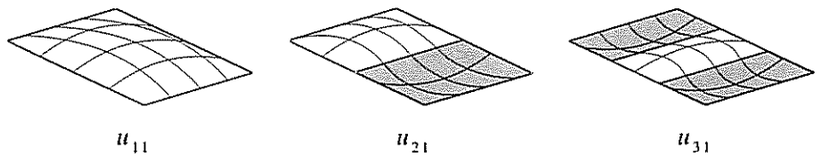


Figura 2.6
I primi modi normali di una membrana a forma rettangolare in cui le dislocazioni sinusoidali opposte sono indicate dalle sezioni chiare e ombreggiate

Secondo l'esercizio 2–15, l'equazione 2.46 si può scrivere come

$$T_{nm}(t) = G_{nm}\cos(\omega_{nm}t + \phi_{nm}) \tag{2.48}$$

La soluzione completa dell'equazione 2.28 è

$$\begin{aligned} u(x,y,t) &= \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty} u_{nm}(x,y,t) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=1}^{\infty} A_{nm}\cos(\omega_{nm}t + \phi_{nm})\sin\frac{n\pi x}{a}\sin\frac{m\pi y}{b} \end{aligned} \tag{2.49}$$

Come nel caso unidimensionale di una corda vibrante, vediamo che il moto vibrazionale generale di un tamburo rettangolare può essere espresso come una sovrapposizione di modi normali $u_{nm}(x,y,t)$. Alcuni di questi modi sono illustrati in figura 2.6. Notare che in questo problema bidimensionale otteniamo *linee nodali*. Nei problemi bidimensionali, i nodi sono costituiti da linee, in analogia con i punti dei problemi unidimensionali. La figura 2.6 mostra i modi normali per il caso in cui $a \neq b$ ed è interessante considerare il caso con $a = b$. Le frequenze dei modi normali fono fornite nell'equazione 2.47 e quando $a = b$ abbiamo

$$\omega_{nm} = \frac{v\pi}{a}\left(n^2 + m^2\right)^{1/2} \tag{2.50}$$

Dalla 2.50 si vede che in questo caso $\omega_{12} = \omega_{21} = 5^{1/2}/a$; eppure i modi normali $u_{12}(x,y,t)$ and $u_{21}(x,y,t)$ non sono gli stessi, come mostrato in figura 2.7. Questo è un esempio di *degenerazione* e si dice che la frequenza $\omega_{12} = \omega_{21}$ è *doppiamente degenere* o *due volte degenere*. Notare che il fenomeno della degenerazione avviene a causa della simmetria introdotta quando $a = b$ e si può facilmente osservare confrontando i modi u_{12} e u_{21} nella figura 2.7. L'equazione 2.50 mostra che vi sarà almeno una doppia degenerazione quando $m \neq n$ perché $m^2 + n^2 = n^2 + m^2$. Vedremo che anche in meccanica quantistica è presente il concetto di degenerazione.

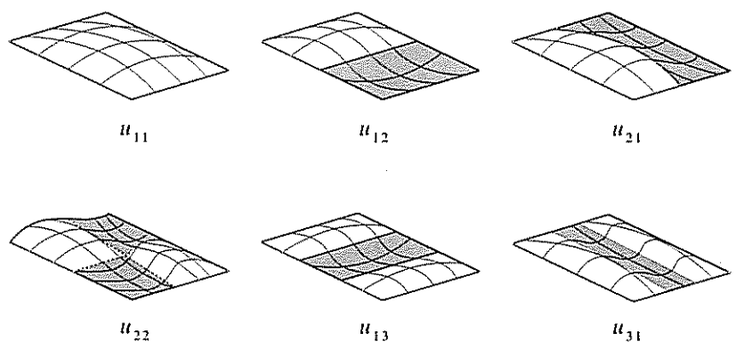


Figura 2.7
I modi normali di una membrana quadrata, i quali descrivono come si ha degenerazione in questo sistema. I modi normali u_{12} e u_{21} sono orientati in modo differente, ma hanno la medesima frequenza, data dall'equazione 2.50. Lo stesso vale per i modi normali u_{13} e u_{31}

In questo capitolo si è presentata una discussione dell'equazione d'onda e delle sue soluzioni. Nel capitolo 3 utilizzeremo i metodi matematici qui sviluppati, perciò si raccomanda di eseguire molti degli esercizi che si trovano alla fine di questo capitolo prima di procedere oltre. Molti esercizi coinvolgono sistemi fisici e sono utili per rinfrescare o introdurre concetti di meccanica classica.

Esercizi

2–1. Trovare le soluzioni generali delle seguenti equazioni differenziali

a. $\frac{d^2y}{dx^2} - 4\frac{dy}{dx} + 3y = 0$ b. $\frac{d^2y}{dx^2} + 6\frac{dy}{dx} = 0$ c. $\frac{dy}{dx} + 3y = 0$

d. $\frac{d^2y}{dx^2} + 2\frac{dy}{dx} - y = 0$ e. $\frac{d^2y}{dx^2} - 3\frac{dy}{dx} + 2y = 0$

2–2. Risolvere le seguenti equazioni differenziali:

a. $\frac{d^2y}{dx^2} - 4y = 0 \qquad y(0) = 2;\ \frac{dy}{dx}(\text{per } x = 0) = 4$

b. $\frac{d^2y}{dx^2} - 5\frac{dy}{dx} + 6y = 0 \qquad y(0) = -1;\ \frac{dy}{dx}(\text{per } x = 0) = 0$

c. $\frac{dy}{dx} - 2y = 0 \qquad y(0) = 2$

2–3. Si dimostri che $x(t) = \cos\omega t$ oscilla con una frequenza $\nu = \omega/2\pi$. Si dimostri che $x(t) = A\cos\omega t + B\sin\omega t$ oscilla con la stessa frequenza, $\omega/2\pi$.

2–4. Risolvere le seguenti equazioni differenziali:

a. $\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x(t) = 0 \qquad x(0) = 0;\ \frac{dx}{dt}(\text{per } t = 0) = v_0$

b. $\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x(t) = 0 \qquad x(0) = A;\ \frac{dx}{dt}(\text{per } t = 0) = v_0$

Dimostrare che in entrambi i casi $x(t)$ oscilla con frequenza $\omega/2\pi$.

2–5. La soluzione generale dell'equazione differenziale

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x(t) = 0$$

è

$$x(t) = c_1 \cos\omega t + c_2 \sin\omega t$$

Per convenienza, scriviamo sempre questa soluzione nelle forme equivalenti

$$x(t) = A\sin(\omega t + \phi)$$

oppure

$$x(t) = B\cos(\omega t + \psi)$$

Far vedere che tutte e tre queste espressioni di $x(t)$ sono equivalenti. Ricavare le equazioni per A e ϕ in termini di c_1 e c_2, e per B e ψ in termini di c_1 e c_2. Mostrare che tutte e tre le forme di $x(t)$ oscillano con frequenza $\omega/2\pi$. *Suggerimento*: Usare le identità trigonometriche

$$\sin(\alpha+\beta) = \sin\alpha\cos\beta + \cos\alpha\sin\beta$$

e

$$\cos(\alpha+\beta) = \cos\alpha\cos\beta - \sin\alpha\sin\beta$$

2–6. In tutte le equazioni differenziali che abbiamo finora discusso, i valori degli esponenti α che abbiamo trovato, erano reali o immaginari puri. Prendiamo in considerazione un caso in cui α si rivela essere complesso. Consideriamo l'equazione

$$\frac{d^2y}{dx^2} + 2\frac{dy}{dx} + 10y = 0$$

Se sostituiamo $y(x) = e^{\alpha x}$ in questa equazione, troviamo che $\alpha^2 + 2\alpha + 10 = 0$ ossia che $\alpha = -1 \pm 3i$. La soluzione generale è

$$\begin{aligned} y(x) &= c_1 e^{(-1+3i)x} + c_2 e^{(-1-3i)x} \\ &= c_1 e^{-x} e^{3ix} + c_2 e^{-x} e^{-3ix} \end{aligned}$$

Far vedere che $y(x)$ si può scrivere nella forma equivalente

$$y(x) = e^{-x}(c_3\cos 3x + c_4 \sin 3x)$$

Così vediamo che valori complessi delle α conducono a soluzioni trigonometriche modulate da un fattore esponenziale. Risolvere le seguenti equazioni

a. $\dfrac{d^2y}{dx^2} + 2\dfrac{dy}{dx} + 2y = 0$

b. $\dfrac{d^2y}{dx^2} - 6\dfrac{dy}{dx} + 25y = 0$

c. $\dfrac{d^2y}{dx^2} + 2\beta\dfrac{dy}{dx} + (\beta^2 + \omega^2)y = 0$

d. $\dfrac{d^2y}{dx^2} + 4\dfrac{dy}{dx} + 5y = 0 \qquad y(0) = 1;\ \dfrac{dy}{dx}(\text{per } x = 0) = -3$

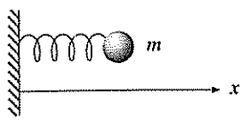


Figura 2.8
Un corpo di massa m connesso ad una parete tramite una molla.

2–7. Questo esercizio sviluppa il concetto di oscillatore armonico classico. Si consideri una massa m attaccata ad una molla come mostrato in figura 2.8 e si supponga che non vi sia la forza gravitazionale ad agire su m in modo tale che l'unica forza sia fornita dalla molla. Sia x_0 la lunghezza della molla nella sua posizione di riposo. La legge di Hooke dice che la forza agente sulla massa m è $f = -k(x - x_0)$, dove k è una costante caratteristica della molla e viene chiamata costante elastica della molla. Si noti che il segno meno indica il verso della forza: a sinistra se $x > x_0$ (molla estesa) e a destra se $x < x_0$ (molla compressa). L'impulso della massa è

$$p = m\frac{dx}{dt} = m\frac{d(x - x_0)}{dt}$$

La seconda legge di Newton afferma che la velocità con cui varia l'impulso è uguale ad una forza

$$\frac{dp}{dt} = f$$

Rimpiazzando $f(x)$ tramite la legge di Hooke, si faccia vedere che

$$m\frac{d^2(x - x_0)}{dt^2} = -k(x - x_0)$$

Sia $\xi = x - x_0$ l'elongazione della molla dalla sua posizione di equilibrio, allora

$$m\frac{d^2\xi}{dt^2} + k\xi = 0$$

Dato che la massa parte in $\xi = 0$ con una velocità iniziale v_0, si mostri che l'elongazione è data da

$$\xi(t) = v_0\left(\frac{m}{k}\right)^{1/2}\sin\left[\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2}t\right]$$

Si interpreti e si discuta questa soluzione. A cosa assomiglia il moto? Qual è la sua frequenza? Qual è la sua ampiezza?

2–8. Si consideri l'equazione differenziale lineare del secondo ordine

$$\frac{d^2y}{dx^2} + a_1(x)\frac{dy}{dx} + a_0(x)y(x) = 0$$

Notare che questa equazione è lineare perché $y(x)$ e le sue derivate compaiono solo alla prima potenza e non vi sono termini misti. Comunque, essa non ha coefficienti costanti e per risolverla non vi è un metodo semplice e generale come quello che si applica quando i coefficienti sono costanti. Infatti, ciascuna equazione di questo tipo deve essere trattata più o meno individualmente. Ciò nonostante, siccome è lineare, dobbiamo avere che se $y_1(x)$ e $y_2(x)$ sono due qualsiasi soluzioni, allora una combinazione lineare,

$$y(x) = c_1 y_1(x) + c_2 y_2(x)$$

dove c_1 e c_2 sono costanti, è anch'essa una soluzione. Si dimostri che $y(x)$ è una soluzione

2–9. Nel capitolo 3 vedremo che l'equazione di Schrödinger per una particella di massa m vincolata a muoversi liberamente lungo una linea tra 0 e a è

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\right)\psi(x) = 0$$

con la condizione al contorno

$$\psi(0) = \psi(a) = 0$$

In questa equazione, E è l'energia della particella e $\psi(x)$ è la sua funzione d'onda. Risolvete questa equazione differenziale per $\psi(x)$, applicate le condizioni al contorno e fate vedere che l'energia può assumere soltanto i valori

$$E_n = \frac{n^2h^2}{8ma^2} \qquad n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

ovvero che l'energia è quantizzata.

2–10. Dimostrare che il numero di nodi di una corda vibrante bloccata ad entrambi gli estremi è $n - 1$ per la n-esima armonica.

2–11. Si dimostri che

$$y(x,t) = A\sin\left[\frac{2\pi}{\lambda}(x - vt)\right]$$

è un'onda avente lunghezza λ e frequenza $\nu = v/\lambda$, che procede verso destra con velocità v.

2–12. Fate uno schizzo dei modi normali di una membrana rettangolare vibrante e cercate di convincervi che essi sono simili a quelli mostrati in figura 2.6.

2–13. Questo esercizio è l'estensione bidimensionale dell'esercizio 2–9. In questo caso, la particella è vincolata a muoversi liberamente sulla superficie di un rettangolo di lati a e b. L'equazione di Schrödinger per questo problema è

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\right)\psi(x,y) = 0$$

con le condizioni al contorno

$$\psi(0,y) = \psi(a,y) = 0 \qquad \text{per ogni } y, \qquad 0 \le y \le b$$

$$\psi(x,0) = \psi(x,b) = 0 \qquad \text{per ogni } x, \qquad 0 \le x \le a$$

Si risolva questa equazione per $\psi(x,y)$, si applichino le condizioni al contorno e si mostri che l'energia è quantizzata secondo la formula

$$E_{n_x n_y} = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2} + \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} \qquad \begin{matrix} n_x = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \\ n_y = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \end{matrix}$$

2–14. Si estendano gli esercizi 2–9 e 2–13 a tre dimensioni, considerando una particella confinata a muoversi liberamente in una scatola rettangolare con lati a, b, e c. L'equazione di Schrödinger per questo sistema è

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \left(\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\right)\psi(x,y,z) = 0$$

e le condizioni al contorno consistono nell'annulamento di $\psi(x,y,z)$ su tutta la superficie della scatola.

2–15. Dimostrare che le equazioni 2.46 e 2.48 sono equivalenti. Come sono legate le quantità G_{nm} e ϕ_{nm} dell'equazione 2.48 con quelle dell'equazione 2.46?

Gli esercizi che vanno dal 2–16 al 2–19 illustrano alcune altre applicazioni delle equazioni differenziali in meccanica classica.

Molti problemi di meccanica classica si possono ridurre alla soluzione di una equazione differenziale a coefficienti costanti (cf. l'esercizio 2–7). Il punto di partenza di base è la seconda legge di Newton, la quale afferma che la velocità con cui varia l'impulso è uguale alla forza agente sul corpo. L'impulso p è uguale a mv e così se la massa è costante, allora in una dimensione abbiamo

$$\frac{dp}{dt} = m\frac{dv}{dt} = m\frac{d^2x}{dt^2} = f$$

Se viene data la forza in funzione di x, allora questa è un'equazione differenziale per $x(t)$, che viene chiamata traiettoria della particella. Ritornando al semplice oscillatore armonico discusso nell'esercizio 2–7, se poniamo x essere la distanza della massa dalla sua posizione di equilibrio, allora la legge di Hooke dice che $f(x) = -kx$, e l'equazione differenziale corrispondente alla seconda legge di Newton è

$$\frac{d^2x}{dt^2} + kx(t) = 0$$

un'equazione differenziale che abbiamo visto parecchie volte.

2–16. Si consideri un corpo che cade liberamente da un'altezza x_0, secondo la figura 2.9a. Se trascuriamo la resistenza dell'aria, o attrito viscoso, l'unica forza agente sul corpo è la forza gravitazionale mg. Utilizzando il sistema di coordinate in figura 2.9a, mg agisce nella medesima direzione di x e perciò l'equazione differenziale corrispondente alla seconda legge di Newton è

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = mg$$

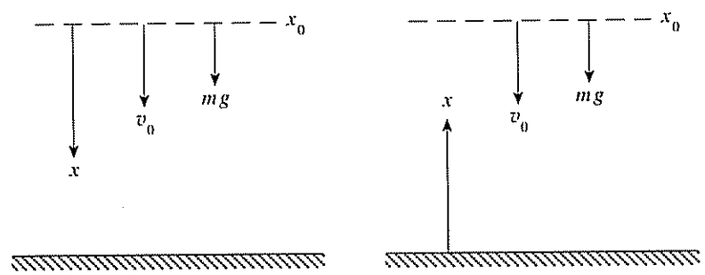


Figura 2.9
(a) Sistema di coordinate per un corpo in caduta da un'altezza x_0, e (b) un differente sistema di coordinate per un corpo in caduta da un'altezza x_0.

Si dimostri che

$$x(t) = \tfrac{1}{2}gt^2 + v_0t + x_0$$

dove x_0 e v_0 sono i valori iniziali di x e v. Secondo la figura 2.9a, $x_0 = 0$ e così

$$x(t) = \tfrac{1}{2}gt^2 + v_0t$$

Appena la particella viene lasciata, si ha $v_0 = 0$ perciò

$$x(t) = \tfrac{1}{2}gt^2$$

Si discuta questa soluzione.

Ora si esegua lo stesso esercizio utilizzando la figura 2.9b per definire le varie quantità coinvolte e si mostri che sebbene le equazioni possano sembrare diverse da quelle precedenti, esse dicono esattamente la stessa cosa perché il sistema che abbiamo disegnato per definire la direzione di x, v_0, e mg non influenza la caduta del corpo.

2–17. Ricavate un'equazione per l'altezza massima che raggiunge un corpo che viene lanciato dritto verso l'alto con una velocità v_0. Riferitevi alla figura 2.9b ma tenete conto che in questo caso v_0 punta verso l'alto. Quanto tempo impiegherà il corpo a ritornare alla sua posizione iniziale, $x = 0$?

2–18. Consideriamo un pendolo semplice, come quello in figura 2.10. Sia l la lunghezza del pendolo e assumiamo che tutta la sua massa sia concentrata nell'estremità, come mostrato in figura 2.10. Un esempio fisico di questo caso potrebbe essere una massa sospesa mediante una corda. assumiamo che il moto del pendolo sia avviato in modo tale che esso oscilli restando su un piano, cosicché abbiamo un problema in coordinate polari piane. La distanza lungo l'arco nella figura sia incaricata a descrivere il moto del pendolo, in modo tale che il suo impulso sia $mds/dt = mld\theta/dt$ e la rapidità con cui varia il suo impulso sia $mld^2\theta/dt^2$. Fate vedere che la componente della forza in direzione del moto è $-mg\sin\theta$, dove il segno meno appare perché il verso di questa forza è opposto a quello dell'angolo θ. Mostrate che l'equazione del moto è

$$ml\frac{d^2\theta}{dt^2} = -mg\sin\theta$$

Ora assumete che il moto abbia luogo solo per angoli molto piccoli e mostrate che il moto diventa quello di un oscillatore armonico semplice. Qual è la frequenza naturale di questo oscillatore armonico? *Suggerimento*: Usate il fatto che $\sin\theta \approx \theta$ per piccoli valori di θ.

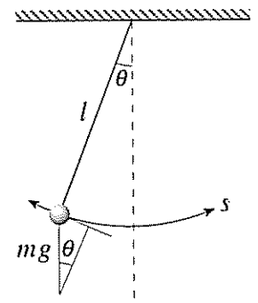


Figura 2.10
Il sistema di coordinate che descrive un pendolo oscillante.

2–19. Si consideri il moto di un pendolo, come nell'esercizio 2–18, che però oscilla in un mezzo viscoso. Si supponga che la forza viscosa sia proporzionale alla sua velocità, ma diretta nel verso opposto; cioè,

$$f_{\text{viscosa}} = -\lambda\frac{ds}{dt} = -\lambda l\frac{d\theta}{dt}$$

dove λ è un coefficiente di viscosità. Si mostri che per piccoli angoli l'equazione di Newton è

$$ml\frac{d^2\theta}{dt^2} + \lambda l\frac{d\theta}{dt} + mg\theta = 0$$

Si dimostri che non si ha moto armonico se

$$\lambda^2 > \frac{4m^2g}{l}$$

Ha senso fisico il fatto che il mezzo possa essere così viscoso al punto che il pendolo non segua un moto armonico?

2–20. Consideriamo due pendoli di uguale lunghezza e massa connessi tramite una molla che obbedisce alla legge di Hooke (si veda l'esercizio 2–7). Questo sistema è mostrato in figura 2.11. Assumendo che il moto avvenga su un piano e che lo spostamento angolare di ciasun pendolo dalla verticale sia piccolo, si mostri che le equazioni del moto per questo sistema sono

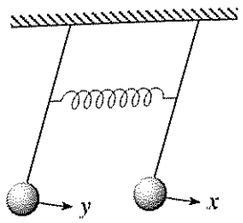


Figura 2.11
Due pendoli accoppiati da una molla che obbedisce alla legge di Hooke.

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -m\omega_0^2 x - k(x-y)$$

$$m\frac{d^2y}{dt^2} = -m\omega_0^2 y - k(y-x)$$

in cui ω_0 è la frequenza naturale di vibrazione di ciascun pendolo isolato, [cioè, $\omega_0 = (g/l)^{1/2}$] e k è la costante elastica della molla di accoppiamento. Al fine di risolvere queste due equazioni differenziali simultanee, assumiamo che i due pendoli oscillino armonicamente e così proviamo con

$$x(t) = Ae^{i\omega t} \qquad y(t) = Be^{i\omega t}$$

Sostituiamo queste espressioni nelle due equazioni differenziali per ottenere

$$\left(\omega^2 - \omega_0^2 - \frac{k}{m}\right)A = -\frac{k}{m}B$$

$$\left(\omega^2 - \omega_0^2 - \frac{k}{m}\right)B = -\frac{k}{m}A$$

Ora abbiamo due equazioni lineari algebriche omogenee simultanee per le due ampiezze A e B. Apprenderemo nell'appendice E che il determinante dei coefficienti deve essere nullo per non avere soluzioni banali. Dimostrate che questa condizione dà

$$\left(\omega^2 - \omega_0^2 - \frac{k}{m}\right)^2 = \left(\frac{k}{m}\right)^2$$

Ora fate vedere che vi sono due frequenze naturali per questo sistema, ossia

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 \quad \text{and} \quad \omega_2^2 = \omega_0^2 + \frac{2k}{m}$$

Interpretate il moto associato a queste frequenze sostituendo ω_1^2 e ω_2^2 nelle due equazioni per A e B. I moti associati con questi due valori di A e B si chiamano *modi normali* e qualsiasi moto generale e complicato di questo sistema si può scrivere come combinazione lineare di questi modi normali. Notate che vi sono due coordinate (x e y) e due modi normali in questo problema. Nel capitolo 13 vedremo che il complesso moto vibrazionale delle molecole si può scomporre in una combinazione lineare di modi normali naturali.

2–21. L'esercizio 2–20 si può risolvere introducendo le coordinate relative e le coordinate del centro di massa (cf paragrafo 5–2). Sommate e sottraete le equazioni differenziali per $x(t)$ e $y(t)$, poi introducete le nuove variabili

$$\eta = x + y \quad \text{e} \quad \xi = \text{x} - \text{y}$$

Mostrate che le equazioni differenziali per η e ξ sono independenti. Risolvetele entrambe e confrontate i vostri risultati con quelli dell'esercizio 2–20

Appendice B

Probabilità e statistica

In molti dei prossimi capitoli avremo a che fare con distribuzioni di probabilità, valori medi e deviazioni standard. Di conseguenza, qui dedichiamo alcune pagine per discutere alcune nozioni basilari sulla probabilità e mostriamo come si calcolano in generale le medie delle grandezze.

Si consideri un qualche esperimento, come il lancio di una moneta o il rotolamento di un dado, il quale ha n possibili uscite, ciascuna con probabilità p_j, dove $j = 1, 2, \ldots, n$. Se l'esperimento viene ripetuto un numero indefinito di volte, intuitivamente ci aspettiamo che

$$p_j = \lim_{N\to\infty} \frac{N_j}{N} \qquad j = 1, 2, \ldots, n \tag{B.1}$$

dove N_j è il numero di volte che capita l'evento j e N è il numero totale di ripetizioni dell'esperimento. Siccome $0 \le N_j \le N$, allora p_j deve soddisfare la condizione

$$0 \le p_j \le 1 \tag{B.2}$$

Quando $p_j = 1$, diciamo che l'evento j è una certezza e quando $p_j = 0$, diciamo che è impossibile. Inoltre, poiché

$$\sum_{j=1}^{n} N_j = N$$

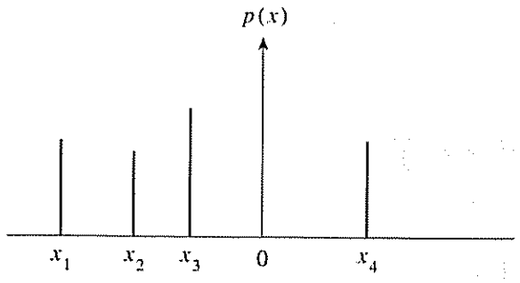
abbiamo la condizione di normalizzazione,

$$\sum_{j=1}^{n} p_j = 1 \tag{B.3}$$

L'equazione B.3 significa che la probabilità che avvenga un qualsiasi evento è la certezza. Supponiamo ora che un certo numero x_j sia associato all'uscita j. Allora definiamo la *media* o il *valore medio* di x come

$$\langle x\rangle = \sum_{j=1}^{n} x_j p_j = \sum_{j=1}^{n} x_j p(x_j) \tag{B.4}$$

Figura B.1
La funzione discreta della probabilità di frequenza o densità di probabilità, $p(x)$.



dove nell'ultimo termine abbiamo usato la notazione estesa $p(x_j)$, volendo indicare la probabilità di realizzare il numero x_j. Indicheremo la media di una quantità racchiudendo quest'ultima tra parentesi ad angolo.

ESEMPIO B.1 Supponiamo che ci vengano forniti i seguenti dati:

x	$p(x)$
1	0.20
3	0.25
4	0.55

Calcolare Il valor medio di x.

Soluzione
Sfruttando l'equazione B.4, abbiamo

$$\langle x \rangle = (1)(0.20) + (3)(0.25) + (4)(0\ 55) = 3\ 15$$

È di aiuto interpretare una distribuzione di probabilità p_j come la distribuzione discreta di una massa unitaria lungo l'asse x in maniera tale che p_j sia la frazione di massa localizzata attorno al punto x_j. Questa interpretazione è mostrata nella figura B.1. Secondo questa interpretazione, il valor medio di x è il centro di massa di questo sistema. Un'altra grandezza importante è

$$\langle x^2 \rangle = \sum_{j=1}^{n} x_j^2 p_j \tag{B.5}$$

La quantità $\langle x^2 \rangle$ viene chiamata *secondo momento* della distribuzione $\{p_j\}$ ed è analogo al momento di inerzia.

ESEMPIO B.2 Calcolare il secondo momento dei dati forniti nell'esempio B–1.

Soluzione
Usando l'equazione B.5, abbiamo

$$\langle x^2 \rangle = (1)^2(0.20) + (3)^2(0.25) + (4)^2(0\ 55) = 11.25$$

Si noti dagli esempi B–1 e B–2 che $\langle x^2 \rangle \neq \langle x \rangle^2$. Questa disuguaglianza è un risultato generale che dimostreremo più avanti.

Una quantità fisicamente più interessante di $\langle x^2 \rangle$ è il *secondo momento centrale*, o *varianza*, definito dalla formula

$$\sigma_x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \sum_{j=1}^{n} (x_j - \langle x \rangle)^2 p_j \tag{B.6}$$

Come suggerisce la notazione, indichiamo la radice quadrata della grandezza che appare nell'equazione B.6 con σ_x, la quale si chiama *deviazione standard*. Dalla somma nell'equazione B.6, possiamo vedere che σ_x^2 sarà grande se è probabile che x_j differisca da $\langle x \rangle$, perché in quel caso si ha $(x_j - \langle x \rangle)$ e così $(x_j - \langle x \rangle)^2$ sarà grande per i valori rilevanti di p_j. D'altra parte, σ_x^2 sarà piccola se non è probabile che x_j differisca da $\langle x \rangle$, oppure se gli x_j si raggruppano attorno a $\langle x \rangle$, perché allora la quantità $(x_j - \langle x \rangle)^2$ sarà piccola per i valori rilevanti di p_j. In tal modo, vediamo che la varianza e la deviazione standard costituiscono entrambe una misura dello sparpagliamento della distribuzione attorno alla sua media.

L'equazione B.6 mostra che σ_x^2 è una somma di termini positivi, e così $\sigma_x^2 \geq 0$. Inoltre,

$$\begin{aligned} \sigma_x^2 &= \sum_{j=1}^{n} (x_j - \langle x \rangle)^2 p_j = \sum_{j=1}^{n} (x_j^2 - 2\langle x \rangle x_j + \langle x \rangle^2) p_j \\ &= \sum_{j=1}^{n} x_j^2 p_j - 2\sum_{j=1}^{n} \langle x \rangle x_j p_j + \sum_{j=1}^{n} \langle x \rangle^2 p_j \end{aligned} \tag{B.7}$$

Il primo termine che compare qui è proprio $\langle x^2 \rangle$ (si veda l'equazione B.5). Per valutare il secondo e il terzo termine, dobbiamo renderci conto che $\langle x \rangle$, la media di x_j, è solo un numero e come tale può essere fattorizzato in fronte alla sommatoria, lasciando una somma della forma $\sum x_j p_j$ nel secondo termine e $\sum p_j$ nel terzo termine. La somma $\sum x_j p_j$ è $\langle x \rangle$ per definizione e la somma $\sum p_j$ è l'unità a causa della normalizzazione (equazione B.3). Mettendo tutto insieme, troviamo che

$$\begin{aligned} \sigma_x^2 &= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2 \\ &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \geq 0 \end{aligned} \tag{B.8}$$

Siccome $\sigma_x^2 \geq 0$, vediamo che $\langle x^2 \rangle \geq \langle x \rangle^2$. Un esame dell'equazione B.6 mostra che $\sigma_x^2 = 0$ ovvero $\langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle$ solamente quando $x_j = \langle x \rangle$ con probabilità uno, un caso che non è realmente probabilistico perché l'evento j accade ad ogni esperimento.

Finora, abbiamo considerato solamente distribuzioni discrete, ma anche le distribuzioni continue sono importanti in chimica fisica. È conveniente sfruttare l'analogia con la massa unitaria. Si consideri una massa unitaria distribuita in modo continuo lungo l'asse x, oppure lungo un qualche intervallo dell'asse x. Definiamo la densità lineare di massa $\rho(x)$ per mezzo di

$$dm = \rho(x)dx$$

dove dm è la frazione di massa che giace tra x e $x + dx$. Allora, per analogia, noi diciamo che la probabilità che una certa quantità x, come la posizione di una particella in una scatola, giaccia tra x e $x + dx$ è

$$\text{Prob}(x, x + dx) = p(x)dx \tag{B.9}$$

e che

$$\text{Prob}(a \leq x \leq b) = \int_a^b p(x)dx \tag{B.10}$$

Nell'analogia con la massa, la quantità Prob$\{a \leq x \leq b\}$ è la frazione di massa giacente nell'intervallo $a \leq x \leq b$. La condizione di normalizzazione è

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x)dx = 1 \tag{B.11}$$

Ripercorrendo le equazioni dalla B.4 alla B.6, otteniamo le definizioni

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} xp(x)dx \tag{B.12}$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p(x)dx \tag{B.13}$$

e

$$\sigma_x^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 p(x)dx \tag{B.14}$$

ESEMPIO B.3 Forse la più semplice distribuzione continua è la cosiddetta distribuzione uniforme, in cui

$$\begin{aligned} p(x) &= \text{costante} = A \qquad & a \leq x \leq b \\ &= 0 \qquad & \text{altrove} \end{aligned}$$

Si mostri che A deve essere uguale $1/(b-a)$. Si valutino $\langle x \rangle$, $\langle x^2 \rangle$, σ_x^2 e σ_x per questa distribuzione.

Soluzione
Siccome $p(x)$ deve essere normalizzata,

$$\int_a^b p(x)dx = 1 = A\int_a^b dx = A(b-a)$$

Quindi, $A = 1/(b-a)$ e

$$\begin{aligned} p(x) &= \frac{1}{b-a} \qquad & a \leq x \leq b \\ &= 0 \qquad & \text{altrove} \end{aligned}$$

La media di x è data da

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_a^b xp(x)dx = \frac{1}{b-a}\int_a^b xdx \\ &= \frac{b^2-a^2}{2(b-a)} = \frac{b+a}{2} \end{aligned}$$

e il secondo momento di x da

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_a^b x^2 p(x)dx = \frac{1}{b-a}\int_a^b x^2 dx \\ &= \frac{b^3-a^3}{3(b-a)} = \frac{b^2+ab+a^2}{3} \end{aligned}$$

Infine, la varianza è data dall'equazione B.6, così

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{(b-a)^2}{12}$$

e la deviazione standard è

$$\sigma_x = \frac{(b-a)}{\sqrt{12}}$$

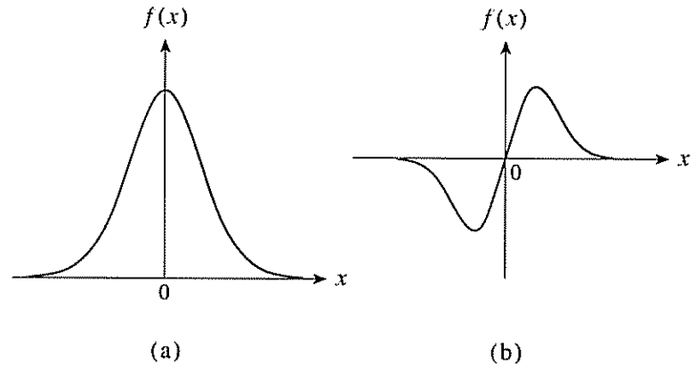


Figura B.2
(a) La funzione $f(x) = e^{-x^2}$ è una funzione pari, $f(x) = f(-x)$. (b) La funzione $f(x) = xe^{-x^2}$ è una funzione dispari, $f(x) = -f(-x)$.

ESEMPIO B.4 La distribuzione di probabilità più importante e che si incontra più comunemente è la *distribuzione gaussiana*, data da

$$p(x)dx = ce^{-x^2/2a^2}dx \qquad -\infty < x < \infty$$

Trovare c, $\langle x \rangle$, σ_x^2 e σ_x.

Soluzione
La costante c viene determinata tramite la normalizzazione:

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x)dx = 1 = c\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2a^2}dx \tag{B.15}$$

Se date un'occhiata ad una tavola degli integrali (per esempio, *The CRC Standard Mathematical Tables* oppure *The CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press), non trovate l'integrale che appare qui sopra, bensì l'integrale

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2}dx = \left(\frac{\pi}{4\alpha}\right)^{1/2} \tag{B.16}$$

La ragione per cui non trovate l'integrale con i limiti $(-\infty, \infty)$ è illustrata in figura B.2(a), dove la funzione $e^{-\alpha x^2}$ è rappresentata in funzione di x. Si noti che il grafico è simmetrico attorno all'asse verticale, cosicché le aree corrispondenti sui due lati dell'asse sono uguali. Una funzione avente la proprietà matematica per la quale $f(x) = f(-x)$ viene detta *funzione pari*. Per una funzione pari

$$\int_{-A}^{A} f_{\text{pari}}(x)dx = 2\int_0^A f_{\text{pari}}(x)dx \tag{B.17}$$

Se ci accorgiamo che $p(x) = ce^{-x^2/2a^2}$ è una funzione pari e usiamo l'equazione B.16, allora troviamo che

$$\begin{aligned} c\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2a^2}dx &= 2c\int_0^{\infty} e^{-x^2/2a^2}dx \\ &= 2c\left(\frac{\pi a^2}{2}\right)^{1/2} = 1 \end{aligned}$$

ovvero $c = 1/(2\pi a^2)^{1/2}$.

La media di x è data da

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} xp(x)dx = (2\pi a^2)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty} xe^{-x^2/2a^2}dx \tag{B.18}$$

L'integrando che appare nell'equazione B.18 è disegnato nella figura B.2(b). Notare che questo grafico è antisimmetrico attorno all'asse verticale e che l'area che si trova su un lato di tale asse annulla l'area corrispondente sull'altro lato. Una funzione che possiede la proprietà matematica per la quale $f(x) = -f(-x)$ viene detta *funzione dispari*. Per una funzione dispari, si ha

$$\int_{-A}^{A} f_{\text{dispari}}(x)dx = 0 \tag{B.19}$$

La funzione $xe^{-x^2/2a^2}$ è una funzione dispari, e così

$$\langle x \rangle = (2\pi a^2)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} xe^{-x^2/2a^2} dx = 0$$

Il secondo momento di x è dato da

$$\langle x^2 \rangle = (2\pi a^2)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2/2a^2} dx$$

In questo caso, l'integrando è pari perché $y(x) = x^2 e^{-x^2/2a^2} = y(-x)$. Perciò,

$$\langle x^2 \rangle = 2(2\pi a^2)^{-1/2} \int_{0}^{\infty} x^2 e^{-x^2/2a^2} dx$$

L'integrale

$$\int_0^\infty x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{4\alpha} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \tag{B.20}$$

si può trovare sulle tavole, così

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2}{(2\pi a^2)^{1/2}} \frac{(2\pi a^2)^{1/2} a^2}{2} = a^2$$

Dal momento che $\langle x \rangle = 0$, allora $\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle$, e quindi σ_x è data da

$$\sigma_x = a$$

La deviazione standard di una distribuzione normale è il parametro che appare nell'esponenziale. La notazione standard di una funzione di distribuzione gaussiana normalizzata è

$$p(x)dx = (2\pi\sigma_x^2)^{-1/2} e^{-x^2/2\sigma_x^2} dx \tag{B.21}$$

La figura B.3 illustra l'equazione B.21 per vari valori di σ_x. Notare che le curve diventano più sottili e più alte abbassando il valore di σ_x.

Una versione più generale di distribuzione gaussiana è

$$p(x)dx = (2\pi\sigma_x^2)^{-1/2} e^{-(x-\langle x \rangle)^2/2\sigma_x^2} dx \tag{B.22}$$

Questa espressione è simile a quella della figura B.3, eccetto il fatto che le curve sono centrate in $x = \langle x \rangle$ piuttosto che in $x = 0$. La distribuzione gaussiana è una delle distribuzioni di probabilità più importanti e più comunemente usate in tutte le scienze.

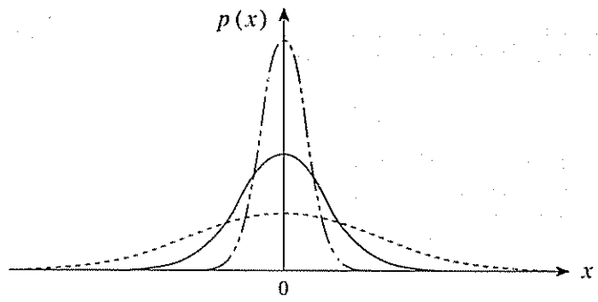


Figura B.3
Grafico della distribuzione gaussiana, $p(x)$, (equazione B.21) per tre valori di σ_x. La curva punteggiata corrisponde a $\sigma_x = 2$, la curva continua a $\sigma_x = 1$, quella tratteggiata a $\sigma_x = 0\,5$.

Esercizi

B–1. Si consideri una particella vincolata a restare lungo un segmento unidimensionale che va da 0 fino a a. Nel prossimo capitolo impareremo che la probabilità che una particella giaccia tra x e $x + dx$ è data da

$$p(x)dx = \frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi x}{a}dx$$

dove $n = 1, 2, 3, \ldots$. Per prima cosa, si mostri che $p(x)$ è normalizzata. Ora si calcoli la posizione media della particella lungo il segmento di linea. Gli integrali di cui avete bisogno sono (*The CRC Handbook of Chemistry and Physics* oppure *The CRC Standard Mathematical Tables*, CRC Press)

$$\int \sin^2 \alpha x dx = \frac{x}{2} - \frac{\sin 2\alpha x}{4\alpha}$$

e

$$\int x\sin^2 \alpha x dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x\sin 2\alpha x}{4\alpha} - \frac{\cos 2\alpha x}{8\alpha^2}$$

B–2. Calcolate la varianza associata con la distribuzione di probabilità data nell'esercizio B–1. L'integrale indispensabile è (*tavole CRC*)

$$\int x^2\sin^2 \alpha x dx = \frac{x^3}{6} - \left(\frac{x^2}{4\alpha} - \frac{1}{8\alpha^3}\right)\sin 2\alpha x - \frac{x\cos 2\alpha x}{4\alpha^2}$$

B–3. Usando la distribuzione di probabilità fornita nell'esercizio B–1, si calcoli la probabilità che la particella venga individuata tra 0 e $a/2$. L'integrale che serve è dato nell'esercizio B–1.

B–4. Si dimostri esplicitamente che

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}dx = 2\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2}dx$$

spezzando l'integrale da $-\infty$ a ∞ in uno che va da $-\infty$ a 0 e un altro da 0 a ∞. Ora porre $z = -x$ nel primo integrale e $z = x$ nel secondo per dimostrare la precedente relazione.

B–5. Utilizzando la procedura dell'esercizio B–4, si dimostri in modo esplicito che

$$\int_{-\infty}^{\infty} xe^{-\alpha x^2}dx = 0$$

B–6. Nel capitolo 27 impareremo che le molecole di un gas viaggiano a varie velocità e che la probabilità che una molecola possieda una velocità compresa tra v e $v + dv$ è data da

$$p(v)dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}dv \qquad 0 \le v < \infty$$

dove m è la massa della particella, k_B è la costante di Boltzmann (la costante molare dei gas R divisa per la costante di Avogadro), e T è la temperatura in

Kelvin. La distribuzione di probabilità delle velocità molecolari viene chiamata distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Mostrare dapprima che $p(v)$ è normalizzata, e poi determinare la velocità media in funzione della temperatura. Gli integrali necessari sono (*tavole CRC*)

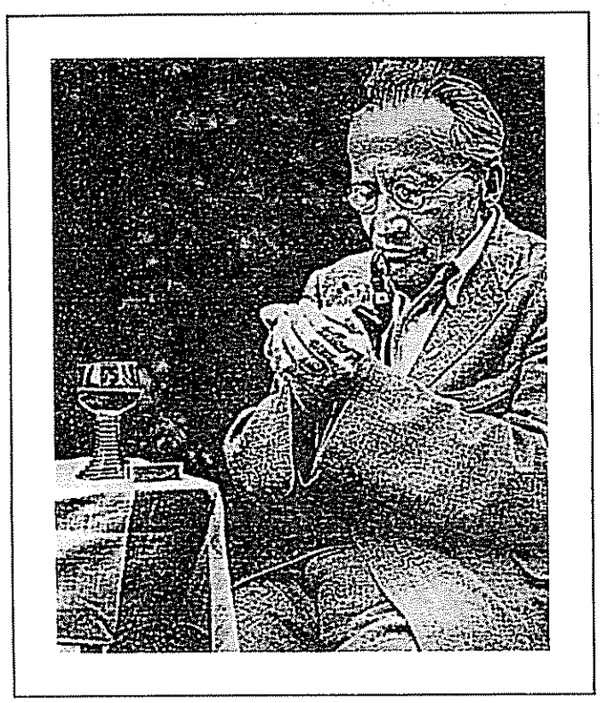
$$\int_0^{\infty} x^{2n}e^{-\alpha x^2}dx = \frac{1\cdot 3\cdot 5\cdots(2n-1)}{2^{n+1}\alpha^n}\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \qquad n \ge 1$$

e

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1}e^{-\alpha x^2}dx = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}$$

dove $n!$ è il fattoriale di n, ovvero $n! = n(n-1)(n-2)\cdots 1$.

B–7. Si usi la distribuzione di Maxwell-Boltzmann dell'esercizio B–6 per determinare l'energia cinetica media di una molecola in fase gassosa in funzione della temperatura. L'integrale che serve è dato nell'esercizio B–6.



Erwin Schrödinger nacque a Vienna, in Austria, il 12 agosto 1887, e ivi morì nel 1961. Ricevette il Ph D. in fisica teorica nel 1910 all'Università di Vienna, poi ricoprì un certo numero di incarichi in Germania e nel 1927 successe a Max Planck all'Università di Berlino su richiesta dello stesso Planck. Schrödinger lasciò Berlino nel 1933 a causa della sua opposizione a Hitler e alla politica nazista e infine si trasferì all'Università di Graz in Austria nel 1936. Dopo l'invasione dell'Austria da parte della Germania, nel 1936 fu rimosso con la forza dalla sua cattedra. Poi si trasferì all'Istituto di Studi Avanzati, che fu creato apposta per lui, presso lo University College di Dublino, in Irlanda. Vi rimase per 17 anni e poi si ritirò nella sua Austria, dove era nato. Schrödinger condivise il premio Nobel per la fisica con Paul Dirac nel 1933 per la "scoperta di nuove forme produttive della teoria atomica." Il fisico austriaco respinse l'interpretazione probabilistica della funzione d'onda, cosa che lo portò ad essere in serio disaccordo con Max Born, ma nonostante ciò essi mantennero una grande amicizia. Schrödinger preferiva lavorare da solo, per questo non si sviluppò una scuola attorno a lui, come accadde per altri fondatori della meccanica quantistica. Il suo autorevole libro *What is Life?* (trad.it. *Che cos'è la vita*, Firenze, 1947) destò nei fisici un grande interesse per la biologia. La sua vita personale, che fu assai anticonvenzionale, è stata narrata in modo avvincente da Walter Moore nel suo libro *Schrödinger, Life and Thought* (Cambridge University Press, 1989).

Capitolo 3

L'equazione di Schrödinger e la particella contenuta in una scatola

L'equazione di Schrödinger è la nostra equazione fondamentale della meccanica quantistica. Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger vengono chiamate *funzioni d'onda*. Vedremo che la funzione d'onda fornisce una descrizione completa di qualsiasi sistema. In questo capitolo, presentiamo e discutiamo la versione dell'equazione di Schrödinger che non contiene il tempo come variabile. Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger indipendenti dal tempo si chiamano *funzioni d'onda dello stato stazionario*. Molti problemi di interesse per i chimici possono essere trattati usando solamente le funzioni d'onda dello stato stazionario. Non prenderemo in considerazione alcuna dipendenza temporale fino al capitolo 13, dove discuteremo la spettroscopia molecolare.

In questo capitolo, faremo conoscere l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo e poi la applicheremo ad una particella libera di massa m vincolata a restare lungo un intervallo unidimensionale di lunghezza a. Questo sistema si chiama *particella contenuta in una scatola* e il calcolo delle sue proprietà è un classico problema introduttivo alla meccanica quantistica. Il problema della particella in una scatola è molto semplice e allo stesso tempo molto istruttivo. Nel corso della discussione di questo problema, introdurremo l'interpretazione probabilistica della funzione d'onda e la sfrutteremo per illustrare l'applicazione del principio di indeterminazione alla particella contenuta in una scatola.

3.1. L'equazione di Schrödinger serve per calcolare la funzione d'onda di una particella

Non possiamo ricavare l'equazione di Schrödinger così come non si possono ricavare le leggi di Newton, in particolare la seconda, $f = ma$. Considereremo l'equazione di Schrödinger come postulato fondamentale, o assioma, della meccanica quantistica, proprio come le leggi di Newton sono postulati fondamentali della meccanica clas-

sica. Anche se non siamo in grado di ottenere l'equazione di Schrödinger, possiamo almeno far vedere che essa è ragionevole e forse perfino ripercorrere la linea di pensiero originale di Schrödinger. Abbiamo terminato il capitolo 1 con una discussione sulle onde materiali, arguendo che, oltre all'ovvio carattere corpuscolare, la materia possiede proprietà ondulatorie. Come racconta un aneddoto, all'incontro in cui venne discussa questa nuova idea di onde materiali, qualcuno accennò che se la materia possiede in effetti proprietà ondulatorie, allora dovrebbe esistere una qualche sorta di equazione d'onda che la governa.

Per semplicità, iniziamo con l'equazione d'onda unidimensionale classica:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \tag{3.1}$$

Nel capitolo 2 abbiamo visto che l'equazione 3.1 può essere risolta col metodo della separazione delle variabili e che $u(x,t)$ si può scrivere come il prodotto di una funzione dipendente da x per una funzione armonica o sinusoidale del tempo. Esprimiamo la parte temporale come $\cos \omega t$ (cf. l'equazione 2.25) e scriviamo $u(x,t)$ nel modo seguente

$$u(x,t) = \psi(x)\cos \omega t \tag{3.2}$$

Dal momento che $\psi(x)$ è il fattore spaziale dell'ampiezza $u(x,t)$, chiameremo $\psi(x)$ *ampiezza spaziale* dell'onda. Se sostituiamo l'equazione 3.2 nella 3.1, otteniamo un'equazione per l'ampiezza spaziale $\psi(x)$,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2}\psi(x) = 0 \tag{3.3}$$

Utilizzando il fatto che $\omega = 2\pi\nu$ e che $\nu\lambda = v$, l'equazione 3.3 diventa

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi(x) = 0 \tag{3.4}$$

Ora introduciamo l'idea di de Broglie sulle onde materiali nell'equazione 3.4. L'energia totale di una particella è la somma della sua energia cinetica e della sua energia potenziale,

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x) \tag{3.5}$$

dove $p = mv$ è l'impulso della particella e $V(x)$ è la sua energia potenziale. Se risolviamo la 3.5 per l'impulso p, troviamo

$$p = \{2m[E - V(x)]\}^{1/2} \tag{3.6}$$

Secondo la formula di de Broglie,

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\{2m[E - V(x)]\}^{1/2}}$$

Sostituendo quest'ultima nell'equazione 3.4, si trova

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0 \tag{3.7}$$

in cui $\hbar$ (chiamata h *tagliata*) $= h/2\pi$.

La 3.7 è la famosa *equazione di Schrödinger*, un'equazione differenziale la cui soluzione, $\psi(x)$, descrive una particella di massa m che si muove in un potenziale descritto da $V(x)$. A questo punto, l'esatta natura di $\psi(x)$ è vaga, ma in analogia con l'equazione d'onda classica, essa è una misura dell'ampiezza dell'onda materiale e viene chiamata funzione d'onda della particella. L'equazione 3.7 non contiene il tempo ed è denominata *equazione di Schrödinger indipendente dal tempo*. Le

funzioni d'onda che si ottengono dalla 3.7 si chiamano *funzioni d'onda degli stati stazionari*. Sebbene vi sia un'equazione di Schrödinger più generale che contiene una dipendenza temporale (paragrafo 4–4), nel corso di questo libro vedremo che molti problemi di interesse chimico si possono descrivere in termini di funzioni d'onda di stati stazionari.

L'equazione 3.7 può essere riscritta nella forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \tag{3.8}$$

Questo sarà un modo particolarmente elegante di scrivere l'equazione di Schrödinger quando introdurremo il concetto di operatore nel paragrafo 3–2.

3.2. Le grandezze della meccanica classica si rappresentano in meccanica quantistica tramite operatori lineari.

Un *operatore* è un simbolo che ordina di agire in un qualche modo su ciò che appare dopo di esso. Per esempio, possiamo considerare dy/dx come l'operatore d/dx agente sulla funzione $y(x)$. Alcuni altri esempi di operatori sono: SQR (eleva al quadrato), $\int_0^1$ (integra tra 0 e 1), 3 (moltiplica per 3), $\partial/\partial y$ (esegue la derivata parziale rispetto a y). Solitamente un operatore si indica per mezzo di una lettera maiuscola con un cappello posto al di sopra, ad esempio, $\hat{A}$. Così scriviamo

$$\hat{A}f(x) = g(x)$$

per indicare che l'operatore $\hat{A}$ agisce su $f(x)$ per dare una nuova funzione $g(x)$.

ESEMPIO 3.1 Si eseguano le seguenti operazioni:

a. $\hat{A}(2x), \quad \hat{A} = \dfrac{d^2}{dx^2}$

b. $\hat{A}(x^2), \quad \hat{A} = \dfrac{d^2}{dx^2} + 2\dfrac{d}{dx} + 3$

c. $\hat{A}(xy^3), \quad \hat{A} = \dfrac{\partial}{\partial y}$

d. $\hat{A}(e^{ikx}), \quad \hat{A} = -i\hbar\dfrac{d}{dx}$

Soluzione

a. $\hat{A}(2x) = \dfrac{d^2}{dx^2}(2x) = 0$

b. $\hat{A}(x^2) = \dfrac{d^2}{dx^2}x^2 + 2\dfrac{d}{dx}x^2 + 3x^2 = 2 + 4x + 3x^2$

c. $\hat{A}(xy^3) = \dfrac{\partial}{\partial y}xy^3 = 3xy^2$

d. $\hat{A}(e^{ikx}) = -i\hbar\dfrac{d}{dx}e^{ikx} = k\hbar e^{ikx}$

In meccanica quantistica abbiamo a che fare soltanto con *operatori lineari*. Si dice che un operatore è lineare se

$$\hat{A}[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = c_1\hat{A}f_1(x) + c_2\hat{A}f_2(x) \tag{3.9}$$

dove c_1 e c_2 sono costanti (possibilmente complesse). Chiaramente, gli operatori "derivata" e "integrale" sono lineari perché

$$\frac{d}{dx}[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = c_1 \frac{df_1}{dx} + c_2 \frac{df_2}{dx}$$

e

$$\int [c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)]\, dx = c_1 \int f_1(x) dx + c_2 \int f_2(x) dx$$

D'altra parte, l'operatore di elevamento al quadrato, SQR, non è lineare perché

$$\begin{aligned} \text{SQR}\,[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] &= c_1^2 f_1^2(x) + c_2^2 f_2^2(x) + 2c_1 c_2 f_1(x) f_2(x) \\ &\neq c_1 f_1^2(x) + c_2 f_2^2(x) \end{aligned}$$

e quindi non soddisfa la definizione data nella 3.9.

ESEMPIO 3.2 Si determini se i seguenti operatori sono lineari o non lineari:

a. $\hat{A} f(x) = \text{SQRT}\ f(x)$ (esegue la radice quadata)

b. $\hat{A} f(x) = x^2 f(x)$

Soluzione

a. $\hat{A}[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = \text{SQRT}\ [c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)]$
$= [c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)]^{1/2} \neq c_1 f_1^{1/2}(x) + c_2 f_2^{1/2}(x)$
e così SQRT è un operatore non lineare

b. $\hat{A}[c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)] = x^2 [c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x)]$
$= c_1 x^2 f_1(x) + c_2 x^2 f_2(x) = c_1 \hat{A} f_1(x) + c_2 \hat{A} f_2(x)$
quindi x^2 (moltiplicare per x^2) è un operatore lineare.

3.3. Si può formulare l'equazione di Schrödinger come problema agli autovalori

In chimica fisica si incontra di frequente il seguente problema: dato $\hat{A}$, si trovi una funzione $\phi(x)$ ed una costante a tali che

$$\hat{A}\phi(x) = a\phi(x) \tag{3.10}$$

Si noti che il risultato dell'azione di $\hat{A}$ sulla funzione $\phi(x)$ è semplicemente quello di ridare ancora $\phi(x)$, solamente moltiplicata per un fattore costante. Senza dubbio, $\hat{A}$ e $\phi(x)$ possiedono una relazione molto speciale fra di loro. La funzione $\phi(x)$ si chiama *autofunzione* dell'operatore $\hat{A}$, e a si chiama *autovalore*. Il problema di determinare $\phi(x)$ e a per un dato $\hat{A}$ si chiama *problema agli autovalori*.

ESEMPIO 3.3 Dimostrare che $e^{\alpha x}$ è un'autofunzione dell'operatore d^n/dx^n. Qual è l'autovalore?

Soluzione
Deriviamo $e^{\alpha x}$ n volte per ottenere

$$\frac{d^n}{dx^n} e^{\alpha x} = \alpha^n e^{\alpha x}$$

e così l'autovalore è α^n

Gli operatori sono quantità che possono essere immaginarie o complesse. Presto impareremo che in meccanica quantistica la componente x dell'impulso si può rappresentare per mezzo di un operatore della forma

$$\hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \tag{3.11}$$

ESEMPIO 3.4 Far vedere che e^{ikx} è un'autofunzione dell'operatore $\hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. Qual è l'autovalore?

Soluzione
Applicando $\hat{P}_x$ a e^{ikx} si trova

$$\hat{P}_x e^{ikx} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} = \hbar k e^{ikx}$$

quindi vediamo che e^{ikx} è un'autofunzione e $\hbar k$ è l'autovalore dell'operatore $\hat{P}_x$.

Ritorniamo all'equazione 3.8 e scriviamo il suo lato di sinistra nella forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\psi(x) = E\psi(x) \tag{3.12}$$

Se denotiamo l'operatore tra parentesi quadre con $\hat{H}$, allora l'equazione 3.12 può essere scritta come

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \tag{3.13}$$

Abbiamo formulato l'equazione di Schrödinger come un problema agli autovalori. L'operatore $\hat{H}$,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \tag{3.14}$$

si chiama *operatore hamiltoniano*. La funzione d'onda è un'autofunzione dell'operatore hamiltoniano e l'energia è un autovalore. Ciò suggerisce una corrispondenza tra l'operatore hamiltoniano e l'energia. Vedremo che tali corrispondenze tra operatori e variabili classiche sono fondamentali nel formalismo della meccanica quantistica.

Se, nell'equazione 3.14, $V(x) = 0$, l'energia è tutta cinetica, perciò definiamo l'operatore energia cinetica secondo la seguente formula

$$\hat{K}_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \tag{3.15}$$

(Per la precisione, qui la derivata dovrebbe essere parziale, ma per ora consideriamo solamente sistemi unidimensionali.) Inoltre, classicamente $K = p^2/2m$ e quindi concludiamo che il quadrato dell'operatore impulso è dato da $2m\hat{K}_x$, ovvero

$$\hat{P}_x^2 = -\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2} \tag{3.16}$$

Possiamo interpretare l'operatore $\hat{P}_x^2$ considerando il caso di due operatori che agiscono in successione, come in $\hat{A}\hat{B}f(x)$. In casi come questo, facciamo agire un operatore per volta, lavorando da destra a sinistra. Quindi

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}[\hat{B}f(x)] = \hat{A}h(x)$$

dove $h(x) = \hat{B}f(x)$. Ancora una volta, richiediamo che tutte le operazioni indicate siano compatibili. Se $\hat{A} = \hat{B}$, abbiamo $\hat{A}\hat{A}f(x)$ e indichiamo questo termine con $\hat{A}^2f(x)$. Si noti che $\hat{A}^2f(x) \neq [\hat{A}f(x)]^2$ per una $f(x)$ arbitraria.

ESEMPIO 3.5 Dato $\hat{A} = d/dx$ e $\hat{B} = x^2$ (moltiplicazione per x^2), mostrare (a) che $\hat{A}^2f(x) \neq [\hat{A}f(x)]^2$ e (b) che $\hat{A}\hat{B}f(x) \neq \hat{B}\hat{A}f(x)$ per una $f(x)$ arbitraria.

Soluzione

$$\hat{A}^2f(x) = \frac{d}{dx}\left(\frac{df}{dx}\right) = \frac{d^2f}{dx^2}$$

$$[\hat{A}f(x)]^2 = \left(\frac{df}{dx}\right)^2 \neq \frac{d^2f}{dx^2}$$

per una arbitraria $f(x)$.

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = \frac{d}{dx}[x^2f(x)] = 2xf(x) + x^2\frac{df}{dx}$$

$$\hat{B}\hat{A}f(x) = x^2\frac{df}{dx} \neq \hat{A}\hat{B}f(x)$$

per una generica $f(x)$. Così vediamo che l'ordine di applicazione degli operatori deve essere specificato. Se $\hat{A}$ e $\hat{B}$ sono tali per cui

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{B}\hat{A}f(x)$$

per ogni compatibile $f(x)$, allora si dice che i due operatori *commutano*. Comunque, i due operatori che appaiono in questo esempio non commutano.

Usando il fatto che $\hat{P}_x^2$ significa avere due applicazioni successive di $\hat{P}_x$, notiamo che l'operatore $\hat{P}_x^2$ nell'equazione 3.16 si può fattorizzare come

$$\hat{P}_x^2 = -\hbar^2\frac{d^2}{dx^2} = \left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)$$

cosicché possiamo dire che $-i\hbar d/dx$ è uguale all'operatore impulso. Si noti che questa definizione è coerente con l'equazione 3.11.

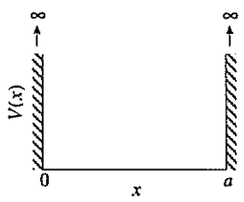


Figura 3.1
La geometria del problema di una particella in una scatola unidimensionale.

3.4. Le funzioni d'onda possiedono un'interpretazione probabilistica

In questo paragrafo studieremo il caso di una particella libera di massa m vincolata a giacere lungo l'asse x tra $x = 0$ e $x = a$. Questo caso viene chiamato *problema di una particella contenuta in una scatola unidimensionale* (cf. la figura 3.1). È un problema matematicamente piuttosto semplice, in tal modo possiamo studiare le soluzioni in grande dettaglio, traendo e discutendo le loro conseguenze fisiche, che a loro volta si possono trasportare a problemi più complessi. In più, vedremo che questo semplice modello possiede almeno una grossolana applicazione agli elettroni π di un idrocarburo lineare coniugato.

Il termine *particella libera* significa che la particella non risente di alcuna energia potenziale ossia che $V(x) = 0$. Se poniamo $V(x) = 0$ nell'equazione 3.7, vediamo che l'equazione di Schrödinger per una particella libera contenuta in una scatola unidimensionale è

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0 \qquad 0 \leq x \leq a \tag{3.17}$$

La particella è vincolata a stare nella regione $0 \leq x \leq a$ e perciò non la si può trovare al di fuori di questa regione (si veda la figura 3.1). Per implementare la condizione che la particella sia confinata entro la regione $0 \leq x \leq a$, dobbiamo formulare una interpretazione della funzione d'onda $\psi(x)$. Abbiamo detto che in un certo senso $\psi(x)$ rappresenta l'ampiezza della particella. Dal momento che l'intensità di un'onda è il quadrato del modulo dell'ampiezza (cf. l'esercizio 3–31), possiamo scrivere che l'"intensità della particella" è proporzionale a $\psi^*(x)\psi(x)$, dove l'asterisco qui indica il complesso coniugato [si ricordi che $\psi^*(x)\psi(x)$ è una quantità reale; si veda l'appendice A]. Il problema consiste proprio nel significato da attribuire all'intensità. Originariamente Schrödinger lo interpretò nella maniera seguente. Supponiamo che la particella sia un elettrone; quindi Schrödinger considerò $e\psi^*(x)\psi(x)$ come la densità di carica e $e\psi^*(x)\psi(x)dx$ come la quantità di carica tra x e $x + dx$. Così presumibilmente egli immaginava l'elettrone esteso su tutta la regione. Comunque, qualche anno più tardi, Max Born, un fisico tedesco che lavorava sulla teoria dello scattering, scoprì che questa interpretazione conduceva a difficoltà logiche e la sostituì interpretando $\psi^*(x)\psi(x)dx$ come la *probabilità che la particella sia localizzata tra x e $x + dx$*. Ai nostri giorni il punto di vista di Born è generalmente accettato.

Siccome la particella è confinata nella regione $0 \leq x \leq a$, la probabilità che essa si trovi al di fuori di questa regione è nulla. Di conseguenza, richiederemo che si abbia $\psi(x) = 0$ al di fuori della regione $0 \leq x \leq a$, che è il modo matematico con cui noi confiniamo la particella entro questa regione. Inoltre, siccome $\psi(x)$ è una misura della posizione della particella, richiederemo che $\psi(x)$ sia una funzione continua. Se $\psi(x) = 0$ fuori dall'intervallo $0 \leq x \leq a$ ed è una funzione continua, allora

$$\psi(0) = \psi(a) = 0$$

Queste sono le condizioni al contorno che imponiamo al problema.

3.5. L'energia di una particella contenuta in una scatola è quantizzata

La soluzione generale dell'equazione 3.17 è (si veda l'esempio 2–4)

$$\psi(x) = A\cos kx + B\sin kx$$

con

$$k = \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar} = \frac{2\pi(2mE)^{1/2}}{h} \tag{3.18}$$

La prima condizione al contorno richiede che $\psi(0) = 0$, che implica immediatamente $A = 0$ perché $\cos(0) = 1$ e $\sin(0) = 0$. La seconda condizione al contorno poi ci dà

$$\psi(a) = B\sin ka = 0 \tag{3.19}$$

Rigettiamo l'ovvia scelta che $B = 0$ poiché porta alla soluzione banale o fisicamente non interessante, $\psi(x) = 0$, per ogni x. L'altra scelta è che

$$ka = n\pi \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots \tag{3.20}$$

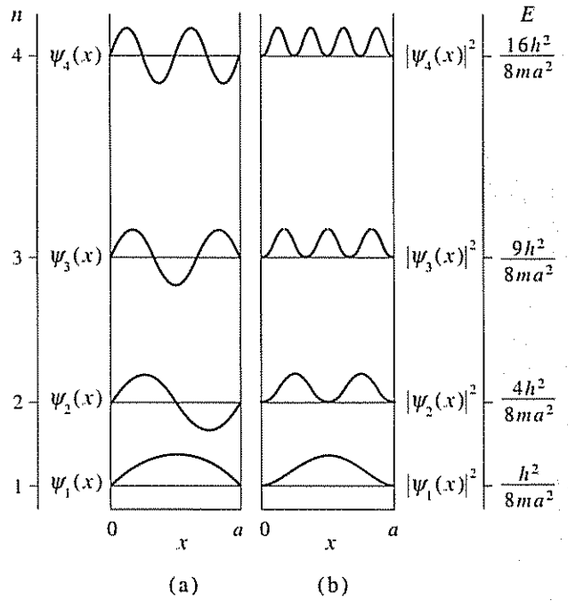


Figura 3.2
Livelli energetici, funzioni d'onda (a), e densità di probabilità (b) di una particella contenuta in una scatola.

(si faccia un confronto con le equazioni dalla 2.18 alla 2.20). Usando per k l'espressione 3.18, troviamo che

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots \tag{3.21}$$

In tal modo, risulta che l'energia assume soltanto i valori discreti forniti dalla 3.21 e nessun altro valore. Si dice che l'energia della particella è *quantizzata* e l'intero n viene chiamato *numero quantico*. Notare che la quantizzazione emerge in modo naturale dalle condizioni al contorno. Siamo andati oltre lo stadio di Planck e di Bohr, dove i numeri quantici venivano introdotti *ad hoc*. La naturale comparsa dei numeri quantici si rivelò un'eccitante caratteristica dell'equazione di Schrödinger, e, nell'introduzione al primo della serie dei suoi quattro articoli ormai famosi pubblicati nel 1926, Schrödinger disse:

> "In questa comunicazione desidero dimostrare che le regole usuali della quantizzazione possono essere sostituite da un altro postulato (l'equazione di Schrödinger) in cui non si fa riferimento a numeri interi. Al contrario, l'introduzione degli interi emerge nello stesso modo naturale in cui avviene, per esempio, nella corda vibrante, per la quale il numero di nodi è un intero. Il nuovo concetto si può generalizzare e credo che esso penetri profondamente all'interno della vera natura delle leggi quantistiche."
> [tratto da *Annalen der Physik* **79**, 361 (1926)]

La funzione d'onda corrispondente ad E_n è

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= B \sin kx \\ &= B \sin \frac{n\pi x}{a} \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots \end{aligned} \tag{3.22}$$

Tra breve determineremo la costante B. Queste funzioni d'onda sono rappresentate nei grafici della figura 3.2. Esse assomigliano proprio alle onde stazionarie che si

generano in una corda vibrante (cf. figura 2.3). Notare che l'energia cresce col numero di nodi.

Il modello di una particella in una scatola unidimensionale è stato applicato agli elettroni di tipo π degli idrocarburi lineari coniugati. Si consideri il butadiene, $H_2C{=}CHCH{=}CH_2$, il quale possiede quattro elettroni π. Sebbene il butadiene, come tutti i polieni, non sia una molecola lineare, noi assumeremo per semplicità che in esso gli elettroni π si muovano lungo un segmento di linea retta la cui lunghezza può essere stimata come due lunghezze di legame C=C (2×135 pm) più un legame C—C (154 pm) più l'estensione del raggio di un atomo di carbonio a ciascuna estremità (2×77.0 pm = 154 pm), dando una lunghezza totale di 578 pm. Secondo l'equazione 3.21, le energie permesse sono date da

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8m_e a^2} \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots$$

Ma il principio di esclusione di Pauli (che discuteremo più avanti, anche se qui si assume la sua conoscenza dalla chimica generale) dice che ciascuno di questi stati può possedere soltanto due elettroni (con spin opposti) e così i quattro elettroni π riempiono i primi due livelli, come mostrato nella figura 3.3. L'energia del primo stato eccitato di questo sistema di quattro elettroni π è quella che si ha promuovendo un elettrone allo stato con $n = 3$ (cf. la figura 3.3), mentre l'energia necessaria per avere una transizione dallo stato $n = 2$ allo stato $n = 3$ è

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m_e a^2}(3^2 - 2^2)$$

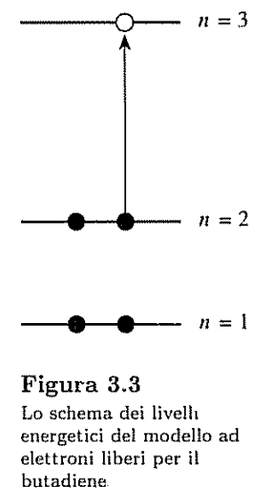


Figura 3.3
Lo schema dei livelli energetici del modello ad elettroni liberi per il butadiene.

La massa m_e è quella dell'elettrone (9.109×10^{-31} kg), e la lunghezza della scatola si è visto in precedenza essere 578 pm, ossia 578×10^{-12} m. Quindi, si ha

$$\Delta E = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})^2 5}{8(9.109 \times 10^{-31}\ \text{kg})(578 \times 10^{-12}\ \text{m})^2} = 9.02 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

e

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = 4.54 \times 10^4\ \text{cm}^{-1}$$

Il butadiene ha una banda di assorbimento a 4.61×10^4 cm^{-1}, e così constatiamo che questo semplicissimo modello, chiamato *modello ad elettroni liberi*, può avere un notevole successo nella spiegazione dello spettro di assorbimento del butadiene (cf. l'esercizio 3-6).

3.6. Le funzioni d'onda devono essere normalizzate

Secondo l'interpretazione di Born,

$$\psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = B^* B \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx \tag{3.23}$$

è la probabilità che la particella si trovi tra x e $x + dx$. Siccome la particella è confinata entro la regione $0 \le x \le a$, è certo che ivi essa si trovi, pertanto la probabilità che la particella giaccia tra 0 e a è uno (equazione B.11), ovvero

$$\int_0^a \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = 1 \tag{3.24}$$

Se sostituiamo l'equazione 3.23 nella 3.24, troviamo che

$$|B|^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = 1 \tag{3.25}$$

Indichiamo la quantità $n\pi x/a$ con z nella 3.25 per ottenere

$$\int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{a}{n\pi} \int_0^{n\pi} \sin^2 z dz = \frac{a}{n\pi} \left(\frac{n\pi}{2}\right) = \frac{a}{2} \tag{3.26}$$

Quindi, $B^2(a/2) = 1$, $B = (2/a)^{1/2}$, e

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{n\pi x}{a} \qquad 0 \le x \le a \qquad n = 1, 2, \ldots \tag{3.27}$$

Una funzione d'onda che soddisfa la condizione 3.24, in particolate quella fornita nella 3.27, si dice che è *normalizzata*. Quando la costante che moltiplica una funzione d'onda viene fissata per assicurare che l'equazione 3.24 sia soddisfatta, la costante che ne risulta viene chiamata *costante di normalizzazione*. Dal momento che l'operatore hamiltoniano è lineare, se ψ è una soluzione di $\hat{H}\psi = E\psi$, allora qualsiasi costante, diciamo A, moltiplicata per ψ è anch'essa una soluzione, e A si può sempre scegliere in modo da produrre una soluzione normalizzata dell'equazione di Schrödinger, $\hat{H}\psi = E\psi$ (cf. l'esercizio 3–7).

Siccome $\psi^*(x)\psi(x)dx$ è la probabilità di trovare la particella tra x e $x + dx$, la probabilità di incontrare la particella all'interno dell'intervallo $x_1 \le x \le x_2$ è

$$\text{Prob}(x_1 \le x \le x_2) = \int_{x_1}^{x_2} \psi^*(x)\psi(x)dx \tag{3.28}$$

ESEMPIO 3.6 Calcolare la probabilità che una particella contenuta in una scatola unidimensionale di lunghezza a si trovi tra 0 e $a/2$.

Soluzione

La probabilità che la particella venga trovata tra 0 e $a/2$ è

$$\text{Prob}(0 \le x \le a/2) = \int_0^{a/2} \psi^*(x)\psi(x)dx = \frac{2}{a} \int_0^{a/2} \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx$$

Se poniamo $n\pi x/a$ essere uguale a z, allora troviamo

$$\begin{aligned} \text{Prob}(0 \le x \le a/2) &= \frac{2}{n\pi} \int_0^{n\pi/2} \sin^2 z dz = \frac{2}{n\pi} \left| \frac{x}{2} - \frac{\sin 2x}{4} \right|_0^{n\pi/2} \\ &= \frac{2}{n\pi} \left(\frac{n\pi}{4} - \frac{\sin n\pi}{4} \right) = \frac{1}{2} \quad \text{(per ogni } n\text{)} \end{aligned}$$

In tal modo, la probabilità che la particella giaccia in una metà dell'intervallo $0 \le x \le a$ è $\frac{1}{2}$.

Possiamo sfruttare la figura 3.2 e una piccola variazione dell'esempio 3–6 per illustrare un principio fondamentale della meccanica quantistica. La figura 3.2 mostra che, per lo stato $n = 1$, la particella può essere trovata più facilmente nella zona centrale della scatola, ma all'aumentare di n la densità di probabilità diventa più uniformemente distribuita. La figura 3.4 illustra che la densità di probabilità $\psi_n^*(x)\psi_n(x) = (2/a)\sin^2 n\pi x/a$, per $n = 20$ è distribuita abbastanza uniformemente da 0 a a. Infatti, una variazione dell'esempio 3–6 (esercizio 3–8) ci dà

$$\text{Prob}(0 \le x \le a/4) = \text{Prob}(3a/4 \le x \le a) = \begin{cases} \frac{1}{4} & n \text{ pari} \\ \frac{1}{4} - \frac{(-1)^{\frac{n-1}{2}}}{2\pi n} & n \text{ dispari} \end{cases}$$

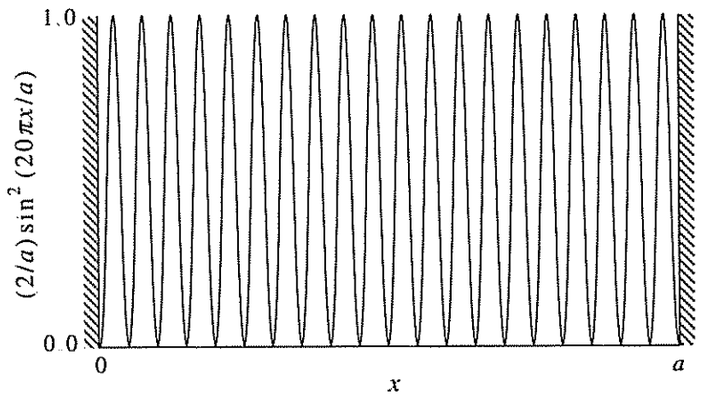


Figura 3.4
La densità di probabilità, $\psi_n^*(x)\psi_n(x) = (2/a)\sin^2 n\pi x/a$ per $n = 20$, fornisce un'idea del principio di corrispondenza, il quale dice che al limite per grandi valori di n la particella tende a comportarsi classicamente.

e

$$\text{Prob}(a/4 \le x \le a/2) = \text{Prob}(a/2 \le x \le 3a/4) = \begin{cases} \frac{1}{4} & n \text{ pari} \\ \frac{1}{4} + \frac{(-1)^{\frac{n-1}{2}}}{2\pi n} & n \text{ dispari} \end{cases}$$

In entrambi i casi, le probabilità si avvicinano a 1/4 per grandi valori di n. Si trova un risultato simile per qualsiasi suddivisione in intervalli uguali. In altre parole, la densità di probabilità tende a diventare uniforme all'aumentare di n, che è il comportamento atteso per una particella classica, la quale non ha motivo di preferire alcuna posizione tra 0 e a.

Questi risultati danno un'idea del *principio di corrispondenza*, secondo il quale le previsioni della meccanica quantistica e quelle della meccanica classica tendono a corrispondere per grandi numeri quantici. Il limite di grandi valori dei numeri quantici viene spesso chiamato *limite classico*.

3.7. Il valor medio dell'impulso di una particella contenuta in una scatola è zero

Possiamo utilizzare la distribuzione di probabilità $\psi_n^*(x)\psi_n(x)$ per calcolare le medie e le deviazioni standard (Appendice B) di varie quantità fisiche come la posizione e l'impulso. Sfruttando l'esempio della particella in una scatola, vediamo che

$$\begin{aligned} \psi_n^*(x)\psi_n(x)\,dx &= \frac{2}{a}\sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx \qquad 0 \le x \le a \\ &= 0 \qquad \text{altrove} \end{aligned} \tag{3.29}$$

è la probabilità che la particella si trovi tra x e $x+dx$. I grafici di queste probabilità sono in figura 3.2(b). Il valor medio di x, ossia la posizione media della particella, è data da

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx \tag{3.30}$$

L'integrale che appare nell'equazione 3.30 risulta essere uguale a $a^2/4$ (esercizio B–1). Perciò,

$$\langle x \rangle = \frac{2}{a} \cdot \frac{a^2}{4} = \frac{a}{2} \qquad \text{(per ogni } n\text{)} \tag{3.31}$$

Questo è il valore che ci si attende fisicamente perché la particella non "vede" altro che le pareti in $x = 0$ e $x = a$, quindi per simmetria $\langle x \rangle$ deve essere $a/2$.

Possiamo calcolare lo sparpagliamento attorno a $\langle x \rangle$ calcolando la varianza, σ_x^2. Per prima cosa calcoliamo $\langle x^2 \rangle$, che è (esercizio B-2)

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \frac{2}{a}\int_0^a x^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx \\ &= \left(\frac{a}{2\pi n}\right)^2 \left(\frac{4\pi^2 n^2}{3} - 2\right) = \frac{a^2}{3} - \frac{a^2}{2n^2\pi^2} \end{aligned} \tag{3.32}$$

La varianza di x è data da

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{a^2}{12} - \frac{a^2}{2n^2\pi^2} = \left(\frac{a}{2\pi n}\right)^2 \left(\frac{\pi^2 n^2}{3} - 2\right)$$

e così la deviazione standard è

$$\sigma_x = \frac{a}{2\pi n}\left(\frac{\pi^2 n^2}{3} - 2\right)^{1/2} \tag{3.33}$$

Vedremo che σ_x è coinvolta direttamente nel principio di indeterminazione di Heisenberg.

Se desideriamo calcolare l'energia media o l'impulso medio emerge un problema perché essi sono rappresentati da operatori differenziali. Si ricordi che gli operatori energia ed impulso sono

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

e

$$\hat{P}_x = -i\hbar\frac{d}{dx}$$

Il problema è che dobbiamo decidere se l'operatore agisce su $\psi^*(x)\psi(x)dx$ oppure sulle singole $\psi(x)$ o $\psi^*(x)$. Per stabilirlo, ritorniamo indietro all'equazione di Schrödinger in notazione operatoriale:

$$\hat{H}\psi_n(x) = E_n\psi_n(x) \tag{3.34}$$

Se moltiplichiamo questa equazione a sinistra (si veda l'esercizio 3–19) per $\psi_n^*(x)$ ed integriamo su tutti i valori di x, otteniamo

$$\int \psi_n^*(x)\hat{H}\psi_n(x)dx = \int \psi_n^*(x)E_n\psi_n(x)dx = E_n\int \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = E_n \tag{3.35}$$

dove il secondo passaggio segue dal fatto che E_n è un numero e l'ultimo passaggio dal fatto che $\psi_n(x)$ è normalizzata. L'equazione 3.35 suggerisce che l'operatore va inserito tra una funzione d'onda $\psi_n(x)$ e la sua complessa coniugata $\psi_n^*(x)$ al fine di calcolare il valor medio della quantità fisica associata a quell'operatore. Nel capitolo 4 introdurremo questo asserto come un postulato formale, ma la nostra assunzione è che

$$\langle s \rangle = \int \psi_n^*(x)\hat{S}\psi_n(x)dx \tag{3.36}$$

in cui $\hat{S}$ è l'operatore quantomeccanico associato alla quantità fisica s, mentre $\langle s \rangle$ è il valor medio di s nello stato descritto dalla funzione d'onda. Per esempio, l'impulso medio di una particella in una scatola che si trova nello stato descritto da $\psi_n(x)$ è

$$\langle p \rangle = \int_0^a \left[\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\frac{n\pi x}{a}\right]\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\left[\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\frac{n\pi x}{a}\right] dx \tag{3.37}$$

In questo caso particolare, $\psi_n(x)$ è reale, ma in generale l'operatore viene inserito tra $\psi_n^*(x)$ e $\psi_n(x)$ agendo soltanto su $\psi_n(x)$ perché sulla destra dell'operatore vi è solamente $\psi_n(x)$. Non abbiamo dovuto preoccuparci di questo quando in precedenza abbiamo calcolato $\langle x \rangle$, perché l'operatore posizione $\hat{X}$ consiste semplicemente nel "moltiplicare per x" e la sua collocazione nell'integrando che appare nell'equazione 3.36 non fa differenza.

Se semplifichiamo l'equazione 3.37, allora troviamo che

$$\langle p \rangle = -i\hbar\frac{2\pi n}{a^2}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}\cos\frac{n\pi x}{a}dx$$

Consultando l'esercizio 3–14 o la tavola degli integrali che si trova in appendice, scopriamo che questo integrale è uguale a zero, e così si ha

$$\langle p \rangle = 0 \tag{3.38}$$

Quindi, una particella contenuta in una scatola si muove allo stesso modo in entrambe le direzioni.

3.8. Il principio di indeterminazione afferma che $\sigma_p\sigma_x > \hbar/2$

Ora facciamo un calcolo della varianza dell'impulso, $\sigma_p^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2$, di una particella contenuta in una scatola. Per calcolare $\langle p^2 \rangle$, usiamo

$$\langle p^2 \rangle = \int \psi_n^*(x)\hat{P}_x^2\psi_n(x)dx \tag{3.39}$$

ricordando che $\hat{P}_x^2$ significa che dobbiamo applicare due volte $\hat{P}_x$ in successione. Utilizzando l'equazione 3.36

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= \int_0^a \left[\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\frac{n\pi x}{a}\right]\left(-\hbar^2\frac{d^2}{dx^2}\right)\left[\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\frac{n\pi x}{a}\right] dx \\ &= \frac{2n^2\pi^2\hbar^2}{a^3}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}\sin\frac{n\pi x}{a}dx \\ &= \frac{2n^2\pi^2\hbar^2}{a^3}\cdot\frac{a}{2} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2} \end{aligned} \tag{3.40}$$

La radice quadrata di $\langle p^2 \rangle$ si chiama *impulso quadratico medio*. Si noti come l'equazione 3.40 sia coerente con l'equazione

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{n^2h^2}{8ma^2} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

Sfruttando le equazioni 3.40 e 3.38, vediamo che

$$\sigma_p^2 = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2}$$

e

$$\sigma_p = \frac{n\pi\hbar}{a} \tag{3.41}$$

Siccome la varianza σ^2, e quindi la deviazione standard σ, è una misura dello sparpagliamento di una distribuzione attorno al suo valor medio, possiamo interpretare σ come il grado di indeterminazione che ogni misurazione comporta.

Nel caso della particella nella scatola, siamo stati capaci di valutare esplicitamente σ_x e σ_p nelle equazioni 3.33 e 3.41. Noi interpretiamo queste quantità come l'incertezza che si ha quando facciamo una misura della posizione o dell'impulso, rispettivamente. Ci aspettiamo di ottenere una distribuzione dei valori misurati perché la posizione della particella è fornita dalla distribuzione di probabilità, cioè dall'equazione 3.29.

L'equazione mostra che l'indeterminazione in una misura di p è inversamente proporzionale ad a. Così, più tentiamo di localizzare la particella, maggiore è l'incertezza sul suo impulso. L'incertezza nella posizione della particella è direttamente proporzionale ad a (equazione 3.33) e ciò significa semplicemente che maggiore è la regione in cui può essere trovata la particella, maggiore è l'incertezza sulla sua posizione. Una particella che può estendersi su tutto l'asse x ($-\infty < x < \infty$) viene chiamata *particella libera*. Nel caso di una particella libera, nell'equazione 3.41 si ha che $a \to \infty$ e non vi è indeterminazione sull'impulso. L'impulso di una particella libera ha un valore definito (si veda l'esercizio 3–32) L'indeterminazione sulla posizione, comunque è infinita. In tal modo, vediamo che esiste una reciproca relazione tra l'incertezza sull'impulso e quella sulla posizione. Se prendiamo il prodotto di σ_x per σ_p, allora abbiamo

$$\sigma_x \sigma_p = \frac{\hbar}{2}\left(\frac{\pi^2 n^2}{3} - 2\right)^{1/2} \tag{3.42}$$

Il valore del termine sotto radice non è mai più piccolo di 1, perciò scriviamo

$$\sigma_x \sigma_p > \frac{\hbar}{2} \tag{3.43}$$

L'equazione 3.43 è una versione del principio di indeternimazione di Heisenberg. Qui siamo stati in grado di ottenere l'equazione 3.43 in modo esplicito perché le manipolazioni matematiche per una particella contenuta in una scatola sono molto semplici.

Tentiamo di riassumere quello che abbiamo imparato riguardo al principio di indeterminazione. Una particella libera possiede un impulso definito, ma la sua posizione è completamente indefinita. Quando localizziamo una particella restringendola entro una regione di lunghezza a, essa non possiede più un impulso defintо e la dispersione nel suo impulso è data dall'equazione 3.41. Se facciamo andare a zero la lunghezza a dell'intervallo, così da aver localizzato la particella con precisione senza avere incertezza sulla sua posizione, allora l'equazione mostra che vi è un'indeterminazione infinita sull'impulso. Il principio di indeterminazione afferma che il minimo prodotto tra le due incertezze è dell'ordine della costante di Planck.

3.9. Il problema della particella contenuta in una scatola tridimensionale è una semplice estensione del caso unidimensionale

In tre dimensioni il sistema quantomeccanico più semplice è la versione tridimensionale della particella contenuta in una scatola. In questo caso, la particella è limitata a restare all'interno di un parallelepipedo avente gli spigoli di lunghezza a, b, e c (figura 3.5).

L'equazione di Schrödinger per questo sistema è l'estensione tridimensionale dell'equazione 3.17.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = E\psi(x,y,z) \qquad \begin{matrix} 0 \le x \le a \\ 0 \le y \le b \\ 0 \le z \le c \end{matrix} \tag{3.44}$$

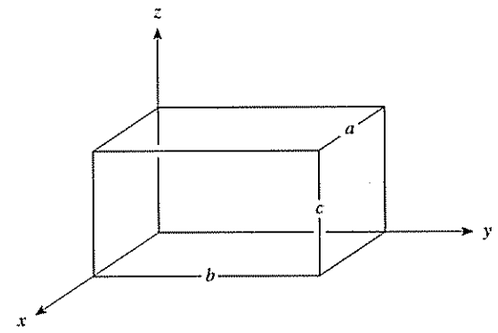


Figura 3.5
Un parallelepipedo con spigoli a, b, e c. Nel problema di una particella in una scatola tridimensionale, la particella è confinata a restare all'interno della regione disegnata a fianco.

Questa equazione si scrive spesso nella forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi$$

dove l'operatore ("nabla quadrato"),

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{3.45}$$

si chiama *operatore laplaciano*, il quale appare spesso in molti problemi di fisica.

La funzione d'onda $\psi(x,y,z)$ soddisfa condizioni al contorno per le quali si annulla su tutte le pareti della scatola, così

$$\begin{aligned} \psi(0,y,z) = \psi(a,y,z) &= 0 \qquad \text{per ogni } y \text{ e } z \\ \psi(x,0,z) = \psi(x,b,z) &= 0 \qquad \text{per ogni } x \text{ e } z \\ \psi(x,y,0) = \psi(x,y,c) &= 0 \qquad \text{per ogni } x \text{ e } y \end{aligned} \tag{3.46}$$

Per risolvere l'equazione 3.44 useremo il metodo della separazione delle variabili. Scriviamo

$$\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z) \tag{3.47}$$

Sostituiamo l'equazione 3.47 nella 3.44, poi dividiamo il tutto per $\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z)$ per ottenere

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X}{dx^2} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2Y}{dy^2} - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Z(z)}\frac{d^2Z}{dz^2} = E \tag{3.48}$$

Ciascuno dei tre termini del membro di sinistra dell'equazione 3.48 è rispettivamente una funzione della sola x, y o z. Dal momento che x, y e z sono variabili indipendenti, il valore di ciascun termine può essere fatto variare in modo indipendente, quindi ciascun termine deve essere uguale ad una costante se vogliamo che l'equazione 3,48 sia valida per ogni valore di x, y e z. Perciò scriviamo l'equazione 3.48 come

$$E_x + E_y + E_z = E \tag{3.49}$$

in cui E_x, E_y e E_z sono delle costanti e dove

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X}{dx^2} &= E_x \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2Y}{dy^2} &= E_y \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{Z(z)}\frac{d^2Z}{dz^2} &= E_z \end{aligned} \tag{3.50}$$

Dall'equazione 3.46, le condizioni al contorno associate con la 3.47 sono

$$\begin{aligned} X(0) &= X(a) = 0 \\ Y(0) &= Y(b) = 0 \\ Z(0) &= Z(c) = 0 \end{aligned} \tag{3.51}$$

Quindi, vediamo che le equazioni 3.50 e 3.51 sono le stesse che abbiamo incontrato nel caso unidimensionale di una particella contenuta in una scatola. Seguendo la stessa procedura del paragrafo 3–5, otteniamo

$$\begin{aligned} X(x) &= A_x \sin \frac{n_x \pi x}{a} \qquad n_x = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \\ Y(y) &= A_y \sin \frac{n_y \pi y}{b} \qquad n_y = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \\ Z(z) &= A_z \sin \frac{n_z \pi z}{c} \qquad n_z = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \end{aligned} \tag{3.52}$$

Secondo l'equazione 3.47, la soluzione della 3.44 è

$$\psi(x,y,z) = A_x A_y A_z \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \tag{3.53}$$

con n_x, n_y e n_z che assumono indipendentemente i valori 1, 2, 3, ... La costante di normalizzazione $A_x A_y A_z$ si trova dall'equazione

$$\int_0^a dx \int_0^b dy \int_0^c dz \psi^*(x,y,z)\psi(x,y,z) = 1 \tag{3.54}$$

L'esercizio 3–24 illustra che

$$A_x A_y A_z = \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \tag{3.55}$$

Perciò, le funzioni d'onda normalizzate per una particella contenuta in una scatola tridimensionale sono

$$\psi_{n_x n_y n_z} = \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c} \qquad \begin{aligned} n_x &= 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \\ n_y &= 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \\ n_z &= 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \end{aligned} \tag{3.56}$$

Sostituendo l'equazione 3.56 nella 3.44, otteniamo

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \qquad \begin{aligned} n_x &= 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \\ n_y &= 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \\ n_z &= 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \end{aligned} \tag{3.57}$$

L'equazione 3.57 è l'estensione tridimensionale della 3.21. Per simmetria ci dovremmo aspettare che la posizione media di una particella in una scatola tridimensionale sia al centro della scatola, ma possiamo farlo vedere per calcolo diretto.

ESEMPIO 3.7 Dimostrare che il valor medio della posizione di una particella confinata a restare entro la regione illustrata nella figura 3.5 si trova nel punto $(a/2, b/2, c/2)$.

Soluzione
In tre dimensioni l'operatore posizione è (si veda l'appendice C)

$$\hat{\mathbf{R}} = \hat{X}\mathbf{i} + \hat{Y}\mathbf{j} + \hat{Z}\mathbf{k}$$

dove **i**, **j** e **k** sono rispettivamente i vettori unitari lungo gli assi x, y e z. La posizione media è data da

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} \rangle &= \int_0^a dx \int_0^b dy \int_0^c dz \psi^*(x,y,z)\hat{\mathbf{R}}\psi(x,y,z) \\ &= \mathbf{i}\langle x \rangle + \mathbf{j}\langle y \rangle + \mathbf{k}\langle z \rangle \end{aligned}$$

Calcoliamo prima $\langle x \rangle$. Usando l'equazione 3.55, abbiamo

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \left[\frac{2}{a}\int_0^a x \sin^2 \frac{n_x \pi x}{a} dx\right]\left[\frac{2}{b}\int_0^b \sin^2 \frac{n_y \pi y}{b} dy\right] \\ &\quad \times \left[\frac{2}{c}\int_0^c \sin^2 \frac{n_z \pi z}{c} dz\right] \end{aligned}$$

Qui il secondo e il terzo integrale sono unitari per la condizione di normalizzazione di una particella in una scatola unidimensionale (equazione 3.27). Il primo integrale è proprio $\langle x \rangle$ per la particella nel caso unidimensionale. Riferendoci all'equazione 3.31, vediamo che $\langle x \rangle = a/2$. I calcoli per $\langle y \rangle$ e $\langle z \rangle$ sono simili e così vediamo che

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \frac{a}{2}\mathbf{i} + \frac{b}{2}\mathbf{j} + \frac{c}{2}\mathbf{k}$$

Perciò, il valor medio della posizione della particella si trova al centro della scatola.

Allo stesso modo, basandosi sul caso di una particella contenuta in una scatola unidimensionale, ci aspettiamo che l'impulso medio nel caso tridimensionale sia zero. In tre dimensioni l'operatore impulso è

$$\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\left(\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{3.58}$$

e così

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int_0^a dx \int_0^b dy \int_0^c dz \psi^*(x,y,z)\hat{\mathbf{P}}\psi(x,y,z) \tag{3.59}$$

È un esercizio diretto dimostrare che $\langle \mathbf{p} \rangle = 0$ (si veda l'esercizio 3–25).

Una caratteristica interessante della particella contenuta in una scatola tridimensionale si presenta quando gli spigoli delle scatola sono uguali. In questo caso, nell'equazione 3.57 si ha $a = b = c$, quindi

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \tag{3.60}$$

Al livello di energia più bassa corrisponde un solo insieme di valori n_x, n_y e n_z. Si dice che questo livello, E_{111}, è non degenere. Tuttavia, al secondo livello corrispondono tre insiemi di valori di n_x, n_y e n_z, e diciamo che questo livello è tre volte degenere, ossia

$$E_{211} = E_{121} = E_{112} = \frac{6h^2}{8ma^2}$$

La figura 3.6 mostra la distribuzione dei primi livelli energetici della particella nel cubo. Notare che la degenerazione è presente a causa della simmetria introdotta quando la generica scatola rettangolare diventa un cubo e che la degenerazione viene "rimossa" quando si distrugge la simmetria facendo in modo che gli spigoli assumano lunghezze differenti. Un principio generale della meccanica quantistica afferma che le degenerazioni sono il risultato di una simmetria sottostante e vengono rimosse quando si rompe la simmetria.

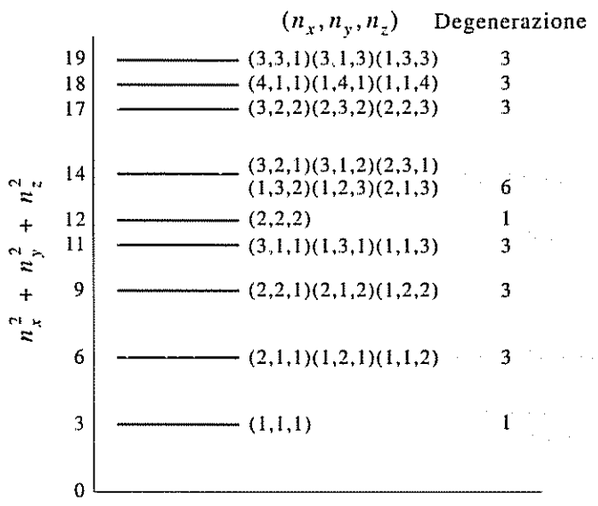


Figura 3.6
I livelli energetici di una particella in un cubo. È indicata anche la degenerazione di ciascun livello.

Secondo l'equazione 3.56, le funzioni d'onda di una particella contenuta in una scatola tridimensionale si fattorizzano in prodotti di funzioni d'onda di una particella in una scatola unidimensionale. Per di più, l'equazione 3.57 mostra che gli autovalori dell'energia sono somme di termini corrispondenti alle direzioni x, y e z. In altre parole, il problema della particella in una scatola tridimensionale si riduce a tre problemi unidimensionali. Questo non è accidentale, ma è una conseguenza diretta del fatto che l'operatore hamiltoniano per una particella contenuta in una scatola tridimensionale è la somma di tre termini indipendenti

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$$

dove

$$\hat{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \qquad \hat{H}_y = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} \qquad \hat{H}_z = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

In tal caso, diciamo che l'operatore hamiltoniano è *separabile*.

Quindi, vediamo che se $\hat{H}$ è separabile, cioè se $\hat{H}$ può essere scritto come la somma di termini che includono coordinate indipendenti, diciamo

$$\hat{H} = \hat{H}_1(s) + \hat{H}_2(w) \tag{3.61}$$

dove s e w sono coordinate indipendenti, allora le autofunzioni di $\hat{H}$ sono date dai prodotti delle autofunzioni di $\hat{H}_1$ e $\hat{H}_2$,

$$\psi_{nm}(s,w) = \phi_n(s)\varphi_m(w) \tag{3.62}$$

dove

$$\begin{aligned} \hat{H}_1(s)\phi_n(s) &= E_n\phi_n(s) \\ \hat{H}_2(w)\varphi_m(w) &= E_m\varphi_m(w) \end{aligned} \tag{3.63}$$

e E_{nm}, gli autovalori di $\hat{H}$, sono le somme degli autovalori di $\hat{H}_1$ e $\hat{H}_2$,

$$E_{nm} = E_n + E_m \tag{3.64}$$

Questo importante risultato fornisce una notevole semplificazione perché riduce il problema originale a vari problemi più semplici.

Abbiamo usato il semplice caso di una particella contenuta in una scatola per illustrare alcuni dei principî e dei risultati generali della meccanica quantistica. Nel capitolo 4, presenteremo e discuteremo un insieme di postulati che useremo dovunque nel resto di questo libro.

Esercizi

3–1. Si valuti $g = \hat{A}f$, dove $\hat{A}$ e f sono dati qui sotto:

	$\hat{A}$	f
(a)	SQRT	x^4
(b)	$\frac{d^3}{dx^3} + x^3$	e^{-ax}
(c)	$\int_0^1 dx$	$x^3 - 2x + 3$
(d)	$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$	$x^3y^2z^4$

3–2. Determinare se i seguenti operatori sono lineari o non lineari:

a. $\hat{A}f(x) = \text{SQR}f(x)$ [quadrato di $f(x)$]
b. $\hat{A}f(x) = f^*(x)$ [complesso coniugato di $f(x)$]
c. $\hat{A}f(x) = 0$ [moltiplica $f(x)$ per zero]
d. $\hat{A}f(x) = [f(x)]^{-1}$ [inverso di $f(x)$]
e. $\hat{A}f(x) = f(0)$ [valuta $f(x)$ in $x = 0$]
f. $\hat{A}f(x) = \ln f(x)$ [logaritmo di $f(x)$]

3–3. In ciascun caso, si faccia vedere che $f(x)$ è un'autofunzione dell'operatore dato. Trovare l'autovalore.

	$\hat{A}$	$f(x)$
(a)	$\frac{d^2}{dx^2}$	$\cos\omega x$
(b)	$\frac{d}{dt}$	$e^{i\omega t}$
(c)	$\frac{d^2}{dx^2} + 2\frac{d}{dx} + 3$	$e^{\alpha x}$
(d)	$\frac{\partial}{\partial y}$	x^2e^{6y}

3–4. Dimostrare che $(\cos ax)(\cos by)(\cos cz)$ è un'autofunzione dell'operatore

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

chiamato operatore laplaciano.

3–5. Scrivere per esteso l'operatore $\hat{A}^2$ con $\hat{A}$ uguale alle seguenti espressioni

a. $\dfrac{d^2}{dx^2}$ b. $\dfrac{d}{dx} + x$ c. $\dfrac{d^2}{dx^2} - 2x\dfrac{d}{dx} + 1$

Suggerimento: Accertarsi di includere $f(x)$ prima di eseguire le operazioni.

3–6. Nel paragrafo 3–5, abbiamo applicato le equazioni per una particella in una scatola agli elettroni π del butadiene Questo semplice modello viene chiamato modello ad elettroni liberi. Facendo uso dello stesso argomento, mostrare che la lunghezza dell'esatriene può essere stimata attorno a 867 pm. Far vedere che la prima transizione elettronica è prevista a 2.8×10^4 cm^{-1}. (Ricordate che l'esatriene possiede sei elettroni π.)

3–7. Dimostrare che se $\psi(x)$ è una soluzione dell'equazione di Schrödinger, allora qualsiasi costante moltiplicata per $\psi(x)$ è anch'essa una soluzione.

3–8. Per una particella contenuta in una scatola unidimensionale di lunghezza a, si dimostri che la probabilità associata allo stato ψ_n verifica le seguenti relazioni:

$$\text{Prob}(0 \le x \le a/4) = \text{Prob}(3a/4 \le x \le a) = \begin{cases} \dfrac{1}{4} & n \text{ pari} \\ \dfrac{1}{4} - \dfrac{(-1)^{\frac{n-1}{2}}}{2\pi n} & n \text{ dispari} \end{cases}$$

e

$$\text{Prob}(a/4 \le x \le a/2) = \text{Prob}(a/2 \le x \le 3a/4) = \begin{cases} \dfrac{1}{4} & n \text{ pari} \\ \dfrac{1}{4} + \dfrac{(-1)^{\frac{n-1}{2}}}{2\pi n} & n \text{ dispari} \end{cases}$$

3–9. Quali sono le unità, ammesso che ve ne siano, della funzione d'onda di una particella in una scatola unidimensionale?

3–10. Usando la tavola degli integrali, far vedere che

$$\int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{a}{2}$$

$$\int_0^a x \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{a^2}{4}$$

e

$$\int_0^a x^2 \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = \left(\frac{a}{2\pi n}\right)^3 \left(\frac{4\pi^3 n^3}{3} - 2n\pi\right)$$

Tutti questi integrali si possono ricavare da

$$I(\beta) = \int_0^a e^{\beta x} \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx$$

Mostrare che gli integrali qui sopra sono generati rispettivamente da $I(0)$, $I'(0)$ e $I''(0)$, dove gli apici indicano la derivazione rispetto a β Usando la tavola degli integrali, si calcoli $I(\beta)$ e poi i tre integrali sopra elencati per derivazione.

3–11. Dimostrare che

$$\langle x \rangle = \frac{a}{2}$$

per tutti gli stati della particella contenuta in una scatola Questo risultato è fisicamente ragionevole?

3–12. Dimostrare che vale $\langle p \rangle = 0$ per tutti gli stati di una scatola unidimensionale di lunghezza a.

3–13. Si dimostri che

$$\sigma_x = (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)^{1/2}$$

per una particella in una scatola è minore di a, la grandezza della scatola, per qualsiasi valore di n. Se σ_x è l'incertezza sulla posizione della particella, potrebbe mai essere più grande di a?

3–14. Sfruttando l'identità trigonometrica

$$\sin 2\theta = 2 \sin\theta \cos\theta$$

dimostrare che

$$\int_0^a \sin \frac{n\pi x}{a} \cos \frac{n\pi x}{a} dx = 0$$

3–15. Si dimostri che

$$\int_0^a e^{\pm i 2\pi n x/a} dx = 0 \qquad n \neq 0$$

3–16. Sfruttando l'identità trigonometrica

$$\sin\alpha \sin\beta = \frac{1}{2}\cos(\alpha - \beta) - \frac{1}{2}\cos(\alpha + \beta)$$

far vedere che le funzioni d'onda della particella contenuta in una scatola (equazioni 3 27) soddisfano la relazione

$$\int_0^a \psi_n^*(x)\psi_m dx = 0 \qquad m \neq n$$

(In questo caso l'asterisco è superfluo perché le funzioni sono reali.) Se un insieme di funzioni soddisfa le succitate condizioni integrali, diciamo che l'insieme è *ortogonale* e, in particolare, che $\psi_m(x)$ è ortogonale a $\psi_n(x)$. Se, per di più, le funzioni sono normalizzate, allora diciamo che l'insieme è *ortonormale*

3–17. Dimostrare che l'insieme di funzioni

$$\psi_n(x) = (2a)^{-1/2} e^{i\pi n x/a} \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

è ortonormale (cf. l'esercizio 3–16) sull'intervallo $-a \le x \le a$. Una maniera compatta di esprimere l'ortomormalità nelle ψ_n consiste nello scrivere

$$\int_{-a}^a \psi_m^*(x)\psi_n dx = \delta_{mn}$$

Il simbolo δ_{mn} si chiama delta di Kroenecker ed è definito nel modo seguente

$$\begin{aligned} \delta_{mn} &= 1 \qquad \text{se } m = n \\ &= 0 \qquad \text{se } m \neq n \end{aligned}$$

3–18. Verificare che l'insieme di funzioni

$$\phi_n(\theta) = (2\pi)^{-1/2} e^{in\theta} \qquad 0 \le \theta \le 2\pi$$

è ortonormale (esercizio 3–16).

3–19. Passando dall'equazione 3 34 alla 3.35, abbiamo moltiplicato a sinistra la 3 34 per $\psi^*(x)$ e successivamente abbiamo integrato su tutti i valori di x per ottenere la 3.35. Fa differenza moltiplicare a destra o a sinistra?

3–20. Calcolare $\langle x \rangle$ e $\langle x^2 \rangle$ per lo stato $n = 2$ di una particella contenuta in una scatola unidimensionale di lunghezza a. Far vedere che

$$\sigma_x = \frac{a}{4\pi}\left(\frac{4\pi^2}{3} - 2\right)^{1/2}$$

3–21. Calcolare $\langle p \rangle$ e $\langle p^2 \rangle$ per lo stato $n = 2$ di una particella contenuta in una scatola unidimensionale di lunghezza a. Far vedere che

$$\sigma_p = \frac{h}{a}$$

3–22. Si consideri una particella di massa m contenuta in una scatola unidimensionale di lunghezza a. La sua energia media è data da

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle$$

Dal momento che $\langle p \rangle = 0$, allora $\langle p^2 \rangle = \sigma_p^2$, in cui σ_p si può chiamare l'indeterminazione su p. Facendo uso del principio di indeterminazione, dimostrare che l'energia deve essere grande almeno come $\hbar^2/8ma^2$, giacché σ_x, l'indeterminazione su x, non può essere maggiore di a.

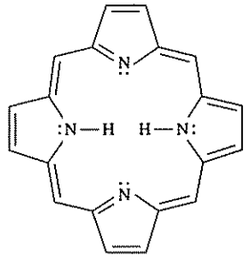
3–23. Discutere la degenerazione dei primi livelli energetici di una particella contenuta in una scatola tridimensionale quando i tre spigoli hanno lunghezze differenti.

3–24. Si faccia vedere che la funzione d'onda normalizzata di una particella in una scatola tridimensionale avente spigoli di lunghezza a, b e c è

$$\psi(x, y, z) = \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$$

3–25. Dimostrare che si ha $\langle \mathbf{p} \rangle = 0$ per lo stato fondamentale di una particella in una scatola tridimensionale avente spigoli di lunghezza a, b e c.

3–26. Quali sono le degenerazioni dei primi quattro livelli energetici di una particella in una scatola tridimensionale con $a = b = 1\ 5c$?



3–27. Molte proteine contengono molecole di porfirina metallica. La struttura generale della molecola di porfirina è illustrata a margine. Questa molecola è planare e pertanto possiamo fare l'approssimazione che gli elettroni π siano confinati all'interno di un quadrato. Quali sono i livelli energetici e le degenerazioni di una particella contenuta in un quadrato di lato a? La molecola di porfirina contiene 26 elettroni π. Se approssimiamo la lunghezza della molecola a 1000 pm, allora che previsione si può fare sulla più bassa energia di assorbimento della molecola di porfirina? (Il valore sperimentale è $\approx 17\,000\ \text{cm}^{-1}$.)

3–28. L'equazione di Schrödinger per una particella di massa m costretta a muoversi su una circonferenza di raggio a è

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{d^2\psi}{d\theta^2} = E\psi(\theta) \qquad 0 \le \theta \le 2\pi$$

dove $I = ma^2$ è il momento di inerzia e θ è l'angolo descritto dalla posizione della particella lungo l'anello. Si dimostri per sostituzione diretta che le soluzioni di questa equazione sono

$$\psi(\theta) = Ae^{in\theta}$$

in cui $n = \pm(2IE)^{1/2}/\hbar$. Si trovi un buon argomento per dire che le condizioni al contorno appropriate sono $\psi(\theta) = \psi(\theta + 2\pi)$ e si usi questa condizione per far vedere che

$$E = \frac{n^2\hbar^2}{2I} \qquad n = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots$$

Si mostri che la costante di normalizzazione A è $(2\pi)^{-1/2}$. Si discuta come si possano utilizzare questi risultati in un modello ad elettroni liberi per il benzene.

3–29. Sviluppate il problema di una particella contenuta in una scatola le cui pareti si trovano in $-a$ e in $+a$. Fate vedere che le energie sono uguali a quelle di una scatola le cui pareti si trovano in 0 e in $2a$. (Tali energie si possono ricavare dai risultati che abbiano ottenuto nel corso del capitolo, semplicemente sostituendo a con $2a$.)

Mostrate che tuttavia le funzioni d'onda non sono le stesse e, in questo caso, sono date da

$$\psi_n(x) = \frac{1}{a^{1/2}} \sin \frac{n\pi x}{2a} \qquad n \text{ pari}$$

$$= \frac{1}{a^{1/2}} \cos \frac{n\pi x}{2a} \qquad n \text{ dispari}$$

Vi crea qualche problema il fatto che le funzioni d'onda sembrino dipendere dall'aver posto le pareti in $\pm a$ oppure in 0 e $2a$? Sicuramente la particella "sa" soltanto che essa ha a disposizione una regione di lunghezza $2a$ entro la quale muoversi e non può essere influenzata dal punto in cui ponete l'origine per i due insiemi di funzioni d'onda. Che cosa vi dice questo? Pensate che qualsiasi osservabile sperimentale dipenda da come scegliete di porre l'origine dell'asse x? Dimostrate che $\sigma_x\sigma_p > \hbar/2$, esattamente come abbiamo visto nel paragrafo 3–8.

3–30. Per una particella che si muove in una scatola unidimensionale, il valor medio di x è $a/2$, mentre la varianza è $\sigma_x^2 = (a^2/12)[1 - (6/\pi^2 n^2)]$. Far vedere che per n che diventa grande, questo valore coincide con quello classico. La distribuzione di probabilità classica è uniforme,

$$p(x)dx = \frac{1}{a}dx \qquad 0 \le x \le a$$

$$= 0 \qquad \text{altrove}$$

3–31. Questo esercizio mostra che l'intensità di un'onda è proporzionale al quadrato della sua ampiezza. La figura 3.7 illustra la geometria di una corda vibrante. Dal momento che la velocità in ciascun punto della corda è $\partial u/\partial t$, l'energia cinetica dell'intera corda è

$$K = \int_0^l \frac{1}{2}\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 dx$$

dove ρ è la densità lineare di massa della corda. L'energia potenziale si trova considerando, nella figura 3.7, l'allungamento del piccolo arco PQ di lunghezza ds. Il segmento di corda lungo quell'arco ha aumentato la sua lunghezza da dx a ds. Quindi, l'energia potenziale associata a questo incremento è

$$V = \int_0^l T(ds - dx)$$

dove T è la tensione della corda. Sfruttando il fatto che $(ds)^2 = (dx)^2 + (du)^2$, si mostri che

$$V = \int_0^l T\left\{\left[1 + \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2\right]^{1/2} - 1\right\} dx$$

e, sfruttando il fatto che $(1+x)^{1/2} \approx 1 + (x/2)$ per piccoli valori di x, si mostri che

$$V = \frac{1}{2}T\int_0^l \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 dx$$

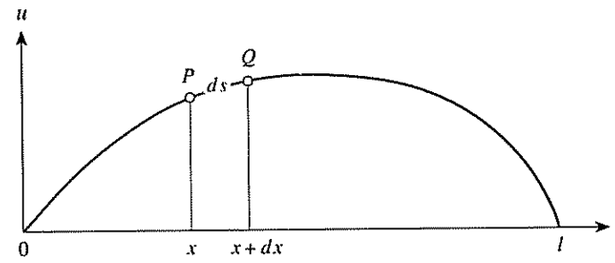


Figura 3.7
La geometria di una corda vibrante

per piccoli spostamenti.

L'energia totale della corda vibrante è la somma di K e V, quindi

$$E = \frac{\rho}{2}\int_0^l \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)^2 dx + \frac{T}{2}\int_0^l \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 dx$$

Nel capitolo 2 (equazioni dalla 2.23 alla 2.25) abbiamo dimostrato che l'n-esimo modo normale si può scrivere nella forma

$$u_n(x,l) = D_n \cos(\omega_n t + \phi_n)\sin\frac{n\pi x}{l}$$

dove $\omega_n = vn\pi/l$. Utilizzando questa equazione, si faccia vedere che

$$K_n = \frac{\pi^2 v^2 n^2 \rho}{4l} D_n^2 \sin^2(\omega_n t + \phi_n)$$

e

$$V_n = \frac{\pi^2 n^2 T}{4l} D_n^2 \cos^2(\omega_n t + \phi_n)$$

Usando il fatto che $v = (T/\rho)^{1/2}$, si mostri che

$$E_n = \frac{\pi^2 v^2 n^2 \rho}{4l} D_n^2$$

Si noti che l'energia totale, o l'intensità, è proporzionale al quadrato dell'ampiezza. Sebbene abbiamo dimostrato questa proporzionalità solamente nel caso di una corda vibrante, questo è un risultato generale che illustra che l'intensità di un'onda è proporzionale al quadrato dell'ampiezza. Se avessimo eseguito tutti i calcoli in notazione complessa anziché in seni e coseni, avremmo trovato che E_n è proporzionale a $|D_n|^2$ piuttusto che a D_n^2.

In generale, sono presenti allo stesso tempo molti modi normali e la soluzione completa è (equazione 2.25)

$$u(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} D_n \cos(\omega_n t + \phi_n)\sin\frac{n\pi x}{l}$$

Sfruttando il fatto che (si veda l'esercizio 3–16)

$$\int_0^l \sin\frac{n\pi x}{l}\sin\frac{m\pi x}{l}dx = 0 \qquad \text{se } m \neq n$$

si dimostri che

$$E_n = \frac{\pi^2 v^2 \rho}{4l}\sum_{n=1}^{\infty} n^2 D_n^2$$

3–32. La quantizzazione dell'energia di una particella contenuta in una scatola ha origine dalle condizioni al contorno, ovvero dal fatto che la particella è limitata ad una regione finita. In questo esercizio, noi studiamo il problema quantomeccanico della particella libera, cioè non confinata in una regione finita. L'energia potenziale $V(x)$ è uguale a zero e l'equazione di Schrödinger è

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0 \qquad -\infty < x < \infty$$

Notare che in questo problema la particella può risiedere ovunque sull'asse x. Far vedere che le due soluzioni di questa equazione di Schrödinger sono

$$\psi_1(x) = A_1 e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar} = A_1 e^{ikx}$$

e

$$\psi_2(x) = A_2 e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar} = A_2 e^{-ikx}$$

dove

$$k = \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar}$$

Dimostrare che se ad E viene permesso di assumere valori negativi, allora per grandi valori di x le funzioni d'onda tendono all'infinito. Perciò, richiederemo che l'energia E sia una grandezza positiva. Nella nostra discussione sull'atomo di Bohr abbiamo detto che le energie negative corrispondono a stati di legame, mentre le energie positive a stati di non legame, quindi la nostra richiesta che E sia positiva è coerente con il concetto di particella libera.

Per avere un'interpretazione fisica degli stati descritti da $\psi_1(x)$ e $\psi_2(x)$, agire su $\psi_1(x)$ e $\psi_2(x)$ con l'operatore impuso $\hat{P}$ (equazione 3.11), mostrando che

$$\hat{P}\psi_1 = -i\hbar\frac{d\psi_1}{dx} = \hbar k\psi_1$$

e

$$\hat{P}\psi_2 = -i\hbar\frac{d\psi_2}{dx} = -\hbar k\psi_2$$

Notare che queste sono equazioni agli autovalori. La nostra interpretazione di queste due equazioni è che ψ_1 descrive una particella libera a impulso fissato $\hbar k$ e che ψ_2 descrive una particella con impulso fissato $-\hbar k$. Quindi, ψ_1 descrive una particella che si muove verso destra e ψ_2 una particella che si muove verso sinistra, entrambe ad impulso fissato. Osservare anche che non vi sono restrizioni su k, perciò la particella può assumere qualsiasi valore dell'impulso. Far vedere ora che

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Notare che l'energia non è quantizzata; l'energia può assumere in questo caso qualsiasi valore positivo perché non vi sono condizioni al contorno associate a questo problema.

Infine, dimostrare che si ha $\psi_1^*(x)\psi_1(x) = A_1^* A_1 = |A_1|^2 =$ costante e che $\psi_2^*(x)\psi_2(x) = A_2^* A_2 = |A_2|^2 =$ costante. Discutere questo risultato in termini dell'interpretazione probabilistica di $\psi^*\psi$. Discutere inoltre l'applicazione del principio di indeterminazione a questo problema. Quali sono σ_p e σ_x?

3–33. Ricavare l'equazione per le energie permesse di una particella contenuta in una scatola unidimensionale assumendo che la particella sia descritta da onde stazionarie di de Broglie all'interno della scatola.

3–34. Possiamo sfruttare il principio di indeterminazione per una particella in una scatola per arguire che non possono esistere elettroni liberi in un nucleo. Prima della scoperta del neutrone, era lecito pensare che un nucleo di numero atomico Z e numero di massa A fosse costituito da A protoni e $A-Z$ elettroni, cioè, un numero sufficiente di elettroni tale da avere una carica netta uguale a $+Z$. Un siffatto nucleo avrebbe numero atomico Z e numero di massa A. In questo esercizio, useremo l'equazione 3.41 per *stimare* l'energia di un elettrone confinato in una regione di dimensioni nucleari. Il diametro di un nucleo tipico è approssimativamente 10^{-14} m. Sostituite $a = 10^{-14}$ m nell'equazione 3.41 e fate vedere che σ_p è

$$\sigma_p \gtrsim 3\times 10^{-20}\ \text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Mostrate che

$$E = \frac{\sigma_p^2}{2m} = 5\times 10^{-10}\ \text{J}$$
$$\approx 3000\ \text{MeV}$$

dove il mega elettronvolt (MeV) è la comune unità di energia in fisica nucleare. Si è osservato sperimentalmente che gli elettroni emessi dai nuclei come radiazione β hanno energie solamente dell'ordine di pochi MeV, che è molto meno dell'energia che abbiamo calcolato prima. Ne dedurrete quindi che nei nuclei non vi possono essere elettroni liberi altrimenti verrebbero emessi con energie molto maggiori di quelle trovate sperimentalmente

3–35. Possiamo utilizzare le funzioni d'onda dell'esercizio 3–29 per illustrare alcune loro proprietà fondamentali di simmetria. Dimostrate che le funzioni d'onda sono alternativamente simmetriche ed antisimmetriche ossia pari e dispari rispetto all'operazione $x \rightarrow -x$, che è una riflessione rispetto alla retta $x = 0$. Questa proprietà di simmetria della funzione d'onda è una conseguenza della simmetria dell'operatore hamiltoniano, come ora mostreremo. L'equazione di Schrödinger si può scrivere come

$$\hat{H}(x)\psi_n(x) = E_n\psi_n(x)$$

La riflessione attorno alla retta $x = 0$ dà $x \rightarrow -x$ e quindi

$$\hat{H}(-x)\psi_n(-x) = E_n\psi_n(-x)$$

Ora dimostrate che $\hat{H}(x) = \hat{H}(-x)$ (cioè, che $\hat{H}$ è simmetrico) per una particella contenuta in una scatola, ottenendo così che

$$\hat{H}(x)\psi_n(-x) = E_n\psi_n(-x)$$

Perciò, deduciamo che anche $\psi_n(-x)$ è una autofunzione di $\hat{H}$ appartenente allo stesso autovalore E_n. Ora, se solo un'autofunzione è associata a ciascun autovalore (lo stato è non degenere), allora da ciò traete che $\psi_n(x)$ e $\psi_n(-x)$ devono differire soltanto per una costante moltiplicativa [cioè, che $\psi_n(x) = c\psi_n(-x)$]. Applicando ancora una volta l'operazione di inversione a questa equazione, dimostrate che $c = \pm 1$ e che tutte le funzioni d'onda devono essere pari oppure dispari rispetto alla riflessione attorno alla retta $x = 0$ perché l'operatore hamiltoniamo è simmetrico. Quindi, osserviamo che la simmetria dell'operatore hamiltoniano influenza la simmetria delle funzioni d'onda. Lo studio generale delle simmetrie utilizza la teoria dei gruppi e questo esempio è in realtà un'applicazione elementare della teoria dei gruppi ai problemi della meccanica quantistica. Studieremo la teoria dei gruppi nel capitolo 12.

Appendice C

I vettori

Un vettore è una grandezza dotata di intensità e direzione. Esempi di vettori sono la posizione, la forza, la velocità e l'impulso. Noi specifichiamo la posizione di un qualche oggetto, per esempio, fornendo non soltanto la sua distanza da un certo punto, ma anche la sua direzione rispetto a quel punto. Spesso rappresentiamo un vettore per mezzo di una freccia, la cui lunghezza è l'intensità del vettore e la sua direzione è la stessa di quella del vettore.

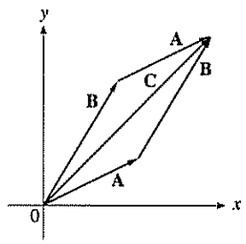


Figura C.1
La somma di due vettori, $\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{B} + \mathbf{A} = \mathbf{C}$.

Si possono sommare due vettori per dare un nuovo vettore. Si considerino i due vettori $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ nella figura C.1. (Indichiamo i vettori con simboli in grassetto.) Per trovare $\mathbf{C} = \mathbf{A} + \mathbf{B}$, poniamo la coda di $\mathbf{B}$ sulla punta di $\mathbf{A}$ e quindi tracciamo $\mathbf{C}$ dalla coda di $\mathbf{A}$ alla punta di $\mathbf{B}$ come mostrato nella figura. Avremmo anche potuto porre la coda di $\mathbf{A}$ sulla punta di $\mathbf{B}$ e tracciare $\mathbf{C}$ dalla coda di $\mathbf{B}$ alla punta di $\mathbf{A}$. Come indica la figura C.1, in entrambi i modi otteniamo lo stesso risultato, così deduciamo che

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{B} + \mathbf{A} \tag{C.1}$$

La somma di vettori è commutativa.

Per sottrarre due vettori, disegniamo uno di essi nella direzione opposta e poi lo sommiamo all'altro. Tracciare un vettore in direzione opposta è equivalente a formare il vettore $-\mathbf{B}$. Quindi, matematicamente abbiamo

$$\mathbf{D} = \mathbf{A} - \mathbf{B} = \mathbf{A} + (-\mathbf{B}) \tag{C.2}$$

Un utile insieme di vettori è quello costituito da vettori di lunghezza unitaria, che puntano nella direzione positiva degli assi x, y, e z del sistema di coordinate cartesiano. Questi *vettori unitari* (lunghezza unitaria), che designamo rispettivamente con $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ e $\mathbf{k}$, sono mostrati in figura C.2. Disegneremo sempre sistemi di coordinate cartesiane che sono destrorsi. Un *sistema di coordinate destrorso* è tale che quando si arricciano le quattro dita della mano destra da $\mathbf{i}$ a $\mathbf{j}$, il pollice punta verso $\mathbf{k}$ (figura C.3). Qualsiasi vettore tridimensionale $\mathbf{A}$ può essere descritto in termini di questi vettori unitari.

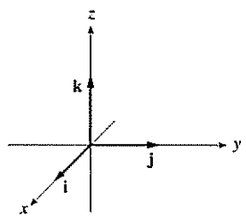


Figura C.2
I vettori unitari fondamentali $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ e $\mathbf{k}$ di un sistema di coordinate cartesiane.

$$\mathbf{A} = A_x\mathbf{i} + A_y\mathbf{j} + A_z\mathbf{k} \tag{C.3}$$

dove, ad esempio, $A_x\mathbf{i}$ a una lunghezza di A_x unità e giace nella direzione di $\mathbf{i}$. In generale, un numero a moltiplicato per un vettore $\mathbf{A}$ è un nuovo vettore parallelo

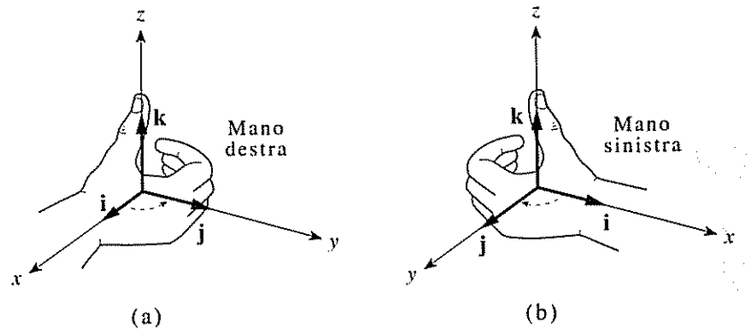


Figura C.3
(a) Un'illustrazione del sistema di coordinate cartesiane destrorso e (b) un sistema cartesiano sinistrorso. In questo libro noi usiamo soltanto il sistema di coordinate destrorso.

a $\mathbf{A}$ la cui lunghezza è a volte la lunghezza di $\mathbf{A}$. Se a è positivo, allora il vettore $a\mathbf{A}$ giace nella stessa direzione di $\mathbf{A}$, però se a è negativo, allora $a\mathbf{A}$ giace nella direzione opposta.* Le quantità A_x, A_y e A_z nell'equazione C.3 sono le *componenti* di $\mathbf{A}$. Esse sono le proiezioni di $\mathbf{A}$ lungo i rispettivi assi cartesiani (figura C.4). In termini di componenti, la somma o la differenza di due vettori è data da

$$\mathbf{A} \pm \mathbf{B} = (A_x \pm B_x)\mathbf{i} + (A_y \pm B_y)\mathbf{j} + (A_z \pm B_z)\mathbf{k} \tag{C.4}$$

La figura C.4 mostra che la lunghezza di $\mathbf{A}$ è data da

$$A = |\mathbf{A}| = (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2)^{1/2} \tag{C.5}$$

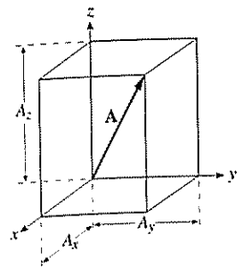


Figura C.4
Le componenti di un vettore $\mathbf{A}$ sono le sue proiezioni lungo gli assi x, y e z, evidenziando che la lunghezza di $\mathbf{A}$ è uguale a $(A_x^2 + A_y^2 + A_z^2)^{1/2}$

ESEMPIO C.1 Se $\mathbf{A} = 2\mathbf{i} - \mathbf{j} + 3\mathbf{k}$ e $\mathbf{B} = -\mathbf{i} + 2\mathbf{j} - \mathbf{k}$, allora qual è la lunghezza di $\mathbf{A} + \mathbf{B}$?

Soluzione
Usando l'equazione C.4, abbiamo che

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = (2-1)\mathbf{i} + (-1+2)\mathbf{j} + (3-1)\mathbf{k} = \mathbf{i} + \mathbf{j} + 2\mathbf{k}$$

e usando la C.5 si ha

$$|\mathbf{A} + \mathbf{B}| = (1^2 + 1^2 + 2^2)^{1/2} = \sqrt{6}$$

Vi sono due modi per dare origine al prodotto di due vettori, ed entrambi possiedono molte applicazioni in chimica fisica. Un modo porta ad una grandezza scalare (in altre parole, soltanto un numero) e l'altro dà un vettore. Non sorprende il fatto che il risultato del primo metodo venga chiamato *prodotto scalare* e il risultato del secondo metodo *prodotto vettoriale*.

Il prodotto scalare di due vettori $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ è definito come

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = |\mathbf{A}||\mathbf{B}| \cos\theta \tag{C.6}$$

dove θ è l'angolo tra $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$. Dalla definizione si osserva che

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A} \tag{C.7}$$

*Qui, nel concetto di direzione è incluso quello di verso. (N. d. T.)

Il prodotto scalare è un'*operazione commutativa*. I prodotti scalari tra i vettori unitari $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ e $\mathbf{k}$ sono

$$\begin{aligned} \mathbf{i}\cdot\mathbf{i} = \mathbf{j}\cdot\mathbf{j} = \mathbf{k}\cdot\mathbf{k} &= |1||1|\cos 0^\circ = 1 \\ \mathbf{i}\cdot\mathbf{j} = \mathbf{j}\cdot\mathbf{i} = \mathbf{i}\cdot\mathbf{k} = \mathbf{k}\cdot\mathbf{i} = \mathbf{j}\cdot\mathbf{k} = \mathbf{k}\cdot\mathbf{j} &= |1||1|\cos 90^\circ = 0 \end{aligned} \tag{C.8}$$

Possiamo sfruttare le equazioni C.8 per valutare il prodotto scalare di due vettori qualsiasi:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}\cdot\mathbf{B} &= (A_x\mathbf{i} + A_y\mathbf{j} + A_z\mathbf{k})\cdot(B_x\mathbf{i} + B_y\mathbf{j} + B_z\mathbf{k}) \\ &= A_xB_x\mathbf{i}\cdot\mathbf{i} + A_xB_y\mathbf{i}\cdot\mathbf{j} + A_xB_z\mathbf{i}\cdot\mathbf{k} \\ &\quad + A_yB_x\mathbf{j}\cdot\mathbf{i} + A_yB_y\mathbf{j}\cdot\mathbf{j} + A_yB_z\mathbf{j}\cdot\mathbf{k} \\ &\quad + A_zB_x\mathbf{k}\cdot\mathbf{i} + A_zB_y\mathbf{k}\cdot\mathbf{j} + A_zB_z\mathbf{k}\cdot\mathbf{k} \end{aligned}$$

che si semplifica in

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} = A_xB_x + A_yB_y + A_zB_z \tag{C.9}$$

ESEMPIO C.2 Si trovi la lunghezza di $\mathbf{A} = 2\mathbf{i} - \mathbf{j} + 3\mathbf{k}$

Soluzione
L'equazione C.9 con $\mathbf{A} = \mathbf{B}$ dà

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{A} = A_x^2 + A_y^2 + A_z^2 = |\mathbf{A}|^2$$

Quindi,

$$|\mathbf{A}| = (\mathbf{A}\cdot\mathbf{A})^{1/2} = (4+1+9)^{1/2} = \sqrt{14}$$

ESEMPIO C.3 Si trovi l'angolo tra i due vettori $\mathbf{A} = \mathbf{i} + 3\mathbf{j} - \mathbf{k}$ e $\mathbf{B} = \mathbf{j} - \mathbf{k}$.

Soluzione
Usiamo l'equazione C.6, ma prima dobbiamo trovare

$$|\mathbf{A}| = (\mathbf{A}\cdot\mathbf{A})^{1/2} = (1+9+1)^{1/2} = \sqrt{11}$$

$$|\mathbf{B}| = (\mathbf{B}\cdot\mathbf{B})^{1/2} = (0+1+1)^{1/2} = \sqrt{2}$$

e

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} = 0 + 3 + 1 = 4$$

Perciò,

$$\cos\theta = \frac{\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}}{|\mathbf{A}||\mathbf{B}|} = \frac{4}{\sqrt{22}} = 0.8528$$

ovvero $\theta = 31.48^\circ$.

Una applicazione del prodotto scalare riguarda la definizione di lavoro. Ricordiamo che il lavoro è definito come forza per distanza, dove "forza" significa

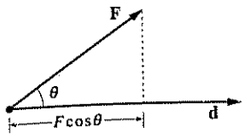


Figura C.5
Il lavoro è definito come $w = \mathbf{F} \cdot \mathbf{d}$, cioè $(F\cos\theta)d$, in cui $F\cos\theta$ è la componente di $\mathbf{F}$ lungo $\mathbf{d}$.

la componente della forza che giace nella stessa direzione dello spostamento. Se chiamiamo $\mathbf{F}$ la forza e $\mathbf{d}$ lo spostamento, allora il lavoro è definito come

$$\text{lavoro} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{d} \tag{C.10}$$

Possiamo scrivere l'equazione C.10 come $(F\cos\theta)(d)$ per enfatizzare il fatto che $F\cos\theta$ è la componente di $\mathbf{F}$ nella direzione di $\mathbf{d}$ (figura C.5).

Un'altra importante applicazione del prodotto scalare riguarda l'interazione di un momento di dipolo con un campo elettrico. In chimica organica potreste aver imparato che la separazione di cariche opposte in una molecola dà origine ad un momento di dipolo, che spesso viene indicato da una freccia con una croce sulla coda puntando dalla carica negativa a quella positiva. Ad esempio, siccome l'atomo di cloro è più elettronegativo dell'atomo di idrogeno, la molecola di HCl ha un momento di dipolo, che indichiamo scrivendo $\overleftrightarrow{\text{HCl}}$. Rigorosamente parlando, il momento di dipolo è una grandezza vettoriale la cui intensità è uguale al prodotto della carica positiva e della distanza tra le cariche positiva e negativa, la cui direzione va dalla carica negativa a quella positiva. Quindi, per le due cariche separate che sono illustrate nella figura C.6, il momento di dipolo μ, è uguale a

$$\mu = q\mathbf{r}$$

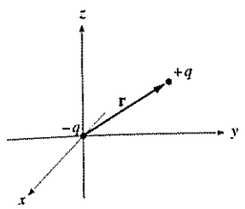


Figura C.6
Il momento di dipolo è un vettore che punta da una carica negativa, $-q$, ad una carica positiva, $+q$, la cui intensità è $q\mathbf{r}$.

Più tardi impareremo che se applichiamo un campo elettrico $\mathbf{E}$ ad un momento di dipolo, allora l'energia potenziale dell'interazione è

$$V = -\mu \cdot \mathbf{E} \tag{C.11}$$

Il prodotto vettoriale di due vettori è un vettore definito da

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = |\mathbf{A}||\mathbf{B}|\mathbf{c}\sin\theta \tag{C.12}$$

in cui θ è l'angolo compreso tra $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ e $\mathbf{c}$ è un vettore unitario perpendicolare al piano formato da $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$. La direzione di $\mathbf{c}$ è fornita dalla regola della mano destra: se arricciate le quattro dita della vostra mano destra da $\mathbf{A}$ verso $\mathbf{B}$, allora $\mathbf{c}$ si trova nella direzione del vostro pollice. (Per una simile costruzione si veda la figura C.3.) Siccome la direzione di $\mathbf{c}$ viene data dalla regola della mano destra, il prodotto vettoriale non è commutativo, in particolare

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = -\mathbf{B} \times \mathbf{A} \tag{C.13}$$

I prodotti vettoriali dei vettori unitari cartesiani sono

$$\begin{aligned}
&\mathbf{i} \times \mathbf{i} = \mathbf{j} \times \mathbf{j} = \mathbf{k} \times \mathbf{k} = |1||1|\mathbf{c}\sin 0° = 0\\
&\mathbf{i} \times \mathbf{j} = -\mathbf{j} \times \mathbf{i} = |1||1|\mathbf{k}\sin 90° = \mathbf{k}\\
&\mathbf{j} \times \mathbf{k} = -\mathbf{k} \times \mathbf{j} = \mathbf{i}\\
&\mathbf{k} \times \mathbf{i} = -\mathbf{i} \times \mathbf{k} = \mathbf{j}
\end{aligned} \tag{C.14}$$

In termini delle componenti di $\mathbf{A}$ e di $\mathbf{B}$, abbiamo (esercizio C–9)

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = (A_yB_z - A_zB_y)\mathbf{i} + (A_zB_x - A_xB_z)\mathbf{j} + (A_xB_y - A_yB_x)\mathbf{k} \tag{C.15}$$

L'equazione C.15 si può convenientemente esprimere come un determinante (si veda l'appendice E)

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix} \tag{C.16}$$

Le equazioni C.15 e C.16 sono equivalenti.

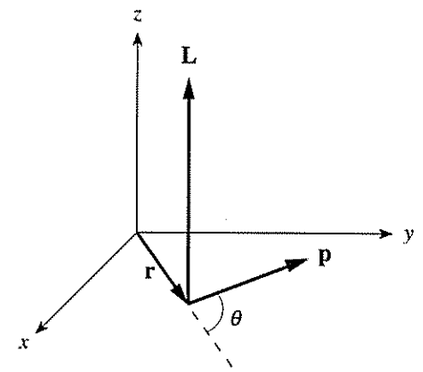


Figura C.7
Il momento angolare di una particella di impulso $\mathbf{p}$ e posizione $\mathbf{r}$ rispetto ad un centro fisso è un vettore perpendicolare al piano formato da $\mathbf{r}$ e $\mathbf{p}$ che punta nella direzione di $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$.

ESEMPIO C.4 Dato $\mathbf{A} = -2\mathbf{i}+\mathbf{j}+\mathbf{k}$ e $\mathbf{B} = 3\mathbf{i}-\mathbf{j}+\mathbf{k}$, determinare $\mathbf{C} = \mathbf{A}\times\mathbf{B}$.

Soluzione
Usando l'equazione C 15, abbiamo

$$\begin{aligned}\mathbf{C} &= [(1)(1) - (1)(-1)]\mathbf{i} + [(1)(3) - (-2)(1)]\mathbf{j} + [(-2)(-1) - (1)(3)]\mathbf{k}\\ &= 2\mathbf{i} + 5\mathbf{j} - \mathbf{k}\end{aligned}$$

Una importante applicazione del prodotto vettoriale coinvolge la definizione di momento angolare. Se una particella possiede un impulso $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ nella posizione $\mathbf{r}$ rispetto ad un punto fisso (come in figura C.7), allora il suo *momento angolare* è definito da

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \tag{C.17}$$

Si noti che il momento angolare è un vettore perpendicolare al piano formato da $\mathbf{r}$ e $\mathbf{p}$ (figura C.8). In termini di componenti, $\mathbf{L}$ è uguale a (si veda l'equazione C.15)

$$\mathbf{L} = (yp_z - zp_y)\mathbf{i} + (zp_x - xp_z)\mathbf{j} + (xp_y - yp_x)\mathbf{k} \tag{C.18}$$

Impareremo che il momento angolare gioca un ruolo importante in meccanica quantistica.

Un altro esempio che riguarda il prodotto vettoriale è l'equazione che dà la forza $\mathbf{F}$ agente su una particella di carica q che si muove a velocità $\mathbf{v}$ attraverso un campo magnetico $\mathbf{B}$:

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

Notare che la forza è perpendicolare a $\mathbf{v}$, e così l'effetto di $\mathbf{B}$ è quello di incurvare la traiettoria della particella, non quello di aumentare o diminuire la velocità.

Possiamo anche calcolare le derivate di un vettore. Supponiamo che le componenti dell'impulso, $\mathbf{p}$, dipendano dal tempo, perciò

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = \frac{dp_x(t)}{dt}\mathbf{i} + \frac{dp_y(t)}{dt}\mathbf{j} + \frac{dp_z(t)}{dt}\mathbf{k} \tag{C.19}$$

(Non compaiono derivate di $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ e $\mathbf{k}$ perché essi sono fissi nello spazio.) La legge del moto di Newton è

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} \tag{C.20}$$

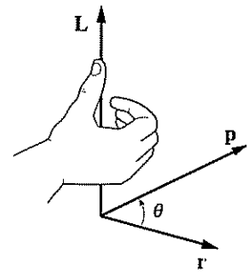


Figura C.8
Il momento angolare è una grandezza vettoriale che è perpendicolare al piano formato da $\mathbf{r}$ e $\mathbf{p}$ ed è diretto in modo tale che i vettori $\mathbf{r}$, $\mathbf{p}$ e $\mathbf{L}$ formino un sistema di coordinate destrorso.

SCUOLA NORMALE SUPERIORE · PISA

In realtà questa legge consiste di tre equazioni separate, una per ogni componente. Dal momento che $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, se m è una costante, possiamo scrivere le equazioni di Newton nella maniera seguente

$$m\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}$$

Inoltre, siccome $\mathbf{v} = d\mathbf{r}/dt$, le equazioni di Newton si possono esprimere anche come

$$m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F} \tag{C.21}$$

Ancora una volta l'equazione C.21 rappresenta un insieme di tre equazioni, una per ogni componente.

Esercizi

C–1. Trovare la lunghezza del vettore $\mathbf{v} = 2\mathbf{i} - \mathbf{j} + 3\mathbf{k}$.

C–2. Trovare la lunghezza del vettore $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j}$ e del vettore $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$.

C–3. Dimostrare che $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = 0$ se $\mathbf{A}$ e $\mathbf{B}$ sono perpendicolari tra loro. Due vettori che sono perpendicolari tra loro si dicono ortogonali.

C–4. Far vedere che i vettori $\mathbf{A} = 2\mathbf{i} - 4\mathbf{j} - 2\mathbf{k}$ e $\mathbf{B} = 3\mathbf{i} + 4\mathbf{j} - 5\mathbf{k}$ sono ortogonali.

C–5. Mostare che il vettore $\mathbf{r} = 2\mathbf{i} - 3\mathbf{k}$ giace interamente all'interno di un piano perpendicolare all'asse y.

C–6. Trovare l'angolo tra i due vettori $\mathbf{A} = -\mathbf{i} + 2\mathbf{j} + \mathbf{k}$ e $\mathbf{B} = 3\mathbf{i} - \mathbf{j} + 2\mathbf{k}$.

C–7. Si determini $\mathbf{C} = \mathbf{A} \times \mathbf{B}$ supposto che $\mathbf{A} = -\mathbf{i} + 2\mathbf{j} + \mathbf{k}$ e $\mathbf{B} = 3\mathbf{i} - \mathbf{j} + 2\mathbf{k}$. A che cosa è uguale $\mathbf{B} \times \mathbf{A}$?

C–8. Si dimostri che $\mathbf{A} \times \mathbf{A} = 0$.

C–9. Usando l'equazione C.14, dimostrare che $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$ è dato dall'equazione C.15.

C–10. Mostrare che per un moto circolare si ha $|\mathbf{L}| = mvr$

C–11. Si dimostri che

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = \frac{d\mathbf{A}}{dt} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{A} \cdot \frac{d\mathbf{B}}{dt}$$

e

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \frac{d\mathbf{A}}{dt} \times \mathbf{B} + \mathbf{A} \times \frac{d\mathbf{B}}{dt}$$

C–12. Sfruttando i risultati dell'esercizio C–11, si dimostri che

$$\mathbf{A} \times \frac{d^2\mathbf{A}}{dt^2} = \frac{d}{dt}\left(\mathbf{A} \times \frac{d\mathbf{A}}{dt}\right)$$

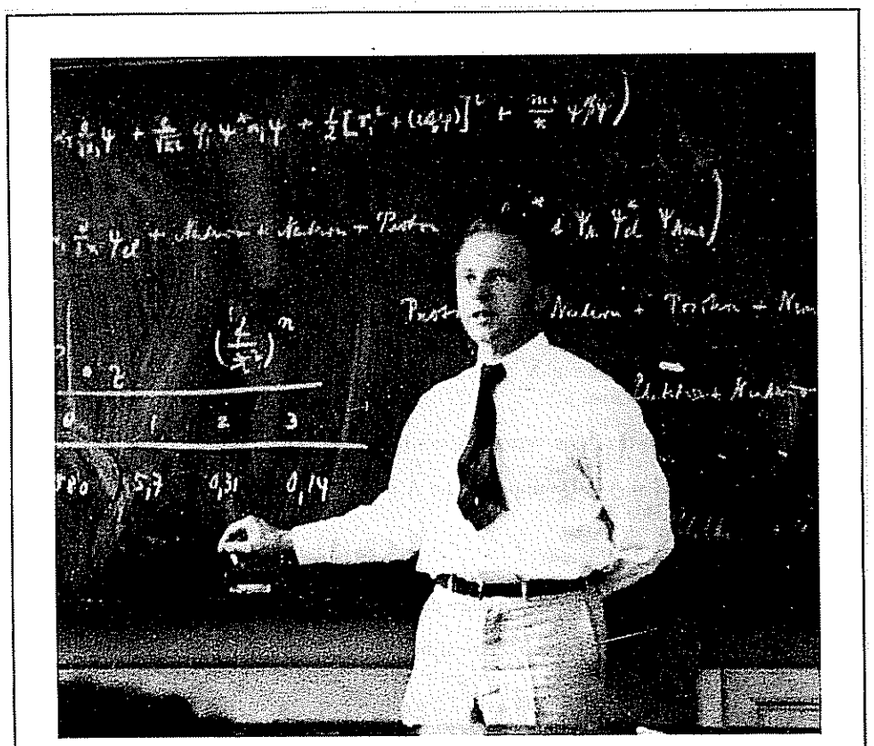
C–13. In notazione vettoriale, le equazioni di Newton per una singola particella sono

$$m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}(x, y, z)$$

Agendo a sinistra su questa equazione tramite $\mathbf{r}\times$ e usando il risultato dell'esercizio C–12, fate vedere che

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mathbf{r} \times \mathbf{F}$$

dove $\mathbf{L} = m\mathbf{r} \times d\mathbf{r}/dt = \mathbf{r} \times m d\mathbf{r}/dt = \mathbf{r} \times m\mathbf{v} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. Questa è la forma delle equazioni di Newton per un sistema rotante. Notate che $d\mathbf{L}/dt = 0$, ossia che il momento angolare si conserva se $\mathbf{r} \times \mathbf{F} = 0$. Potete identificare $\mathbf{r} \times \mathbf{F}$?



Werner Heisenberg nacque il 5 dicembre 1901 a Duisburg, in Germania, crebbe a Monaco e morì nel 1976. Nel 1923 Heisenberg ricevette il Ph.D. in fisica dall'Università di Monaco. Successivamente trascorse un anno come assistente di Max Born all' Università di Göttingen e tre anni con Niels Bohr a Copenhagen. Ebbe la cattedra di fisica teorica all'Università di Lipsia dal 1927 al 1941, il più giovane ad aver ricevuto tale nomina. Per una profonda devozione verso la Germania, Heisenberg scelse di restarvi quando i nazisti raggiunsero il potere. Durante la seconda guerra mondiale ebbe la responsabilità della ricerca tedesca sulla bomba atomica. Dopo la guerra fu nominato direttore dell'Istituto di Fisica Max Planck, dove si impegnò per la ricostruzione della scienza tedesca. Heisenberg sviluppò una delle prime formulazioni della meccanica quantistica, che si basava però sull'algebra delle matrici, meno facile da usare rispetto all'equazione di Schrödinger. Tuttavia, in seguito si dimostrò che le due formulazioni sono equivalenti. Il suo principio di indeterminazione, che pubblicò nel 1927, fa luce su un principio fondamentale della natura che coinvolge la misura e l'osservazione delle grandezze fisiche. Heisenberg fu insignito del premio Nobel per la fisica nel 1933 "per la creazione della meccanica quantistica." Il suo ruolo nella Germania nazista è un po' oscuro, e ciò condusse un autore ad intitolare la biografia di Heisenberg *Indeterminazione* (D. Cassidy, *Uncertainty*, W.H. Freeman, 1993).

Capitolo 4

Alcuni postulati e principi fondamentali della meccanica quantistica

Fino ad ora abbiamo fatto un certo numero di congetture riguardo alla formulazione della meccanica quantistica. Ad esempio, siamo stati indotti a vedere le variabili della meccanica classica rappresentate in meccanica quantistica come operatori. Questi ultimi agiscono sulle funzioni d'onda per dare la media o i risultati che si attendono dalle misurazioni. In questo capitolo, renderemo formali le varie congetture che abbiamo fatto nel terzo capitolo sotto forma di un insieme di postulati e poi discuteremo alcuni teoremi generali che seguono da questi postulati. Questa formalizzazione è simile a ciò che avviene in geometria quando si indica un insieme di assiomi e poi se ne deducono logicamente le conseguenze. La prova definitiva della ragionevolezza degli assiomi o postulati è il confronto dei risultati finali con i dati sperimentali. In questa sede presenteremo un insieme abbastanza semplice di postulati che saranno sufficienti per tutti i sistemi trattati in questo libro e per quasi tutti i sistemi di interesse in chimica.

4.1. Lo stato di un sistema è completamente determinato dalla sua funzione d'onda

La meccanica classica tratta quantità chiamate *variabili dinamiche*, come la posizione, l'impulso, il momento angolare e l'energia. Una variabile dinamica misurabile viene denominata *osservabile*. Lo stato classico di una particella ad un certo istante è completamente specificato dalle tre coordinate della posizione (x, y, z) e dai tre impulsi (p_x, p_y, p_z) o dalle tre velocità (v_x, v_y, v_z) in quell'istante. L'evoluzione temporale del sistema è governata dalle equzioni di Newton,

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = F_x(x,y,z), \quad m\frac{d^2y}{dt^2} = F_y(x,y,z), \quad m\frac{d^2z}{dt^2} = F_z(x,y,z) \tag{4.1}$$

dove F_x, F_y e F_z sono le componenti della forza, $\mathbf{F}(x,y,z)$. Le equazioni di Newton, insieme alla posizione e all'impulso iniziali della particella, ci danno $x(t)$, $y(t)$

e $z(t)$, che descrivono la posizione della particella in funzione del tempo. Il cammino tridimensionale descritto da $x(t)$, $y(t)$ e $z(t)$ si chiama *traiettoria* della particella. La traiettoria della particella offre una descrizione completa del suo stato. La meccanica classica fornisce un metodo per il calcolo della traiettoria di una particella in termini delle forze agenti su di essa attraverso le equazioni di Newton 4.1.

Le equazioni di Newton più le forze coinvolte ci rendono in grado di dedurre l'intero passato della particella e predicono tutto il suo comportamento futuro. Noi dovremmo immediatamente sospettare che tali predizioni non sono possibili in meccanica quantistica perché il principio di indeterminazione ci dice che non possiamo indicare o determinare simultaneamente la posizione e l'impulso di una particella ad ogni precisione desiderata. Il principio non è di importanza pratica per i corpi macroscopici (si veda l'esempio 1–10), perciò la meccanica classica è una prescrizione perfettamente adeguata per i corpi macroscopici. Tuttavia, per corpi molto piccoli, come gli elettroni, gli atomi e le molecole, le conseguenze del principio di indeterminazione sono lungi dall'essere trascurabili e il contesto della meccanica classica non è valido. Questo fatto ci conduce al primo postulato della meccanica quantistica:

Postulato 1

Lo stato di un sistema quantomeccanico è completamente specificato da una funzione $\psi(x)$ che dipende dalle coordinate della particella. Tutte le informazioni possibili riguardo al sistema si possono ricavare da $\psi(x)$. Questa funzione, chiamata funzione d'onda, possiede l'importante proprietà secondo la quale $\psi^*(x)\psi(x)dx$ è la probabilità che la particella giaccia nell'intevallo dx, situato nella posizione x

Nel postulato 1 abbiamo assunto, per semplicità, che sia necessaria soltanto una coordinata per specificare la posizione della particella, come nel caso di una particella contenuta in una scatola unidimensionale. In tre dimensioni, avremmo che $\psi^*(x,y,z)\psi(x,y,z)dxdydz$ è la probabilità che la particella descritta da $\psi(x,y,z)$ giaccia nell'elemento di volume $dxdydz$ situato nel punto (x,y,z). Per mantenere la notazione più semplice possibile, esprimeremo molte delle equazioni in una dimensione.

Nel caso in cui è presente più di una particella, per esempio due, allora si ha che $\psi^*(x_1,x_2)\psi(x_1,x_2)dx_1dx_2$ rappresenta la probabilità che la particella 1 giaccia nell'intervallo dx_1 situato in x_1 e che la particella 2 giaccia nell'intervallo dx_2 situato in x_2. Il postulato 1 dice che lo stato di un sistema quantomeccanico come una coppia di elettroni è completamente determinato da questa funzione, senza richiedere nient'altro.

Siccome il quadrato della funzione d'onda possiede una interpretazione probabilistica, esso deve soddisfare alcuni requisiti fisici. La probabiltà totale di trovare la particella da qualche parte deve essere uno, quindi

$$\int_{\text{tutto lo spazio}} \psi^*(x)\psi(x)dx = 1 \tag{4.2}$$

Qui la notazione "tutto lo spazio" significa che integriamo su tutti i valori possibili di x. Abbiamo espresso l'equazione 4.2 per un sistema unidimensionale; per sistemi in due o tre dimensioni, la 4.2 sarebbe un integrale doppio o triplo. Si dice che le funzioni d'onda che soddisfano l'equazione 4.2 sono *normalizzate*.

ESEMPIO 4.1 Le funzioni d'onda di una particella confinata a giacere all'interno di una regione rettangolare con lati a e b (una particella in una scatola bidimensionale) sono

$$\psi_{n_xn_y}(x,y) = \left(\frac{4}{ab}\right)^{1/2} \sin\frac{n_x\pi x}{a}\sin\frac{n_y\pi y}{b} \qquad \begin{matrix} n_x = 1,2,\ldots \\ n_y = 1,2,\ldots \end{matrix} \qquad \begin{matrix} 0 \le x \le a \\ 0 \le y \le b \end{matrix}$$

Verificare che tali funzioni d'onda sono normalizzate

Soluzione
Vogliamo dimostrare che

$$\int_0^a\int_0^b dx\,dy\psi^*(x,y)\psi(x,y) =$$
$$\frac{4}{ab}\int_0^a\int_0^b dx\,dy\sin^2\frac{n_x\pi x}{a}\sin^2\frac{n_y\pi y}{b} = 1$$

In realtà, questo integrale doppio si fattorizza in due integrali singoli:

$$\frac{4}{ab}\int_0^a dx\sin^2\frac{n_x\pi x}{a}\int_0^b dy\sin^2\frac{n_y\pi y}{b} \stackrel{?}{=} 1$$

L'equazione 3.26 mostra che il primo integrale è uguale a $a/2$ e che il secondo è uguale a $b/2$, perciò abbiamo

$$\frac{4}{ab}\cdot\frac{a}{2}\cdot\frac{b}{2} = 1$$

e quindi le funzioni d'onda scritte sopra sono normalizzate.

Anche se l'integrale nell'equazione 4.2 fosse uguale ad una qualche costante $A \neq 1$, potremmo dividere $\psi(x)$ per $A^{1/2}$ in modo da renderla normalizzata. D'altra parte, se l'integrale fosse divergente (cioè andasse all'infinito), $\psi(x)$ non potrebbe essere normalizzata e quindi non sarebbe accettabile come funzione di stato (si veda l'esempio 4–2b). Le funzioni che si possono normalizzare si dicono *normalizzabili* e soltanto esse sono accettabili come funzioni di stato. Inoltre, per fare in modo che $\psi(x)$ sia una funzione d'onda fisicamente accettabile, essa e la sua derivata prima devono essere univoche, continue e finite (cf. l'esercizio 4–4). Riassumiamo queste richieste dicendo che $\psi(x)$ deve essere *regolare*.

ESEMPIO 4.2 Determinare se ciascuna delle seguenti funzioni è accettabile o no come funzione di stato negli intervalli indicati:

a. e^{-x} $\quad (0,\infty)$

b. e^{-x} $\quad (-\infty,\infty)$

c. $\sin^{-1}x$ $\quad (-1,1)$

d. $e^{-|x|}$ $\quad (-\infty,\infty)$

Soluzione

a. Accettabile; e^{-x} è univoca, continua, finita e normalizzabile nell'intervallo $(0,\infty)$.

b. Non accettabile; e^{-x} non può essere normalizzata nell'intervallo $(-\infty,\infty)$ perché e^{-x} diverge per $x \to -\infty$.

c. Non accettabile; $\sin^{-1} x$ è una funzione polidroma. Per esempio,

$$\sin^{-1} 1 = \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} + 2\pi, \frac{\pi}{2} + 4\pi, \ldots$$

d. Non accettabile; la derivata prima di $e^{-|x|}$ non è continua in $x = 0$.

4.2. Gli operatori quantistici rappresentano variabili classiche

Nel capitolo 3 abbiamo concluso che le grandezze della meccanica classica sono rappresentate in meccanica quantistica per mezzo di operatori lineari. Ora formalizziamo questa conclusione col prossimo postulato.

Postulato 2

A ciascuna osservabile in meccanica classica corrisponde un operatore lineare in meccanica quantistica.

Abbiamo osservato alcuni esempi della corrispondenza tra osservabili e operatori nel capitolo 3. Queste corrispondenze sono elencate nella tabella 4.1.

Nella tabella 4.1, l'unica novità è la comparsa del momento angolare. Anche se abbiamo discusso brevemente del momento angolare nell'appendice C, qui lo tratteremo in modo più completo. La quantità di moto è data da $m\mathbf{v}$ e di solito è indicata col simbolo $\mathbf{p}$. Ora si consideri una particella che ruota in un piano attorno ad un centro fisso, come in figura 4.1. Sia ν_{rot} la frequenza di rotazione (cicli al secondo). La velocità della particella, è allora $v = 2\pi r\nu_{\text{rot}} = r\omega_{\text{rot}}$, in cui $\omega_{\text{rot}} = 2\pi\nu_{\text{rot}}$ è espressa in unità di radianti al secondo e viene chiamata *velocità angolare*. L'energia cinetica della particella in rotazione è

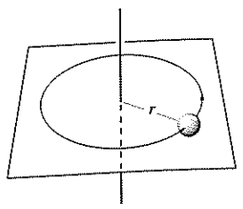


Figura 4.1
La rotazione di una singola particella attorno ad un punto fisso.

$$K = \tfrac{1}{2}mv^2 = \tfrac{1}{2}mr^2\omega^2 = \tfrac{1}{2}I\omega^2 \tag{4.3}$$

dove la quantità $I = mr^2$ è il *momento di inerzia*. Per confronto tra la prima e l'ultima espressione dell'energia cinetica nell'equazione 4.3, possiamo attuare le corrispondenze $\omega \leftrightarrow v$ e $I \leftrightarrow m$, in cui ω e I sono grandezze angolari mentre v e m sono grandezze rettilinee. Secondo questa corrispondenza, vi sarà una quantità $I\omega$ corrispondente all'impulso mv, infatti la grandezza L, definita nel modo seguente

$$L = I\omega = (mr^2)\left(\frac{v}{r}\right) = mvr \tag{4.4}$$

si chiama *momento angolare* ed è una grandezza fondamentale associata ai sistemi in rotazione, proprio come l'impulso è una grandezza fondamentale dei sistemi in moto rettilineo.

L'energia cinetica si può scrivere in termini di momenti. Per un sistema in moto rettilineo, abbiamo

$$K = \frac{mv^2}{2} = \frac{(mv)^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} \tag{4.5}$$

e per sistemi in rotazione,

$$K = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{L^2}{2I} \tag{4.6}$$

Le corrispondenze tra sistemi in moto rettilineo e sistemi rotanti sono elencate in tabella 4.2.

Nell'appendice C abbiamo appreso che in realtà il momento angolare di una particella è una grandezza vettoriale definita come $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, dove $\mathbf{r}$ è la sua posizione rispetto ad un punto fisso e $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ è il suo impulso (figura C.8). La figura C.8 mostra che la direzione di $\mathbf{L}$ è perpendicolare al piano formato da $\mathbf{r}$ e $\mathbf{p}$. Le componenti di $\mathbf{L}$ sono (equazione C.18)

$$\begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y \\ L_y &= zp_x - xp_z \\ L_z &= xp_y - yp_x \end{aligned} \tag{4.7}$$

Si noti che gli operatori del momento angolare forniti nella tabella 4.1 si possono ottenere dall'equazione 4.7 sostituendo gli impulsi, p_x, p_y e p_z coi loro equivalenti operatoriali.

Secondo il postulato 2, tutti gli operatori della meccanica quantistica sono lineari. Esiste un'importante proprietà degli operatori lineari che non abbiamo ancora discusso. Si consideri un problema agli autovalori avente una doppia degenerazione;

Tabella 4.1
Osservabili classiche e corrispondenti operatori quantistici.

Osservabile		Operatore	
Nome	Simbolo	Simbolo	Operazione
Posizione	x	$\hat{X}$	Moltiplicazione per x
	$\mathbf{r}$	$\hat{\mathbf{R}}$	Moltiplicazione per $\mathbf{r}$
Impulso	p_x	$\hat{P}_x$	$-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$
	$\mathbf{p}$	$\hat{\mathbf{P}}$	$-i\hbar\left(\mathbf{i}\dfrac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\dfrac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\dfrac{\partial}{\partial z}\right)$
Energia cinetica	K_x	$\hat{K}_x$	$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}$
	K	$\hat{K}$	$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$
Energia potenziale	$V(x)$	$\hat{V}(\hat{x})$	Moltiplicazione per $V(x)$
	$V(x,y,z)$	$\hat{V}(\hat{x},\hat{y},\hat{z})$	Moltiplicazione per $V(x,y,z)$
Energia totale	E	$\hat{H}$	$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x,y,z) = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x,y,z)$
Momento angolare	$L_x = yp_z - zp_y$	$\hat{L}_x$	$-i\hbar\left(y\dfrac{\partial}{\partial z} - z\dfrac{\partial}{\partial y}\right)$
	$L_y = zp_x - xp_z$	$\hat{L}_y$	$-i\hbar\left(z\dfrac{\partial}{\partial x} - x\dfrac{\partial}{\partial z}\right)$
	$L_z = xp_y - yp_x$	$\hat{L}_z$	$-i\hbar\left(x\dfrac{\partial}{\partial y} - y\dfrac{\partial}{\partial x}\right)$

Tabella 4.2
Le corrispondenze tra sistemi in moto rettilineo e sistemi in rotazione.

Moto rettilineo	Moto angolare
Massa (m)	Momento di inerzia (I)
Velocità (v)	Velocità angolare (ω)
Impulso ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$)	Momento angolare ($\mathbf{L} = I\omega$)
Energia cinetica $\left(K = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}\right)$	Energia cinetica di rotazione $\left(K = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I}\right)$

cioè, si considerino le due equazioni

$$\hat{A}\phi_1 = a\phi_1 \quad \text{e} \quad \hat{A}\phi_2 = a\phi_2$$

Entrambe ϕ_1 e ϕ_2 hanno lo stesso autovalore a. Se questo è il caso, allora qualsiasi combinazione lineare di ϕ_1 e ϕ_2, diciamo $c_1\phi_1 + c_2\phi_2$, è un'autofunzione di $\hat{A}$. La prova risiede nella proprietà di linearità di $\hat{A}$ (paragrafo 3-2):

$$\begin{aligned}\hat{A}(c_1\phi_1 + c_2\phi_2) &= c_1\hat{A}\phi_1 + c_2\hat{A}\phi_2 \\ &= c_1 a\phi_1 + c_2 a\phi_2 = a(c_1\phi_1 + c_2\phi_2)\end{aligned}$$

ESEMPIO 4.3 Considerare il problema agli autovalori

$$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = -m^2\Phi(\phi)$$

in cui m è un numero reale (nè immaginario nè complesso). Le due autofunzioni di $\hat{A} = d^2/d\phi^2$ sono

$$\Phi_m(\phi) = e^{im\phi} \qquad \text{e} \qquad \Phi_{-m}(\phi) = e^{-im\phi}$$

Possiamo facilmente far vedere che ciascuna di queste autofunzioni ha come autovalore $-m^2$. Dimostrare che qualsiasi combinazione lineare di $\Phi_m(\phi)$ e $\Phi_{-m}(\phi)$ è anch'essa un'autofunzione di $\hat{A} = d^2/d\phi^2$.

Soluzione

$$\begin{aligned}\frac{d^2}{d\phi^2}(c_1e^{im\phi} + c_2e^{-im\phi}) &= c_1\frac{d^2e^{im\phi}}{d\phi^2} + c_2\frac{d^2e^{-im\phi}}{d\phi^2} \\ &= -c_1m^2e^{im\phi} - c_2m^2e^{-im\phi} \\ &= -m^2(c_1e^{im\phi} + c_2e^{-im\phi})\end{aligned}$$

L'esempio 4-3 aiuta ad illustrare che questo risultato è dovuto direttamente alle proprietà di linearità degli operatori quantomeccanici. Anche se abbiamo considerato solamente una doppia degenerazione, il risultato si generalizza facilmente. Sfrutteremo questa proprietà degli operatori lineari quando nel capitolo 6 tratteremo l'atomo di idrogeno.

4.3. Le grandezze osservabili devono essere autovalori di operatori quantistici

Ora presentiamo il nostro terzo postulato:

Postulato 3

In ogni misurazione dell'osservabile associata all'operatore $\hat{A}$, i soli valori che si possono rilevare sono gli autovalori a_n, che soddisfano l'equazione agli autovalori

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \tag{4.8}$$

Quindi, in ogni esperimento progettato per misurare l'osservabile corrispondente ad $\hat{A}$, i soli valori che troviamo sono a_1, a_2, ... relativi agli stati ψ_1, ψ_2, ... Non verranno mai rilevati altri valori.

Come esempio specifico, prendiamo in considerazione una misura dell'energia. L'operatore che corrisponde all'energia è l'operatore hamiltoniano e la sua equazione agli autovalori è

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \tag{4.9}$$

Questa è proprio l'equazione di Schrödinger, la cui soluzione dà la ψ_n e la E_n. Per il caso di una particella contenuta in una scatola, $E_n = n^2h^2/8ma^2$ (equazione 3.21). Il postulato 3 afferma che se misurassimo l'energia di una particella in una scatola, allora troveremmo una di queste energie e nessun'altra.

Per il primo postulato, le funzioni d'onda hanno una interpretazione probabilistica, perciò le possiamo utilizzare per il calcolo dei valori medi delle grandezze fisiche. Si ricordi che nel paragrafo 3-7 abbiamo sostenuto che la posizione media di una particella contenuta in una scatola è data da

$$\begin{aligned}\langle x\rangle &= \int_0^a \psi_n^*(x)x\psi_n(x)dx \\ &= \frac{2}{a}\int_0^a x\sin^2\frac{n_x\pi x}{a}dx = \frac{a}{2} \quad \text{(per ogni } n\text{)}\end{aligned} \tag{4.10}$$

Questo ci conduce al nostro quarto postulato.

Postulato 4

Se un sistema si trova in uno stato descritto dalla funzione d'onda normalizzata ψ, allora il valor medio dell'osservabile corrispondente ad $\hat{A}$ è dato dalla formula

$$\langle a\rangle = \int_{\text{tutto lo spazio}} \psi^*\hat{A}\psi dx \tag{4.11}$$

ESEMPIO 4.4 Nel prossimo capitolo impareremo che una buona approssimazione per la funzione d'onda che descrive le proprietà vibrazionali di una molecola biatomica nel suo stato quantistico di energia più bassa è

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}e^{-\alpha x^2/2} \qquad -\infty < x < \infty$$

dove x è lo spostamento dei nuclei dalla loro posizione di equilibrio e α è un parametro caratteristico della molecola. Calcolate il valor medio dell'impulso associato a questa funzione d'onda.

Soluzione
Per il quarto postulato, abbiamo

$$\begin{aligned}\langle p\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty}\psi_0^*(x)\hat{P}_x\psi_0(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty}\psi_0^*(x)\left[-i\hbar\frac{d}{dx}\right]\psi_0(x)dx \\ &= -i\hbar\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\alpha x^2/2}\frac{d}{dx}e^{-\alpha x^2/2}dx \\ &= i\hbar\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}\alpha\int_{-\infty}^{\infty}xe^{-\alpha x^2}dx\end{aligned}$$

Qui l'integrando è una funzione dispari ed i limiti sono simmetrci, così abbiamo (equazione B.19)

$$\langle p\rangle = 0$$

Supponiamo ora che nel postulato 4 accada che $\psi(x)$ sia proprio una autofunzione di $\hat{A}$; cioè, supponiamo che $\psi(x) = \psi_n(x)$ dove

$$\hat{A}\psi_n(x) = a_n\psi_n(x)$$

Allora

$$\langle a\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)\hat{A}\psi_n(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)a_n\psi_n(x)dx = a_n\int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = a_n \tag{4.12}$$

Inoltre, se $\hat{A}\psi_n(x) = a_n\psi_n(x)$, allora

$$\hat{A}^2\psi_n(x) = \hat{A}[\hat{A}\psi_n(x)] = \hat{A}[a_n\psi_n(x)] = a_n[\hat{A}\psi_n(x)] = a_n^2\psi_n(x)$$

e così

$$\langle a^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\psi_n^*(x)\hat{A}^2\psi_n(x)dx = a_n^2 \tag{4.13}$$

Dalle equazioni 4.12 e 4.13, osserviamo che la varianza della misura dà

$$\sigma_a^2 = \langle a^2\rangle - \langle a\rangle^2 = a_n^2 - a_n^2 = 0 \tag{4.14}$$

Perciò, come dice il terzo postulato, il solo valore che misuriamo è a_n.

ESEMPIO 4.5 Dimostrare che $\sigma_E^2 = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = 0$ per una particella contenuta in una scatola, per la quale

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\frac{n\pi x}{a} \qquad 0 \le x \le a$$

In altre parole, dimostrare che i soli valori dell'energia che si possono osservare sono gli autovalori, $E_n = n^2h^2/8ma^2$ (equazione 3.21).

Soluzione
L'operatore che corrisponde all'osservabile E è l'operatore hamiltoniano, che per una particella in una scatola è [equazione 3.14 con $V(x) = 0$]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

L'energia media è data da

$$\begin{aligned}\langle E\rangle &= \int_0^a\psi_n^*(x)\hat{H}\psi_n(x)dx \\ &= \frac{2}{a}\int_0^a\sin\frac{n\pi x}{a}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right]\sin\frac{n\pi x}{a}dx \\ &= \frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{2}{a}\cdot\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2\int_0^a\sin^2\frac{n\pi x}{a}dx = \frac{n^2h^2}{8ma^2}\end{aligned}$$

Analogamente,

$$\begin{aligned}\langle E^2\rangle &= \int_0^a\psi_n^*(x)\hat{H}^2\psi_n(x)dx = \int_0^a\psi_n^*(x)\hat{H}[\hat{H}\psi_n(x)]dx \\ &= \frac{2}{a}\int_0^a\sin\frac{n\pi x}{a}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\sin\frac{n\pi x}{a}dx \\ &= \frac{\hbar^4}{4m^2}\cdot\frac{2}{a}\int_0^a\sin\frac{n\pi x}{a}\left(\frac{d^4}{dx^4}\right)\sin\frac{n\pi x}{a}dx \\ &= \frac{\hbar^4}{4m^2}\cdot\frac{2}{a}\cdot\left(\frac{n\pi}{a}\right)^4\int_0^a\sin^2\frac{n\pi x}{a}dx \\ &= \frac{n^4h^4}{64m^2a^4} = \left(\frac{n^2h^2}{8ma^2}\right)^2 = \langle E\rangle^2\end{aligned}$$

Quindi, $\sigma_E^2 = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = 0$, e così troviamo che per le energie di una particella contenuta in una scatola si possono osservare soltanto i valori E_1, E_2, ...

4.4. La dipendenza temporale delle funzioni d'onda è governata dall'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

Giunti a questo punto, tutti i postulati che abbiamo presentato sono stati tacitamente usati nel capitolo 3, pertanto la nostra discussione dovrebbe essere stata finora abbastanza familiare. Ora dobbiamo trattare la dipendenza temporale delle funzioni d'onda, la quale è governata dall'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo. Così come non ci è permesso di ricavare le equazioni di Newton, allo stesso modo non possiamo ricavare l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo, perciò postuleremo semlicemente la sua forma e poi dimostreremo che essa è coerente con l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo, $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$.

Postulato 5

La funzione d'onda, o funzione di stato, di un sistema evolve nel tempo secondo l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

$$\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} \tag{4.15}$$

Il postulato 5 è l'unico che non abbiamo utilizzato nel capitolo 3, quindi costituisce una novità. Per molti sistemi, $\hat{H}$ non contiene esplicitamente il tempo e in quei casi possiamo applicare il metodo della separazione delle variabili all'equazione 4.15 e scrivere

$$\Psi(x,t) = \psi(x)f(t)$$

Sostituendo questa espressione nell'equazione 4.15 e dividendo entrambi i membri per $\psi(x)f(t)$, otteniamo

$$\frac{1}{\psi(x)}\hat{H}\psi(x) = \frac{i\hbar}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} \tag{4.16}$$

Se $\hat{H}$ non contiene esplicitamente il tempo, allora il membro di sinistra della 4.16 è una funzione della sola x e quello di destra è una funzione della sola t, perciò entrambi i membri devono essere uguali ad una costante. Se indichiamo la costante di separazione con E, allora la 4.16 dà

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \tag{4.17}$$

e

$$\frac{df(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}Ef(t) \tag{4.18}$$

La prima di queste due equazioni è quella che abbiamo chiamato equazione di Schrödinger. Tenendo presente l'equazione 4.15, la 4.17 viene spesso denominata *equazione di Schrödinger indipendente dal tempo*.

L'equazione 4.18 si può integrare per dare

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

e così $\Psi(x,t)$ assume la forma

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar} \tag{4.19}$$

Sfruttando la relazione $E = h\nu = \hbar\omega$, possiamo scrivere l'equazione 4.19 come

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-i\omega t} \tag{4.20}$$

In quasi tutti i casi di interesse per i chimici, esiste un insieme di soluzioni dell'equazione 4.17, perciò scriviamo la 4.19 nella forma

$$\Psi_n(x,t) = \psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar} \tag{4.21}$$

Se il sistema si trova in uno degli autostati della 4.21, allora

$$\Psi_n^*(x,t)\Psi_n(x,t)dx = \psi_n^*(x)e^{iE_nt/\hbar}\psi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}dx = \psi_n^*(x)\psi_n(x)\,dx \tag{4.22}$$

Quindi, la densità di probabilità e le medie calcolate a partire dalla 4.21 sono indipendenti dal tempo e le $\psi_n(x)$ vengono dette funzioni d'onda degli *stati stazionari*. Gli stati stazionari sono di importanza centrale in chimica. Ad esempio, nei capitoli successivi ricaveremo per un atomo o una molecola un insieme di stati energetici stazionari ed esprimeremo le proprietà spettroscopiche del sistema in termini di transizioni da uno stato stazionario all'altro. Il modello di Bohr dell'atomo di idrogeno è una semplice illustrazione di questa idea. Il prossimo esempio descrive gli stati stazionari di un modello per una molecola biatomica in rotazione.

ESEMPIO 4.6 Nel capitolo 5 apprenderemo che una molecola biatomica rotante può essere ben approssimata per mezzo di un rotatore rigido (essenzialmente della forma di un manubrio per fare ginnastica) e che l'equazione di Schrödinger di un rotatore rigido fornisce un insieme di livelli energetici stazionari aventi energie

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1) \qquad J = 0, 1, 2, \ldots$$

dove I è il momento di inerzia della molecola. Assumendo che le transizioni possano avvenire soltanto tra livelli adiacenti, mostrare che lo spettro di assorbimento rotazionale di una molecola biatomica consiste di una serie di righe equispaziate.

Soluzione
L'assorbimento avviene per transizioni dal livello J al livello $J+1$ (livelli adiacenti)
La differenza di energia è

$$\begin{aligned}\Delta E = E_{J+1} - E_J &= \frac{\hbar^2}{2I}[(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ &= \frac{\hbar^2}{I}(J+1) \qquad J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots\end{aligned}$$

Usando la relazione $\Delta E = h\nu$, osserviamo che tale assorbimento si presenta alle frequenze

$$\nu = \frac{\hbar}{2\pi I}(J+1) \qquad J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

che corrisponde ad una serie di righe separate da $\hbar/2\pi I$, da cui si possono ottenere il momento di inerzia e la lunghezza di legame della molecola (si veda l'esempio 5–7).

4.5. Le autofunzioni degli operatori quantistici sono ortogonali

La tabella 4.1 contiene una lista di alcuni operatori che si incontrano comunemente in meccanica quantistica. In precedenza abbiamo affermato che questi operatori devono possedere certe proprietà. Abbiamo notato che essi sono tutti lineari e infatti la linearità è un requisito che imponiamo. Un'esigenza più sottile emerge se consideriamo il terzo postulato, il quale dice che, in ogni misurazione di una osservabile associata ad un operatore quantistico, i soli valori che verranno mai osservati sono i suoi autovalori. Comunque, abbiamo visto che le funzioni d'onda e gli operatori quantistici possono essere quantità complesse (si veda, per esempio, l'espressione di $\hat{P}_x$ nella tabella 4.1), ma certamente gli autovalori devono essere quantità reali se devono corrispondere al risultato di una misura sperimentale. Esprimendo ciò in una equazione, abbiamo

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \tag{4.23}$$

dove $\hat{A}$ e ψ_n possono essere complessi ma a_n deve essere reale. Allora insisteremo perché gli operatori quantistici assumano soltanto autovalori reali. Chiaramente, questa richiesta pone una certa restrizione sulle proprietà degli operatori quantistici. Qui non elaboreremo questa restrizione (si dia comunque un'occhiata agli esercizi 4–28 e 4–29), ma un'importante conseguenza diretta del fatto che gli autovalori degli operatori quantistici devono essere reali è che le loro autofunzioni soddisfino la condizione

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_m^*(x)\psi_n(x)dx = 0 \qquad m \neq n \tag{4.24}$$

Ora osserviamo come si applica questa condizione alle funzioni d'onda di una particella contenuta in una scatola. Le funzioni d'onda di questo sistema sono (equazione 3.27)

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\frac{n\pi x}{a} \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots \tag{4.25}$$

È facile dimostrare che queste funzioni soddisfano l'equazione 4.24 se si utilizza l'identità trigonometrica (esercizio 3–16)

$$\sin\alpha\sin\beta = \frac{1}{2}\cos(\alpha-\beta) - \frac{1}{2}\cos(\alpha+\beta)$$

Allora si ha

$$\frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}\sin\frac{m\pi x}{a}dx = \frac{1}{a}\int_0^a \cos\frac{(n-m)\pi x}{a}dx - \frac{1}{a}\int_0^a \cos\frac{(n+m)\pi x}{a}dx \tag{4.26}$$

Dal momento che n e m sono interi, entrambi gli integrandi del membro di destra della 4.26 sono della forma $\cos(N\pi x/a)$, dove N è un intero non nullo, se $m \neq n$. Di conseguenza, entrambi gli integrali vanno calcolati su semicicli completi del coseno e sono uguali a zero se $m \neq n$ (cf. la figura 4.2). Così vediamo che

$$\frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{n\pi x}{a}\sin\frac{m\pi x}{a}dx = 0 \qquad m \neq n \tag{4.27}$$

e che le funzioni d'onda della particella contenuta in una scatola soddisfano l'equazione 4.24.

Si dice che un insieme di funzioni d'onda che soddisfa la 4.24 è *ortogonale*, ovvero diciamo che le funzioni d'onda sono ortogonali tra loro, così come accade nel caso di una particella in una scatola.

Quando si ha $n = m$ nell'equazione 4.26, l'integrando del primo integrale nel membro di destra è uno perché $\cos 0 = 1$. Il secondo integrale sul lato di destra della 4.26 si annulla, così abbiamo che

$$\frac{2}{a}\int_0^a \sin^2\frac{n\pi x}{a}dx = 1 \tag{4.28}$$

ossia che le funzioni d'onda della particella in una scatola sono normalizzate. Un insieme di funzioni che sono sia normalizzate sia ortogonali tra loro viene denominato insieme *ortonormale*. Possiamo esprimere la condizione di ortonormalità scrivendo

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_i^*\psi_j dx = \delta_{ij} \tag{4.29}$$

dove

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \tag{4.30}$$

Il simbolo δ_{ij} si chiama *delta di Kroenecker* (cf. l'esercizio 3–17).

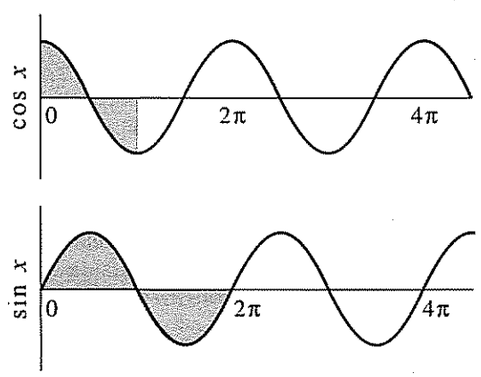


Figura 4.2
Rappresentazione grafica del fatto che gli integrali di $\cos x$ e $\sin x$ sono nulli, se i limiti di integrazione si estendono su semicicli completi di $\cos x$ e cicli completi di $\sin x$.

ESEMPIO 4.7 Secondo l'esercizio 3–28, le autofunzioni di una particella limitata a muoversi su un anello circolare di raggio a sono

$$\psi_m(\theta) = (2\pi)^{-1/2}e^{im\theta} \qquad m = 0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots$$

dove θ descrive la posizione angolare della particella attorno all'anello. Ovviamente si ha $0 \leq \theta \leq 2\pi$. Dimostrare che queste autofunzioni formano un insieme ortonormale.

Soluzione
Per dare una prova che un insieme di funzioni forma un insieme ortonormale, dobbiamo far vedere che esse soddisfano l'equazione 4.29. Per vedere se ciò avviene, abbiamo

$$\begin{aligned}\int_0^{2\pi}\psi_m^*(\theta)\psi_n(\theta)d\theta &= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}e^{-im\theta}e^{in\theta}d\theta \\ &= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}e^{i(n-m)\theta}d\theta \\ &= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\cos(n-m)\theta d\theta + \frac{i}{2\pi}\int_0^{2\pi}\sin(n-m)\theta d\theta\end{aligned}$$

Per $n \neq m$, i due integrali finali si annullano a causa del fatto che essi sono calcolati su cicli completi del seno e del coseno. Per $n = m$, il primo integrale nell'utima espressione dà 2π perché $\cos 0 = 1$ ed il secondo integrale è zero perché $\sin 0 = 0$. Quindi,

$$\int_0^{2\pi}\psi_m^*(\theta)\psi_n(\theta)d\theta = \delta_{mn}$$

ed abbiamo dimostrato che $\psi_m(\theta)$ forma un insieme ortonormale.

Prima di abbandonare questo paragrafo, discutiamo molto brevemente la proprietà degli operatori quantistici che garantisce che i loro autovalori siano reali. In forma di equazione, la proprietà che un operatore $\hat{A}$ deve soddisfare è che

$$\int_{\text{tutto lo spazio}} f^*(x)\hat{A}g(x)dx = \int_{\text{tutto lo spazio}} g(x)[\hat{A}f]^*(x)dx \tag{4.31}$$

dove $f(x)$ e $g(x)$ sono due funzioni di stato qualsiasi. Notare che $\hat{A}$ agisce su $g(x)$ nel membro di sinistra dell'equazione 4.31 e che $\hat{A}^*$ agisce su $f^*(x)$ nel membro di destra. Per rendersi conto di come funzioni questa equazione, sia $\hat{A}$ l'operatore impulso $\hat{P}_x = -i\hbar d/dx$ e siano

$$f(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}}e^{-x^2/2} \qquad -\infty < x < \infty$$

e

$$g(x) = \frac{2^{1/2}}{\pi^{1/4}}xe^{-x^2/2} \qquad -\infty < x < \infty$$

[Le costanti in $f(x)$ e $g(x)$ sono semplicemente costanti di normalizzazione. Le funzioni $f(x)$ e $g(x)$ sono soluzioni del problema dell'oscillatore armonico unidimensionale, discusso in dettaglio nel prossimo capitolo.] Perciò, si ha

$$\begin{aligned}\hat{A}g(x) &= -i\hbar\frac{d}{dx}\frac{2^{1/2}}{\pi^{1/4}}xe^{-x^2/2} \\ &= -i\hbar\frac{2^{1/2}}{\pi^{1/4}}[e^{-x^2/2} - x^2e^{-x^2/2}]\end{aligned}$$

e

$$\int_{\text{tutto lo spazio}} f^*(x)\hat{A}g(x)dx = -i\hbar\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}(e^{-x^2}-x^2e^{-x^2})dx$$
$$= -i\hbar\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\pi^{1/2}-\frac{\pi^{1/2}}{2}\right) = -\frac{i\hbar}{2^{1/2}}$$

In modo simile,

$$\hat{A}^* f(x) = +i\hbar\frac{d}{dx}\frac{1}{\pi^{1/4}}e^{-x^2/2} = -\frac{i\hbar}{\pi^{1/4}}xe^{-x^2/2}$$

e

$$\int_{\text{tutto lo spazio}} g(x)\hat{A}^* f^*(x)dx = -i\hbar\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}x^2e^{-x^2}dx$$
$$= -i\hbar\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\frac{\pi^{1/2}}{2} = -\frac{i\hbar}{2^{1/2}}$$

Quindi abbiamo verificato che $\hat{P}_x$ soddisfa l'equazione 4.31. Un operatore che soddisfa la 4.31 si dice *hermitiano*. Così il postulato 2 dovrebbe essere corretto per leggersi nel modo seguente

Postulato 2′

A ciascuna osservabile della meccanica classica corrisponde un operatore hermitiano in meccanica quantistica.

Gli esercizi 4–28 e 4–29 vi guideranno attraverso la dimostrazione che gli autovalori degli operatori hermitiani sono reali e che le loro autofunzioni sono ortonormali.

4.6. Le grandezze fisiche corrispondenti ad operatori che commutano si possono misurare simultaneamente con qualsiasi precisione

Quando due operatori agiscono sequenzialmente su una funzione $f(x)$, come in $\hat{A}\hat{B}f(x)$, noi applichiamo a turno ciascun operatore, lavorando da destra a sinistra (come nell'esempio 3–5):

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{A}[\hat{B}f(x)]$$

Un'importante differenza tra operatori e grandezze algebriche ordinarie è che gli operatori non *commutano* necessariamente. Se

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = \hat{B}\hat{A}f(x) \tag{4.32}$$

per una $f(x)$ arbitraria, allora si dice che $\hat{A}$ e $\hat{B}$ commutano. Mentre se

$$\hat{A}\hat{B}f(x) \neq \hat{B}\hat{A}f(x) \tag{4.33}$$

per una $f(x)$ arbitaria, allora $\hat{A}$ e $\hat{B}$ non commutano. Per esempio, sia $\hat{A}$ l'operatore energia cinetica, $\hat{K}_x$, e $\hat{B}$ l'operatore impulso, $\hat{P}_x$, per un sistema unidimensionale (tabella 4.1). Allora

$$\hat{K}_x\hat{P}_x\psi(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\psi(x)$$
$$= \frac{i\hbar^3}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = \frac{i\hbar^3}{2m}\frac{d^3\psi}{dx^3}$$

e

$$\hat{P}_x\hat{K}_x\psi(x) = \left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\psi(x)$$
$$= \frac{i\hbar^3}{2m}\frac{d}{dx}\left(\frac{d^2\psi}{dx^2}\right) = \frac{i\hbar^3}{2m}\frac{d^3\psi}{dx^3}$$

Quindi,

$$\hat{K}_x\hat{P}_x\psi(x) = \hat{P}_x\hat{K}_x\psi(x) \tag{4.34}$$

e ci rendiamo conto che l'operatore energia cinetica e l'operatore impulso commutano. Possiamo scrivere l'equazione 4.34 nella forma

$$\hat{K}_x\hat{P}_x\psi(x) - \hat{P}_x\hat{K}_x\psi(x) = 0$$

ossia

$$(\hat{K}_x\hat{P}_x - \hat{P}_x\hat{K}_x)\psi(x) = \hat{O}\psi(x) \tag{4.35}$$

dove $\hat{O}$ è l'operatore "moltiplicazione per zero". Siccome non abbiamo usato alcuna proprietà di $\psi(x)$ per arrivare all'equazione 4.35, possiamo scrivere quest'ultima come un'equazione operatoriale sopprimendo $\psi(x)$ in entrambi i lati per avere

$$\hat{K}_x\hat{P}_x - \hat{P}_x\hat{K}_x = \hat{O} \tag{4.36}$$

Il membro di sinistra dell'equazione 4.36 viene chiamato *commutatore* tra $\hat{K}_x$ e $\hat{P}_x$ e si scrive come

$$[\hat{K}_x, \hat{P}_x] = \hat{K}_x\hat{P}_x - \hat{P}_x\hat{K}_x \tag{4.37}$$

quindi possiamo scrivere la 4.36 nella maniera seguente

$$[\hat{K}_x, \hat{P}_x] = \hat{O} \tag{4.38}$$

Il commutatore tra operatori che commutano è l'operatore nullo.

Ora, sia $\hat{A}$ l'operatore impulso, $\hat{P}_x$, e $\hat{B}$ l'operatore posizione $\hat{X} = x$ (moltiplicazione per x). In tal caso,

$$\hat{P}_x\hat{X}\psi(x) = \left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)x\psi(x)$$
$$= -i\hbar\psi(x) - i\hbar x\frac{d\psi}{dx}$$

e

$$\hat{X}\hat{P}_x\psi(x) = x\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\psi(x)$$
$$= -i\hbar x\frac{d\psi}{dx}$$

Si noti che

$$\hat{P}_x\hat{X}\psi(x) \neq \hat{X}\hat{P}_x\psi(x) \tag{4.39}$$

così $\hat{P}_x$ e $\hat{X}$ non commutano. In questo caso particolare,

$$(\hat{P}_x\hat{X} - \hat{X}\hat{P}_x)\psi(x) = -i\hbar\psi(x)$$

ovvero

$$(\hat{P}_x\hat{X} - \hat{X}\hat{P}_x)\psi(x) = -i\hbar\hat{I}\psi(x) \tag{4.40}$$

dove abbiamo introdotto l'operatore identità $\hat{I}$, che è semplicemente l'operatore "moltiplicazione per uno". Siccome non abbiamo usato alcuna proprietà speciale per arrivare all'equazione 4.40, scriviamo quest'ultima come un'equazione

operatoriale sopprimendo la $\psi(x)$ su entrambi i lati dell'equazione in modo da avere

$$\hat{P}_x\hat{X} - \hat{X}\hat{P}_x = -i\hbar\hat{I} \tag{4.41}$$

Qui il membro di sinistra è il commutatore tra $\hat{P}_x$ e $\hat{X}$, perciò possiamo scrivere l'equazione 4.41 come

$$[\hat{P}_x, \hat{X}] = -i\hbar\hat{I} \tag{4.42}$$

Sappiamo, dal principio di indeterminazione, che l'impulso e la posizione di una particella non possono essere misurati simultaneamente con il grado di accuratezza desiderato. C'è una relazione diretta tra il principio di indeterminazione e il commutatore tra due operatori, che ora presentiamo senza dimostrare. Si prendano in considerazione due operatori, $\hat{A}$ e $\hat{B}$. Le deviazioni standard, σ_a e σ_b, che corrispondono a questi operatori sono misure statistiche quantitative dell'incertezza sui valori osservati di queste grandezze fisiche. Queste deviazioni standard sono date da (Appendice B)

$$\sigma_a^2 = \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2 = \int \psi^*(x)\hat{A}^2\psi(x)dx - \left[\int \psi^*(x)\hat{A}\psi(x)dx\right]^2 \tag{4.43}$$

con un'equazione simile per σ_b^2. Un'espressione rigorosa del principio di indeterminazione afferma che σ_a e σ_b (le incertezze sulle misure di a e di b) sono in relazione tramite

$$\sigma_a\sigma_b \geq \frac{1}{2}\left|\int \psi^*(x)[\hat{A},\hat{B}]\psi(x)\,dx\right| \tag{4.44}$$

dove $[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ è il commutatore tra $\hat{A}$ e $\hat{B}$ e le barre verticali indicano che si sta prendendo il valore assoluto dell'integrale.

Se $\hat{A}$ e $\hat{B}$ commutano, allora il membro di destra dell'equazione 4.44 è nullo, perciò σ_a, σ_b, o entrambe possono essere uguali a zero simultaneamente. Le incertezze sulle misurazioni di a e di b non conoscono alcuna restrizione. D'altra parte, se $\hat{A}$ e $\hat{B}$ non commutano, allora il lato di destra dell'equazione 4.44 non è uguale a zero Quindi, esiste una relazione reciproca tra σ_a e σ_b; una di esse può andare a zero soltanto se l'altra tende all'infinito. Perciò, a e b non possono essere misurate simultaneamente con una precisione arbitraria.

Come esempio, consideriamo la misura simultanea dell'impulso e della posizione di una particella, cosicché $\hat{A} = \hat{P}_x$ e $\hat{B} = \hat{X}$ nell'equazione 4.44. L'equazione 4.42 ci dice che $[\hat{P}_x, \hat{X}] = -i\hbar\hat{I}$ e quindi la 4.44 diventa

$$\begin{aligned}\sigma_p\sigma_x &\geq \frac{1}{2}\left|\int \psi^*(x)(-i\hbar\hat{I})\psi(x)dx\right| \\ &\geq \frac{1}{2}|-i\hbar| \geq \frac{\hbar}{2}\end{aligned} \tag{4.45}$$

La 4.45 è la solita espressione con cui si presenta il principio di indeterminazione per l'impulso e la posizione. Se si fa in modo che σ_p sia piccola, allora σ_x è necessariamente grande, e se si fa in modo che σ_x sia piccola, allora σ_p è inevitabilmente grande. Quindi, l'impulso e la posizione non si possono misurare simultaneamente con precisione arbitraria.

In definitiva, abbiamo visto che esiste un'intima connessione tra la commutazione di operatori e il principio di indeterminazione Se due operatori $\hat{A}$ e $\hat{B}$ commutano, allora a e b possono essere misurate simultaneamente con qualsivoglia precisione Se due operatori $\hat{A}$ e $\hat{B}$ non commutano, allora a e b non possono essere misurate simultaneamente con qualsiasi precisione.

Esercizi

4–1. Quali tra le seguenti candidate ad essere delle funzioni d'onda sono normalizzabili negli intervalli indicati?

a. $e^{-x^2/2}$ $(-\infty,\infty)$ **b.** e^x $(0,\infty)$ **c.** $e^{i\theta}$ $(0,2\pi)$ **d.** $\sinh x$ $(0,\infty)$ **e.** xe^{-x} $(0,\infty)$

Normalizzare quelle funzioni d'onda che sono normalizzabili. Le altre sono funzioni d'onda appropriate?

4–2. Quali delle seguenti funzioni d'onda sono normalizzate negli intervalli bidimensionali indicati?

a. $e^{-(x^2+y^2)/2}$ $0 \leq x < \infty$, $0 \leq y < \infty$ **b.** $e^{-(x+y)/2}$ $0 \leq x < \infty$, $0 \leq y < \infty$

c. $\left(\frac{4}{ab}\right)^{1/2} \sin\frac{\pi x}{a}\sin\frac{\pi y}{b}$ $0 \leq x \leq a$, $0 \leq y \leq b$

Si normalizzino quelle che non lo sono.

4–3. Perché $\psi^*\psi$ deve essere ovunque reale, non negativa, finita e di valore definito?

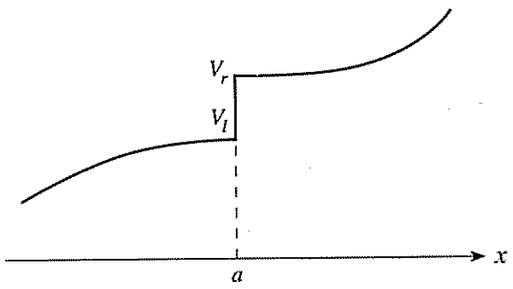
4–4. Nel corso di questo esercizio dimostreremo che la forma dell'equazione di Schrödinger impone la condizione che la derivata prima di una funzione d'onda sia continua. L'equazione di Schrödinger è

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x) = 0$$

Se integriamo entrambi i membri da $a-\epsilon$ a $a+\epsilon$, dove a è un valore arbitrario di x e ϵ è infinitesimamente piccolo, allora abbiamo

$$\left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x=a+\epsilon} - \left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x=a-\epsilon} = \frac{2m}{\hbar^2}\int_{a-\epsilon}^{a+\epsilon}[V(x) - E]\psi(x)dx$$

Ora dimostrate che $d\psi/dx$ è continua se $V(x)$ è continuo.
Supponiamo adesso che $V(x)$ *non* sia continuo in $x = a$, come nella figura seguente



Dimostrare che

$$\left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x=a+\epsilon} - \left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x=a-\epsilon} = \frac{2m}{\hbar^2}[V_l + V_r - 2E]\psi(a)\epsilon$$

cosicché $d\psi/dx$ è continua anche se $V(x)$ possiede una discontinuità *finita*. Cosa accade se $V(x)$ possiede una discontinuità infinita, come nel problema di una particella contenuta in una scatola? Le derivate prime delle funzioni d'onda sono continue ai bordi della scatola?

4–5. Si determini se le seguenti funzioni sono accettabili o meno come funzioni di stato negli intervalli indicati.

a. $\frac{1}{x}$ $(0,\infty)$ **b.** $e^{-2x}\sinh x$ $(0,\infty)$

c. $e^{-x}\cos x$ $(0,\infty)$ **d.** e^{x} $(-\infty,\infty)$

4–6. Calcolare i valori di $\sigma_E^2 = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2$ per una particella contenuta in una scatola nello stato descritto da

$$\psi(x) = \left(\frac{630}{a^9}\right)^{1/2} x^2(a-x)^2 \qquad 0 \le x \le a$$

4–7. Si consideri una particella vincolata a muoversi nella regione rettangolare $0 \le x \le a$, $0 \le y \le b$. Le autofunzioni dell'energia di questo sistema sono

$$\psi_{n_x\, n_y}(x,y) = \left(\frac{4}{ab}\right)^{1/2} \sin\frac{n_x\pi x}{a}\sin\frac{n_y\pi y}{b} \qquad \begin{matrix} n_x = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \\ n_y = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \end{matrix}$$

L'operatore hamiltoniano per questo sistema è

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)$$

Far vedere che se il sistema si trova in uno dei suoi autostati, allora

$$\sigma_E^2 = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = 0$$

4–8. In due dimensioni l'operatore impulso è

$$\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\left(\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathrm{j}\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

Usando la funzione d'onda data nell'esercizio 4–7, calcolate il valore di $\langle p\rangle$ e poi di

$$\sigma_p^2 = \langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2$$

Confrontate il vostro risultato con σ_p^2 nel caso unidimensionale.

4–9. Si supponga che una particella contenuta in una scatola bidimensionale (cf. l'esercizio 4–7) si trovi nello stato

$$\psi(x,y) = \frac{30}{(a^5b^5)^{1/2}}x(a-x)y(b-y)$$

Si verifichi che $\psi(x,y)$ è normalizzata e poi si calcoli il valore di $\langle E\rangle$ associato allo stato descritto da $\psi(x,y)$.

4–10. Si faccia vedere che

$$\psi_0(x) = \pi^{-1/4}e^{-x^2/2}$$
$$\psi_1(x) = (4/\pi)^{1/4}xe^{-x^2/2}$$
$$\psi_2(x) = (4\pi)^{-1/4}(2x^2-1)e^{-x^2/2}$$

è un insieme ortonormale nell'intervallo $-\infty < x < \infty$.

4–11. Mostrare che i polinomi

$$P_0(x) = 1, \qquad P_1(x) = x, \qquad \text{e} \qquad P_2(x) = \tfrac{1}{2}(3x^2-1)$$

soddisfano le relazioni di ortogonalità

$$\int_{-1}^{1} P_l(x)P_n(x)dx = \frac{2\delta_{ln}}{2l+1}$$

dove δ_{ln} è la delta di Kroenecker (equazione 4 30).

4–12. Si provi che l'insieme di funzioni $(2/a)^{1/2}\cos(n\pi x/a)$, $n = 0, 1, 2, \ldots$ è ortonormale nell'intervallo $0 \le x \le a$.

4–13. Dimostrare che se δ_{nm} è la delta di Kroenecker

$$\delta_{nm} = \begin{cases} 1 & n = m \\ 0 & n \neq m \end{cases}$$

allora

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n\delta_{nm} = c_m$$

e

$$\sum_n\sum_m a_nb_m\delta_{nm} = \sum_n a_nb_n$$

Questi risultati verranno utilizzati più avanti.

4–14. Determinare se le seguenti coppie di operatori commutano o meno.

	$\hat{A}$	$\hat{B}$
(a)	$\frac{d}{dx}$	$\frac{d^2}{dx^2} + 2\frac{d}{dx}$
(b)	x	$\frac{d}{dx}$
(c)	SQR	SQRT
(d)	$x^2\frac{d}{dx}$	$\frac{d^2}{dx^2}$

4–15. Nell'algebra ordinaria si ha $(P+Q)(P-Q) = P^2 - Q^2$. Si faccia uno sviluppo di $(\hat{P}+\hat{Q})(\hat{P}-\hat{Q})$. Sotto quali condizioni si trova lo stesso risultato che si ha nel caso dell'algebra ordinaria?

4–16. Valutare il commutatore $[\hat{A},\hat{B}]$, in cui $\hat{A}$ e $\hat{B}$ sono dati qui sotto.

	$\hat{A}$	$\hat{B}$
(a)	$\frac{d^2}{dx^2}$	x
(b)	$\frac{d}{dx} - x$	$\frac{d}{dx} + x$
(c)	$\int_0^x dx$	$\frac{d}{dx}$
(d)	$\frac{d^2}{dx^2} - x$	$\frac{d}{dx} + x^2$

4–17. Riferendovi alla tabella 4 1 per le espressioni operatoriali del momento angolare, dimostrate che

$$[\hat{L}_x,\hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$$
$$[\hat{L}_y,\hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$$

e

$$[\hat{L}_z,\hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

(Riuscite qui ad individuare uno schema che aiuti a ricordare queste relazioni di commutazione?) Che cosa ci dicono queste espressioni circa la facoltà di misurare simultaneamente le componenti del momento angolare?

4–18. Definendo

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

si dimostri che $\hat{L}^2$ commuta separatamente con ciascuna componente. Che cosa dice questo risultato circa la facoltà di misurare simultaneamente il quadrato del momento angolare totale e le sue componenti?

4–19. Nel capitolo 6 useremo gli operatori

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$$

e

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$$

Fate vedere che

$$\hat{L}_+\hat{L}_- = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_+] = \hbar\hat{L}_+$$

e che

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_-] = -\hbar\hat{L}_-$$

4–20. Si consideri una particella contenuta in una scatola bidimensionale. Si determinino $[\hat{X}, \hat{P}_y]$, $[\hat{X}, \hat{P}_x]$, $[\hat{Y}, \hat{P}_y]$ e $[\hat{Y}, \hat{P}_x]$.

4–21. La posizione e il momento angolare totale di un elettrone si possono misurare simultaneamente con precisione arbitraria?

4–22. Il momento angolare e l'energia cinetica di una particella si possono misurare simultaneamente con precisione arbitraria?

4–23. Sfruttando il risultato dell'esercizio 4–20, le "relazioni di indeterminazione" $\Delta x \Delta p_y$ e $\Delta y \Delta p_x$ a cosa sono uguali?

4–24. Possiamo definire le funzioni di operatori per mezzo delle loro serie di Taylor (Appendice I). Per esempio, definiamo l'operatore $\exp(\hat{S})$ per mezzo di

$$e^{\hat{S}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\hat{S})^n}{n!}$$

Sotto quali condizioni l'uguaglianza

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}} e^{\hat{B}}$$

è valida?

4–25. In questo capitolo, abbiamo imparato che se ψ_n è un'autofunzione dell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo, allora si ha

$$\Psi_n(x,t) = \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$$

Dimostrare che se ψ_m e ψ_n sono entrambe stati stazionari di $\hat{H}$, allora lo stato

$$\Psi(x,t) = c_m \psi_m(x) e^{-iE_m t/\hbar} + c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$$

soddisfa l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo.

4–26. Partendo con

$$\langle x \rangle = \int \Psi^*(x,t) x \Psi(x,t) dx$$

e l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo, far vedere che

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \int \Psi^* \frac{i}{\hbar} (\hat{H}x - x\hat{H}) \Psi dx$$

Dato che

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

verificare che

$$\hat{H}x - x\hat{H} = -2\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d}{dx} = -\frac{\hbar^2}{m}\frac{i}{\hbar}\hat{P}_x = -\frac{i\hbar}{m}\hat{P}_x$$

Infine, sostituire questo risultato nell'equazione che esprime $d\langle x \rangle/dt$ per far vedere che

$$m\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \langle \hat{P}_x \rangle$$

Interpretare questo risultato.

4–27. Si generalizzi il risultato dell'esercizio 4–26 e si dimostri che se F è una qualsiasi grandezza dinamica, allora

$$\frac{d\langle F \rangle}{dt} = \int \Psi^* \frac{i}{\hbar} (\hat{H}\hat{F} - \hat{F}\hat{H}) \Psi dx$$

Si sfrutti questa equazione per dimostare che

$$\frac{d\langle \hat{P}_x \rangle}{dt} = \left\langle -\frac{dV}{dx} \right\rangle$$

Si interpreti questo risultato. Quest'ultima equazione è conosciuta come *teorema di Ehrenfest*

4–28. Il fatto che gli autovalori, che corrispondono a grandezze fisicamente osservabili, debbano essere reali, impone una particolare condizione per gli operatori quantistici. Per rendervi conto in cosa consista tale condizione, iniziate con

$$\hat{A}\psi = a\psi \tag{1}$$

in cui $\hat{A}$ e ψ possono essere complessi, ma a deve essere reale. Moltiplicate a sinistra l'equazione 1 per ψ^* e poi integrate per ottenere

$$\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau = a \int \psi^* \psi d\tau = a \tag{2}$$

Ora prendete il complesso coniugato dell'equazione 1, moltiplicate a sinistra per ψ e poi integrate per ottenere

$$\int \psi \hat{A}^* \psi^* d\tau = a^* = a \tag{3}$$

Uguagliate i membri di sinistra delle equazioni 2 e 3 per ottenere

$$\int \psi^* \hat{A}\psi d\tau = \int \psi \hat{A}^* \psi^* d\tau \tag{4}$$

Questa è la condizione che un operatore deve soddisfare se volete che i suoi autovalori siano reali. Siffatti operatori sono detti hermitiani.

4–29. In questo esercizio proveremo non solo che gli autovalori degli operatori hermitiani sono reali, ma anche che le loro autofunzioni sono ortogonali. Si considerino le due equazioni agli autovalori

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \quad \text{e} \quad \hat{A}\psi_m = a_m\psi_m$$

Si moltiplichi la prima equazione per ψ_m^* e si integri; poi si faccia il complesso coniugato della seconda, la si moltiplichi per ψ_n e si integri. Le due equazioni risultanti vanno sottratte per ottenere

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \hat{A}\psi_n dx - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n \hat{A}^* \psi_m^* dx = (a_n - a_m^*) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n dx$$

Siccome $\hat{A}$ è hermitiano, il membro di sinistra è nullo e quindi

$$(a_n - a_m^*) \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n dx = 0$$

Si discutano le due possibilità $n = m$ e $n \neq m$. Si faccia vedere che $a_n = a_n^*$, il che costituisce giusto un'altra prova del fatto che gli autovalori sono reali. Per $n \neq m$, si dimostri che

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n dx = 0 \qquad m \neq n$$

se il sistema è non degenere. Se le funzioni ψ_m e ψ_n sono degeneri, esse sono necessariamente ortogonali?

4–30. Tutti gli operatori elencati nella tavola 4 1 sono hermitiani. In questo esercizio illustriamo come determinare se un operatore è hermitiano. Si consideri l'operatore $\hat{A} = d/dx$. Se $\hat{A}$ è hermitiano, esso soddisferà l'equazione 4 dell'esercizio 4–28. Si sostituisca $\hat{A} = d/dx$ nell'equazione 4 e si integri per parti dando luogo a

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{d\psi}{dx} dx = \left|_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi\right| - \int_{-\infty}^{\infty} \psi \frac{d\psi^*}{dx} dx$$

Affinché una funzione d'onda sia normalizzabile, essa deve annullarsi all'infinito, così il primo termine del membro di destra è zero. Quindi, abbiamo

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{d}{dx} \psi dx = -\int_{-\infty}^{\infty} \psi \frac{d}{dx} \psi^* dx$$

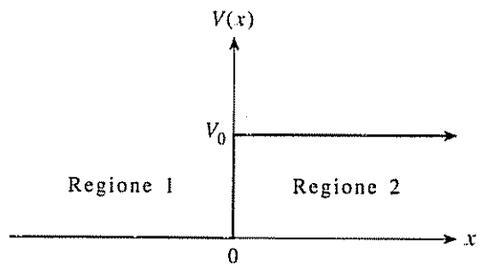
Per una funzione arbitraria $\psi(x)$, l'operatore d/dx *non* soddisfa l'equazione 4 dell'esercizio 4–28, perciò *non* è hermitiano.

4–31. Seguendo la procedura dell'esercizio 4–30, far vedere che l'operatore impulso è hermitiano.

4–32. Determinare quali dei seguenti operatori sono hermitiani: id/dx, d^2/dx^2 e id^2/dx^2. Assumere che $-\infty < x < \infty$ e che le funzioni su cui agiscono questi operatori siano regolari all'infinito.

Gli esercizi che vanno dal 4–33 fino al 4–38 prendono in considerazione sistemi con potenziali costanti a tratti.

4–33. Considerate una particella che si muove in un dominio in cui agisce l'energia potenziale,



la cui forma matematica è

$$V(x) = \begin{matrix} 0 & x < 0 \\ V_0 & x > 0 \end{matrix}$$

dove V_0 è una costante. Mostrate che se $E > V_0$, allora le soluzioni dell'equazione di Schrödinger nelle due regioni (1 e 2) sono (si veda l'esercizio 3–32)

$$\psi_1(x) = Ae^{ik_1 x} + Be^{-ik_1 x} \qquad x < 0 \tag{1}$$

e

$$\psi_2(x) = Ce^{ik_2 x} + De^{-ik_2 x} \qquad x > 0 \tag{2}$$

dove

$$k_1 = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad \text{e} \quad k_2 = \left(\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\right)^{1/2} \tag{3}$$

Come appreso nell'esercizio 3–32, e^{ikx} rappresenta una particella che viaggia verso destra e e^{-ikx} rappresenta una particella che viaggia verso sinistra. Consideriamo una particella in moto verso destra nella regione 1. Se desideriamo escludere il caso di una particella che si muove verso sinistra nella regione 2, poniamo $D = 0$

nell'equazione 2. Il problema fisico che abbiamo impostato è quello di una particella di energia E che incide su una barriera di potenziale di altezza V_0. Il quadrato dei coefficienti che appaiono nelle equazioni 1 e 2 rappresenta la probabilità che la particella si muova in una certa direzione in una data regione. Ad esempio, $|A|^2$ è la probabilità che la particella viaggi con impulso $+\hbar k_1$ (esercizio 3–32) nella regione $x < 0$. Se prendiamo in considerazione molte particelle, N_0, anziché solo una, allora possiamo interpretare $|A|^2 N_0$ come il numero di particelle con impulso $\hbar k_1$ nella regione $x < 0$. Il numero di queste particelle che oltrepassano un dato punto per unità di tempo è dato da $v|A|^2 N_0$, in cui la velocità v è $\hbar k_1/m$.

Ora applicate la condizione per cui $\psi(x)$ e $d\psi/dx$ devono essere continue in $x = 0$ (si veda l'esercizio 4–4) per ottenere

$$A + B = C$$

e

$$k_1(A - B) = k_2 C$$

Definite ora la quantità

$$R = \frac{v_1|B|^2 N_0}{v_1|A|^2 N_0} = \frac{\hbar k_1 |B|^2 N_0/m}{\hbar k_1 |A|^2 N_0/m} = \frac{|B|^2}{|A|^2}$$

e mostrate che

$$R = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right)^2$$

In modo simile, definite

$$T = \frac{v_2|C|^2 N_0}{v_1|A|^2 N_0} = \frac{\hbar k_2 |C|^2 N_0/m}{\hbar k_1 |A|^2 N_0/m} = \frac{k_2|C|^2}{k_1|A|^2}$$

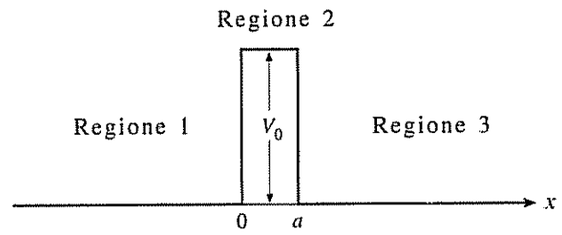
e mostrate che

$$T = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}$$

I simboli R e T sono rispettivamente i coefficienti di riflessione e di trasmissione. Date un'interpretazione fisica a queste denominazioni e dimostrate che $R + T = 1$. Vi sareste aspettati che la particella sarebbe stata riflessa anche se la sua energia, E, è maggiore dell'altezza della barriera, V_0? Far vedere che $R \to 0$ e $T \to 1$ per $V_0 \to 0$.

4–34. Dimostrare che si ha $R = 1$ per il sistema descritto nell'esercizio 4–33 ma con $E < V_0$. Discutere l'interpretazione fisica di questo risultato.

4–35. In questo esercizio introduciamo il concetto di *effetto tunnel*, il quale gioca un ruolo centrale in vari processi come il decadimento α dei nuclei, le reazioni a trasferimento elettronico e il legame a idrogeno. Considerate una particella in una regione su cui è presente l'energia potenziale illustrata nella figura che segue



Matematicamente abbiamo

$$V(x) = \begin{matrix} 0 & x < 0 \\ V_0 & 0 < x < a \\ 0 & x > a \end{matrix}$$

Fate vedere che se $E < V_0$, la soluzione dell'equazione di Schrödinger in ciascuna regione è data da

$$\psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \qquad x < 0 \tag{1}$$

$$\psi_2(x) = Ce^{k_2x} + De^{-k_2x} \qquad 0 < x < a \tag{2}$$

e

$$\psi_3(x) = Ee^{ik_1x} + Fe^{-ik_1x} \qquad x > a \tag{3}$$

dove

$$k_1 = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad \text{e} \quad k_2 = \left(\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\right)^{1/2} \tag{4}$$

Se escludiamo la situazione in cui la particella proviene da grandi valori positivi di x, allora $F = 0$ nell'equazione 3. Seguendo la traccia dell'esercizio 4–33, supponete che il coefficiente di trasmissione, la probabilità che la particella attraversi la barriera, sia dato da

$$T = \frac{|E|^2}{|A|^2} \tag{5}$$

Ora sfruttiamo il fatto che $\psi(x)$ e $d\psi/dx$ devono essere continue in $x = 0$ e in $x = a$ per ottenere

$$A + B = C + D \qquad ik_1(A - B) = k_2(C - D) \tag{6}$$

e

$$Ce^{k_2a} + De^{-k_2a} = Ee^{ik_1a} \qquad k_2Ce^{k_2a} - k_2De^{-k_2a} = ik_1Ee^{ik_1a} \tag{7}$$

Eliminate B dall'equazione 6 per avere A in termini di C e D. Poi risolvete l'equazione 7 per C e D in termini di E. Sostituite questi risultati nell'equazione di A in termini di C e D al fine di ottenere il risultato intermedio

$$2ik_1A = [(k_2^2 - k_1^2 + 2ik_1k_2)e^{k_2a} + (k_1^2 - k_2^2 + 2ik_1k_2)e^{-k_2a}]\frac{Ee^{ik_1a}}{2k_2}$$

Ora usate le relazioni $\sinh x = (e^x - e^{-x})/2$ e $\cosh x = (e^x + e^{-x})/2$ (esercizio A–11) per ottenere

$$\frac{E}{A} = \frac{4ik_1k_2e^{-ik_1a}}{2(k_2^2 - k_1^2)\sinh k_2a + 4ik_1k_2\cosh k_2a}$$

Adesso moltiplicate il lato di destra per il suo complesso coniugato e sfruttate la relazione $\cosh^2 x = 1 + \sinh^2 x$ per ottenere

$$T = \left|\frac{E}{A}\right|^2 = \frac{4}{4 + \dfrac{(k_1^2 + k_2^2)^2}{k_1^2k_2^2}\sinh^2 k_2a}$$

Infine, usate la definizione di k_1 e k_2 per dimostrare che la probabilità che la particella attraversi la barriera (anche se non possiede abbastanza energia!) è

$$T = \frac{1}{1 + \dfrac{v_0^2}{4\varepsilon(v_0 - \varepsilon)}\sinh^2(v_0 - \varepsilon)^{1/2}} \tag{8}$$

ossia

$$T = \frac{1}{1 + \dfrac{\sinh^2[v_0^{1/2}(1 - r)^{1/2}]}{4r(1 - r)}} \tag{9}$$

dove $v_0 = 2ma^2V_0/\hbar^2$, $\varepsilon = 2ma^2E/\hbar$ e $r = E/V_0 = \varepsilon/v_0$. La figura 4.3 illustra il grafico di T in funzione di r. Per disegnare T in funzione di r per valori di $r > 1$, avete bisogno di utilizzare la relazione $\sinh ix = i\sin x$ (esercizio A–11). Come dovrebbe essere il risultato classico?

4–36. Si usi il risultato dell'esercizio 4–35 per determinare la probabilità che un elettrone avente energia cinetica 8.0×10^{-21} J penetri attraverso una barriera di potenziale spessa 1.0 nm e con $V_0 = 12.0 \times 10^{-21}$ J.

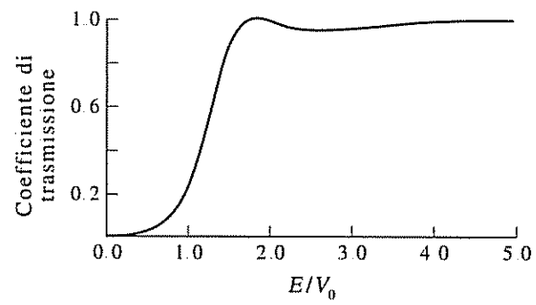


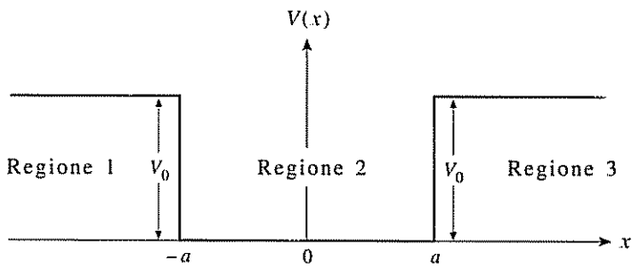
Figura 4.3
Grafico della probabilità che una particella di energia E penetri attraverso una barriera di altezza V_0 disegnata in funzione del rapporto E/V_0 (equazione 9 dell'esercizio 4–35).

4–37. L'esercizio 4–35 dà come risultato che la probabilità che una particella di energia relativa E/V_0 penetri attraverso una barriera di potenziale rettangolare di altezza V_0 e spessore a è

$$T = \frac{1}{1 + \dfrac{\sinh^2[v_0^{1/2}(1 - r)^{1/2}]}{4r(1 - r)}}$$

dove $v_0 = 2mV_0a^2/\hbar^2$ e $r = E/V_0$. Qual è il limite di T per $r \to 1$? Si disegni il grafico di T in funzione di r per $v_0 = 1/2$, 1 e 2. Si dia un'interpretazione dei risultati

4–38. In questo esercizio consideriamo una particella in una buca di potenziale *finita*



la cui forma matematica è

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & x < -a \\ 0 & -a < x < a \\ V_0 & x > a \end{cases} \tag{1}$$

Notate che per $V_0 \to \infty$ questo potenziale descrive ciò che abbiamo chiamato "particella contenuta in una scatola". Fate vedere che se $0 < E < V_0$, la soluzione dell'equazione di Schrödinger in ciascuna regione è

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= Ae^{k_1x} && x < -a \\ \psi_2(x) &= B\sin\alpha x + C\cos\alpha x && -a < x < a \\ \psi_3(x) &= De^{-k_1x} && x > a \end{aligned} \tag{2}$$

dove

$$k_1 = \left(\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad \text{e} \quad \alpha = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2} \tag{3}$$

Ora applicate la condizione che $\psi(x)$ e $d\psi/dx$ devono essere continue in $x = -a$ e $x = a$ al fine di ottenere

$$Ae^{-k_1a} = -B\sin\alpha a + C\cos\alpha a \tag{4}$$

$$De^{-k_1 a} = B\sin\alpha a + C\cos\alpha a \tag{5}$$

$$k_1 Ae^{-k_1 a} = \alpha B\cos\alpha a + \alpha C\sin\alpha a \tag{6}$$

e

$$-k_1 De^{-k_1 a} = \alpha B\cos\alpha a - \alpha C\sin\alpha a \tag{7}$$

Sommate e sottraete le equazioni 4 e 5 e fate lo stesso con le equazioni 6 e 7 ottenendo

$$2C\cos\alpha a = (A+D)e^{-k_1 a} \tag{8}$$

$$2B\sin\alpha a = (D-A)e^{-k_1 a} \tag{9}$$

$$2\alpha C\sin\alpha a = k_1(A+D)e^{-k_1 a} \tag{10}$$

e

$$2\alpha B\cos\alpha a = -k_1(D-A)e^{-k_1 a} \tag{11}$$

Ora dividete l'equazione 10 per la 8 per ricavare

$$\frac{\alpha\sin\alpha a}{\cos\alpha a} = \alpha\tan\alpha a = k_1 \qquad (D \neq -A \text{ e } C \neq 0) \tag{12}$$

e successivamente dividete l'equazione 11 per la 9 ottenendo

$$\frac{\alpha\cos\alpha a}{\sin\alpha a} = \alpha\cot\alpha a = -k_1 \quad \text{e} \quad (D \neq A \text{ e } B \neq 0) \tag{13}$$

Facendo riferimento all'equazione 3, notate che le equazioni 12 e 13 forniscono i valori permessi di E in termini di V_0. Risulta che queste due equazioni non si possono risolvere simultaneamente, così abbiamo due insiemi di equazioni

$$\alpha\tan\alpha a = k_1 \tag{14}$$

e

$$\alpha\cot\alpha a = -k_1 \tag{15}$$

Per prima cosa, consideriamo l'equazione 14. Moltiplichiamo entrambi i membri per a ed usiamo le definizioni di α e k_1 ottenendo

$$\left(\frac{2ma^2E}{\hbar^2}\right)^{1/2}\tan\left(\frac{2ma^2E}{\hbar^2}\right)^{1/2} = \left[\frac{2ma^2}{\hbar^2}(V_0-E)\right]^{1/2} \tag{16}$$

Mostrate che questa equazione si semplifica in

$$\varepsilon^{1/2}\tan\varepsilon^{1/2} = (v_0-\varepsilon)^{1/2} \tag{17}$$

dove $\varepsilon = 2ma^2E/\hbar^2$ e $v_0 = 2ma^2V_0/\hbar^2$. Perciò, se fissiamo il valore di v_0 (in realtà di $2ma^2V_0/\hbar^2$), allora possiamo risolvere l'equazione 17 per trovare i valori permessi di ε (in realtà di $2ma^2E/\hbar^2$). L'equazione 17 non si può risolvere analiticamente, ma se sullo stesso grafico rappresentiamo $\varepsilon^{1/2}\tan\varepsilon^{1/2}$ e $(v_0-\varepsilon)^{1/2}$ in funzione di ε, allora le soluzioni sono date dalle intersezioni delle due curve. Dimostrate che le intersezioni hanno luogo in $\varepsilon = 2ma^2E/\hbar^2 = 1.47$ e 11.37 per $v_0 = 12$. Gli altri valori di ε sono dati dalle soluzioni dell'equazione 15, che si ottengono trovando le intersezioni di $-\varepsilon^{1/2}\cot\varepsilon^{1/2}$ e $(v_0-\varepsilon)^{1/2}$ disegnate in funzione di ε. Fate vedere che $\varepsilon = 2ma^2E/\hbar^2 = 5.68$ per $v_0 = 12$. Quindi, osserviamo che vi sono soltanto tre stati di legame per una buca di profondità $V_0 = 12\hbar^2/2ma^2$. La questione importante qui non è la conoscenza dei valori numerici di E, ma il fatto che vi sia soltanto un numero finito di stati di legame. Verificate che esistono soltanto due stati di legame per $v_0 = 2ma^2V_0/\hbar^2 = 4$.

Appendice D

Le coordinate sferiche

Sebbene le coordinate cartesiane (x, y e z) siano adatte per trattare gran parte dei problemi, vi sono molti altri casi per i quali esse si rivelano scomode. Un tipo particolarmente importante di tali problemi si presenta quando il sistema da descrivere possiede una qualche sorta di centro naturale, come nel caso di un atomo, in cui il nucleo (pesante) ricopre questo ruolo. Nel descrivere i sistemi atomici, così come molti altri sistemi, è più conveniente utilizzare le coordinate sferiche (figura D.1). Anziché localizzare un punto dello spazio specificando le coordinate cartesiane x, y e z, possiamo localizzare ugualmente bene lo stesso punto determinando le coordinate sferiche r, θ e ϕ. Tramite la figura D.1, possiamo osservare che le relazioni tra i due insiemi di coordinate sono date da

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\phi \\ y &= r\sin\theta\sin\phi \\ z &= r\cos\theta \end{aligned} \tag{D.1}$$

Questo si chiama *sistema di coordinate sferiche*, perché il grafico dell'equazione $r = c =$ costante è una sfera di raggio c centrata nell'origine.

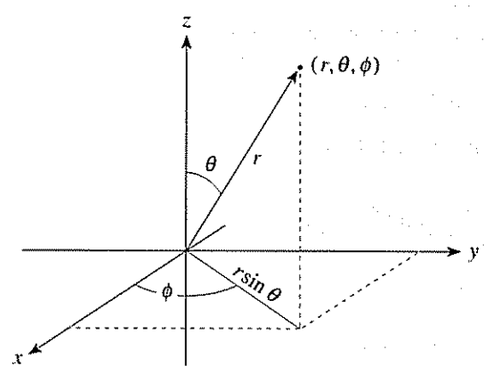


Figura D.1
La rappresentazione di un sistema di coordinate sferiche. Un punto generico viene individuato dalle coordinate sferiche r, θ e ϕ.

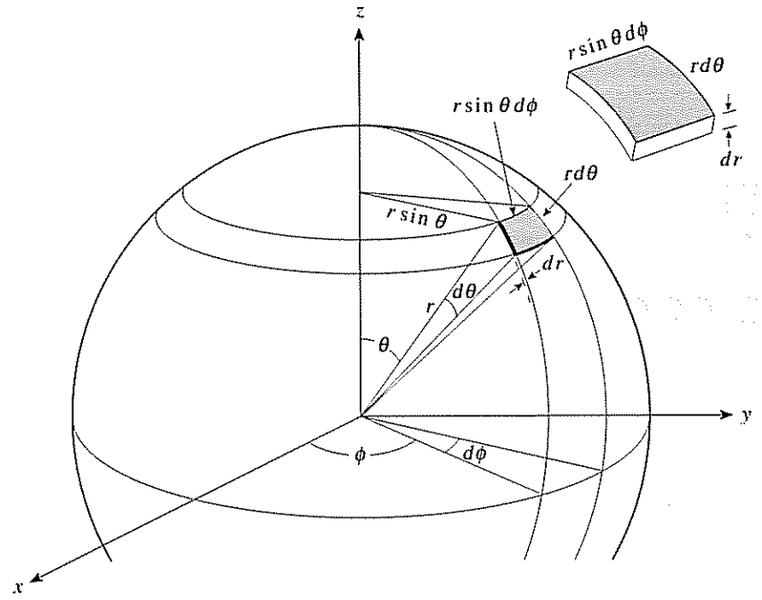


Figura D.2
Costruzione geometrica dell'elemento infinitesimo di volume in coordinate sferiche.

Talvolta capita che abbiamo bisogno di conoscere r, θ e ϕ in termini di x, y e z. Queste relazioni sono date da (esercizio D–1)

$$\begin{aligned} r &= \left(x^2+y^2+z^2\right)^{1/2} \\ \cos\theta &= \frac{z}{(x^2+y^2+z^2)^{1/2}} \\ \tan\phi &= \frac{y}{x} \end{aligned} \tag{D.2}$$

Ciascun punto della superficie della sfera di raggio unitario si può individuare per mezzo dei valori di θ e ϕ. L'angolo θ rappresenta la declinazione dal polo nord, quindi $0 \le \theta \le \pi$. L'angolo ϕ costituisce l'angolo attorno all'equatore, perciò si ha $0 \le \phi \le 2\pi$. Nonostante vi sia un valore naturale per lo zero di θ (lungo il polo nord), non ne esiste alcuno per ϕ. Convenzionalmente, l'angolo ϕ si misura a partire dall'asse x come illustrato nella figura D.1. Si noti che r, essendo la distanza dall'origine, è una quantità intrinsecamente positiva. In termini matematici, si ha $0 \le r < \infty$.

Nel capitolo 6, incontreremo degli integrali che richiedono l'uso delle coordinate sferiche. L'elemento infinitesimo di volume in coordinate cartesiane è $dxdydz$, ma esso non è così semplice in coordinate sferiche. La figura D.2 mostra un elemento di volume infinitesimo in coordinate sferiche, che è uguale a

$$dV = (r\sin\theta d\phi)(r\,d\theta)dr = r^2\sin\theta dr d\theta d\phi \tag{D.3}$$

Ora usiamo l'equazione D.3 per valutare il volume di una sfera di raggio a. In questo caso, $0 \le r \le a$, $0 \le \theta \le \pi$ e $0 \le \phi \le 2\pi$. Quindi,

$$V = \int_0^a r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \left(\frac{a^3}{3}\right)(2)(2\pi) = \frac{4\pi a^3}{3}$$

In modo simile, se integriamo soltanto su θ e ϕ, allora otteniamo

$$dV = r^2 dr \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi r^2 dr \tag{D.4}$$

Questa quantità è il volume di un guscio sferico di raggio r e spessore dr (si veda la figura D.3). Il fattore $4\pi r^2$ rappresenta l'area della superficie del guscio sferico e dr è il suo spessore.

La quantità

$$dA = r^2\sin\theta d\theta d\phi \tag{D.5}$$

è l'area infinitesima di una sfera di raggio r. (Si veda la figura D.2.) Integrando l'equazione D.5 su tutti i valori di θ e ϕ, otteniamo $A = 4\pi r^2$, l'area della superficie di una sfera di raggio r.

Spesso, gli integrali che dovremo calcolare saranno della forma

$$I = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} F(r,\theta,\phi) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \tag{D.6}$$

Quando scriviamo gli integrali multipli, per convenienza usiamo una notazione che tratta gli integrali come degli operatori. A questo scopo, scriviamo l'integrale triplo che compare nell'equazione D.6 nella forma

$$I = \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi F(r,\theta,\phi) \tag{D.7}$$

Nella D.7, ciascun integrale "agisce su" tutto ciò che sta alla sua destra; in altre parole, integriamo prima $F(r,\theta,\phi)$ su ϕ da 0 a 2π, poi moltiplichiamo il risultato per $\sin\theta$ ed integriamo su θ da 0 a π, infine moltiplichiamo quel risultato per r^2 ed integriamo su r da 0 a ∞. Il vantaggio della notazione dell'equazione D.7 è che la variabile di integrazione e i limiti ad essa associati sono sempre privi di ambiguità. Come esempio di applicazione di questa notazione, valutiamo l'equazione D.7 con

$$F(r,\theta,\phi) = \frac{1}{32\pi} r^2 e^{-r}\sin^2\theta\cos^2\phi$$

(Nel capitolo 6 impareremo che questa funzione è il quadrato di un orbitale atomico $2p_x$.) Se sostituiamo $F(r,\theta,\phi)$ nell'equazione D.7, otteniamo

$$I = \frac{1}{32\pi}\int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta\sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 e^{-r}\sin^2\theta\cos^2\phi$$

L'integrale su ϕ dà

$$\int_0^{2\pi} d\phi\cos^2\phi = \pi$$

cosicché

$$I = \frac{1}{32}\int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta\sin\theta r^2 e^{-r}\sin^2\theta \tag{D.8}$$

L'integrale su θ, I_θ, è

$$I_\theta = \int_0^\pi d\theta\sin^3\theta$$

È spesso conveniente applicare una trasformazione di variabili e porre $x = \cos\theta$ nelle integrazioni su θ. Allora $\sin\theta d\theta$ diventa $-dx$ e i limiti diventano da $+1$ a -1, quindi in questo caso abbiamo

$$I_\theta = \int_0^\pi d\theta\sin^3\theta = -\int_1^{-1} dx(1-x^2) = \int_{-1}^1 dx(1-x^2) = 2 - \frac{2}{3} = \frac{4}{3}$$

L'applicazione di questo risultato nell'equazione D.8 dà

$$I = \frac{1}{24}\int_0^\infty dr r^4 e^{-r} = \frac{1}{24}(4!) = 1$$

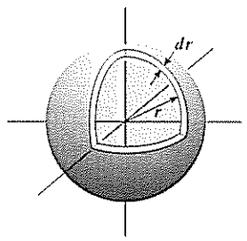


Figura D.3
Guscio sferico di raggio r e spessore dr. Il volume di tale guscio è $4\pi r^2 dr$, che è la sua area ($4\pi r^2$) moltiplicata per il suo spessore (dr).

dove abbiamo sfruttato l'integrale generale

$$\int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n!$$

Questo risultato finale di I mostra semplicemente che l'espressione fornita sopra per l'orbitale $2p_x$ dell'idrogeno atomico è normalizzata.

Di frequente, l'integrando dell'equazione D.7 è una funzione della sola r, nel qual caso diciamo che l'integrando è sfericamente simmetrico. Diamo un'occhiata all'equazione D.7 quando $F(r,\theta,\phi) = f(r)$:

$$I = \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi f(r) \qquad \text{(D.9)}$$

Dal momento che $f(r)$ è independente da θ e ϕ, possiamo integrare su ϕ per ottenere 2π, poi integrare su θ e avere come risultato 2:

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta = \int_{-1}^1 dx = 2$$

Perciò, l'equazione D.9 diventa

$$I = \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr \qquad \text{(D.10)}$$

Qui la questione è che se si ha $F(r,\theta,\phi) = f(r)$, allora l'equazione D.7 diventa effettivamente un integrale unidimensionale con un fattore $4\pi r^2 dr$ che moltiplica l'integrando. La quantità $4\pi r^2 dr$ è il volume di un guscio sferico di raggio r e spessore dr.

ESEMPIO D.1 Nel capitolo 6 impareremo che l'orbitale $1s$ dell'idrogeno atomico è dato da

$$f(r) = \frac{1}{(\pi a_0^3)^{1/2}} e^{-r/a_0}$$

Verificate che il quadrato di questa funzione è normalizzato.

Soluzione
Va tenuto conto che $f(r)$ è una funzione sfericamente simmetrica di x, y e z, dove $r = (x^2+y^2+z^2)^{1/2}$. Quindi, usiamo l'equazione D.10 e scriviamo

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\infty f^2(r) 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a_0} dr \\ &= \frac{4}{a_0^3} \cdot \frac{2}{(2/a_0)^3} = 1 \end{aligned}$$

Ora dobbiamo trattare un ultimo argomento che riguarda le coordinate sferiche. Se ci limitiamo alla superficie della sfera unitaria, allora la parte angolare dell'equazione D.5 ci dà l'area della superficie infinitesima

$$dA = \sin\theta d\theta d\phi \qquad \text{(D.11)}$$

Integrando sull'intera superficie sferica ($0 \le \theta \le \pi, 0 \le \phi \le 2\pi$), si ha

$$A = \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi \qquad \text{(D.12)}$$

che è l'area della sfera di raggio unitario.

Denominiamo *angolo solido* il solido racchiuso nella superficie che connette l'origine e l'area dA, come mostrato in figura D.4. Grazie all'equazione D.12, diciamo che un angolo solido completo è 4π, proprio nello stesso modo con cui diciamo che l'angolo completo di una circonferenza è 2π. Spesso indichiamo un angolo solido con $d\Omega$, per cui

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi \qquad \text{(D.13)}$$

e l'equazione D.12 diventa

$$\int_{\text{sfera}} d\Omega = 4\pi \qquad \text{(D.14)}$$

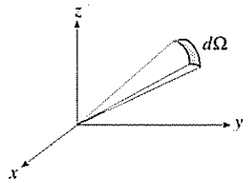


Figura D.4
L'angolo solido, $d\Omega$, sotteso dall'elemento di area infinitesima $dA = \sin\theta d\theta d\phi$

Nel capitolo 6, discutendo la teoria quantistica dell'atomo di idrogeno, incontreremo frequentemente integrazioni sugli angoli della forma

$$I = \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi F(\theta,\phi) \qquad \text{(D.15)}$$

Notare che stiamo integrando $F(\theta,\phi)$ sull'intera superficie sferica. Per esempio, avremo a che fare con l'integrale

$$I = \frac{15}{8\pi} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi (\sin^2\theta \cos^2\theta)$$

Il valore di questo integrale è

$$\begin{aligned} I &= \frac{15}{8\pi} \int_0^\pi d\theta \sin^2\theta \cos^2\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= \frac{15}{4} \int_{-1}^1 (1-x^2)x^2 dx = \frac{15}{4}\left[\frac{2}{3} - \frac{2}{5}\right] = 1 \end{aligned}$$

ESEMPIO D.2 Si dimostri che

$$I = \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_2(\theta,\phi) Y_1(\theta,\phi) = 0$$

in cui

$$Y_1(\theta,\phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$$

e

$$Y_2(\theta,\phi) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

Soluzione
Siccome Y_1 e Y_2 sono entrambe indipendenti da ϕ, l'integrazione su ϕ dà 2π. L'integrale su θ è

$$\begin{aligned} I_\theta &= \int_0^\pi \cos\theta (3\cos^2\theta - 1) \sin\theta d\theta \\ &= \int_{-1}^1 x(3x^2-1) dx \end{aligned}$$

Ma questa è una funzione dispari di x integrata tra -1 e $+1$, così

$$I_\theta = 0$$

e di conseguenza $I = 0$. Noi diciamo che $Y_1(\theta,\phi)$ e $Y_2(\theta,\phi)$ sono ortogonali sulla superficie della sfera unitaria.

Esercizi

D–1. Si ricavi l'equazione D.2 a partire dalla D.1.

D–2. Rappresentare i seguenti punti dati in coordinate cartesiane in termini di coordinate sferiche.

$$(x, y, z): \quad (1,0,0); \quad (0,1,0); \quad (0,0,1); \quad (0,0,-1)$$

D–3. Si dia una descrizione dei grafici delle seguenti equazioni:

a. $r = 5$, b. $\theta = \pi/4$, c. $\phi = \pi/2$

D–4. Si usi l'equazione D.3 per determinare il volume di una semisfera.

D–5. Si usi l'equazione D.5 per determinare l'area di una semisfera.

D–6. Calcolare l'integrale

$$I = \int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin^3\theta d\theta$$

ponendo $x = \cos\theta$.

D–7. Nel capitolo 6 impareremo che l'orbitale $2p_y$ dell'idrogeno atomico è dato da

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} r e^{-r/2} \sin\theta \sin\phi$$

Fate vedere che ψ_{2p_y} è normalizzato. (Non dimenticate di fare prima il quadrato di ψ_{2p_y}.)

D–8. Nel capitolo 6 impareremo che l'orbitale $2s$ dell'idrogeno atomico è dato da

$$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2 - r)e^{-r/2}$$

Fate vedere che ψ_{2s} è normalizzato. (Non dimenticate di fare prima il quadrato di ψ_{2s}.)

D–9. Verificate che

$$Y_1^0(\theta,\phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$$

$$Y_1^1(\theta,\phi) = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} e^{i\phi} \sin\theta$$

e

$$Y_1^{-1}(\theta,\phi) = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} e^{-i\phi} \sin\theta$$

sono ortonormali sulla superficie di una sfera.

D–10. Valutare la media di $\cos\theta$ e di $\cos^2\theta$ sulla superficie di una sfera.

D–11. Useremo frequentemente la notazione $d\mathbf{r}$ per rappresentare l'elemento di volume in coordinate sferiche. Calcolare l'integrale

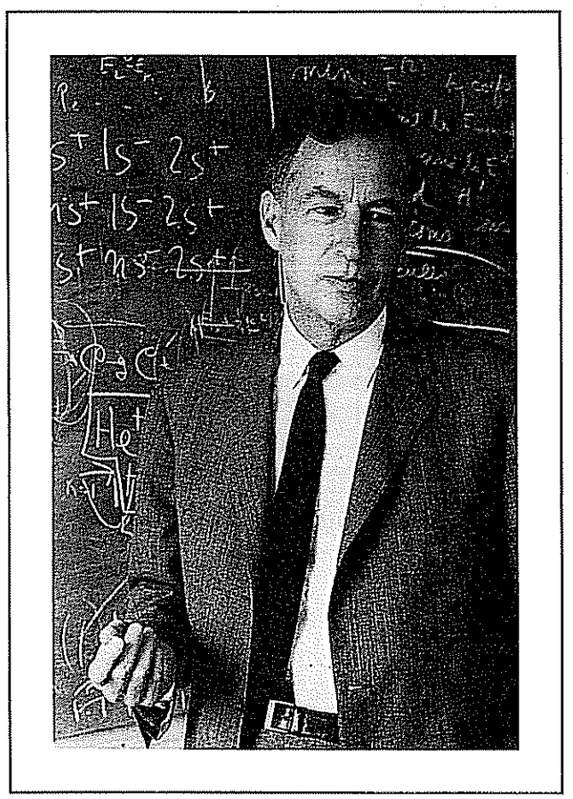
$$I = \int d\mathbf{r} e^{-r} \cos^2\theta$$

dove l'integrazione è fatta su tutto lo spazio (in altre parole, su tutti i valori possibili di r, θ e ϕ).

D–12. Dimostrare che le due funzioni

$$f_1(r) = e^{-r}\cos\theta \qquad \text{e} \qquad f_2(r) = (2 - r)e^{-r/2}\cos\theta$$

sono ortogonali su tutto lo spazio (ovvero, su tutti i valori possibili di r, θ e ϕ).



E. Bright Wilson, Jr. nacque il 18 dicembre 1908 a Gallatin, nel Tennessee, e morì nel 1992. Wilson ricevette il Ph.D nel 1933 dal California Institute of Technology, dove studiò con Linus Pauling. Nel 1934, andò all'Università di Harvard come Junior Fellow e divenne professore ordinario solo tre anni dopo. Fu il Theodore Richards Professor di chimica dal 1948 fino al suo ritiro formale nel 1979. Il lavoro sperimentale e teorico di Wilson nella spettroscopia delle microonde contribuì alla comprensione della struttura e della dinamica delle molecole. Durante la seconda guerra mondiale diresse la ricerca sugli esplosivi subacquei a Woods Hole, nel Massachusetts. Nei primi anni Cinquanta, trascorse un anno al Pentagono come direttore di ricerca del Gruppo di Valutazione del Sistema degli Armamenti. Negli anni successivi, prestò servizio e fu presidente di commissioni del National Research Council per la ricerca di soluzioni a vari problemi ambientali. Wilson scrisse tre libri, e tutti divennero dei classici. Il suo libro *Introduction to Quantum Mechanics*, scritto con Linus Pauling nel 1935, fu usato da quasi tutti gli studenti di dottorato in chimica fisica per venti anni e *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, scritto con J.C. Decius e Paul Cross, fu un riferimento fondamentale per più di una generazione di chimici fisici. La sua opera *An Introduction to Scientific Research* è un modello di consistenza e chiarezza. Uno dei suoi figli, Kenneth, fu insignito del premio Nobel per la fisica nel 1982.

Capitolo 5

L'oscillatore armonico e il rotatore rigido: due modelli spettroscopici

Il moto vibrazionale di una molecola biatomica può essere approssimato con un oscillatore armonico. In questo capitolo, studieremo in primo luogo l'oscillatore armonico classico, poi presenteremo e tratteremo le energie e le corrispondenti funzioni d'onda di un oscillatore armonico quantistico. Utilizzeremo le energie quantistiche per descrivere lo spettro infrarosso di una molecola biatomica ed impareremo a determinare le costanti di forza molecolari a partire dallo spettro vibrazionale. Successivamente modelleremo il moto rotazionale di una molecola biatomica per mezzo di un rotatore rigido. Discuteremo le energie quantistiche di un rotatore rigido e illusteremo la loro relazione con lo spettro rotazionale di una molecola biatomica. Sfrutteremo lo spettro rotazionale di una molecola biatomica per determinare la lunghezza di legame della molecola stessa.

5.1. L'oscillatore armonico segue la legge di Hooke

Si consideri una massa m connessa ad una parete per mezzo di una molla, come mostrato in figura 5.1. In aggiunta, supponiamo che nessuna forza gravitazionale agisca su m in modo tale che l'unica forza sia dovuta alla molla. Sia l_0 la lunghezza a riposo o di equilibrio della molla, allora la forza di richiamo deve essere una qualche funzione dello spostamento della molla dalla sua lunghezza di equilibrio. Indichiamo questo spostamento con $x = l - l_0$, dove l è la lunghezza della molla. L'assunzione più semplice che possiamo fare riguardo alla forza agente su m come funzione dello spostamento è che la forza sia direttamente proporzionale allo spostamento e possiamo scrivere

$$f = -k(l - l_0) = -kx \tag{5.1}$$

Il segno negativo indica, nella figura 5.1, che la forza è diretta verso destra se la molla viene compressa ($l < l_0$) e punta verso sinistra se la molla viene allungata

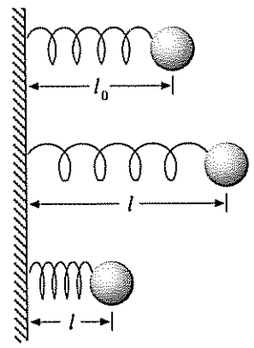


Figura 5.1
Una massa connessa ad una parete tramite una molla. Se la forza agente sulla massa è direttamente proporzionale all'elongazione della molla dalla sua posizione di equilibrio, allora la forza obbedisce a quella che si chiama legge di Hooke.

($l > l_0$). L'equazione 5.1 si chiama *legge di Hooke* e la costante (positiva) di proporzionalità k si chiama *costante elastica* (o *costante di forza*) della molla. Un piccolo valore di k significa una molla debole o allentata, mentre un grande valore di k comporta una molla dura.

L'equazione di Newton con la legge di Hooke è

$$m\frac{d^2l}{dt^2} = -k(l - l_0) \tag{5.2}$$

Ponendo $x = l - l_0$, allora $d^2l/dt^2 = d^2x/dt^2$ (l_0 è una costante) e

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0 \tag{5.3}$$

Secondo la trattazione sviluppata nel paragrafo 2–3, la soluzione generale di questa equazione è (esercizio 5–1)

$$x(t) = c_1 \sin\omega t + c_2 \cos\omega t \tag{5.4}$$

dove

$$\omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \tag{5.5}$$

ESEMPIO 5.1 Far vedere che l'equazione 5.4 si può scrivere nella forma

$$x(t) = A\sin(\omega t + \phi) \tag{5.6}$$

Soluzione
Il modo più semplice per dimostrarlo è scrivere

$$\sin(\omega t + \phi) = \sin\omega t\cos\phi + \cos\omega t\sin\phi$$

e sostituire questa espressione nella 5.6 per ottenere

$$\begin{aligned} x(t) &= A\cos\phi\sin\omega t + A\sin\phi\cos\omega t \\ &= c_1\sin\omega t + c_2\cos\omega t \end{aligned}$$

dove

$$c_1 = A\cos\phi \quad \text{e} \quad c_2 = A\sin\phi$$

L'equazione 5.6 mostra che lo spostamento oscilla sinusoidalmente, ovvero *armonicamente*, con una frequenza naturale $\omega = (k/m)^{1/2}$. Nell'equazione 5.6, A è l'*ampiezza* della vibrazione e ϕ è l'*angolo di fase*.

Supponiamo si estendere inizialmente la molla in modo tale per cui il suo spostamento iniziale sia A e poi lasciamola andare. La velocità iniziale in questo caso è nulla e così dall'equazione 5.4 abbiamo

$$x(0) = c_2 = A$$

e

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = 0 = c_1\omega$$

Queste due equazioni implicano che $c_1 = 0$ e $c_2 = A$ nella 5.4, quindi

$$x(t) = A\cos\omega t \tag{5.7}$$

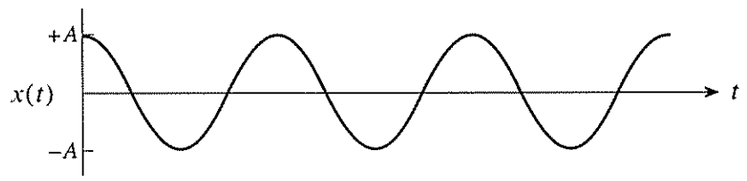


Figura 5.2
Grafico dello spostamento di un oscillatore armonico in funzione del tempo.

Si è rappresentato graficamente lo spostamento in funzione del tempo nella figura 5.2, la quale evidenzia che la massa oscilla avanti e indietro tra A e $-A$ con una frequenza di ω radianti al secondo, ovvero $\nu = \omega/2\pi$ cicli al secondo. La grandezza A si chiama *ampiezza* della vibrazione.

Diamo un'occhiata all'energia totale dell'oscillatore armonico. La forza è data dall'equazione 5.1. Ricordiamo che in fisica una data forza si può esprimere come la derivata negativa di un'energia potenziale,* ovvero

$$f(x) = -\frac{dV}{dx} \tag{5.8}$$

cosicché l'energia potenziale è

$$V(x) = -\int f(x)dx + \text{costante} \tag{5.9}$$

Usando l'equazione 5.1 per $f(x)$, vediamo che

$$V(x) = \frac{k}{2}x^2 + \text{costante} \tag{5.10}$$

Qui il termine costante è arbitrario e può essere utilizzato per fissare lo zero dell'energia. Se scegliamo che l'energia potenziale sia nulla quando la molla è a riposo ($x = 0$), allora abbiamo

$$V(x) = \frac{k}{2}x^2 \tag{5.11}$$

come espressione per l'energia potenziale di un oscillatore armonico semplice.

L'energia cinetica è

$$K = \frac{1}{2}m\left(\frac{dl}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \tag{5.12}$$

Usando la 5.7 per $x(t)$, vediamo che

$$K = \tfrac{1}{2}m\omega^2A^2\sin^2\omega t \tag{5.13}$$

e

$$V = \tfrac{1}{2}kA^2\cos^2\omega t \tag{5.14}$$

Le funzioni K e V sono ambedue disegnate nella figura 5.3. L'energia totale è

$$E = K + V = \tfrac{1}{2}m\omega^2A^2\sin^2\omega t + \tfrac{1}{2}kA^2\cos^2\omega t$$

Se rammentiamo che $\omega = (k/m)^{1/2}$, notiamo che il coefficiente del primo termine è $kA^2/2$, cosicché l'energia totale diventa

$$\begin{aligned} E &= \frac{kA^2}{2}(\sin^2\omega t + \cos^2\omega t) \\ &= \frac{kA^2}{2} \end{aligned} \tag{5.15}$$

*A rigore, questa è una proprietà delle sole forze conservative. (N.d.T.)

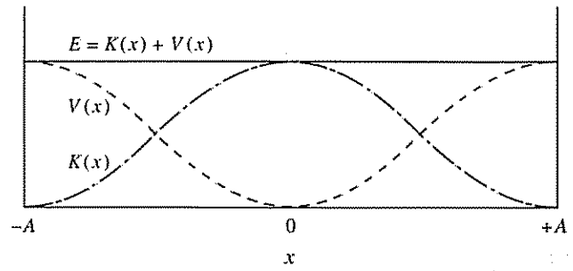


Figura 5.3
L'energia cinetica [curva indicata con $K(x)$] e l'energia potenziale [curva indicata con $V(x)$] di un oscillatore armonico durante una oscillazione. La molla è completamente compressa in $-A$ e completamente distesa in $+A$. La lunghezza di equilibrio è $x = 0$. L'energia totale è la linea orizzontale indicata con E, che è la somma di $K(x)$ e $V(x)$.

Quindi, osserviamo che l'energia totale è una costante e, in particolare, è uguale all'energia potenziale nella massima elongazione, dove l'energia cinetica è nulla. La figura 5.3 illustra come l'energia totale sia ripartita tra energia cinetica ed energia potenziale. Ciascuna oscilla nel tempo tra zero ed il suo massimo valore, ma in modo che la loro somma sia sempre una costante. Diciamo che l'energia totale si conserva e che il sistema è un *sistema conservativo*.

5.2. Nell'equazione di un modello di oscillatore armonico per una molecola biatomica compare la massa ridotta della molecola

L'oscillatore armonico semplice è un buon modello per una molecola biatomica vibrante. Comunque, una molecola biatomica non appare come il sistema rappresentato in figura 5.1, ma assomiglia molto di più a due masse connesse da una molla, come in figura 5.4. In questo caso abbiamo due equazioni del moto, una per ciascuna massa:

$$m_1 \frac{d^2x_1}{dt^2} = k(x_2 - x_1 - l_0) \tag{5.16}$$

e

$$m_2 \frac{d^2x_2}{dt^2} = -k(x_2 - x_1 - l_0) \tag{5.17}$$

dove l_0 è la lunghezza a riposo della molla. Notare che se $x_2 - x_1 > l_0$, la molla viene tirata, quindi la forza agente sulla massa m_1 è diretta verso destra, mentre quella agente sulla massa m_2 è diretta verso sinistra. Questo è il motivo per il quale il termine di forza è positivo nell'equazione 5.16 e negativo nella 5.17. Si noti inoltre che la forza agente su m_1 è uguale ed opposta alla forza agente su m_2, come dovrebbe essere secondo la terza legge di Newton, la legge di azione e reazione.

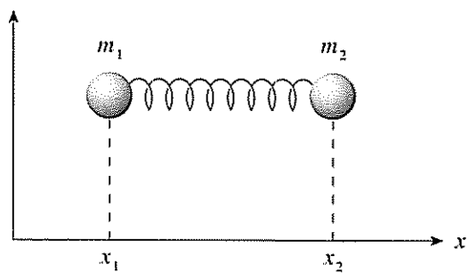


Figura 5.4
Due masse connesse da una molla, modello usato per descrivere il moto vibrazionale di una molecola biatomica.

Sommando le equazioni 5.16 e 5.17, troviamo che

$$\frac{d^2}{dt^2}(m_1x_1 + m_2x_2) = 0 \tag{5.18}$$

Questa forma suggerisce l'introduzione della *coordinata del centro di massa*

$$X = \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{M} \tag{5.19}$$

dove $M = m_1 + m_2$, in modo tale che possiamo scrivere l'equazione 5.18 nella forma

$$M\frac{d^2X}{dt^2} = 0 \tag{5.20}$$

Qui non è presente alcun termine di forza, perciò l'equazione 5.20 dice che il centro di massa si muove uniformemente nel tempo con impulso costante.

Il moto delle due masse, ossia del sistema a due corpi, che appare in figura 5.4 deve dipendere solamente dalla distanza *relativa* delle due masse, ovvero dalla *coordinata relativa*

$$x = x_2 - x_1 - l_0 \tag{5.21}$$

Dividendo l'equazione 5.17 per m_2 e poi sottraendo l'equazione 5.16 divisa per m_1 troviamo che

$$\frac{d^2x_2}{dt^2} - \frac{d^2x_1}{dt^2} = -\frac{k}{m_2}(x_2 - x_1 - l_0) - \frac{k}{m_1}(x_2 - x_1 - l_0)$$

che è lo stesso di

$$\frac{d^2}{dt^2}(x_2 - x_1) = -k\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)(x_2 - x_1 - l_0)$$

Se poniamo

$$\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1m_2} = \frac{1}{\mu}$$

e, per la 5.21, introduciamo $x = x_2 - x_1 - l_0$, allora abbiamo

$$\mu\frac{d^2x}{dt^2} + kx = 0 \tag{5.22}$$

La grandezza μ che abbiamo definito si chiama *massa ridotta*.

L'equazione 5.22 costituisce un importante risultato, dotato di un'interessante interpretazione fisica. Se confrontiamo l'equazione 5.22 con la 5.3, notiamo che sono uguali, con l'unica eccezione che nell'equazione 5.22 è stata introdotta la massa ridotta μ. Quindi, il sistema a due corpi della figura 5.4 si può trattare in modo altrettanto semplice come il problema ad un corpo della figura 5.1 utilizzando la massa ridotta. In particolare, il moto del sistema è governato dall'equazione 5.6, ma con $\omega = (k/\mu)^{1/2}$. In via del tutto generale, se l'energia potenziale dipende solamente dalla distanza *relativa* tra due corpi, allora possiamo introdurre le coordinate relative, come $x_2 - x_1$ e ridurre il problema a due corpi in uno ad un corpo. Questo utile ed importante teorema di meccanica classica è discusso negli esercizi 5–5 e 5–6.

5.3. L'approssimazione armonica ha origine dallo sviluppo del potenziale internucleare attorno al suo minimo

Prima di discutere la trattazione quantistica dell'oscillatore armonico, dovremmo discutere il livello di bontà di questo modello come approssimazione per una molecola biatomica in vibrazione. Il potenziale internucleare di una molecola biatomica

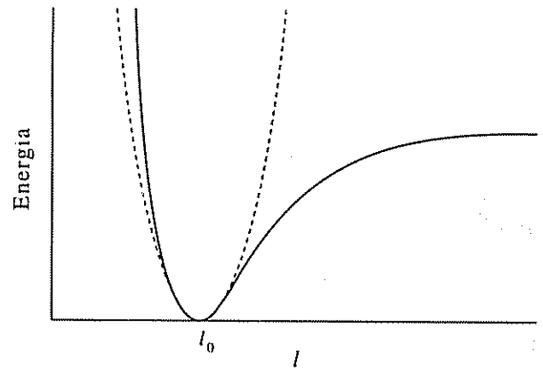


Figura 5.5
Un confronto tra il potenziale dell'oscillatore armonico ($k(l-l_0)^2/2$; linea tratteggiata) e il potenziale internucleare completo (linea continua) di una molecola biatomica. Il potenziale dell'oscillatore armonico è una approssimazione soddisfacente per piccoli spostamenti

è descritto dalla linea continua nella figura 5.5. Si noti che la curva cresce rapidamente alla sinistra del minimo evidenziando la difficoltà di premere i nuclei l'uno contro l'altro. La parte curva che sta a destra della posizione di equilibrio cresce inizialmente, ma poi alla fine si appiana. L'energia potenziale a grandi distanze è essenzialmente l'energia di legame. La linea tratteggiata rappresenta il potenziale $\frac{1}{2}k(l-l_0)^2$ associato alla legge di Hooke. Sebbene il potenziale dell'oscillatore armonico possa apparire una pessima approssimazione della curva sperimentale, si noti che esso è una buona approssimazione nella regione attorno al minimo. Questa è la regione fisicamente importante per molte molecole a temperatura ambiente. Sebbene l'oscillatore armonico permetta irrealisticamente che lo spostamento varii da $-\infty$ a $+\infty$, queste grandi dislocazioni producono energie potenziali così grandi che spesso in pratica non si presentano. L'oscillatore armonico sarà una buona approssimazione per vibrazioni di piccola ampiezza.

Possiamo formulare la precedente discussione in termini matematici considerando lo sviluppo di Taylor (si veda l'appendice I) dell'energia potenziale $V(l)$ attorno alla lunghezza di legame all'equilibrio $l = l_0$. I primi termini di questo sviluppo sono

$$V(l) = V(l_0) + \left(\frac{dV}{dl}\right)_{l=l_0}(l-l_0) + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2V}{dl^2}\right)_{l=l_0}(l-l_0)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3V}{dl^3}\right)_{l=l_0}(l-l_0)^3 + \cdots \quad (5.23)$$

Il primo termine dell'equazione 5.23 è una costante che dipende dalla nostra scelta dello zero dell'energia. È conveniente scegliere lo zero dell'energia in modo tale che $V(l_0)$ sia uguale a zero e riferire $V(l)$ a questa convenzione. Il secondo termine che appare nel lato destro della 5.23 include la quantità $(dV/dl)_{l=l_0}$. Dal momento che il punto $l = l_0$ è il minimo della curva dell'energia potenziale, ivi dV/dl si annulla, cosicché nell'equazione 5.23 non è presente alcun termine lineare dello spostamento. Si noti che dV/dl è essenzialmente la forza agente tra i due nuclei e il fatto che dV/dl si annulli in $l = l_0$ significa che la forza agente tra i nuclei è nulla in questo punto. Questo è il motivo per cui $l = l_0$ si chiama *lunghezza di legame all'equilibrio*.

Se indichiamo $l - l_0$ con x, $(d^2V/dl^2)_{l=l_0}$ con k e $(d^3V/dl^3)_{l=l_0}$ con γ, l'equazione 5.23 diventa

$$V(x) = \frac{1}{2}k(l-l_0)^2 + \frac{1}{6}\gamma(l-l_0)^3 + \cdots = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{6}\gamma x^3 + \cdots \quad (5.24)$$

Se ci limitiamo a piccoli spostamenti, allora x sarà piccola e nella 5.24 possiamo trascurare i termini di ordine successivo a quello quadratico, indicando che la funzione energia potenziale generale $V(l)$ può essere approssimata da un potenziale armonico. Si noti che la costante di forza è uguale alla curvatura di $V(l)$ nel punto di minimo. Possiamo prendere in considerazione correzioni o estensioni del modello dell'oscillatore armonico per mezzo dei termini di ordine superiore che compaiono nell'equazione 5.24. Questi si chiamano *termini anarmonici* e verranno considerati nel capitolo 13.

ESEMPIO 5.2 Un'espressione analitica che è una buona approssimazione della curva dell'energia potenziale internucleare è il *potenziale di Morse*

$$V(l) = D(1 - e^{-\beta(l-l_0)})^2$$

Per prima cosa poniamo $x = l - l_0$, in modo da scrivere

$$V(x) = D(1 - e^{-\beta x})^2$$

dove D e β sono parametri che dipendono dal tipo di molecola. Il parametro D è l'energia di dissociazione della molecola misurata rispetto al minimo di $V(l)$ e β è una misura della curvatura di $V(l)$ nel suo punto di minimo. La figura 5.6 mostra un grafico di $V(l)$ in funzione di l per H_2. Si ricavi una relazione tra la costante di forza e i parametri D e β.

Soluzione
Ora sviluppiamo $V(x)$ attorno a $x = 0$ (equazione 5.23), usando

$$V(0) = 0 \qquad \left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=0} = \{2D\beta(e^{-\beta x} - e^{-2\beta x})\}_{x=0} = 0$$

e

$$\left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_{x=0} = \{-2D\beta(\beta e^{-\beta x} - 2\beta e^{-2\beta x})\}_{x=0} = 2D\beta^2$$

Quindi, possiamo scrivere

$$V(x) = D\beta^2x^2 + \cdots$$

Il confronto tra questo risultato e l'equazione 5.11 dà

$$k = 2D\beta^2$$

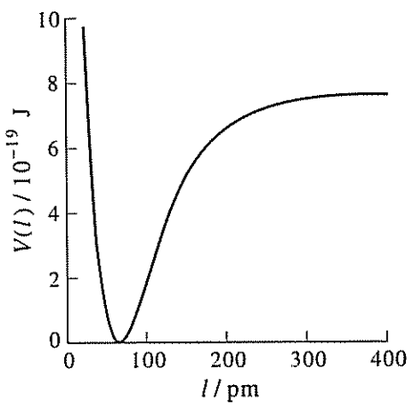


Figura 5.6
La curva dell'energia potenziale di Morse $V(l) = D(1 - e^{-\beta(l-l_0)})^2$ disegnata in funzione della distanza internucleare l per H_2. I valori dei parametri per H_2 sono $D = 7.61 \times 10^{-19}$ J, $\beta = 0.0193$ pm^{-1}, e $l_0 = 74.1$ pm.

5.4. I livelli energetici dell'oscillatore armonico quantistico sono $E_v = \hbar\omega(v + \frac{1}{2})$ con $v = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$

L'equazione di Schrödinger di un oscillatore armonico unidimensionale è

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \tag{5.25}$$

con $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$. Quindi, dobbiamo risolvere l'equazione differenziale del secondo ordine

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - \tfrac{1}{2}kx^2\right)\psi(x) = 0 \tag{5.26}$$

Questa equazione differenziale, comunque, non è a coefficienti costanti, così non possiamo sfruttare il metodo sviluppato nel paragrafo 2–2. Infatti, quando un'equazione differenziale non è a coefficienti costanti non vi è una tecnica semplice e generale per risolverla e ciascun caso deve essere considerato separatamente.

Quando si risolve l'equazione 5 26, si possono ottenere soluzioni regolari e finite soltanto se l'energia è vincolata ad assumere i valori quantizzati

$$\begin{aligned} E_v &= \hbar\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}\left(v + \tfrac{1}{2}\right) \\ &= \hbar\omega\left(v + \tfrac{1}{2}\right) = h\nu\left(v + \tfrac{1}{2}\right) \qquad v = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \end{aligned} \tag{5.27}$$

dove

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \tag{5.28}$$

e

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \tag{5.29}$$

Le energie sono disegnate in figura 5.7. Si noti che i livelli energetici sono equispaziati, con una separazione uguale a $\hbar\omega$ ovvero $h\nu$. Questa spaziatura uniforme tra i livelli energetici è una proprietà caratteristica del potenziale quadratico dell'oscillatore armonico. Inoltre, si noti che l'energia dello stato fondamentale, lo stato con $v = 0$, è $\frac{1}{2}h\nu$ e non è zero come nel caso classico. Questa energia si chiama *energia al punto zero* dell'oscillatore armonico ed è un risultato diretto del principio di indeterminazione. L'energia di un oscillatore armonico si può scrivere nella forma $(p^2/2\mu) + (kx^2/2)$, perciò osserviamo che un valore nullo dell'energia richiederebbe che entrambi p e x o, più precisamente, i valori attesi di $\hat{P}^2$ e $\hat{X}^2$ siano simultaneamente nulli, violando il principio di indeterminazione.

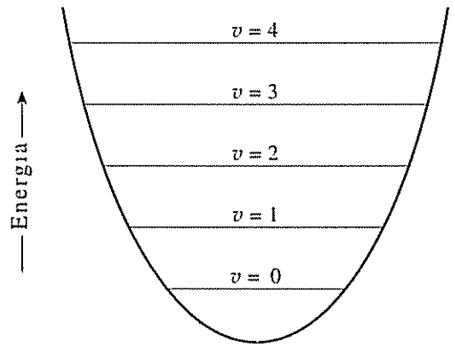


Figura 5.7
I livelli energetici di un oscillatore armonico quantistico.

5.5. L'oscillatore armonico riproduce lo spettro infrarosso delle molecole biatomiche

Tratteremo in dettaglio la spettroscopia molecolare nel capitolo 13, ma ora discutiamo le previsioni spettroscopiche dell'oscillatore armonico. Se modelliamo la funzione energia potenziale di una molecola biatomica con un oscillatore armonico, allora, secondo l'equazione 5.27, i livelli di energia vibrazionale della molecola sono dati da

$$E_v = \hbar\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}\left(v + \tfrac{1}{2}\right) \qquad v = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{5.30}$$

Una molecola biatomica può compiere una transizione da uno stato energetico vibrazionale ad un altro assorbendo o emettendo radiazione elettromagnetica la cui frequenza osservata soddisfa la condizione di Bohr sulle frequenze

$$\Delta E = h\nu_{\text{oss}} \tag{5.31}$$

Nel capitolo 13, dimostreremo che il modello dell'oscillatore armonico permette transizioni soltanto tra stati energetici adiacenti, cosicché abbiamo la condizione $\Delta v = \pm 1$. Tale condizione viene chiamata *regola di selezione*.

Per avere assorbimento, si ha $\Delta v = +1$ e così

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = \hbar\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \tag{5.32}$$

Quindi, la frequenza osservata della radiazione assorbita è

$$\nu_{\text{oss}} = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \tag{5.33}$$

ovvero

$$\tilde{\nu}_{\text{oss}} = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \tag{5.34}$$

in cui la tilde indica che le unità sono cm^{-1}. Inoltre, siccome stati energetici successivi dell'oscillatore armonico sono separati dalla stessa energia, ΔE è la stessa per tutte le transizioni consentite, perciò questo modello prevede che lo spettro sia costituito da una sola riga la cui frequenza è data dall'equazione 5.34. Questa previsione è in buon accordo con gli esperimenti e questa riga si chiama *frequenza vibrazionale fondamentale*. Per le molecole biatomiche, queste righe si presentano a circa 10^3 cm^{-1}, nella regione infrarossa. L'equazione 5.34 ci permette di determinare la costante di forza a partire dalla conoscenza della frequenza vibrazionale fondamentale. Ad esempio, nel caso di $H^{35}Cl$, $\tilde{\nu}_{\text{oss}}$ è 2.886×10^3 cm^{-1} e quindi, per la 5 34, la costante di forza di $H^{35}Cl$ è

$$\begin{aligned} k &= (2\pi c\tilde{\nu}_{\text{oss}})^2\mu \\ &= [2\pi(2.998 \times 10^8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1})(2.886 \times 10^3\ \text{cm}^{-1})(100\ \text{cm}\cdot\text{m}^{-1})]^2 \\ &\qquad \times \frac{(35.0\ \text{uma})(1.01\ \text{uma})}{(35.0 + 1\ 01)\ \text{uma}}(1.661 \times 10^{-27}\ \text{kg}\cdot\text{uma}^{-1}) \\ &= 4.78 \times 10^2\ \text{kg}\cdot\text{s}^{-2} = 4.78 \times 10^2\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1} \end{aligned}$$

ESEMPIO 5.3 Lo spettro infrarosso di $^{75}Br^{19}F$ consiste di una intensa riga a 380 cm^{-1}. Calcolare la costante di forza di $^{75}Br^{19}F$.

Soluzione
La costante di forza è data da

$$k = (2\pi c\tilde{\nu}_{oss})^2\mu$$

La massa ridotta è

$$\mu = \frac{(75.0\text{ uma})(19.0\text{ uma})}{(75.0 + 19.0)\text{ uma}}(1.661 \times 10^{-27}\text{ kg uma}^{-1}) = 2.52 \times 10^{-26}\text{ kg}$$

e così

$$\begin{aligned} k &= [2\pi(2.998 \times 10^8\text{ m s}^{-1})(380\text{ cm}^{-1})(100\text{ cm m}^{-1})]^2(2.52 \times 10^{-26}\text{ kg}) \\ &= 129\text{ kg s}^{-2} = 129\text{ N m}^{-1} \end{aligned}$$

Tabella 5.1
Le frequenze vibrazionali fondamentali, le costanti di forza e le lunghezze di legame di alcune molecole biatomiche.

Molecola	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}	k/N m^{-1}	Lunghezza di legame/pm
H_2	4401	510	74.1
D_2	2990	527	74.1
$H^{35}Cl$	2886	478	127.5
$H^{79}Br$	2630	408	141.4
$H^{127}I$	2230	291	160.9
$^{35}Cl^{35}Cl$	554	319	198.8
$^{79}Br^{79}Br$	323	240	228.4
$^{127}I^{127}I$	213	170	266.7
$^{16}O^{16}O$	1556	1142	120.7
$^{14}N^{14}N$	2330	2243	109.4
$^{12}C^{16}O$	2143	1857	112.8
$^{14}N^{16}O$	1876	1550	115.1
$^{23}Na^{23}Na$	158	17	307.8
$^{23}Na^{35}Cl$	378	117	236.1
$^{39}K^{35}Cl$	278	84	266.7

Le costanti di forza delle molecole biatomiche sono dell'ordine di 10^2 N m^{-1}. La tabella 5.1 elenca le frequenze vibrazionali fondamentali, le costanti di forza e le lunghezze di legame per alcune molecole biatomiche. Inoltre, nel capitolo 13 vedremo che nel modello dell'oscillatore armonico non solo si deve avere $\Delta v = \pm 1$, ma il momento di dipolo della molecola deve cambiare durante la vibrazione, se si vuole che la molecola assorba radiazione infrarossa. Perciò, il modello dell'oscillatore armonico prevede che HCl assorba nella regione infrarossa, al contrario di N_2. Vedremo che questa previsione si trova in buon accordo con le evidenze sperimentali. Pur esistendo infatti deviazioni dal modello dell'oscillatore armonico, non solo vedremo che esse sono piuttosto piccole, ma saremo in grado di introdurre correzioni ed estensioni per tenere conto di esse.

5.6. Le funzioni d'onda dell'oscillatore armonico contengono polinomi di Hermite

Le funzioni d'onda corrispondenti al livello E_v di un oscillatore armonico sono non degeneri e sono date da

$$\psi_v(x) = N_v H_v(\alpha^{1/2}x)e^{-\alpha x^2/2} \tag{5.35}$$

Tabella 5.2
I primi polinomi di Hermite.

$H_0(\xi) = 1$	$H_1(\xi) = 2\xi$
$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2$	$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$
$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12$	$H_5(\xi) = 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi$

dove

$$\alpha = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2}\right)^{1/2} \tag{5.36}$$

La costante di normalizzazione N_v è

$$N_v = \frac{1}{(2^v v!)^{1/2}}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \tag{5.37}$$

e gli $H_v(\alpha^{1/2}x)$ sono polinomi chiamati *polinomi di Hermite*. Nella tabella 5.2 sono elencati i primi polinomi di Hermite. Si noti che $H_v(\xi)$ è un polinomio di grado v in ξ. Le prime funzioni d'onda dell'oscillatore armonico sono elencate nella tabella 5.3 e disegnate nella figura 5.8.

Anche se non abbiamo risolto l'equazione di Shrödinger per l'oscillatore armonico (equazione 5.26), possiamo almeno verificare che le funzioni date nella 5.35 sono sue soluzioni. Per esempio, consideriamo $\psi_0(x)$, che secondo la tabella 5.3 è

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$$

La sostituzione di questa equazione nella 5.26 con $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ porta a

$$\frac{d^2\psi_0}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E_0 - \frac{1}{2}kx^2\right)\psi_0(x) = 0$$

$$\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}(\alpha^2x^2e^{-\alpha x^2/2} - \alpha e^{-\alpha x^2/2}) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{\hbar\omega}{2} - \frac{kx^2}{2}\right)\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}e^{-\alpha x^2/2} \stackrel{?}{=} 0$$

ovvero

$$(\alpha^2x^2 - \alpha) + \left(\frac{\mu\omega}{\hbar} - \frac{\mu k}{\hbar^2}x^2\right) \stackrel{?}{=} 0$$

Sfruttando le relazioni $\alpha = (k\mu/\hbar^2)^{1/2}$ e $\omega = (k/\mu)^{1/2}$, vediamo che tutto si annulla nel membro di sinistra dell'espressione sopra indicata. Quindi, $\psi_0(x)$ è una soluzione dell'equazione 5.26. Nell'esercizio 5–15 si richiede una prova esplicita del fatto che $\psi_1(x)$ e $\psi_2(x)$ sono soluzioni dell'equazione 5.26.

Possiamo anche far vedere in modo esplicito che le $\psi_v(x)$ sono normalizzate, ossia che la N_v fornita nell'equazione 5.37 è la costante di normalizzazione.

Tabella 5.3
Le prime funzioni d'onda dell'oscillatore armonico, equazione 5.35, in cui $\alpha = (k\mu)^{1/2}/\hbar$.

$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}e^{-\alpha x^2/2}$	$\psi_2(x) = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4}(2\alpha x^2 - 1)e^{-\alpha x^2/2}$
$\psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4}xe^{-\alpha x^2/2}$	$\psi_3(x) = \left(\frac{\alpha^3}{9\pi}\right)^{1/4}(2\alpha x^3 - 3x)e^{-\alpha x^2/2}$

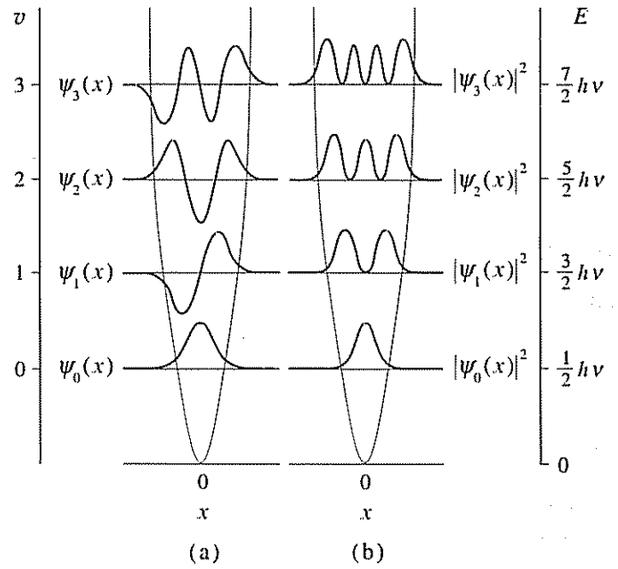


Figura 5.8
(a) Le funzioni d'onda normalizzate dell'oscillatore armonico (b) Le densità di probabilità dell'oscillatore armonico.

ESEMPIO 5.4 Verificare che le funzioni $\psi_0(x)$ e $\psi_1(x)$ sono normalizzate.

Soluzione
Secondo la tabella 5.3,

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \quad \text{e} \quad \psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2}$$

Allora

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^2(x)dx = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} = 1$$

e

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^2(x)dx = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} \left[\frac{1}{2\alpha}\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}\right] = 1$$

Gli integrali che qui compaiono sono riportati in appendice e sono calcolati nell'esercizio 5-17.

Possiamo fare appello ai risultati generali del capitolo 4 per arguire che le funzioni d'onda dell'oscillatore armonico sono ortogonali. Gli autovalori dell'energia non sono degeneri, perciò abbiamo

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_v(x)\psi_{v'}(x)dx = 0 \qquad v \neq v'$$

o, in maniera più esplicita,

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_v(\alpha^{1/2}x)H_{v'}(\alpha^{1/2}x)e^{-\alpha x^2}dx = 0 \qquad v \neq v'$$

ESEMPIO 5.5 Far vedere in modo esplicito che le funzioni $\psi_0(x)$ e $\psi_1(x)$ dell'oscillatore armonico sono ortogonali

Soluzione

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \quad \text{e} \quad \psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2}$$

così

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1(x)\psi_0(x)dx = \left(\frac{2\alpha^2}{\pi}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = 0$$

perché l'integrando è una funzione dispari di x.

L'esercizio 5-16 vi chiederà di verificare in altri casi l'ortogonalità delle funzioni d'onda dell'oscillatore armonico.

5.7. I polinomi di Hermite sono funzioni pari oppure funzioni dispari

Riportiamo alla mente, dall'appendice B, che una funzione è pari se soddisfa la seguente proprietà

$$f(x) = f(-x) \qquad \text{(pari)} \tag{5.38}$$

ed è una funzione dispari se soddisfa

$$f(x) = -f(-x) \qquad \text{(dispari)} \tag{5.39}$$

ESEMPIO 5.6 Dimostrare che i polinomi di Hermite $H_v(\xi)$ sono pari se v è pari e sono dispari se v è dispari

Soluzione
Usando la tabella 5.2,
$H_0(\xi) = 1$ è pari.
$H_1(\xi) = 2\xi = -2(-\xi) = -H_1(-\xi)$ quindi è dispari.
$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2 = 4(-\xi)^2 - 2 = H_2(-\xi)$ è pari.
$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi = -[8(-\xi)^3 - 12(-\xi)] = -H_3(-\xi)$ è dispari.

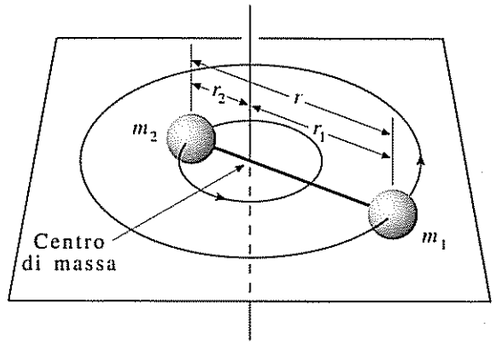
Ricordiamo che se $f(x)$ è una funzione dispari, allora

$$\int_{-A}^{A} f(x)dx = 0 \qquad f(x) \text{ dispari} \tag{5.40}$$

perché le aree che vanno da $-A$ a 0 e da 0 a A si annullano. Secondo l'equazione 5.35, le funzioni d'onda dell'oscillatore armonico sono

$$\psi_v(x) = N_v H_v(\alpha^{1/2}x)e^{-\alpha x^2/2}$$

Figura 5.9
Due masse, m_1 e m_2, che ruotano attorno al loro centro di massa.



Dal momento che le $\psi_v(x)$ sono pari quando v è un intero pari e dispari quando v è un intero dispari, $\psi_v^2(x)$ è una funzione pari per qualsiasi valore di v. Quindi, $x\psi_v^2(x)$ è una funzione dispari, allora, per la 5 40, si ha

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v(x) x \psi_v(x) dx = 0 \tag{5.41}$$

Così, lo spostamento medio di un'oscillatore armonico è zero per tutti gli stati quantistici dell'oscillatore armonico, ovvero la distanza internucleare media è la lunghezza di legame all'equilibrio l_0.

Il valor medio dell'impulso è dato da

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_v(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi_v(x) dx \tag{5.42}$$

La derivata di una funzione dispari (pari) è pari (dispari), perciò questo integrale si annulla perché l'integrando è il prodotto di una funzione dispari ed una pari e quindi è complessivamente dispari. In definitiva, per un'oscillatore armonico abbiamo che $\langle p \rangle = 0$.

5.8. I livelli energetici del rotatore rigido sono $E = \hbar^2 J(J+1)/2I$

In questo paragrafo trattiamo un semplice modello per una molecola biatomica rotante. Il modello consiste di due masse puntiformi m_1 e m_2 a distanze fissate r_1 e r_2 dal loro centro di massa (cf. la figura 5.9). Siccome la distanza tra le due masse è fissata, ci si riferisce a questo modello chiamandolo *rotatore rigido*. Anche se una molecola biatomica vibra mentre ruota, l'ampiezza vibrazionale è piccola in confronto alla lunghezza di legame, così è una buona approssimazione considerare la lunghezza di legame costante (si veda l'esercizio 5–22).

Si assuma che la molecola ruoti attorno al suo centro di massa alla frequenza di ν_{rot} cicli al secondo. Le velocità delle due masse sono $v_1 = 2\pi r_1 \nu_{\text{rot}}$ e $v_2 = 2\pi r_2 \nu_{\text{rot}}$, che scriviamo come $v_1 = r_1\omega$ e $v_2 = r_2\omega$, in cui ω (radianti al secondo) $= 2\pi\nu_{\text{rot}}$ ed è chiamata *velocità angolare* (paragrafo 4–2). L'energia cinetica del rotatore rigido è

$$\begin{aligned} K &= \tfrac{1}{2}m_1v_1^2 + \tfrac{1}{2}m_2v_2^2 = \tfrac{1}{2}(m_1r_1^2 + m_2r_2^2)\omega^2 \\ &= \tfrac{1}{2}I\omega^2 \end{aligned} \tag{5.43}$$

dove I, il *momento di inerzia*, è dato dall'espressione

$$I = m_1r_1^2 + m_2r_2^2 \tag{5.44}$$

Utilizzando il fatto che la posizione del centro di massa si ottiene da $m_1r_1 = m_2r_2$, il momento di inerzia si può riscrivere come (esercizio 5–29)

$$I = \mu r^2 \tag{5.45}$$

dove $r = r_1 + r_2$ (la distanza fissa tra le due masse) e μ è la *massa ridotta* (paragrafo 5–2). Nel paragrafo 4–2, abbiamo considerato un singolo corpo di massa m in rotazione alla distanza r da un centro fisso. In quel caso, il momento di inerzia, I, era uguale a mr^2. Per confronto dell'equazione 5.45 con questo risultato, possiamo considerare la 5.45 come un'equazione per il momento di inerzia di un singolo corpo di massa μ che ruota alla distanza r attorno ad un centro fisso. Perciò abbiamo trasformato un problema a due corpi in un problema equivalente ad un corpo, proprio come abbiamo fatto per l'oscillatore armonico nel paragrafo 5–2.

Seguendo le equazioni 4.4 e 4.6, il momento angolare L è

$$L = I\omega \tag{5.46}$$

e l'energia cinetica è

$$K = \frac{L^2}{2I} \tag{5.47}$$

Non è presente alcun termine di energia potenziale perché in assenza di forze esterne (ad esempio, elettriche o magnetiche), l'energia della molecola non dipende dalla sua orientazione nello spazio. L'operatore hamiltoniano di un rotatore rigido è quindi proprio l'operatore energia cinetica e, utilizzando l'operatore $\hat{K}$ dato nella tabella 4.1 assieme alle corrispondenze tra i sistemi rettilinei e quelli rotanti date nella tabella 4.2, possiamo scrivere l'operatore hamiltoniano del rotatore rigido come

$$\hat{H} = \hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 \qquad (r \text{ costante}) \tag{5.48}$$

dove ∇^2 è l'operatore laplaciano. Ci siamo imbattuti nell'operatore ∇^2 in coordinate cartesiane nel paragrafo 3–7, ma se il sistema possiede un centro naturale di simmetria, come una particella che ruota attorno ad un'altra situata nell'origine, allora è molto più conveniente usare le coordinate sferiche (appendice D). Perciò dobbiamo convertire ∇^2 dalle coordinate cartesiane a quelle sferiche. Questa conversione richiede una noiosa esercitazione dell'uso delle relazioni di concatenamento della derivazione parziale, cosa che è meglio lasciare come esercizio (si vedano gli esercizi dal 5–30 al 5–32). Il risultato finale è

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)_{\theta,\phi} + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)_{r,\phi} + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)_{r,\theta} \tag{5.49}$$

Il rotatore rigido è un caso speciale in cui r è una costante, quindi l'equazione 5.49 diventa

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \qquad (r \text{ costante}) \tag{5.50}$$

Se inseriamo questo risultato nell'equazione 5.48, otteniamo

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\right] \tag{5.51}$$

Siccome $\hat{H} = \hat{L}^2/2I$, osserviamo che si può creare la corrispondenza

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \right] \tag{5.52}$$

Si noti che il quadrato del momento angolare è un operatore che appare in modo naturale in meccanica quantistica. Le variabili θ e ϕ sono entrambe adimensionali, perciò l'equazione 5.52 mostra che, per i sistemi atomici e molecolari, l'unità naturale del momento angolare è $\hbar$. Più tardi faremo uso di questa osservazione.

L'orientazione di un rotatore rigido lineare è completamente determinata dai due angoli θ e ϕ, quindi le funzioni d'onda del rotatore rigido dipendono solamente da queste due variabili. Le funzioni d'onda del rotatore rigido sono comunemente rappresentate con $Y(\theta, \phi)$, così l'equazione di Schrödinger per un rotatore rigido si legge come

$$\hat{H}Y(\theta, \phi) = EY(\theta, \phi)$$

ovvero

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \right] Y(\theta, \phi) = EY(\theta, \phi) \tag{5.53}$$

Se moltiplichiamo l'equazione 5.53 per $\sin^2\theta$ e poniamo

$$\beta = \frac{2IE}{\hbar^2} \tag{5.54}$$

troviamo l'equazione alle derivate parziali

$$\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial Y}{\partial\theta} \right) + \frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} + (\beta \sin^2\theta) Y = 0 \tag{5.55}$$

Le soluzioni dell'equazione 5.55 sono le funzioni d'onda del rotatore rigido, di cui non avremo bisogno in questo capitolo. Incontreremo l'equazione 5.55 nel sesto capitolo quando risolveremo l'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno. Per questo rinviamo la discussione delle funzioni d'onda del rotatore rigido a quando affronteremo la discussione dettagliata dell'atomo di idrogeno. Ciò nonostante, vi potrebbe interessare sapere che le soluzioni della 5.55 sono intimamente legate agli orbitali s, p, d e f dell'atomo di idrogeno.

Quando risolviamo l'equazione 5.55, risulta in modo naturale che β, data nell'equazione 5.54, deve obbedire alla condizione

$$\beta = J(J+1) \qquad J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{5.56}$$

Usando la definizione di β (equazione 5.54), l'equazione 5.56 è equivalente a

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \qquad J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{5.57}$$

Ancora una volta, otteniamo un insieme di livelli energetici discreti. Oltre alle energie permesse, date nella 5.57, troviamo anche che ciascun livello energetico possiede una degenerazione g_J data da $g_J = 2J + 1$.

5.9. Il rotatore rigido è un modello adatto per la molecola biatomica rotante

Le energie permesse di un rotatore rigido sono date dall'equazione 5.57. Nel capitolo 13 dimostreremo che la radiazione elettromagnetica può causare una transizione del rotatore rigido da uno stato ad un altro e, in particolare, proveremo che la regola

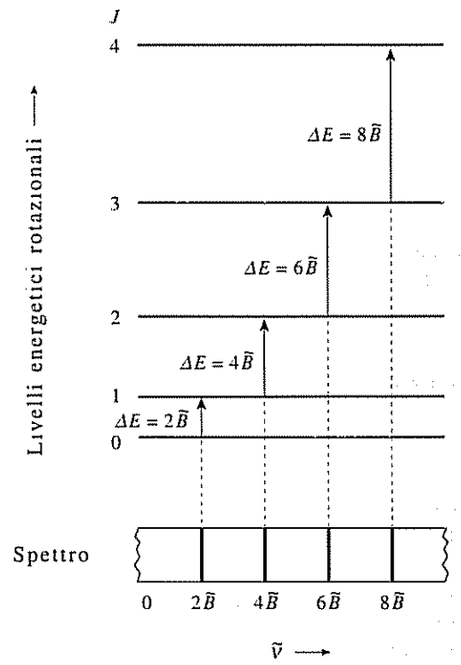


Figura 5.10
I livelli energetici e le transizioni di assorbimento nel caso di un rotatore rigido. Le transizioni di assorbimento avvengono tra livelli adiacenti, perciò lo spettro di assorbimento illustrato sotto i livelli energetici consiste di una serie di righe equispaziate. La grandezza $\tilde{B}$ è $h/8\pi^2cI$ (equazione 5.64).

di selezione del rotatore rigido dice che sono permesse transizioni soltanto tra stati adiacenti, ovvero che

$$\Delta J = \pm 1 \tag{5.58}$$

Oltre alla condizione $\Delta J = \pm 1$, la molecola deve anche possedere un momento di dipolo permanente per assorbire la radiazione elettromagnetica. Per questo, HCl possiede uno spettro rotazionale, mentre N_2 non lo possiede. Nel caso di assorbimento di radiazione elettromagnetica, la molecola va da uno stato avente numero quantico J ad uno avente numero quantico $J + 1$. Allora, la differenza di energia è

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{J+1} - E_J = \frac{\hbar^2}{2I} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] \\ &= \frac{\hbar^2}{I}(J+1) = \frac{h^2}{4\pi^2 I}(J+1) \end{aligned} \tag{5.59}$$

I livelli energetici e le transizioni di assorbimento sono illustrate nella figura 5.10.

Usando la condizione di Bohr sulle frequenze, $\Delta E = h\nu$, le frequenze alle quali avvengono le transizioni di assorbimento sono

$$\nu = \frac{h}{4\pi^2 I}(J+1) \qquad J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{5.60}$$

La massa ridotta di una molecola biatomica si trova tipicamente tra 10^{-25} e 10^{-26} kg, e una caratteristica distanza di legame è approssimativamente 10^{-10} m (100 pm), così il momento di inerzia di una molecola biatomica varia ordinariamente tra 10^{-45} e 10^{-46} kg·m^2. Sostituendo $I = 5 \times 10^{-46}$ kg·m^2 nell'equazione 5.60 si ha che le frequenze di assorbimento sono tra 2×10^{10} e 10^{11} Hz (cf. l'esercizio 5–33). Riferendoci alla figura 1.11 dell'esercizio 1–1, osserviamo che queste frequenze giacciono nella regione delle microonde. Di conseguenza, le transizioni rotazionali delle molecole biatomiche avvengono in questa regione e lo studio diretto delle transizioni rotazionali delle molecole si chiama *spettroscopia delle microonde*.

È una pratica comune in spettroscopia delle microonde quella di scrivere l'equazione 5.60 nella forma

$$\nu = 2B(J+1) \qquad J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{5.61}$$

dove

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \tag{5.62}$$

viene chiamata *costante rotazionale* della molecola. Inoltre, la frequenza di transizione viene comunemente espressa in termini di numero d'onda (cm^{-1}) piuttosto che in hertz (Hz). Se sfruttiamo la relazione $\tilde{\nu} = \nu/c$, allora l'equazione 5.61 diventa

$$\tilde{\nu} = 2\tilde{B}(J+1) \qquad J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{5.63}$$

dove $\tilde{B}$ è la costante rotazionale espressa in unità di numero d'onda

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 cI} \tag{5.64}$$

Sia dall'equazione 5.61 sia dalla 5 63, osserviamo che il modello del rotatore rigido prevede che lo spettro delle microonde per una molecola biatomica sia costituito da una serie di righe equispaziate, con una separazione di $2B$ Hz ovvero $2\tilde{B}$ cm^{-1}, come mostrato in figura 5.10. Dalla separazione tra le frequenze di assorbimento possiamo determinare la costante rotazionale e quindi il momento di inerzia della molecola. Per di più, dal momento che $I = \mu r^2$, in cui r è la distanza internucleare o lunghezza di legame, possiamo determinare quest'ultima a partire dalle frequenze di transizione. Questa procedura è illustrata nell'esempio 5–7.

ESEMPIO 5.7 A un buon grado di approssimazione, lo spettro delle microonde di $H^{35}Cl$ consiste di una serie di righe equispaziate, separate da 6.26×10^{11} Hz. Si calcoli la lunghezza di legame di $H^{35}Cl$

Soluzione

Secondo l'equazione 5.61, la spaziatura delle righe dello spettro delle microonde di $H^{35}Cl$ è data da

$$2B = \frac{h}{4\pi^2 I}$$

e così

$$\frac{h}{4\pi^2 I} = 6.26 \times 10^{11}\ \text{Hz}$$

Risolvendo questa equazione rispetto a I, abbiamo

$$I = \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s}}{4\pi^2(6.26 \times 10^{11}\ \text{s}^{-1})} = 2.68 \times 10^{-47}\ \text{kg m}^2$$

La massa ridotta di $H^{35}Cl$ è

$$\mu = \frac{(1.01\ \text{uma})(35.0\ \text{uma})}{36.0\ \text{uma}}(1.661 \times 10^{-27}\ \text{kg}\cdot\text{uma}^{-1}) = 1.63 \times 10^{-27}\ \text{kg}$$

Usando il fatto che $I = \mu r^2$, otteniamo

$$r = \left(\frac{2.68 \times 10^{-47}\ \text{kg m}^2}{1.63 \times 10^{-27}\ \text{kg}}\right)^{1/2} = 1.28 \times 10^{-10}\ \text{m} = 128\ \text{pm}$$

Gli esercizi 5–34 e 5–35 forniscono altri esempi su come determinare le lunghezze di legame a partire dai dati ottenuti con la spettroscopia delle microonde.

Una molecola biatomica non è propriamente un rotatore rigido, perché allo stesso tempo vibra, per piccola che sia la sua ampiezza di vibrazione. Di conseguenza, potremmo aspettarci che, sebbene lo spettro nella regione delle microonde per una molecola biatomica sia costituito da una serie di righe, la loro separazione non sia *esattamente* costante. Nel capitolo 13, impareremo come apportare le correzioni dovute al fatto che il legame non è esattamente rigido.

Esercizi

5–1. Verificare che $x(t) = A\sin\omega t + B\cos\omega t$, dove $\omega = (k/m)^{1/2}$ è una soluzione dell'equazione di Newton per un oscillatore armonico

5–2. Verificare che $x(t) = C\sin(\omega t + \phi)$ è una soluzione dell'equazione di Newton per un oscillatore armonico.

5–3. La soluzione generale dell'oscillatore armonico classico è $x(t) = C\sin(\omega t + \phi)$. Si dimostri che lo spostamento oscilla tra $+C$ e $-C$ con frequenza ω radianti $\cdot s^{-1}$ ovvero $\nu = \omega/2\pi$ cicli $\cdot s^{-1}$. Qual è il periodo delle oscillazioni; cioè quanto impiega a percorrere un intero ciclo?

5–4. Nell'esercizio 5–3, osserviamo che il periodo di una vibrazione armonica è $\tau = 1/\nu$. Il valor medio dell'energia cinetica calcolato su un intero ciclo è dato da

$$\langle K\rangle = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \frac{m\omega^2C^2}{2}\cos^2(\omega t + \phi)dt$$

Dimostrate che $\langle K\rangle = E/2$, dove E è l'energia totale. Inoltre, dimostrate che $\langle V\rangle = E/2$, in cui l'energia potenziale istantanea è data da

$$V = \frac{kC^2}{2}\sin^2(\omega t + \phi)$$

Interpretate il risultato $\langle K\rangle = \langle V\rangle$.

5–5. Si considerino due masse m_1 e m_2 in una dimensione, interagenti per mezzo di un potenziale che dipende dalla distanza relativa $(x_1 - x_2)$, cosicché $V(x_1, x_2) = V(x_1 - x_2)$. Dato che la forza agente sulla j-esima particella è $f_j = -(\partial V/\partial x_j)$, si mostri che $f_1 = -f_2$. Che legge è questa?

Le equazioni di Newton per m_1 e m_2 sono

$$m_1\frac{d^2x_1}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial x_1} \quad \text{e} \quad m_2\frac{d^2x_2}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial x_2}$$

Ora si introducano la coordinate del centro di massa e quella relativa per mezzo di

$$X = \frac{m_1x_1 + m_2x_2}{M} \qquad x = x_1 - x_2$$

dove $M = m_1 + m_2$ e si risolva rispetto a x_1 e x_2 per ottenere

$$x_1 = X + \frac{m_2}{M}x \quad \text{e} \quad x_2 = X - \frac{m_1}{M}x$$

Far vedere che le equazioni di Newton in queste coordinate sono

$$m_1\frac{d^2X}{dt^2} + \frac{m_1m_2}{M}\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial x}$$

e

$$m_2\frac{d^2X}{dt^2} - \frac{m_1m_2}{M}\frac{d^2x}{dt^2} = +\frac{\partial V}{\partial x}$$

Ora si sommino queste due equazioni per trovare

$$M\frac{d^2X}{dt^2} = 0$$

Si interpreti questo risultato. Ora si divida la prima equazione per m_1 e la seconda per m_2, poi si faccia la differenza al fine di ottenere

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial V}{\partial x}$$

ossia

$$\mu\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial x}$$

dove $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ è la massa ridotta. Si interpreti questo risultato e si discuta su come il problema a due corpi originale sia stato ridotto a due problemi ad un corpo.

5–6. Si estendano i risultati dell'esercizio 5–5 a tre dimensioni. Bisogna tener conto che in tre dimensioni la distanza relativa è data da

$$r_{12} = [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{1/2}$$

5–7. Calcolare il valore della massa ridotta di un elettrone in un atomo di idrogeno. Assumere che le masse dell'elettrone e del protone siano rispettivamente $9.109\,390 \times 10^{-31}$ kg e $1.672\,623 \times 10^{-27}$ kg. Qual è la differenza percentuale tra questo risultato e la massa a riposo dell'elettrone?

5–8. Far vedere che la massa ridotta di due masse uguali, m, è $m/2$.

5–9. L'esempio 5–2 illustra che lo sviluppo di Maclaurin del potenziale di Morse conduce all'espressione

$$V(x) = D\beta^2x^2 + \cdots$$

Dato che nel caso di HCl si ha $D = 7.31 \times 10^{-19}$ J $\cdot$ molecola^{-1} e $\beta = 1.81 \times 10^{10}$ m^{-1}, si calcoli la sua costante di forza. Si faccia un grafico del potenziale di Morse per HCl e si disegni sullo stesso grafico il corrispondente potenziale dell'oscillatore armonico (cf. la figura 5.5).

5–10. Si usino i risultati dell'esempio 5–2 e l'equazione 5.34 per mostrare che

$$\beta = 2\pi c\tilde{\nu}\left(\frac{\mu}{2D}\right)^{1/2}$$

Dato che $\tilde{\nu} = 2886$ cm^{-1} e $D = 440.2$ kJ $\cdot$ mol^{-1} per $H^{35}Cl$, si calcoli β. Si confronti il risultato ottenuto con quello dell'esercizio 5–9.

5–11. Si esegua uno sviluppo di Maclaurin del potenziale di Morse nell'esempio 5–2 fino al termine in x^4. Si esprima la grandezza γ che compare nell'equazione 5.24 in termini di D e β.

5–12. Risulta che la soluzione dell'equazione di Schrödinger per il potenziale di Morse si possa esprimere come

$$\tilde{E}_v = \tilde{\nu}\left(v + \tfrac{1}{2}\right) - \tilde{\nu}\tilde{x}\left(v + \tfrac{1}{2}\right)^2$$

dove

$$\tilde{x} = \frac{hc\tilde{\nu}}{4D}$$

Dato che $\tilde{\nu} = 2886$ cm^{-1} e $D = 440.2$ kJ $\cdot$ mol^{-1} per $H^{35}Cl$, calcolare $\tilde{x}$ e $\tilde{\nu}\tilde{x}$.

5–13. Nello spettro infrarosso di $H^{79}Br$, è presente un'intensa riga a 2630 cm^{-1}. Calcolare la costante di forza di $H^{79}Br$ e il periodo di vibrazione di $H^{79}Br$

5–14. La costante di forza di $^{79}Br^{79}Br$ è 240 N $\cdot$ m^{-1}. Calcolare la frequenza vibrazionale fondamentale e l'energia al punto zero di $^{79}Br^{79}Br$.

5–15. Si verifichi che $\psi_1(x)$ e $\psi_2(x)$ date nella tabella 5.3 soddisfano l'equazione di Schrödinger di un oscillatore armonico.

5–16. Per un oscillatore armonico, si metta in evidenza esplicitamente che $\psi_0(x)$ è ortogonale a $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$ e $\psi_3(x)$, inoltre che $\psi_1(x)$ è ortogonale a $\psi_2(x)$ e $\psi_3(x)$ (si veda la tabella 5.3).

5–17. Per normalizzare le funzioni d'onda dell'oscillatore armonico e calcolare i diversi valori attesi, dobbiamo essere capaci di calcolare integrali della forma

$$I_v(a) = \int_{-\infty}^{\infty} x^{2v} e^{-ax^2} dx \qquad v = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

Possiamo semplicemente consultare una tavola degli integrali oppure continuare ad eseguire questo esercizio. Per prima cosa, dimostrate che

$$I_v(a) = 2\int_0^{\infty} x^{2v} e^{-ax^2} dx$$

Il caso $v = 0$ si può trattare col trucco seguente. Fate vedere che il quadrato di $I_0(a)$ si può scrivere nella forma

$$I_0^2(a) = 4\int_0^{\infty}\int_0^{\infty} dxdy e^{-a(x^2+y^2)}$$

Ora passiamo alle coordinate polari piane, ponendo

$$r^2 = x^2 + y^2 \quad \text{e} \quad dxdy = rdrd\theta$$

Mostrate che i limiti di integrazione appropriati sono $0 \le r < \infty$ e $0 \le \theta \le \pi/2$ e che

$$I_0^2(a) = 4\int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\infty} dr\, re^{-ar^2}$$

che è elementare e dà

$$I_0^2(a) = 4 \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{1}{2a} = \frac{\pi}{a}$$

ovvero

$$I_0(a) = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

Ora dimostrate che $I_v(a)$ si ottiene per derivazioni successive di $I_0(a)$ rispetto ad a e, in particolare, che

$$\frac{d^v I_0(a)}{da^v} = (-1)^v I_v(a)$$

Si sfrutti questo risultato e il fatto che $I_0(a) = (\pi/a)^{1/2}$ per generare $I_1(a)$, $I_2(a)$, e così via.

5–18. Dimostrare che il prodotto di due funzioni pari è pari, che il prodotto di due funzioni dispari è pari e che il prodotto di una funzione pari per una dispari è dispari.

5–19. Si dimostri che la derivata di una funzione pari (dispari) è dispari (pari).

5–20. Far vedere che si ha

$$\langle x^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2(x) x^2 \psi_2(x) dx = \frac{5}{2}\frac{\hbar}{(\mu k)^{1/2}}$$

per un oscillatore armonico. Notare che $\langle x^2\rangle^{1/2}$ è la radice quadrata del valor medio del quadrato dello spostamento (lo *spostamento quadratico medio*) dell'oscillatore.

5–21. Si dimostri che

$$\langle p^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2(x)\hat{P}^2\psi_2(x)dx = \tfrac{5}{2}\hbar(\mu k)^{1/2}$$

per un oscillatore armonico.

5–22. Usando le frequenze vibrazionali fondamentali di alcune molecole biatomiche fornite qui sotto, si calcoli lo spostamento quadratico medio (si veda l'esercizio 5–20) nello stato $v = 0$ e lo si confronti con la lunghezza di legame all'equilibrio (anch'essa fornita qui sotto).

Molecola	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	l_0/pm
H_2	4401	74.1
$^{35}Cl^{35}Cl$	554	198.8
$^{14}N^{14}N$	2330	109.4

5–23. Dimostrare che

$$\langle K\rangle = \langle V(x)\rangle = \frac{E_v}{2}$$

per un oscillatore armonico unidimensionale con $v = 0$ e con $v = 1$.

5–24. Esistono un certo numero di relazioni generali (che non ricaveremo) tra i polinomi di Hermite e le loro derivate. Alcune di queste relazioni sono

$$\frac{dH_v(\xi)}{d\xi} = 2\xi H_v(\xi) - H_{v+1}(\xi)$$

$$H_{v+1}(\xi) - 2\xi H_v(\xi) + 2vH_{v-1}(\xi) = 0$$

e

$$\frac{dH_v(\xi)}{d\xi} = 2vH_{v-1}(\xi)$$

Tali relazioni vengono chiamate *formule di ricorsività*. Verificare queste formule in modo esplicito usando i primi polinomi di Hermite, dati nella tabella 5.2.

5–25. Si sfruttino le formule di ricorsività dei polinomi di Hermite date nell'esercizio 5–24 per dimostrare che $\langle p\rangle = 0$ e $\langle p^2\rangle = \hbar(\mu k)^{1/2}(v + \frac{1}{2})$. Si ricordi che l'operatore impulso contiene una derivata rispetto a x, non rispetto a ξ.

5–26. Si può dimostrare in modo generale che

$$\langle x^2\rangle = \frac{1}{\alpha}\left(v + \tfrac{1}{2}\right) = \frac{\hbar}{(\mu k)^{1/2}}\left(v + \tfrac{1}{2}\right)$$

e che

$$\langle x^4\rangle = \frac{3}{4\alpha^2}(2v^2 + 2v + 1) = \frac{3\hbar^2}{4\mu k}(2v^2 + 2v + 1)$$

per un oscillatore armonico. Verificare esplicitamente queste formule per i primi due stati dell'oscillatore armonico.

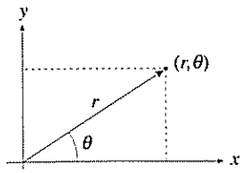
5–27. Questo è un esercizio simile al 3–35. Dimostrare che le funzioni d'onda dell'oscillatore armonico sono alternativamente pari e dispari in x perché l'operatore hamiltoniano obbedisce alla relazione $\hat{H}(x) = \hat{H}(-x)$. Definire l'operatore di riflessione $\hat{R}$ nel modo seguente

$$\hat{R}u(x) = u(-x)$$

Far vedere che $\hat{R}$ è lineare e commuta con $\hat{H}$. Inoltre, mostrare che gli autovalori di $\hat{R}$ sono ± 1. Quali sono le sue autofunzioni? Dimostrare che le funzioni d'onda dell'oscillatore armonico sono autofunzioni di $\hat{R}$. Notare che esse sono autofunzioni di entrambi gli operatori $\hat{H}$ e $\hat{R}$. Che cosa ci dice questa osservazione riguardo a $\hat{H}$ e $\hat{R}$?

5–28. Si utilizzi il teorema di Ehrenfest (esercizio 4–27) per dimostrare che $\langle p_x\rangle$ non dipende dal tempo nel caso di un oscillatore armonico unidimensionale.

5–29. Si faccia vedere che il momento di inerzia di un rotatore rigido si può scrivere come $I = \mu r^2$, dove $r = r_1 + r_2$ (la distanza fissa tra le due masse) e μ è la massa ridotta.



5–30. Considerate la trasformazione dalle coordinate cartesiane alle coordinate polari piane in cui

$$x = r\cos\theta \qquad r = (x^2 + y^2)^{1/2}$$
$$y = r\sin\theta \qquad \theta = \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right) \tag{1}$$

Se una certa funzione $f(r,\theta)$ dipende dalle coordinate polari r e θ, allora la regola di concatenamento della derivazione parziale dice che

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_\theta \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_r \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_y \tag{2}$$

e che

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_\theta \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_r \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_x \tag{3}$$

Per semplicità, assumeremo che r sia costante in modo tale che possiamo ignorare i termini contenenti le derivate rispetto a r. In altre parole, considereremo una particella costretta a muoversi su una circonferenza. Questo sistema talvolta viene chiamato *particella su un anello*. Usando le equazioni 1 e 2, dimostrate che

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = -\frac{\sin\theta}{r}\left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_r \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \frac{\cos\theta}{r}\left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_r \qquad (r \text{ fissato}) \tag{4}$$

Ora applichiamo un'altra volta l'equazione 2 per far vedere che

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y &= \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right] = \left[\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_r \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_y \\ &= \left\{\frac{\partial}{\partial \theta}\left[-\frac{\sin\theta}{r}\left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_r\right]\right\}_r \left(-\frac{\sin\theta}{r}\right) \\ &= \frac{\sin\theta\cos\theta}{r^2}\left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_r + \frac{\sin^2\theta}{r^2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}\right)_r \qquad (r \text{ fissato})\end{aligned}$$

Similmente, dimostrate che

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x = -\frac{\sin\theta\cos\theta}{r^2}\left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_r + \frac{\cos^2\theta}{r^2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}\right)_r \qquad (r \text{ fissato})$$

e che

$$\nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \longrightarrow \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}\right)_r \qquad (r \text{ fissato})$$

Ora mostrate che l'equazione di Schrödinger per una particella di massa m costretta a muoversi su una circonferenza di raggio r è (si veda l'esercizio 3–28)

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\frac{\partial^2 \psi(\theta)}{\partial \theta^2} = E\psi(\theta) \qquad 0 \le \theta \le 2\pi$$

dove $I = mr^2$ è il momento di inerzia.

5–31. Generalizzare l'esercizio 5–30 al caso di una particella che si muove su un piano sotto l'influenza di una forza centrale; in altre parole, convertire

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

in coordinate polari piane, questa volta senza assumere che r sia costante.

5–32. Usando come guida gli esercizi 5–30 e 5–31, convertire ∇^2 dalle coordinate cartesiane tridimensionali alle coordinate sferiche.

5–33. Mettete in evidenza che le transizioni rotazionali di una molecola biatomica avvengono nelle regioni spettrali delle microonde o del lontano infrarosso.

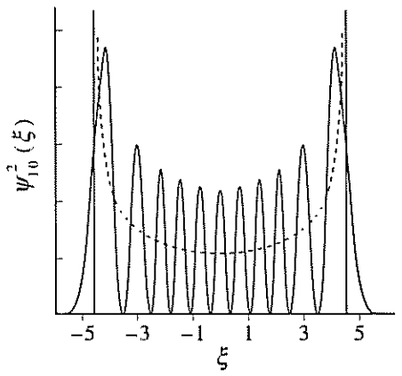


Figura 5.11
La distribuzione di probabilità dell'oscillatore armonico nello stato $v = 10$. La linea tratteggiata si riferisce a quella dell'oscillatore armonico classico avente la stessa energia. Le linee verticali in $\xi \approx \pm 4.6$ rappresentano i limiti estremi del moto armonico classico

5–34. Nello spettro del lontano infrarosso di $H^{79}Br$, è presente una serie di righe separate da 16.72 cm^{-1}. Calcolare il valore del momento di inerzia e della distanza internucleare di $H^{79}Br$.

5–35. La transizione da $J = 0$ a $J = 1$ del monossido di carbonio ($^{12}C^{16}O$) avviene a 1.153×10^5 MHz. Calcolare il valore della lunghezza di legame nel monossido di carbonio.

5–36. La figura 5.11 mette a confronto la distribuzione di probabilità associata alla funzione d'onda $\psi_{10}(\xi)$ dell'oscillatore armonico e la distribuzione classica. Questo esercizio illustra che cosa si intende per distribuzione classica. Si consideri

$$x(t) = A\sin(\omega t + \phi)$$

che si può scrivere come

$$\omega t = \sin^{-1}\left(\frac{x}{A}\right) - \phi$$

Ora

$$dt = \frac{\omega^{-1}dx}{\sqrt{A^2 - x^2}} \tag{1}$$

Questa equazione fornisce il tempo impiegato dall'oscillatore tra x e $x + dx$. Possiamo convertire l'equazione 1 in una distribuzione di probabilità in x dividendo per il tempo necessario perché l'oscillatore vada da $-A$ to A. Si mostri che questo tempo è π/ω e che la distribuzione di probabilità in x è

$$p(x)dx = \frac{dx}{\pi\sqrt{A^2 - x^2}} \tag{2}$$

Si faccia vedere che $p(x)$ è normalizzata. Perché $p(x)$ raggiunge il suo massimo valore in $x = \pm A$? Ora si usi il fatto che $\xi = \alpha^{1/2}x$, dove $\alpha = (k\mu/\hbar^2)^{1/2}$, per mostrare che

$$p(\xi)d\xi = \frac{d\xi}{\pi\sqrt{\alpha A^2 - \xi^2}} \tag{3}$$

Dimostrare che i limiti di ξ sono $\pm(\alpha A^2)^{1/2} = \pm(21)^{1/2}$ e si confronti questo risultato con le linee verticali mostrate in figura 5.11. [*Suggerimento*: È necessario usare il fatto che $kA^2/2 = E_{10}$ $(v = 10)$.] Infine, si faccia un grafico dell'equazione 3 e si confronti il risultato con la curva che appare nella figura 5.11.

5–37. Calcolate il valore di $\hat{L}^2Y(\theta,\phi)$ per le seguenti funzioni:

a. $1/(4\pi)^{1/2}$ **b** $(3/4\pi)^{1/2}\cos\theta$
c. $(3/8\pi)^{1/2}\sin\theta e^{i\phi}$ **d** $(3/8\pi)^{1/2}\sin\theta e^{-i\phi}$

Trovate qualcosa di interessante nei risultati?

Gli esercizi che vanno dal 5-38 fino al 5-43 sviluppano un metodo alternativo per determinare gli autovalori e le autofunzioni di un oscillatore armonico unidimensionale.

5–38. L'equazione di Schrödinger di un oscillatore armonico unidimensionale è

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$$

in cui l'operatore hamiltoniano è dato da

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

dove $k = \mu\omega^2$ è la costante elastica. Siano $\hat{P}$ e $\hat{X}$ gli operatori impulso e posizione, rispettivamente. Definendo $\hat{p} = (\mu\hbar\omega)^{-1/2}\hat{P}$ e $\hat{x} = (\mu\omega/\hbar)^{1/2}\hat{X}$, di mostri che

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2\mu} + \frac{k}{2}\hat{X}^2 = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{p}^2 + \hat{x}^2)$$

Si sfruttino le definizioni di $\hat{p}$ e $\hat{x}$ per dimostrare che

$$\hat{p} = -i\frac{d}{dx}$$

e

$$\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p} = [\hat{p}, \hat{x}] = -i$$

5–39. Definiremo gli operatori $\hat{a}_-$ e $\hat{a}_+$ nella maniera seguente

$$\hat{a}_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{p}) \quad \text{e} \quad \hat{a}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{p}) \tag{1}$$

dove $\hat{x}$ e $\hat{p}$ sono dati nell'esercizio 5–38. Fate vedere che

$$\hat{a}_-\hat{a}_+ = \tfrac{1}{2}(\hat{x}^2 + i[\hat{p}, \hat{x}] + \hat{p}^2) = \tfrac{1}{2}(\hat{p}^2 + \hat{x}^2 + 1) \tag{2}$$

e che

$$\hat{a}_+\hat{a}_- = \tfrac{1}{2}(\hat{p}^2 + \hat{x}^2 - 1) \tag{3}$$

Ora dimostrate che l'operatore hamiltoniano per l'oscillatore armonico unidimensionale si può scrivere come

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{a}_-\hat{a}_+ + \hat{a}_+\hat{a}_-)$$

Poi dimostrate che $\hat{a}_-\hat{a}_+ + \hat{a}_+\hat{a}_-$ è uguale a $2\hat{a}_+\hat{a}_- + 1$ cosicché l'operatore hamiltoniano può essere scritto come

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}_+\hat{a}_- + \tfrac{1}{2}\right)$$

L'operatore $\hat{a}_+\hat{a}_-$ è chiamato operatore numero, che indicheremo con $\hat{v}$ e usando questa definizione otteniamo

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{v} + \tfrac{1}{2}\right) \tag{4}$$

Commentate la forma funzionale di questo risultato. Quali autovalori vi aspettate per l'operatore numero? Senza eseguire alcun calcolo, spiegate perché $\hat{v}$ deve essere un operatore hermitiano

5–40. In questo esercizio esploreremo alcune proprietà degli operatori introdotti nell'esercizio 5–39. Siano ψ_v e E_v le funzioni d'onda e le energie dell'oscilatore armonico unidimensionale Si prenda come punto di partenza

$$\hat{H}\psi_v = \hbar\omega\left(\hat{a}_+\hat{a}_- + \tfrac{1}{2}\right)\psi_v = E_v\psi_v$$

Si moltiplichi a sinistra per $\hat{a}_-$ e si usi l'equazione 2 dell'esercizio 5–39 per mostrare che

$$\hat{H}(\hat{a}_-\psi_v) = (E_v - \hbar\omega)(\hat{a}_-\psi_v)$$

ovvero che

$$\hat{a}_-\psi_v \propto \psi_{v-1}$$

Si mostri anche che

$$\hat{H}(\hat{a}_+\psi_v) = (E_v + \hbar\omega)(\hat{a}_+\psi_v)$$

ovvero che

$$\hat{a}_+\psi_v \propto \psi_{v+1}$$

Quindi, osserviamo che $\hat{a}_+$ agendo su ψ_v dà ψ_{v+1} (a meno di una costante) e che $\hat{a}_-\psi_v$ dà ψ_{v-1} a meno di una costante. Gli operatori $\hat{a}_+$ e $\hat{a}_-$ si chiamano *operatori di innalzamento* e *di abbassamento*, o semplicemente *operatori di scala*. Se immaginiamo che ciascun piolo della scala sia uno stato quantico, allora gli operatori $\hat{a}_+$ e $\hat{a}_-$ ci permettono di muoverci su e giù lungo la scala, qualora si conosca la funzione d'onda di un singolo piolo.

5–41. Si usi la proprietà che $\hat{x}$ e $\hat{p}$ sono hermitiani nell'espressione dell'operatore numero definito nell'esercizio 5–39 per dimostrare che

$$\int \psi_v^* \hat{v}\psi_v dx \geq 0$$

5–42. Nell'esercizio 5–41 abbiamo dimostrato che $v \geq 0$. Siccome $\hat{a}_-\psi_v \propto \psi_{v-1}$ e $v \geq 0$, dovrà esistere un qualche valore minimo di v, v_{min}. Si sostenga che $\hat{a}_-\psi_{v_{\text{min}}} = 0$. Ora si moltiplichi $\hat{a}_-\psi_{v_{\text{min}}} = 0$ per $\hat{a}_+$ e si sfrutti l'equazione 3 dell'esercizio 5–39 per dimostrare che $v_{\text{min}} = 0$ e che $v = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$

5–43. Usando la definizione di $\hat{a}_-$ data nell'esercizio 5–39 e il fatto che $\hat{a}_-\psi_0 = 0$, determinare la funzione d'onda non normalizzata $\psi_0(x)$. Poi determinare la funzione d'onda non normalizzata $\psi_1(x)$ usando l'operatore $\hat{a}_+$.

Gli esercizi che vanno dal 5-44 fino al 5-47 sono applicazioni del concetto di massa ridotta all'atomo di idrogeno.

5–44. Dopo lo sviluppo del concetto di massa ridotta trattato nel paragrafo 5–2, come pensate che cambi l'energia dell'atomo di idrogeno (equazione 1.22) se non assumiamo che il protone sia fisso nell'origine?

5–45. Nell'esempio 1–8 abbiamo calcolato che il valore della costante di Rydberg è uguale a 109 737 cm^{-1}. Qual è il valore calcolato se nell'equazione 1.25 rimpiazziamo m_e con la massa ridotta? Confrontate la vostra risposta con il risultato sperimentale, 109 677.6 cm^{-1}.

5–46. Calcolare la massa ridotta dell'elettrone in un atomo di deuterio. Si assuma che la massa di un deutone sia $3.343\,586 \times 10^{-27}$ kg. Qual è il valore della costante di Rydberg per l'atomo di deuterio?

5–47. Si calcoli il rapporto tra le frequenze delle righe nello spettro del deuterio atomico e dell'idrogeno atomico



Niels Bohr nacque a Copenhagen, in Danimarca, il 7 ottobre del 1885 e ivi morì nel 1962. Nel 1911 conseguì il Ph.D. in fisica all'Università di Copenhagen. Poi trascorse un anno con J.J. Thompson ed Ernest Rutherford in Inghilterra, dove formulò la sua teoria dell'atomo di idrogeno e relativo spettro atomico. Nel 1913 ritornò all'Università di Copenhagen, dove rimase per il resto della sua vita. Nel 1920 fu nominato direttore dell'Istituto di Fisica Teorica, che fu ampiamente sostenuto dalla fabbrica di birra Carlsberg. L'Istituto fu un centro internazionale di fisica teorica durante gli anni Venti e Trenta, quando la meccanica quantistica era in piena evoluzione. Quasi tutti gli scienziati che ebbero un ruolo attivo nello sviluppo della meccanica quantistica lavorarono all'istituto di Bohr almeno in un'occasione. In seguito Bohr lavorò alla teoria della struttura del nucleo e alle sue applicazioni nella fissione nucleare. Nel 1943, poichè i tedeschi stavano progettando il suo arresto per imporgli di lavorare nel loro progetto della bomba atomica, Bohr e la sua famiglia fuggirono in Inghilterra in gran segreto e trascorsero i rimanenti anni di guerra negli Stati Uniti, dove lo scienziato partecipò al Manhattan Project a Los Alamos. Dopo la guerra, Bohr si impegnò attivamente per l'uso pacifico dell'energia atomica. Nel 1955 organizzò la prima conferenza Atoms for Peace e nel 1957 ricevette il primo premio Atoms for Peace. Bohr fu insignito del premio Nobel per la fisica nel 1922 "grazie alla sua ricerca sulla struttura degli atomi e della radiazione da loro emessa."

Capitolo 6

L'atomo di idrogeno

Ora siamo pronti a studiare l'atomo di idrogeno, che è di particolare interesse per i chimici perché ricopre il ruolo di prototipo per gli atomi più complessi e, dunque, per le molecole. Per di più, è probabile che ogni studente di chimica abbia avuto a che fare con i risultati di una sua trattazione quantistica in chimica generale, e in questo capitolo vedremo che i familiari orbitali atomici dell'idrogeno e le loro proprietà emergono in modo naturale come soluzioni dell'equazione di Schrödinger.

6.1. L'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno si risolve esattamente

Nel nostro modello dell'atomo di idrogeno, immagineremo quest'ultimo come formato da un protone fisso nell'origine ed un elettrone di massa m_e che interagisce col protone per mezzo di un potenziale coulombiano:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{6.1}$$

dove e è la carica del protone, ε_0 è la permittività del vuoto e r è la distanza tra l'elettrone e il protone. (Il caso in cui il nucleo non è fissato nell'origine viene considerato nell'esercizio 6-35.) È presente il fattore $4\pi\varepsilon_0$ perché stiamo usando le unità del sistema internazionale, SI. La geometria sferica del modello suggerisce l'uso di un sistema di coordinate sferiche con il protone nell'origine. L'operatore hamiltoniano dell'atomo di idrogeno è

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{6.2}$$

dove ∇^2 è l'operatore laplaciano in coordinate sferiche (equazione 5.49):

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \tag{6.3}$$

Sostituendo l'equazione 6.3 nella 6.2, l'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right]$$
$$-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi(r,\theta,\phi)=E\psi(r,\theta,\phi) \qquad (6.4)$$

A prima vista, questa equazione differenziale alle derivate parziali sembra estremamente complicata. Per ridurre l'equazione 6.4 ad una forma più maneggevole, per prima cosa moltiplichiamo tutto per $2m_e r^2$ e otteniamo

$$-\hbar^2\left(\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right]$$
$$-2m_e r^2\left[\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right]\psi(r,\theta,\phi)=0 \qquad (6.5)$$

Si noti che, nell'equazione 6.5, tutta la dipendenza da θ e da ϕ è contenuta all'interno delle prime parentesi quadre. La forma dell'equazione 6.5 suggerisce l'uso della separazione delle variabili, perciò poniamo

$$\psi(r,\theta,\phi)=R(r)Y(\theta,\phi) \qquad (6.6)$$

Se sostituiamo l'equazione 6.6 nella 6.5 e dividiamo per $R(r)Y(\theta,\phi)$, otteniamo

$$-\frac{\hbar^2}{R(r)}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)R(r)\right]$$
$$-\frac{\hbar^2}{Y(\theta,\phi)}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]=0 \qquad (6.7)$$

I termini nel primo raggruppamento di parentesi sono funzioni della sola r, mentre nel secondo raggruppamento di parentesi compaiono termini che sono funzioni delle sole θ e ϕ. Dal momento che r, θ e ϕ sono variabili indipendenti, possiamo scrivere

$$-\frac{1}{R(r)}\left[\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)R(r)\right]=-\beta \qquad (6.8)$$

e

$$-\frac{1}{Y(\theta,\phi)}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}\right]=\beta \qquad (6.9)$$

dove β è una costante (abbiamo incorporato $\hbar^2$ dentro β). Moltiplicando l'equazione 6.9 per il prodotto di $\sin^2\theta$ e $Y(\theta,\phi)$ si ottiene

$$\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right)+\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2}+(\beta\sin^2\theta)Y=0 \qquad (6.10)$$

osserviamo che l'equazione 6.10 altro non è se non l'equazione 5.55, le cui soluzioni sono le funzioni d'onda del rotatore rigido. Quindi, le parti angolari degli orbitali atomici dell'idrogeno sono anche funzioni d'onda del rotatore rigido. L'equazione 6.8, che fornisce la dipendenza radiale degli orbitali atomici dell'idrogeno, si chiama *equazione radiale*. Per prima cosa discuteremo le soluzioni angolari e successivamente le soluzioni radiali.

6.2. Le funzioni d'onda del rotatore rigido si chiamano armoniche sferiche

Per risolvere l'equazione 6.10, sfruttiamo ancora una volta il metodo della separazione delle variabili e poniamo

$$Y(\theta,\phi)=\Theta(\theta)\Phi(\phi) \qquad (6.11)$$

Se sostituiamo l'equazione 6.11 nella 6.10 e dividiamo per $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$, troviamo

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\beta\sin^2\theta+\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=0 \qquad (6.12)$$

Siccome θ e ϕ sono variabili indipendenti, dobbiamo avere che

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\beta\sin^2\theta=m^2 \qquad (6.13)$$

e

$$\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=-m^2 \qquad (6.14)$$

dove m^2 è una costante. Usiamo m^2 come costante di separazione anticipando il fatto che nelle prossime equazioni useremo la radice quadrata di tale quantità.

Dal momento che l'equazione 6.14 contiene soltanto coefficienti costanti, essa è relativamente facile da risolvere. Le sue soluzioni sono

$$\Phi(\phi)=A_m e^{im\phi} \quad \text{e} \quad \Phi(\phi)=A_{-m}e^{-im\phi} \qquad (6.15)$$

La condizione che $\Phi(\phi)$ sia una funzione univoca di ϕ è

$$\Phi(\phi+2\pi)=\Phi(\phi) \qquad (6.16)$$

Sostituendo l'equazione 6.15 nella 6.16, osserviamo che

$$A_m e^{im(\phi+2\pi)}=A_m e^{im\phi} \qquad (6.17)$$

e che

$$A_{-m}e^{-im(\phi+2\pi)}=A_{-m}e^{-im\phi} \qquad (6.18)$$

Le equazioni 6.17 e 6.18 implicano insieme che

$$e^{\pm i2\pi m}=1 \qquad (6.19)$$

In termini di seni e coseni, l'equazione 6.19 è (si veda l'equazione A.6)

$$\cos(2\pi m)\pm i\sin(2\pi m)=1$$

il che comporta $m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots$, perché $\cos 2\pi m=1$ e $\sin 2\pi m=0$ per $m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots$. Perciò la 6.15 si può riscrivere come

$$\Phi_m(\phi)=A_m e^{im\phi} \qquad m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots \qquad (6.20)$$

Possiamo ricavare il valore di A_m richiedendo che la $\Phi_m(\phi)$ sia normalizzata.

ESEMPIO 6.1 Determinare il valore di A_m in modo tale che le funzioni date dall'equazione 6.20 siano normalizzate.

Soluzione
La condizione di normalizzazione è

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\phi)\Phi_m(\phi)d\phi = 1$$

Usando la 6.20 per le espressioni delle $\Phi_m(\phi)$, abbiamo

$$|A_m|^2 \int_0^{2\pi} d\phi = 1$$

ovvero

$$|A_m|^2 2\pi = 1$$

cioè

$$A_m = (2\pi)^{-1/2}$$

Quindi, le funzioni 6.20 normalizzate sono

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} e^{im\phi} \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{6.21}$$

L'equazione differenziale per $\Theta(\theta)$, l'equazione 6.13, non è così facile da risolvere perché non è a coefficienti costanti. È conveniente porre $x = \cos\theta$ e $\Theta(\theta) = P(x)$ nell'equazione 6.13. (Questa x non va confusa con la coordinata cartesiana x.) Siccome $0 \le \theta \le \pi$, il dominio di x è $-1 \le x \le +1$. Sottoposta al cambiamento di variabili, $x = \cos\theta$, l'equazione 6.13 diventa (esercizio 6–2)

$$(1-x^2)\frac{d^2P}{dx^2} - 2x\frac{dP}{dx} + \left[\beta - \frac{m^2}{1-x^2}\right] P(x) = 0 \tag{6.22}$$

con $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$. L'equazione 6.22 per $P(x)$ si chiama *equazione di Legendre* ed è una nota equazione della fisica classica. Essa compare in una varietà di problemi formulati in termini di coordinate sferiche. Quando si risolve l'equazione 6.22, si trova che β deve essere uguale a $l(l+1)$ con $l = 0, 1, 2, \ldots$, e che $|m| \le l$, dove $|m|$ indica il modulo di m, se vogliamo che le soluzioni siano finite. Perciò, si può scrivere l'equazione 6.22 nella maniera seguente

$$(1-x^2)\frac{d^2P}{dx^2} - 2x\frac{dP}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right] P(x) = 0 \tag{6.23}$$

con $l = 0, 1, 2, \ldots$ e $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$.

Le soluzioni dell'equazione 6.23 si trattano molto più facilmente considerando prima il caso $m = 0$. Quando $m = 0$, le soluzioni dell'equazione 6.23 vengono chiamate *polinomi di Legendre* e sono rappresentati con $P_l(x)$. I polinomi di Legendre emergono in un discreto numero di problemi di fisica. In tabella 6.1 sono elencati i primi polinomi di Legendre.

ESEMPIO 6.2 Dimostrare che, per $m = 0$, i primi tre polinomi di Legendre soddisfano l'equazione 6.23.

Soluzione
L'equazione 6.23 per $m = 0$ è

$$(1-x^2)\frac{d^2P}{dx^2} - 2x\frac{dP}{dx} + l(l+1)P(x) = 0 \tag{1}$$

Il primo polinomio di Legendre $P_0(x) = 1$ è chiaramente una soluzione dell'equazione 1 per $l = 0$. Quando sostituiamo $P_1(x) = x$ nell'equazione 1 per $l = 1$, otteniamo

$$-2x + 1(2)x = 0$$

e quindi $P_1(x)$ è una soluzione. Per $P_2(x)$, l'equazione 1 è

$$(1-x^2)(3) - 2x(3x) + 2(3)[\tfrac{1}{2}(3x^2-1)] = (3-3x^2) - 6x^2 + (9x^2-3) = 0$$

Si noti che se, nella tabella 6.1, l è pari allora $P_l(x)$ è una funzione pari, mentre è una funzione dispari se l è dispari. I fattori che compaiono davanti alle $P_l(x)$ si scelgono in modo tale che $P_l(1) = 1$. In più, anche se non lo dimostreremo, si può far vedere in modo generale che le $P_l(x)$ elencate in tabella 6.1 sono ortogonali, ossia che

$$\int_{-1}^{1} P_l(x)P_n(x)dx = 0 \qquad l \neq n \tag{6.24}$$

Bisogna qui ricordare che gli estremi di x corrispondono ai limiti fisici naturali di θ (da 0 a π) in coordinate sferiche perché $x = \cos\theta$ (esercizio 6–4). I polinomi di Legendre sono normalizzati dalla relazione generale

$$\int_{-1}^{1} [P_l(x)]^2 dx = \frac{2}{2l+1} \tag{6.25}$$

L'equazione 6.25 mostra che la costante di normalizzazione di $P_l(x)$ è $[(2l+1)/2]^{1/2}$.

Sebbene i polinomi di Legendre emergano solamente nel caso $m = 0$, essi vengono di solito studiati per primi perché le soluzioni per il caso $m \neq 0$, chiamate *funzioni associate di Legendre*, sono definite in termini dei polinomi di Legendre. Se indichiamo le funzioni associate di Legendre con $P_l^{|m|}(x)$, allora la loro relazione di definizione è

$$P_l^{|m|}(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x) \tag{6.26}$$

Si noti che qui è importante solo il modulo di m perché l'equazione differenziale di definizione, l'equazione 6.23, dipende solamente da m^2. Siccome il termine dominante di $P_l(x)$ è x^l, l'equazione 6.26 mostra che $P_l^{|m|}(x) = 0$ se $m > l$. Le prime funzioni associate di Legendre (esercizio 6–6) sono elencate in tabella 6.2.

$P_0(x) = 1$
$P_1(x) = x$
$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$
$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$
$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$

Tabella 6.1
I primi polinomi di Legendre, che sono soluzioni dell'equazione 6.23 per $m = 0$. Il numero che indicizza i polinomi di Legendre è il valore di l nell'equazione 6.23.

Tabella 6.2
Le prime funzioni associate di Legendre $P_l^{|m|}(x)$

$P_0^0(x) = 1$
$P_1^0(x) = x = \cos\theta$
$P_1^1(x) = (1-x^2)^{1/2} = \sin\theta$
$P_2^0(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$
$P_2^1(x) = 3x(1-x^2)^{1/2} = 3\cos\theta\sin\theta$
$P_2^2(x) = 3(1-x^2) = 3\sin^2\theta$
$P_3^0(x) = \frac{1}{2}(5x^3-3x) = \frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
$P_3^1(x) = \frac{3}{2}(5x^2-1)(1-x^2)^{1/2} = \frac{3}{2}(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta$
$P_3^2(x) = 15x(1-x^2) = 15\cos\theta\sin^2\theta$
$P_3^3(x) = 15(1-x^2)^{3/2} = 15\sin^3\theta$

Prima di discutere alcune proprietà delle funzioni associate di Legendre, assicuriamoci di aver ben compreso che la variabile di interesse fisico è θ e non x. Nella tabella 6.2 le funzioni associate di Legendre sono elencate anche in termini di $\cos\theta$ e $\sin\theta$. Si noti che i fattori $(1-x^2)^{1/2}$ che appaiono in tabella 6.2 diventano $\sin\theta$ quando le funzioni associate di Legendre vengono espresse nella variabile θ. Dal momento che $x = \cos\theta$, le equazioni 6.24 e 6.25 sono

$$\int_{-1}^{1} P_l(x)P_n(x)dx = \int_0^{\pi} P_l(\cos\theta)P_n(\cos\theta)\sin\theta d\theta = \frac{2\delta_{ln}}{2l+1} \tag{6.27}$$

Siccome l'elemento infinitesimo di volume in coordinate sferiche è $d\tau = r^2\sin\theta\, dr d\theta d\phi$, osserviamo che il fattore $\sin\theta d\theta$ nell'equazione 6.27 è la "parte dipendente da θ" di $d\tau$ in coordinate sferiche.

Le funzioni associate di Legendre soddisfano la relazione

$$\begin{aligned}\int_{-1}^{1} P_l^{|m|}(x)P_n^{|m|}(x)dx &= \int_0^{\pi} P_l^{|m|}(\cos\theta)P_n^{|m|}(\cos\theta)\sin\theta d\theta \\ &= \frac{2}{(2l+1)}\frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}\delta_{ln}\end{aligned} \tag{6.28}$$

(Ricordarsi che $0! = 1$) L'equazione 6.28 può essere utilizzata per far vedere che la costante di normalizzazione delle funzioni associate di Legendre è

$$N_{lm} = \left[\frac{(2l+1)}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} \tag{6.29}$$

ESEMPIO 6.3 Si usi l'equazione 6.28 in entrambe le variabili x e θ insieme alla tabella 6.2 per dimostrare che $P_1^1(x)$ e $P_2^1(x)$ sono ortogonali

Soluzione
Per l'equazione 6.28, dobbiamo dimostrare che

$$\int_{-1}^{1} P_1^1(x)P_2^1(x)dx = 0$$

Dalla tabella 6.2, abbiamo

$$\int_{-1}^{1}[(1-x^2)^{1/2}][3x(1-x^2)^{1/2}]dx = 3\int_{-1}^{1} x(1-x^2)dx = 0$$

In termini di θ, per l'equazione 6.28 e la tabella 6.2 ricaviamo

$$\int_0^{\pi} \sin\theta(3\cos\theta\sin\theta)\sin\theta d\theta = 3\int_0^{\pi}\sin^3\theta\cos\theta d\theta = 0$$

Ritornando ora al problema originale, le soluzioni dell'equazione 6.10, che costituiscono non solo la parte angolare degli orbitali dell'atomo di idrogeno, ma anche le funzioni d'onda del rotatore rigido, sono $P_l^{|m|}(\cos\theta)\Phi_m(\phi)$. Riferendoci alle equazioni 6.21 e 6.29, osserviamo che le funzioni normalizzate

$$Y_l^m(\theta,\phi) = \left[\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi} \tag{6.30}$$

con $l = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$ e $m = 0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots,\ \pm l$, soddisfano l'equazione 6.10. Le funzioni $Y_l^m(\theta,\phi)$ formano un insieme ortonormale

$$\int_0^{\pi} d\theta\sin\theta\int_0^{2\pi} d\phi\, Y_l^m(\theta,\phi)^* Y_n^k(\theta,\phi) = \delta_{ln}\delta_{mk} \tag{6.31}$$

Notare che le $Y_l^m(\theta,\phi)$ sono ortonormali rispetto a $\sin\theta d\theta d\phi$, la parte angolare dell'elemento di volume in coordinate sferiche e non semplicemente a $d\theta d\phi$ (appendice D). Secondo l'equazione 6.31, le funzioni $Y_l^m(\theta,\phi)$ sono ortonormali sulla superficie di una sfera e perciò vengono chiamate *armoniche sferiche*. Le prime armoniche sferiche sono elencate in tabella 6.3.

Tabella 6.3
Le prime armoniche sferiche.

$Y_0^0 = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$	$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$
$Y_1^1 = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta e^{i\phi}$	$Y_1^{-1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta e^{-i\phi}$
$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$	$Y_2^1 = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\cos\theta e^{i\phi}$
$Y_2^{-1} = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\cos\theta e^{-i\phi}$	$Y_2^2 = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta e^{2i\phi}$
$Y_2^{-2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta e^{-2i\phi}$	

ESEMPIO 6.4 Mostrare che $Y_1^{-1}(\theta,\phi)$ è normalizzata ed è ortogonale a $Y_2^1(\theta,\phi)$.

Soluzione
Usando la $Y_1^{-1}(\theta,\phi)$ che appare in tabella 6 3, la condizione di normalizzazione è

$$\int_0^{\pi} d\theta\sin\theta\int_0^{2\pi} d\phi\, Y_1^{-1}(\theta,\phi)^* Y_1^{-1}(\theta,\phi) = \frac{3}{8\pi}\int_0^{\pi} d\theta\sin\theta\sin^2\theta\int_0^{2\pi} d\phi \stackrel{?}{=} 1$$

Ponendo $x = \cos\theta$, abbiamo

$$\frac{3}{8\pi}\, 2\pi \int_{-1}^{1} (1 - x^2)dx = \frac{3}{4}\left(2 - \frac{2}{3}\right) = 1$$

La codizione di ortogonalità è

$$\begin{aligned}
&\int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, Y_2^1(\theta,\phi)^* Y_1^{-1}(\theta,\phi) \\
&= \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, (e^{-i\phi}\sin\theta\cos\theta)(e^{-i\phi}\sin\theta) \\
&= \left(\frac{45}{64\pi^2}\right)^{1/2} \int_0^{\pi} d\theta \sin^3\theta\cos\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, e^{-2i\phi}
\end{aligned}$$

L'integrazione su ϕ dà zero perché si tratta dell'integrale di $\cos 2\phi$ e $\sin 2\phi$ su cicli completi Perciò, osserviamo che $Y_1^{-1}(\theta,\phi)$ e $Y_2^1(\theta,\phi)$ sono ortogonali.

Secondo l'equazione 5.52, l'operatore quantistico che corrisponde al quadrato del momento angolare è

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \tag{6.32}$$

che è essenzialmente l'operatore tra le parentesi quadre dell'equazione 6.9. Se moltiplichiamo entrambi i membri dell'equazione 6 9 per $\hbar^2 Y(\theta,\phi)$, dopo aver posto $\beta = l(l+1)$, osserviamo che le armoniche sferiche soddisfano la relazione

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta,\phi) \tag{6.33}$$

Quindi, constatiamo che le armoniche sferiche sono anche autofunzioni di $\hat{L}^2$ e che il quadrato del momento angolare può assumere solamente i valori dati da

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \qquad l = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{6.34}$$

Siccome per un rotatore rigido $\hat{H} = \hat{L}^2/2I$ (equazione 5.51), otteniamo inoltre che per esso si ha

$$\hat{H} Y_l^m(\theta,\phi) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} Y_l^m(\theta,\phi) \tag{6 35}$$

ESEMPIO 6.5 Far vedere che $Y_1^1(\theta,\phi)$ è un'autofunzione di $\hat{L}^2$.

Soluzione
Dalla tabella 6.3, abbiamo

$$Y_1^1(\theta,\phi) = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{i\phi}$$

La parte in "θ" dell'operatore differenziale che si trova tra parentesi quadre nell'equazione 6.32 dà $e^{i\phi}(\cos^2\theta - \sin^2\theta)/\sin\theta$ e la parte in "ϕ" dà $-e^{i\phi}/\sin\theta$. Sommando questi due risultati, otteniamo

$$\frac{(\cos^2\theta - \sin^2\theta - 1)e^{i\phi}}{\sin\theta} = -\frac{2e^{i\phi}\sin^2\theta}{\sin\theta} = -2e^{i\phi}\sin\theta$$

Quindi,

$$\hat{L}^2 Y_1^1(\theta,\phi) = 2\hbar^2 Y_1^1(\theta,\phi)$$

che è l'equazione 6.33 con $l = 1$.

6.3. Non si possono misurare simultaneamente i valori precisi delle tre componenti del momento angolare

In questo paragrafo, esploreremo alcune proprietà del momento angolare in meccanica quantistica. Ricordiamoci che il momento angolare è una grandezza vettoriale. Gli operatori quantistici che corrispondono alle tre componenti del momento angolare sono forniti nella tabella 4.1. Questi operatori sono ricavati dalle espressioni classiche (equazione 4.7) sostituendo gli impulsi classici con i rispettivi equivalenti quantomeccanici ottenendo

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x &= y\hat{P}_z - z\hat{P}_y = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \\
\hat{L}_y &= z\hat{P}_x - x\hat{P}_z = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \\
\hat{L}_z &= x\hat{P}_y - y\hat{P}_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)
\end{aligned} \tag{6.36}$$

Tramite un esercizio diretto, ma in un certo senso noioso, sulla derivazione parziale, possiamo convertire le equazioni 6.36 in coordinate sferiche (esercizi 6–11 e 6–12) per avere

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x &= -i\hbar\left(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\
\hat{L}_y &= -i\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \\
\hat{L}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}
\end{aligned} \tag{6.37}$$

L'equazione che esprime $\hat{L}_z$ si rivela essere relativamente semplice e possiamo facilmente osservare che $e^{im\phi}$ è un'autofunzione di $\hat{L}_z$ ovvero che

$$\hat{L}_z(e^{im\phi}) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}(e^{im\phi}) = m\hbar(e^{im\phi})$$

La dipendenza complessiva da ϕ delle armoniche sferiche compare nel fattore $e^{im\phi}$, perciò esse sono autofunzioni di $\hat{L}_z$:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_z Y_l^m(\theta,\phi) &= N_{lm}\hat{L}_z P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi} \\
&= N_{lm}P_l^{|m|}(\cos\theta)\hat{L}_z e^{im\phi} \\
&= \hbar m Y_l^m(\theta,\phi)
\end{aligned} \tag{6.38}$$

L'equazione 6.38 mostra che i valori misurati di L_z sono multipli interi di $\hbar$. Notare che $\hbar$ è un divisore essenziale del momento angolare di un sistema quantomeccanico.

Le armoniche sferiche non sono autofunzioni di $\hat{L}_x$ o $\hat{L}_y$, come viene dimostrato nell'esempio seguente

ESEMPIO 6.6 Si utilizzi l'equazione 6.37 per dimostrare che $Y_1^{-1}(\theta,\phi)$ non è un'autofunzione di $\hat{L}_x$.

Soluzione
Dalla tabella 6.3, $Y_1^{-1}(\theta,\phi) = (3/8\pi)^{1/2}\sin\theta e^{-i\phi}$ Usando la prima delle equazioni 6.37, abbiamo

$$\hat{L}_x Y_1^{-1}(\theta,\phi) = -i\hbar\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}[-\sin\phi\cos\theta e^{-i\phi} + i\cot\theta\cos\phi\sin\theta e^{-i\phi}]$$

$$= -i\hbar\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\cos\theta(-\sin\phi + i\cos\phi)e^{-i\phi}$$

Ma il termine tra parentesi è

$$\begin{aligned} -\sin\phi + i\cos\phi &= -\frac{(e^{i\phi} - e^{-i\phi})}{2i} + i\frac{(e^{i\phi} + e^{-i\phi})}{2} \\ &= +\frac{i}{2}(e^{i\phi} - e^{-i\phi}) + \frac{i}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi}) = ie^{i\phi} \end{aligned}$$

Quindi,

$$\hat{L}_x Y_1^{-1}(\theta,\phi) = \hbar\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\cos\theta = \frac{\hbar}{2^{1/2}}Y_1^0(\theta,\phi)$$

e $Y_1^{-1}(\theta,\phi)$ non è un'autofunzione di $\hat{L}_x$. Si noti che si ha

$$\begin{aligned} \langle\hat{L}_x\rangle &= \int_0^{\pi} d\theta\sin\theta\int_0^{2\pi} d\phi\, Y_1^{-1}(\theta,\phi)^*\hat{L}_x Y_1^{-1}(\theta,\phi) \\ &= \frac{\hbar}{2^{1/2}}\int_0^{2\pi} d\phi\int_0^{\pi} d\theta\sin\theta\, Y_1^{-1}(\theta,\phi)^* Y_1^0(\theta,\phi) = 0 \end{aligned}$$

a causa dell'ortogonalità di $Y_1^{-1}(\theta,\phi)$ e $Y_1^0(\theta,\phi)$.

L'equazione 6.33 mostra che le $Y_l^m(\theta,\phi)$ sono autofunzioni di $\hat{L}^2$. Dal momento che le armoniche sferiche sono autofunzioni sia di $\hat{L}^2$ sia di $\hat{L}_z$, possiamo determinare simultaneamente i valori precisi di L^2 e L_z, (paragrafo 4-6), il che implica che gli operatori $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ commutano.

ESEMPIO 6.7 Verificare che gli operatori $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ commutano.

Soluzione
Prendendo $\hat{L}^2$ dall'equazione 6.32 e $\hat{L}_z$ dall'equazione 6.37, abbiamo

$$\begin{aligned} \hat{L}^2\hat{L}_z f &= -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\left(-i\hbar\frac{\partial f}{\partial\phi}\right) \\ &= i\hbar^3\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial^2 f}{\partial\theta\partial\phi}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^3 f}{\partial\phi^3}\right] \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \hat{L}_z\hat{L}^2 f &= \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\left\{-\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\right\} f \\ &= i\hbar^3\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial^2 f}{\partial\phi\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^3 f}{\partial\phi^3}\right] \end{aligned}$$

dove nello scrivere l'ultima riga ci siamo accorti che $(\partial/\partial\phi)$ non ha effetto sui termini che contengono θ. Siccome vale

$$\frac{\partial^2 f}{\partial\theta\partial\phi} = \frac{\partial^2 f}{\partial\phi\partial\theta}$$

per qualsiasi funzione abbastanza regolare da essere una funzione d'onda, osserviamo che

$$\hat{L}^2\hat{L}_z f = \hat{L}_z\hat{L}^2 f$$

ossia che

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

dal momento che f è arbitraria.

Possiamo sfruttare le equazioni 6.33 e 6.38 per dimostrare che $|m| \leq l$, ovvero che $m = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm l$. Dall'equazione 6.38 segue che

$$\hat{L}_z^2 Y_l^m(\theta,\phi) = m^2\hbar^2 Y_l^m(\theta,\phi) \tag{6.39}$$

e poiché

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta,\phi)$$

otteniamo

$$(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2)Y_l^m(\theta,\phi) = [l(l+1) - m^2]Y_l^m(\theta,\phi)$$

Inoltre, siccome si ha

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

allora

$$(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2)Y_l^m(\theta,\phi) = (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2)Y_l^m(\theta,\phi) = [l(l+1) - m^2]\hbar^2 Y_l^m(\theta,\phi) \tag{6.40}$$

Perciò, i valori osservati di $L_x^2 + L_y^2$ sono $[l(l+1) - m^2]\hbar^2$. Ma dal momento che $L_x^2 + L_y^2$ è la somma di due quadrati, esso non può essere negativo e così abbiamo che

$$[l(l+1) - m^2]\hbar^2 \geq 0$$

ossia che

$$l(l+1) \geq m^2 \tag{6.41}$$

Dato che l e m sono interi, l'equazione 6.41 dice che

$$|m| \leq l$$

cioè che i soli valori possibili dell'intero m sono

$$m = 0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots,\ \pm l \tag{6.42}$$

Può darsi che questo risultato sia già familiare al lettore come la condizione sul numero quantico magnetico associato all'atomo di idrogeno.

L'equazione 6.42 mostra che esistono $2l+1$ valori di m per ciascun valore di l. Diamo un'occhiata al caso $l = 1$ per il quale $l(l+1) = 2$. Siccome si ha $l = 1$, m può assumere solamente i valori 0 e ±1. Utilizzando le equazioni

$$\hat{L}^2 Y_1^m(\theta,\phi) = 1(1+1)\hbar^2 Y_1^m(\theta,\phi) = 2\hbar^2 Y_1^m(\theta,\phi) \qquad m = 0,\ \pm1$$

e

$$\hat{L}_z Y_1^m(\theta,\phi) = m\hbar Y_1^m(\theta,\phi) \qquad m = 0,\ \pm1$$

osserviamo che

$$|L| = (L^2)^{1/2} = \sqrt{2}\,\hbar$$

e

$$L_z = -\hbar,\ 0,\ +\hbar$$

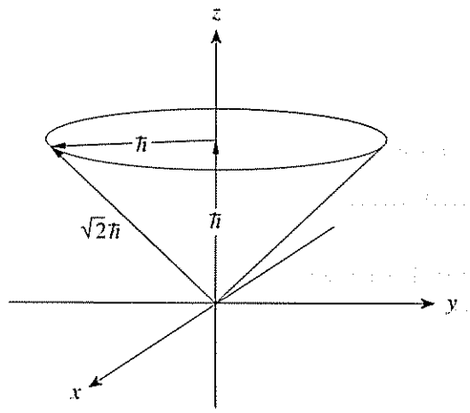


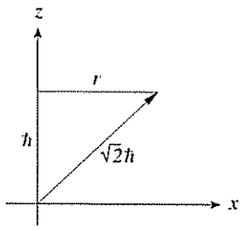
Figura 6.1
La componente $m = +1$ dello stato con momento angolare $l = 1$. Il momento angolare descrive un cono perchè le componenti x e y non possono essere determinate. La proiezione del moto sul piano x–y è una circonferenza di raggio $\hbar$ centrata nell'origine (esempio 6–8)

dove $|L|$ è il modulo del vettore momento angolare. Si noti che il valore massimo di L_z è inferiore a $|L|$, il che significa che $\mathbf{L}$ e L_z non possono puntare nella medesima direzione. Questo fatto è illustrato nella figura 6.1, che riporta L_z con il valore $+\hbar$ e $|L|$ col suo valore $\sqrt{2}\,\hbar$. Ora tentiamo di determinare L_x e L_y. L'esercizio 6–13 chiede di dimostrare che $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ e $\hat{L}_z$ commutano con $\hat{L}^2$ ma non commutano tra loro. Questo risultato implica che sebbene sia possibile osservare simultaneamente i valori precisi di L^2 e di una delle componenti del momento angolare, non è possibile osservare allo stesso tempo i valori precisi delle altre due componenti. Per esempio, possiamo osservare simultaneamente i valori esatti di L^2 e di L_z (come mostrato in precedenza), in questo caso però, non è possibile osservare i valori esatti di L_x o di L_y.

Anche se L_x e L_y non possiedono valori precisi, naturalmente essi possiedono valori medi e l'esercizio 6–14 fa vedere che $\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$ (si veda anche l'esempio 6–6). Questi risultati sono illustrati in figura 6.1, nella quale L_z assume il valore di $+\hbar$ e $|L|$ il valore di $\sqrt{2}\,\hbar$. Una elegante interpretazione classica di questi risultati è la precessione di L attorno all'asse z, che porta a descrivere la superficie del cono mostrato in figura 6.1. La proiezione del moto sul piano x–y è una circonferenza di raggio $\hbar$ centrata nell'origine.

ESEMPIO 6.8 Mostrare che la proiezione sul piano x–y del moto del vettore momento angolare con $L^2 = 2\hbar^2$ e $L_z = \hbar$ è una circonferenza di raggio $\hbar$ giacente nel piano x–y.

Soluzione



Nel cono rappresentato in figura 6.1, osserviamo che la proiezione x–y è una circonferenza e per determinarne il raggio, r, si consideri la sezione trasversale x, z. Dal momento che abbiamo un triangolo rettangolo, vale $r^2 + \hbar^2 = 2\hbar^2$ e così $r = \hbar$. Quindi, osserviamo che anche quando conosciamo il modulo del momento angolare e la sua componente z, non conosciamo la direzione lungo la quale il vettore $L_x\mathbf{i} + L_y\mathbf{j}$ punta.

Secondo l'esempio 6–8, allora, i valori medi $\langle L_x \rangle$ e $\langle L_y \rangle$ sono nulli. Questa descrizione è in buon accordo con il principio di indeterminazione: determinando esattamente L_z, si ha una completa incertezza sull'angolo ϕ associato a L_z, perciò il vettore momento angolare può giacere ovunque sul bordo del cono.

Prima di abbandonare questo paragrafo, dovremmo porci la domanda: che cosa c'è di tanto speciale nella direzione z? La risposta è che non vi è nulla di minimamente speciale riguardo alla direzione z. Avremmo potuto scegliere x oppure y come direzione particolare e tutti i risultati sopraelencati sarebbero stati gli stessi, a patto di sostituire z con x o y. Per esempio, possiamo conoscere con precisione L^2 e L_x simultaneamente, nel qual caso L_y e L_z non possiedono valori precisi. Di solito si sceglie la direzione z perché l'espressione di $\hat{L}_z$ in coordinate sferiche è molto più semplice di quella di $\hat{L}_x$ o di $\hat{L}_y$ (cf. l'equazione 6.37). Senza dubbio il sistema rotante non sa riconoscere x da y e da z e, infatti, questa incapacità di distinguere tra le tre direzioni spiega perché il sistema è $(2l + 1)$ volte degenere.

6.4. Gli orbitali atomici dell'idrogeno dipendono da tre numeri quantici

Fino ad ora abbiamo risolto l'equazione 6.9, fornendo la parte angolare degli orbitali atomici dell'idrogeno. A questo punto risolveremo l'equazione 6.8, trovando la parte radiale degli orbitali atomici dell'idrogeno. L'equazione 6.8 con β posto uguale a $l(l + 1)$ si può scrivere nella maniera seguente

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - E\right]R(r) = 0 \qquad (6.43)$$

La 6.43 è un'equazione differenziale ordinaria in r. Essa è alquanto noiosa da risolvere, ma una volta risolta, troviamo che imponendo che le soluzioni siano accettabili come funzioni d'onda, l'energia deve essere quantizzata secondo la formula

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2 n^2} \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots \qquad (6.44)$$

Introducendo il raggio di Bohr, che appare nel paragrafo 1–8, $a_0 = \varepsilon_0 h^2/\pi m_e e^2 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$, l'equazione 6.44 diventa

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0 n^2} \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots \qquad (6.45)$$

È un fatto sicuramente considerevole che queste siano le stesse energie ottenute col modello di Bohr dell'atomo di idrogeno. Naturalmente, l'elettrone ora non è vincolato alle orbite nettamente definite di Bohr, ma è descritto dalla sua funzione d'onda, $\psi(r, \theta, \phi)$.

Nel corso della soluzione dell'equazione 6.43, non solo compare in modo naturale un intero n, ma troviamo anche che esso deve soddisfare la condizione $n \geq l + 1$, che di solito si scrive come

$$0 \leq l \leq n - 1 \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots \qquad (6.46)$$

perché abbiamo già visto che il minimo valore possibile di l è zero. (Può darsi che l'equazione 6.46 sia nota dal corso di chimica generale.) Le soluzioni dell'equazione 6.43 dipendono dai due numeri quantici n e l e sono date da

$$R_{nl}(r) = -\left\{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2}\left(\frac{2}{na_0}\right)^{l+3/2} r^l e^{-r/na_0} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \qquad (6.47)$$

in cui le $L_{n+l}^{2l+1}(2r/na_0)$ vengono chiamate *polinomi associati di Laguerre*. Nella tabella 6.4 sono elencati i primi polinomi associati di Laguerre. Le funzioni date dall'equazione 6.47 possono sembrare complicate, ma bisogna notare che ciascuna

Tabella 6.4
I primi polinomi associati di Laguerre.

$n=1,$	$l=0$	$L_1^1(x)=-1$
$n=2,$	$l=0$	$L_2^1(x)=-2!(2-x)$
	$l=1$	$L_3^3(x)=-3!$
$n=3,$	$l=0$	$L_3^1(x)=-3!(3-3x+\frac{1}{2}x^2)$
	$l=1$	$L_4^3(x)=-4!(4-x)$
	$l=2$	$L_5^5(x)=-5!$
$n=4,$	$l=0$	$L_4^1(x)=-4!(4-6x+2x^2-\frac{1}{6}x^3)$
	$l=1$	$L_5^3(x)=-5!(10-5x+\frac{1}{2}x^2)$
	$l=2$	$L_6^5(x)=-6!(6-x)$
	$l=3$	$L_7^7(x)=-7!$

di esse è solamente un polinomio moltiplicato per un esponenziale. Il fattore combinatoriale che appare all'inizio assicura che le $R_{nl}(r)$ siano normalizzate rispetto all'integrazione su r, ovvero che le $R_{nl}(r)$ soddisfino

$$\int_0^\infty R_{nl}^*(r)R_{nl}(r)r^2dr=1 \tag{6.48}$$

Si noti che qui l'elemento di volume è r^2dr, che è la parte in "r" dell'elemento di volume in coordinate sferiche $r^2\sin\theta dr d\theta d\phi$.

Le funzioni d'onda complete dell'atomo di idrogeno sono

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi) \tag{6.49}$$

Nella tabella 6.5 sono elencate le prime funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno. La condizione di normalizzazione per le funzioni d'onda atomiche dell'idrogeno è

$$\int_0^\infty dr r^2\int_0^\pi d\theta\sin\theta\int_0^{2\pi}d\phi\,\psi_{nlm}^*(r,\theta,\phi)\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=1 \tag{6.50}$$

Siccome $\hat{H}$ è hermitiano (paragrafo 4–5), le funzioni ψ_{nlm} devono essere anche ortogonali. Questa relazione di ortogonalità è data da

$$\int_0^\infty dr r^2\int_0^\pi d\theta\sin\theta\int_0^{2\pi}d\phi\,\psi_{n'l'm'}^*(r,\theta,\phi)\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)=\delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{6.51}$$

dove i simboli δ sono le delta di Krönecker (equazione 4.30).

ESEMPIO 6.9 Far vedere che la funzione d'onda dell'atomo idrogenoide ψ_{210}, che appare nella tabella 6 5, è normalizzata ed è ortogonale a ψ_{200}.

Soluzione
La condizione di ortonormalità è fornita dall'equazione 6 51. Prendendo ψ_{210} dalla tabella 6.5, risulta

$$\int_0^\infty dr r^2\int_0^\pi d\theta\sin\theta\int_0^{2\pi}d\phi\left[\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma e^{-\sigma/2}\cos\theta\right]^2$$
$$=\frac{1}{32\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5\int_0^\infty dr\,r^4e^{-Zr/a_0}\int_0^\pi d\theta\sin\theta\cos^2\theta\int_0^{2\pi}d\phi$$
$$=\frac{1}{32\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5(2\pi)\left(\frac{2}{3}\right)\left[\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 24\right]=1$$

perciò ψ_{210} è normalizzata. Per verificare che è ortogonale a ψ_{200},

$$\int_0^\infty dr r^2\int_0^\pi d\theta\sin\theta\int_0^{2\pi}d\phi\left[\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}\cos\theta\right]$$
$$\times\left[\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}\right]$$
$$=\frac{1}{32\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^4\int_0^\infty dr\,r^3\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/a_0}\int_0^\pi d\theta\sin\theta\cos\theta\int_0^{2\pi}d\phi$$

L'integrale in θ si annulla, così osserviamo che ψ_{210} e ψ_{200} sono ortogonali

Tabella 6.5
Le funzioni d'onda complete dell'atomo idrogenoide per $n=1$, 2, e 3. La grandezza Z è il numero atomico del nucleo e $\sigma=Zr/a_0$, dove a_0 è il raggio di Bohr.

$n=1,$	$l=0,$	$m=0$	$\psi_{100}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\sigma}$
$n=2,$	$l=0,$	$m=0$	$\psi_{200}=\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\sigma)e^{-\sigma/2}$
	$l=1,$	$m=0$	$\psi_{210}=\frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma e^{-\sigma/2}\cos\theta$
	$l=1,$	$m=\pm1$	$\psi_{21\pm1}=\frac{1}{\sqrt{64\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma e^{-\sigma/2}\sin\theta e^{\pm i\phi}$
$n=3,$	$l=0,$	$m=0$	$\psi_{300}=\frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(27-18\sigma+2\sigma^2)e^{-\sigma/3}$
	$l=1,$	$m=0$	$\psi_{310}=\frac{1}{81}\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6\sigma-\sigma^2)e^{-\sigma/3}\cos\theta$
	$l=1,$	$m=\pm1$	$\psi_{31\pm1}=\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6\sigma-\sigma^2)e^{-\sigma/3}\sin\theta e^{\pm i\phi}$
	$l=2,$	$m=0$	$\psi_{320}=\frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2e^{-\sigma/3}(3\cos^2\theta-1)$
	$l=2,$	$m=\pm1$	$\psi_{32\pm1}=\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2e^{-\sigma/3}\sin\theta\cos\theta e^{\pm i\phi}$
	$l=2,$	$m=\pm2$	$\psi_{32\pm2}=\frac{1}{162\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2e^{-\sigma/3}\sin^2\theta e^{\pm2i\phi}$

6.5. Gli orbitali s sono a simmetria sferica

L'equazione 6.49 ci dice che le funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno dipendono da tre numeri quantici, n, l e m. Il numero quantico n si chiama *numero quantico principale* e assume i valori 1, 2, . . . L'energia dell'atomo di idrogeno dipende solamente dal numero quantico principale attraverso l'equazione $E_n=-e^2/8\pi\varepsilon_0a_0n^2$. Il numero quantico l si chiama *numero quantico del momento angolare* e assume i valori 0, 1, . . . , $n-1$. Il momento angolare dell'elettrone attorno al protone è completamente determinato da l attraverso la relazione $|L|=\hbar\sqrt{l(l+1)}$. Si noti che la forma della funzione d'onda radiale dipende sia da n sia da l. Il valore di l viene usualmente indicato con una lettera, rappresentando $l=0$ con s, $l=1$

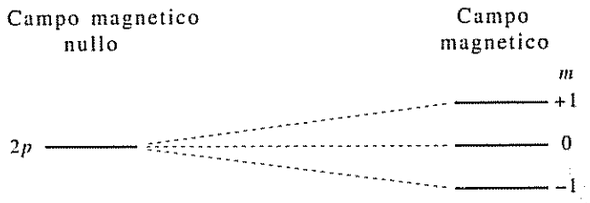


Figura 6.2
La separazione degli stati $2p$ dell'atomo di idrogeno in presenza di un campo magnetico.

con p, $l = 2$ con d, $l = 3$ con f, e i valori superiori di l con le lettere dell'alfabeto che seguono la f. L'origine delle lettere s, p, d, f è storica e ha a che fare con la denominazione delle righe spettrali del sodio atomico. (Le lettere s, p, d e f sono le iniziali dei termini inglesi *sharp, principal, diffuse* e *fundamental*.) Una funzione d'onda con $n = 1$ e $l = 0$ si chiama funzione d'onda $1s$; una con $n = 2$ e $l = 0$ è una funzione d'onda $2s$ e così via.

Il terzo numero quantico m si chiama *numero quantico magnetico* e assume i $2l + 1$ valori $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm l$. La componente z del momento angolare viene completamente determinata da m attraverso $L_z = m\hbar$. Il numero quantico m si chiama numero quantico magnetico perché l'energia dell'atomo di idrogeno in presenza di un campo magnetico dipende da m. In assenza di campo magnetico, ciascun livello energetico possiede degenerazione $2l + 1$. In presenza di un campo magnetico, tali livelli si separano e l'energia dipende dal particolare valore di m (esercizi dal 6–43 al 6–47). Questa separazione è illustrata in figura 6.2 e viene chiamata *effetto Zeeman* (si veda l'esercizio 6–46). In questo caso, E è una funzione di entrambi i numeri quantici n e m.

Le funzioni d'onda complete dell'idrogeno atomico dipendono dalle tre variabili (r, θ, ϕ), per questo è difficile disegnarle o rappresentale. La parte radiale e la parte angolare vengono di solito considerate separatamente. Lo stato di minima energia di un atomo di idrogeno è lo stato $1s$. La funzione radiale associata allo stato $1s$ è $(Z = 1)$

$$R_{1s}(r) = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

Come abbiamo menzionato in precedenza, le funzioni d'onda radiali sono normalizzate rispetto all'integrazione su r, perciò abbiamo

$$\int_0^\infty [R_{1s}(r)]^2 r^2 dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a_0} dr = 1 \qquad (6.52)$$

Nell'equazione 6.52, osserviamo che la probabilità che l'elettrone giaccia tra r e $r + dr$ è $[R_{nl}(r)]^2 r^2 dr$ e in figura 6.3 sono disegnati i grafici di $r^2 R_{nl}^2(r)$. Un'importante osservazione che si ricava dai grafici della figura 6.3 è che il numero di nodi della funzione radiale è dato da $n - l - 1$. (Ricordiamoci che il punto $r = 0$ non viene considerato un nodo; si veda il paragrafo 2–4.)

Nello stato $1s$, la probabilità che l'elettrone si trovi tra r e $r + dr$ è

$$\text{Prob} = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0} dr \qquad (6.53)$$

Questo risultato è in contrasto col modello di Bohr, nel quale l'elettrone è erroneamente costretto a seguire orbite fisse e ben definite.

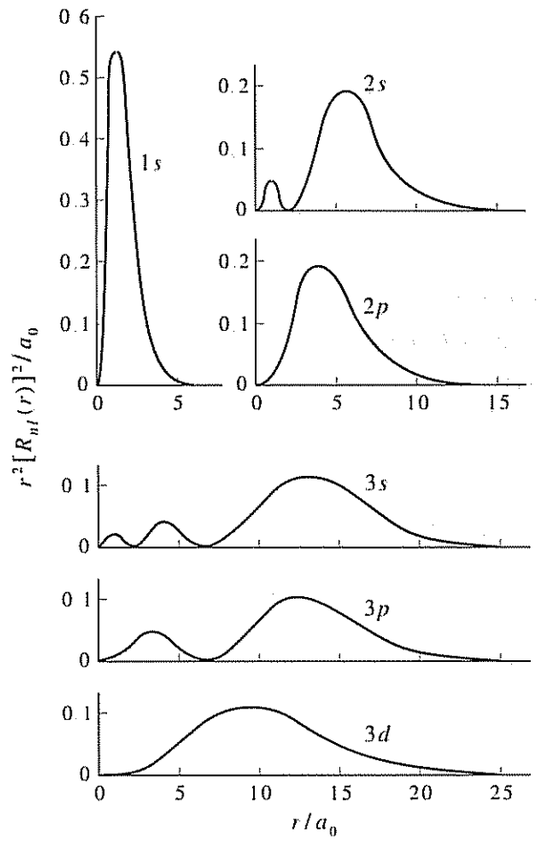


Figura 6.3
Le densità di probabilità $r^2[R_{nl}(r)]^2$ associate alle parti radiali delle funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno.

ESEMPIO 6.10 Calcolare la probabilità che l'elettrone descritto dalla funzione d'onda $1s$ dell'atomo di idrogeno si trovi entro la distanza di un raggio di Bohr dal nucleo.

Soluzione
La probabilità di trovare l'elettrone entro la distanza di un raggio di Bohr dal nucleo si ottiene integrando l'equazione 6.53 da 0 a a_0:

$$\begin{aligned} \text{Prob}(0 \le r \le a_0) &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^{a_0} r^2 e^{-2r/a_0} dr \\ &= 4 \int_0^1 x^2 e^{-2x} dx \\ &= 1 - 5e^{-2} = 0.323 \end{aligned}$$

Dobbiamo tenere ben in mente che qui abbiamo a che fare soltanto con la parte radiale della funzione d'onda totale. Le parti radiali sono facili da rappresentare perchè dipendono solamente dall'unica coordinata r. Le parti angolari dipendono sia da θ sia da ϕ e quindi sono un po' più difficili da raffigurare. Comunque, il

caso $l = 0$ è semplice perchè quando $l = 0$, m deve essere uguale a zero e quindi abbiamo $Y_0^0(\theta, \phi)$, che secondo la tabella 6 3 è

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$Y_0^0(\theta, \phi)$ è normalizzata rispetto all'integrazione su una superficie sferica

$$\int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, Y_0^0(\theta,\phi)^* Y_0^0(\theta,\phi) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 1$$

In questo caso particolare, la dipendenza angolare scompare e la funzione d'onda è sfericamente simmetrica. La funzione d'onda $1s$ completa è

$$\psi_{1s}(r,\theta,\phi) = R_{10}(r)Y_0^0(\theta,\phi) = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0} \tag{6.54}$$

Abbiamo evidenziato la dipendenza da r, θ e ϕ sul lato di sinistra dell'equazione 6.54 anche se la dipendenza da θ e ϕ scompare e perciò possiamo dar rilievo al fatto che $\psi_{1s}(r,\theta,\phi)$ è la funzione d'onda completa. Per esempio, la condizione di normalizzazione è

$$\int_0^{\infty} dr r^2 \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, \psi_{1s}^*(r,\theta,\phi)\psi_{1s}(r,\theta,\phi) = 1$$

Le funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno si chiamano *orbitali* e, in particolare, l'equazione 6.54 descrive l'orbitale $1s$; un elettrone che si trova nell'orbitale $1s$ si chiama elettrone $1s$.

La probabilità che un elettrone $1s$ si trovi ad una distanza dal nucleo compresa tra r e $r + dr$ si ottiene per integrazione di $\psi_{1s}^*(r,\theta,\phi)\psi_{1s}(r,\theta,\phi)$ su tutti i valori di θ e ϕ secondo la formula

$$\begin{aligned} \text{Prob}(1s) &= r^2 dr \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, \psi_{1s}^*(r,\theta,\phi)\psi_{1s}(r,\theta,\phi) \\ &= \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0} dr \end{aligned} \tag{6.55}$$

in accordo con l'equazione 6.53.

Possiamo utilizzare l'equazione 6.55 per calcolare i valori medi di r. Ad esempio,

$$\langle r \rangle_{1s} = \frac{4}{a_0^3} \int_0^{\infty} r^3 e^{-2r/a_0} dr = \frac{3}{2} a_0 \tag{6.56}$$

Si può usare l'equazione 6 55 per determinare la distanza più probabile di un elettrone $1s$ dal nucleo.

ESEMPIO 6.11 Dimostrare che il valore maggiormente probabile di r (r_{mp}) nello stato $1s$ è a_0.

Soluzione

Per determinare il valore più probabile di r, troviamo il valore di r per il quale è massima la densità di probabilità di r, ovvero che massimizza

$$\text{Prob}(1s) = \frac{4}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0}$$

Se deriviamo Prob $(1s)$ e poniamo il risultato uguale a zero, troviamo che $r_{\text{mp}} = a_0$, il raggio di Bohr.

Il successivo orbitale in ordine di semplicità è l'orbitale $2s$, il quale è dato dall'espressione

$$\psi_{2s}(r,\theta,\phi) = R_{20}(r)Y_0^0(\theta,\phi) \tag{6.57}$$

e anch'esso è a simmetria sferica. Infatti, dal momento che ciascun orbitale s possiede il fattore angolare $Y_0^0(\theta,\phi)$, tutti gli orbitali s sono sfericamente simmetrici. Riferendoci alla tabella 6.5, vediamo che

$$\psi_{2s}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \tag{6.58}$$

Va ricordato che ψ_{2s} è normalizzata rispetto all'integrazione su r, θ e ϕ. Il valor medio di r nello stato $2s$ è (cf. l'esercizio 6–23)

$$\langle r \rangle_{2s} = \int_0^{\infty} dr r^3 \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, \psi_{2s}^*(r,\theta,\phi)\psi_{2s}(r,\theta,\phi) = 6a_0 \tag{6.59}$$

ciò mostra che l'elettrone $2s$ è in media ad una distanza più grande dal nucleo rispetto all'elettrone $1s$. Infatti, sfruttando le proprietà generali dei polinomi associati di Laguerre, possiamo mostrare che $\langle r \rangle = \frac{3}{2} a_0 n^2$ per un elettrone ns.

6.6. Esistono tre orbitali p per ogni valore del numero quantico principale, $n \geq 2$

Quando $l \neq 0$, le funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno non sono a simmetria sferica; esse dipendono da θ e ϕ. In questo paragrafo, ci concentreremo sulla parte angolare delle funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno. Per prima cosa, consideriamo gli stati con $l = 1$, cioè gli orbitali p. Siccome si ha $m = 0$ o ± 1 quando $l = 1$, esistono tre orbitali p per ciascun valore di n. La parte angolare degli orbitali p è data dalle tre armoniche sferiche $Y_1^0(\theta,\phi)$ e $Y_1^{\pm 1}(\theta,\phi)$. La più semplice di queste armoniche sferiche è

$$Y_1^0(\theta,\phi) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta \tag{6.60}$$

che si verifica immediatamente essere normalizzata, perché

$$\frac{3}{4\pi} \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cos^2\theta = \frac{3}{2} \int_0^{\pi} \sin\theta \cos^2\theta d\theta = \frac{3}{2} \int_{-1}^{1} x^2 dx = 1$$

Nell'ultimo passaggio abbiamo posto $\cos\theta = x$, come nell'esempio 6–4.

Una maniera comune di presentare le funzioni angolari è sotto forma di figure tridimensionali. La figura 6.4 è l'immagine usuale a sfere tangenti dell'orbitale p che spesso viene introdotta nei testi di chimica generale. Sebbene l'immagine a sfere tangenti rappresenti la forma della parte angolare degli orbitali p, essa *non* è una rappresentazione fedele della forma di un orbitale p perché non sono state incluse le funzioni radiali.

Dal momento che le funzioni d'onda complete dipendono generalmente da tre coordinate, esse sono difficili da illustrare chiaramente. Comunque, una maniera utile ed istruttiva è la seguente. La quantità $\psi^*\psi d\tau$ è la probabilità che un elettrone sia localizzato all'interno di un elemento di volume $d\tau$. Perciò, possiamo dividere lo spazio in piccoli elementi di volume e calcolarci la media, o un qualche valore indicativo, di $\psi^*\psi$ in ciascun elemento di volume e poi rappresentare in un disegno il valore di $\psi^*\psi$ per mezzo della densità dei punti. La figura 6.5 illustra questi grafici per vari orbitali.

Un modo alternativo di rappresentare le funzioni d'onda complete consiste nel disegnare i diagrammi dei contorni. La figura 6.6a mostra un diagramma dei

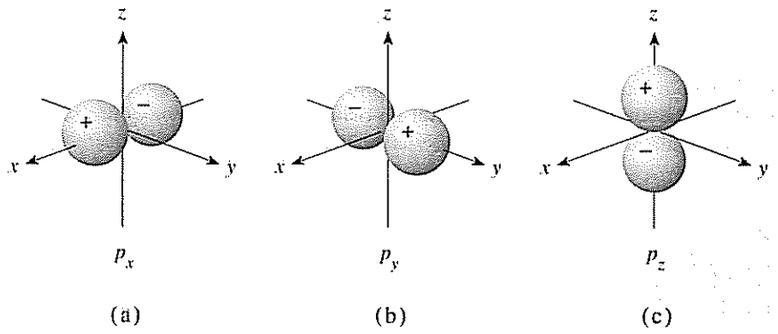


Figura 6.4
Grafici polari tridimensionali della parte angolare nella rappresentazione reale delle funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno per $l = 1$ (si vedano le equazioni 6.62 per le rappresentazioni reali di p_x e p_y.)

contorni per un orbitale $1s$. In ciascun caso, i nove profili mostrati racchiudono regioni con probabilità del 10%, 20%, . . ., 90% di trovare l'elettrone all'interno di esse. Notare che i diagrammi dei contorni appaiono come sezioni trasversali dei grafici della figura 6.5.

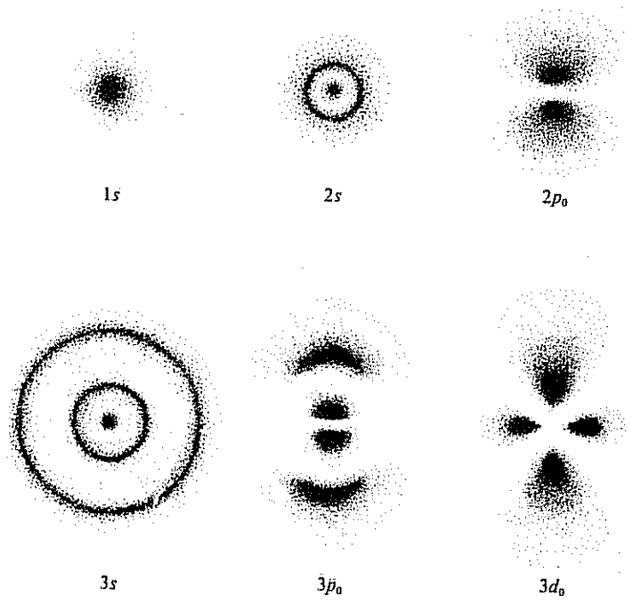


Figura 6.5
Grafici della densità di probabilità di alcuni orbitali atomici dell'idrogeno. La densità dei punti è proporzionale alla probabilità di trovare l'elettrone in quella regione

È interessante confrontare le raffigurazioni degli orbitali $2p_0$ e $3p_0$ nelle figure 6.5 e 6.6. Le espressioni di questi orbitali sono

$$\psi_{2p_0}(r,\theta,\phi) = R_{21}(r)Y_1^0(\theta,\phi)$$

e

$$\psi_{3p_0}(r,\theta,\phi) = R_{31}(r)Y_1^0(\theta,\phi)$$

Entrambi gli orbitali hanno la medesima parte angolare, la quale è rappresentata in figura 6.4. Comunque, le funzioni radiali possiedono $n-l-1$ nodi, quindi $R_{21}(r)$ non ha nodi mentre $R_{31}(r)$ ne ha uno. La differenza nella forma degli orbitali $2p_0$

e $3p_0$ nelle figure 6.5 e 6.6 è dovuta al nodo presente in $R_{31}(r)$. Questo esempio illustra l'inadeguatezza della rappresentazione a "sfere tangenti" degli orbitali p.

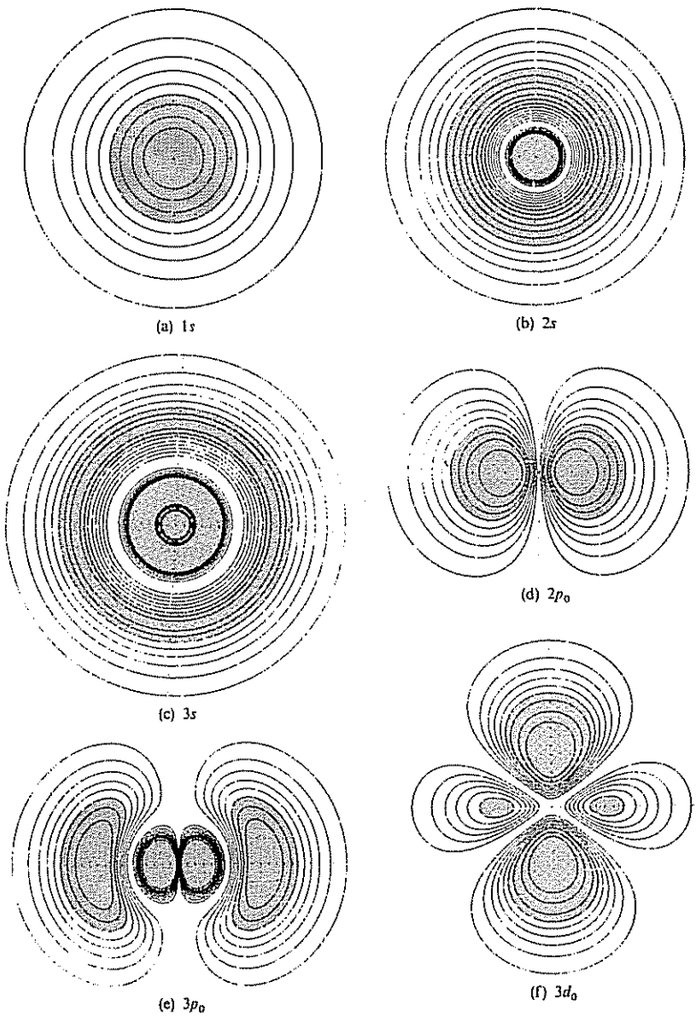


Figura 6.6
Diagrammi dei contorni di probabilità per gli orbitali dell'atomo di idrogeno. I nove profili mostrati in ciascun caso racchiudono regioni con probabilità del 10%, 20%, . . ., 90% di trovare l'elettrone all'interno di esse. La scala della figura è indicata da brevi trattini: ogni trattino corrisponde ad un raggio di Bohr a_0. Notare che i diversi orbitali sono raffigurati in scale differenti. In ciascun caso, le aree ombreggiate corrispondono al 40% più elevato di densità di probabilità

Le funzioni angolari con $m \neq 0$ sono più difficili da rappresentare tramite illustrazioni perché esse non soltanto dipendono da ϕ oltre che da θ, ma sono pure complesse. In particolare, gli stati $l = 1$ con $m \neq 0$ sono

$$\begin{aligned} Y_1^1(\theta,\phi) &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{i\phi} \\ Y_1^{-1}(\theta,\phi) &= \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta e^{-i\phi} \end{aligned} \tag{6.61}$$

Le densità di probabilità associate con $Y_1^1(\theta,\phi)$ e $Y_1^{-1}(\theta,\phi)$ sono uguali perché

$$|Y_1^1(\theta,\phi)|^2 = \frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$$

Le densità di probabilità associate con $Y_1^1(\theta,\phi)$ e $Y_1^{-1}(\theta,\phi)$ sono uguali perché

$$|Y_1^1(\theta,\phi)|^2 = \frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$$

e

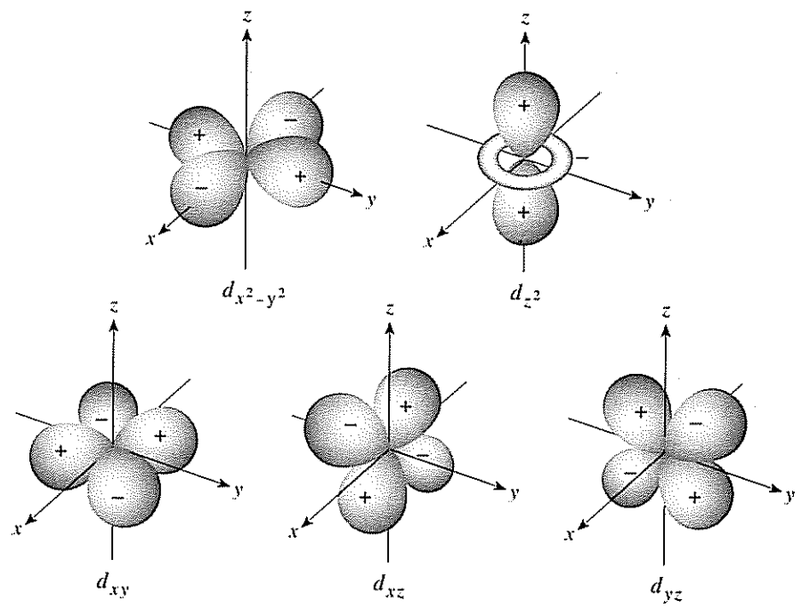
$$|Y_1^{-1}(\theta,\phi)|^2 = \frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$$

Siccome $Y_1^1(\theta,\phi)$ e $Y_1^{-1}(\theta,\phi)$ corrispondono alla stessa energia, dal paragrafo 4–2 sappiamo che qualsiasi combinazione di Y_1^1 e Y_1^{-1} è anch'essa un'autofunzione dell'operatore hamiltoniano con la stessa energia. Di solito si usano le combinazioni

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\cos\phi \\ p_y &= \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_1^1 - Y_1^{-1}) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\sin\phi \end{aligned} \tag{6.62}$$

Nella figura 6.4 sono illustrati i grafici a "sfere tangenti" di p_x e p_y. Essi hanno la medesima forma della funzione p_z eccetto il fatto che sono diretti lungo gli assi x e y. Le tre funzioni p_x, p_y e p_z sono spesso utilizzate come la parte angolare delle funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno perché esse sono reali ed hanno proprietà direzionali facilmente visualizzabili

Figura 6.7
Grafici tridimensionali della parte angolare nella rappresentazione reale delle funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno per $l = 2$. Tali grafici illustrano il carattere direzionale di questi orbitali, ma non sono buone rappresentazioni della loro forma perché non sono state incluse le funzioni radiali.



Nel caso $l = 2$, si ha $m = 0$, ±1 e ±2, perciò esistono cinque orbitali d. Per $m = \pm1$ e ±2, prendiamo combinazioni lineari come abbiamo fatto in precedenza

Tabella 6.6
Le funzioni d'onda complete dell'atomo idrogenoide espresse come funzioni reali per $n = 1$, 2 e 3. La quantità Z è il numero atomico del nucleo e $\sigma = Zr/a_0$, dove a_0 è il raggio di Bohr.

$n=1$,	$l=0$,	$m=0$	$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma}$
$n=2$,	$l=0$,	$m=0$	$\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\sigma)e^{-\sigma/2}$
	$l=1$,	$m=0$	$\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma e^{-\sigma/2}\cos\theta$
	$l=1$,	$m=\pm1$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma e^{-\sigma/2}\sin\theta\cos\phi$
			$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma e^{-\sigma/2}\sin\theta\sin\phi$
$n=3$,	$l=0$,	$m=0$	$\psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(27-18\sigma+2\sigma^2)e^{-\sigma/3}$
	$l=1$,	$m=0$	$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma(6-\sigma)e^{-\sigma/3}\cos\theta$
	$l=1$,	$m=\pm1$	$\psi_{3p_x} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma(6-\sigma)e^{-\sigma/3}\sin\theta\cos\phi$
			$\psi_{3p_z} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma(6-\sigma)e^{-\sigma/3}\sin\theta\sin\phi$
	$l=2$,	$m=0$	$\psi_{3d_{z^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}(3\cos^2\theta-1)$
	$l=2$,	$m=\pm1$	$\psi_{3d_{xy}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\sin\theta\cos\theta\cos\phi$
			$\psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\sin\theta\cos\theta\sin\phi$
	$l=2$,	$m=\pm2$	$\psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\sin^2\theta\cos 2\phi$
			$\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\sigma^2 e^{-\sigma/3}\sin^2\theta\sin 2\phi$

per le funzioni p. Le combinazioni lineari usuali sono (esercizio 6–42)

$$\begin{aligned} d_{z^2} &= Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1) \\ d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^1 + Y_2^{-1}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\cos\theta\cos\phi \\ d_{yz} &= \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_2^1 - Y_2^{-1}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2}\sin\theta\cos\theta\sin\phi \\ d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\cos 2\phi \\ d_{xy} &= \frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_2^2 - Y_2^{-2}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2}\sin^2\theta\sin 2\phi \end{aligned} \tag{6.63}$$

Le parti angolari dei cinque orbitali d sono mostrate in figura 6.7. Si noti che gli ultimi quattro orbitali dati dall'equazione 6.63 differiscono solamente per la loro orientazione. La figura 6.7 suggerisce il fondamento logico della notazione degli orbitali d; d_{z^2} giace lungo l'asse z, $d_{x^2-y^2}$ giace lungo gli assi x e y; d_{xy} giace nel piano x–y; d_{xz} si trova sul piano x–z e infine d_{yz} sta nel piano y–z. Non vi è una ragione fondamentale per preferire queste combinazioni lineari delle armoniche sferiche alle armoniche sferiche stesse, ma molti chimici utilizzano i cinque

orbitali d forniti dalle equazioni 6.63 perché essi sono funzioni reali e possiedono proprietà direzionali coerenti con le strutture molecolari. Le rappresentazioni reali delle funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno sono elencate nella tabella 6.6. Le funzioni della tabella 6.6 sono le combinazioni lineari delle funzioni d'onda complesse che appaiono nella tabella 6.5. Entrambi gli insiemi sono equivalenti, ma i chimici normalmente usano le funzioni reali della tabella 6.6. Nei prossimi capitoli vedremo che le funzioni d'onda molecolari si possono costruire con gli orbitali atomici e se gli orbitali atomici possiedono un carattere direzionale ben definito, possiamo avvalerci dell'intuizione chimica per decidere quali orbitali atomici siano maggiormente importanti per descrivere quelli molecolari.

6.7. L'equazione di Schrödinger per l'atomo di elio non può essere risolta esattamente

Il prossimo sistema da studiare è naturalmente l'atomo di elio, la cui equazione di Schrödinger è

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2\right)\psi(\mathbf{R},\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) + \left(-\frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{R}-\mathbf{r}_1|} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{R}-\mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\right)\psi(\mathbf{R},\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{R},\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{6.64}$$

In questa equazione, $\mathbf{R}$ è la posizione del nucleo di elio, mentre $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$ sono le posizioni dei due elettroni; M è la massa del nucleo e m_e è la massa elettronica; ∇^2 è l'operatore laplaciano rispetto alla posizione del nucleo, mentre ∇_1^2 e ∇_2^2 sono gli operatori laplaciani rispetto alle posizioni delle coordinate elettroniche. Bisogna prendere atto che questo è un problema a tre corpi e *non* un problema a due corpi, perciò la separazione in coordinate del centro di massa e coordinate relative è molto più complicata che nel caso dell'idrogeno. Tuttavia, siccome $M \gg m_e$, considerare il nucleo come fisso in relazione al moto degli elettroni è ancora un'eccellente approssimazione. In questa approssimazione, possiamo fissare il nucleo nell'origine del sistema di coordinate sferiche e scrivere l'equazione di Schrödinger nella maniera seguente

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2+\nabla_1^2)\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{6.65}$$

Anche questa equazione semplificata non può essere risolta in modo esatto.

Il termine $e^2/4\pi\varepsilon|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|$ viene chiamato termine di *repulsione interelettronica* ed è il diretto responsabile della difficoltà associata alla soluzione dell'equazione 6.65. Se non vi fosse tale termine, l'operatore hamiltoniano totale della 6.65 sarebbe la somma degli operatori hamiltoniani di due atomi idrogenoidi. Secondo le equazioni che vanno dalla 3.61 alla 3.64, l'energia totale sarebbe la somma delle energie dei due singoli atomi idrogenoidi e la funzione d'onda sarebbe il prodotto di due orbitali dell'atomo idrogenoide. Per risolvere l'equazione 6.65, dobbiamo ricorrere a un qualche metodo di approssimazione. Fortunatamente, in chimica quantistica hanno trovato grande utilizzo due metodi di approssimazione che portano a risultati estremamente buoni. Essi sono denominati *teoria delle perturbazioni* e *metodo variazionale* e verranno presentati nel capitolo 7.

Esercizi

6–1. Far vedere che $\hbar^2\nabla^2/2m_e$ e $e^2/4\pi\varepsilon_0 r$ possiedono entrambe le unità dell'energia (joules)

6–2. In termini della variabile θ, l'equazione di Legendre si scrive

$$\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right) + (\beta^2\sin^2\theta - m^2)\Theta(\theta) = 0$$

Si ponga $x = \cos\theta$ e $P(x) = \Theta(\theta)$ e si dimostri che

$$(1-x^2)\frac{d^2P(x)}{dx^2} - 2x\frac{dP(x)}{dx} + \left[\beta - \frac{m^2}{1-x^2}\right]P(x) = 0$$

6–3. Verificare che i polimomi di Legendre elencati nella tabella 6.1 soddisfano l'equazione 6.23 per $m = 0$.

6–4. Far vedere che l'integrale di ortogonalità per i polinomi di Legendre, equazione 6.24, è equivalente a

$$\int_0^\pi P_l(\cos\theta)P_n(\cos\theta)\sin\theta d\theta = 0 \qquad l \neq n$$

6–5. Verificare che i polinomi di Legendre elencati nella tabella 6.1 soddisfano le condizioni di ortogonalità e di normalizzazione date dalle equazioni 6.24 e 6.25.

6–6. Usare l'equazione 6.26 per generare le funzioni associate di Legendre della tabella 6.2.

6–7. Dimostrare che le prime funzioni associate di Legendre elencate in tabella 6.2 sono soluzioni dell'equazione 6.23 e che esse soddisfano la condizione di ortonormalità, equazione 6.28.

6–8. Esiste un certo numero di formule di ricorsività per le funzioni associate di Legendre. Una che avremo occasione di utilizzare nel paragrafo 13–12 è

$$(2l+1)xP_l^{|m|}(x) = (l-|m|+1)P_{l+1}^{|m|}(x) + (l+|m|)P_{l-1}^{|m|}(x)$$

Verificare che le prime funzioni associate di Legendre della tabella 6.2 soddisfano questa formula di ricorsività.

6–9. Verificare che le prime armoniche sferiche elencate nella tabella 6.3 soddisfano la condizione di ortonormalità, equazione 6.31.

6–10. Usando espressioni esplicite di $Y_l^m(\theta,\phi)$, dimostrare che

$$|Y_1^1(\theta,\phi)|^2 + |Y_1^0(\theta,\phi)|^2 + |Y_1^{-1}(\theta,\phi)|^2 = \text{costante}$$

Questo è un caso speciale del teorema generale

$$\sum_{m=-l}^{+l} |Y_l^m(\theta,\phi)|^2 = \text{costante}$$

conosciuto come teorema di Unsöld. Qual è il significato fisico di questo risultato?

6–11. In coordinate cartesiane, si ha

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

Convertire questa equazione in coordinate sferiche, mostrando che

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$

6–12. Convertire $\hat{L}_x$ e $\hat{L}_y$ dalle coordinate cartesiane alle coordinate sferiche.

6–13. Si dimostri che $\hat{L}^2$ commuta con $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ e $\hat{L}_z$, ma che

$$[\hat{L}_x,\hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \qquad [\hat{L}_y,\hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x \qquad [\hat{L}_z,\hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

(*Suggerimento*: Si usino le coordinate cartesiane.) Riuscite ad individuare uno schema in queste formule?

6–14. Riuscire a dimostrare in generale che $\langle L_x\rangle = \langle L_y\rangle = 0$ è un esercizio piuttosto avanzato (si veda, comunque, l'esercizio 6–58), dimostrate però che essi sono nulli almeno per i primi stati l, m utilizzando le armoniche sferiche fornite nella tabella 6.3.

6–15. Perché in un atomo di idrogeno isolato il vettore momento angolare $\mathbf{L}$ deve stare su un cono simmetrico rispetto all'asse z? L'operatore momento angolare potrebbe mai essere diretto lungo l'asse z?

6–16. Riferendosi alla tabella 6.5, si verifichi che le prime funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno sono ortonormali.

6–17. Si faccia vedere in modo esplicito che

$$\hat{H}\psi = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\psi$$

per lo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno.

6–18. Si faccia vedere in modo esplicito che

$$\hat{H}\psi = -\frac{m_e e^4}{32\varepsilon_0^2 h^2}\psi$$

per lo stato $2p_0$ dell'atomo di idrogeno.

6–19. Data la prima uguaglianza, mostrare che l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno si può scrivere come

$$E_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}$$

6–20. Calcolare la probabilità che l'elettrone $1s$ dell'idrogeno si possa trovare entro una distanza $2a_0$ dal nucleo.

6–21. Si calcoli il raggio della sfera che racchiude il 50% di probabilità di trovare l'elettrone $1s$ dell'idrogeno. Si ripeta il calcolo per il 90% di probabilità.

6–22. Molti problemi che richiedono il calcolo di valori medi per l'atomo di idrogeno rendono necessario valutare integrali della forma

$$I_n = \int_0^\infty r^n e^{-\beta r} dr$$

Questo integrale si può calcolare direttamente partendo dall'integrale elementare

$$I_0(\beta) = \int_0^\infty e^{-\beta r} dr = \frac{1}{\beta}$$

Si mostri che le derivate di $I(\beta)$ sono

$$\frac{dI_0}{d\beta} = -\int_0^\infty r e^{-\beta r} dr = -I_1$$

$$\frac{d^2 I_0}{d\beta^2} = \int_0^\infty r^2 e^{-\beta r} dr = I_2$$

e così via. Sfruttando il fatto che $I_0(\beta) = 1/\beta$, si faccia vedere che i valori di questi due integrali sono rispettivamente $-1/\beta^2$ e $2/\beta^3$. Dimostrare che, in generale

$$\begin{aligned}\frac{d^n I_0}{d\beta^n} &= (-1)^n \int_0^\infty r^n e^{-\beta r} dr = (-1)^n I_n \\ &= (-1)^n \frac{n!}{\beta^{n+1}}\end{aligned}$$

e che

$$I_n = \frac{n!}{\beta^{n+1}}$$

6–23. Si dimostri che il valor medio di r negli stati $1s$ e $2s$ di un atomo idrogenoide è rispettivamente $3a_0/2Z$ e $6a_0/Z$.

6–24. Dimostrare che, per un elettrone $2s$, $\langle V\rangle = 2\langle E\rangle$ e, di conseguenza, che $\langle\hat{K}\rangle = -\langle E\rangle$.

6–25. Valutando gli integrali appropriati, calcolate $\langle r\rangle$ negli stati $2s$, $2p$ e $3s$ dell'atomo di idrogeno; confrontate i vostri risultati con la formula generale

$$\langle r_{nl}\rangle = \frac{a_0}{2}[3n^2 - l(l+1)]$$

6–26. Verificare che i primi orbitali atomici dell'idrogeno elencati nella tabella 6.6 sono ortonormali.

6–27. Dimostrare che i due massimi nel grafico di $r^2\psi_{2s}^2(r)$ in funzione di r si trovano in $(3\pm\sqrt{5})a_0$. (Si veda la figura 6.3.)

6–28. Calcolate il valore di $\langle r\rangle$ per lo stato $n = 2$, $l = 1$ e per lo stato $n = 2$, $l = 0$ dell'atomo di idrogeno. Vi sorprende il risultato? Spiegate.

6–29. Nel capitolo 4, abbiamo imparato che se ψ_1 e ψ_2 sono soluzioni dell'equazione di Schrödinger con la stessa energia E_n, allora $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ è anch'essa una soluzione. Siano $\psi_1 = \psi_{210}$ e $\psi_2 = \psi_{211}$ (si veda la tabella 6.5). Qual è l'energia corrispondente a $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$, dove $c_1^2 + c_2^2 = 1$? Che informazione vi dà questo risultato circa l'unicità dei tre orbitali p, p_x, p_y e p_z?

6–30. Dimostrare che la densità di probabilità totale degli orbitali $2p$ è sfericamente simmetrica, calcolando $\sum_{m=-1}^{1}\psi_{21m}^2$. (Si usino le funzioni d'onda della tabella 6.6.)

6–31. Dimostrare che la densità di probabilità totale degli orbitali $3d$ è sfericamente simmetrica, calcolando $\sum_{m=-2}^{2}\psi_{32m}^2$. (Si usino le funzioni d'onda della tabella 6.6.)

6–32. Dimostrate che la somma delle densità di probabilità degli stati $n = 3$ dell'atomo di idrogeno è sfericamente simmetrica. Vi apettate che questo sia valido per tutti i valori di n? Spiegate.

6–33. Si determini la degenerazione di ciascun livello energetico dell'atomo di idrogeno.

6–34. Si costruisca l'operatore hamiltoniano per il sistema composto da un elettrone che interagisce con un nucleo fisso di numero atomico Z. Il più semplice di tali sistemi è l'elio singolarmente ionizzato, in cui $Z = 2$. Questo verrà denominato sistema idrogenoide. Si osservi che l'unica differenza tra questo operatore hamiltoniano e quello dell'atomo di idrogeno consiste nella corrispondenza che e^2 nel caso dell'atomo di idrogeno diventa Ze^2 nel caso dello ione idrogenoide. Di conseguenza, si mostri che l'energia diventa (cf. l'equazione 6.44)

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots$$

Inoltre, si mostri che in questo caso le soluzioni dell'equazione radiale, equazione 6.47, sono

$$R_{nl}(r) = -\left\{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2}\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{l+3/2} r^l e^{-Zr/na_0} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

Si faccia vedere che l'orbitale $1s$ per questo sistema è

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$$

e si verifichi che esso è normalizzato. Dimostrare che

$$\langle r\rangle = \frac{3a_0}{2Z}$$

e che

$$r_{\text{mp}} = \frac{a_0}{Z}$$

Per ultimo, si calcolino le energie di ionizzazione dell'atomo di idrogeno e dell'atomo di elio singolarmente ionizzato. Si esprima il risultato in kilojoule su mole.

6–35. Qual è la differenza tra l'equazione 6.44 e E_n per un atomo di idrogeno in cui il nucleo non viene considerato fisso nell'origine?

6–36. Si determini il rapporto tra l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno e quello dell'atomo di deuterio.

6–37. Nel corso di questo esercizio, dimostreremo il cosiddetto *teorema del viriale in meccanica quantistica*. Iniziamo con

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

dove

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x,y,z)$$

Usando il fatto che $\hat{H}$ è un operatore hermitiano (esercizio 4–28), mostrate che

$$\int \psi^*[\hat{H},\hat{A}]\psi d\tau = 0 \tag{1}$$

in cui $\hat{A}$ è un arbitrario operatore lineare. Scegliendo $\hat{A}$ della forma seguente

$$\hat{A} = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial x} + y\frac{\partial}{\partial y} + z\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{2}$$

dimostrate che

$$\begin{aligned}[\hat{H},\hat{A}] &= i\hbar\left(x\frac{\partial V}{\partial x} + y\frac{\partial V}{\partial y} + z\frac{\partial V}{\partial z}\right) - \frac{i\hbar}{m}(\hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2)\\ &= i\hbar\left(x\frac{\partial V}{\partial x} + y\frac{\partial V}{\partial y} + z\frac{\partial V}{\partial z}\right) - 2i\hbar\hat{K}\end{aligned}$$

dove $\hat{K}$ è l'operatore energia cinetica. Ora sfruttate l'equazione 1 e fate vedere che

$$\left\langle x\frac{\partial V}{\partial x} + y\frac{\partial V}{\partial y} + z\frac{\partial V}{\partial z}\right\rangle = 2\langle\hat{K}\rangle \tag{3}$$

L'equazione 3 è il teorema del viriale in meccanica quantistica.

Ora mostrate che se $V(x,y,z)$ è un potenziale coulombiano

$$V(x,y,z) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0(x^2+y^2+z^2)^{1/2}}$$

allora

$$\langle V\rangle = -2\langle\hat{K}\rangle = 2\langle E\rangle \tag{4}$$

dove

$$\langle E\rangle = \langle\hat{K}\rangle + \langle V\rangle$$

Nell'esercizio 6–24 abbiamo dimostrato che questo risultato è valido per un elettrone $2s$. Anche se abbiamo dimostrato l'equazione 4 solamente nel caso di un elettrone immerso nel campo di un nucleo, essa vale anche per gli atomi con molti elettroni e per le molecole. La dimostrazione è una diretta estensione di quella sviluppata in questo esercizio.

6–38. Si faccia uso del teorema del viriale (esercizio 6–37) per provare che per un oscillatore armonico si ha $\langle\hat{K}\rangle = \langle V\rangle = E/2$ (cf. l'esercizio 5–23).

6–39. Il valor medio di r per un atomo idrogenoide può essere calcolato in generale ed è dato da

$$\langle r\rangle_{nl} = \frac{n^2a_0}{Z}\left\{1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right]\right\}$$

Verificare questa formula in modo esplicito per l'orbitale ψ_{211}.

6–40. Il valor medio di r^2 per un atomo idrogenoide può essere calcolato in generale ed è dato da

$$\langle r^2\rangle_{nl} = \frac{n^4a_0^2}{Z^2}\left\{1 + \frac{3}{2}\left[1 - \frac{l(l+1)-\frac{1}{3}}{n^2}\right]\right\}$$

Verificare questa formula in modo esplicito per l'orbitale ψ_{210}.

6–41. I valori medi di $1/r$, $1/r^2$ e $1/r^3$ per un atomo idrogenoide possono essere calcolati in generale e sono dati da

$$\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle_{nl} = \frac{Z}{a_0n^2}$$

$$\left\langle\frac{1}{r^2}\right\rangle_{nl} = \frac{Z^2}{a_0^2n^3(l+\frac{1}{2})}$$

e

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_{nl} = \frac{Z^3}{a_0^3n^3l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$

Verificare queste formule in modo esplicito per l'orbitale ψ_{210}.

6–42. Si può comprendere la denominazione degli orbitali d nella maniera seguente. L'equazione 6.63 mostra che d_{xz} va come $\sin\theta\cos\theta\cos\phi$. Usando la relazione tra coordinate cartesiane e coordinate sferiche, dimostrare che $\sin\theta\cos\theta\cos\phi$ è proporzionale a xz. Analogamente, far vedere che $\sin\theta\cos\theta\sin\phi$ (d_{yz}) è proporzionale a yz, che $\sin^2\theta\cos 2\phi$ ($d_{x^2-y^2}$) è proporzionale a x^2-y^2 e infine che $\sin^2\theta\sin 2\phi$ (d_{xy}) è proporzionale a xy.

Gli esercizi che vanno dal 6–43 al 6–47 prendono in esame i livelli energetici di un atomo di idrogeno in presenza di un campo magnetico esterno

6–43. Rammentate, dal vostro corso di fisica, che il moto di una carica elettrica lungo un cammino chiuso produce un dipolo magnetico, μ, la cui direzione è perpendicolare al percorso e la cui intensità è data da

$$\mu = iA$$

dove i è la corrente misurata in ampere ($C\,s^{-1}$) e A è l'area del cammino chiuso (m^2)

È da notare che le unità del dipolo magnetico sono coulomb metri^2 secondi^{-1} ($C\,m^2\,s^{-1}$), ossia ampere metri^2 ($A\,m^2$). Dimostrate che

$$i = \frac{qv}{2\pi r}$$

per un cammino circolare, in cui v è la velocità della carica q e r è il raggio del percorso. Fate vedere che

$$\mu = \frac{qrv}{2}$$

per un cammino circolare. Se il cammino chiuso non è circolare, allora dobbiamo utilizzare il calcolo vettoriale e il dipolo magnetico è dato da

$$\mu = \frac{q(\mathbf{r} \times \mathbf{v})}{2}$$

Mostrate che questa formula si riduce alla precedente nel caso di un percorso circolare. Infine, usando la relazione $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, dimostrate che

$$\mu = \frac{q}{2m}\mathbf{L}$$

Perciò, il moto orbitale di un elettrone in un atomo conferisce a quest'ultimo un momento magnetico. Per un elettrone si ha $q = -|e|$ e quindi

$$\mu = -\frac{|e|}{2m_e}\mathbf{L}$$

6–44. Nell'esercizio 6–43, abbiamo ricavato un'espressione per il momento magnetico di un atomo di idrogeno fornito dal moto orbitale del suo elettrone. Utilizzando il risultato che $L^2 = \hbar^2 l(l+1)$, fate vedere che l'intensità del momento magnetico è

$$\mu = -\beta_e[l(l+1)]^{1/2}$$

dove $\beta_e = \hbar|e|/2m_e$ è detto *magnetone di Bohr*. Quali sono le unità di β_e? Qual è il suo valore numerico? Un dipolo magnetico in presenza di un campo magnetico ($\mathbf{B}$) ha un'energia potenziale

$$V = -\mu \cdot \mathbf{B}$$

(Discuteremo i campi magnetici quando studieremo la risonanza magnetica nucleare, NMR, nel capitolo 14.) Mostrate che le unità del campo magnetico sono $J\,A^{-1}\,m^{-2}$. Questo insieme di unità di misura si chiama *tesla* (T), cosicché abbiamo $1\ T = 1\ J\,A^{-1}\,m^{-2}$. In tesla, le unità del magnetone di Bohr, β_e, sono $J\,T^{-1}$.

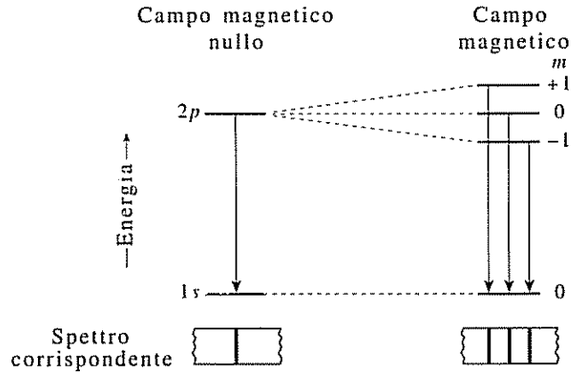


Figura 6.8
La separazione dello stato $2p$ dell'atomo di idrogeno in presenza di un campo magnetico. Lo stato $2p$ viene suddiviso in tre livelli leggermente distanziati. In presenza di campo magnetico, la transizione da $2p$ a $1s$ si separa in tre transizioni di frequenze distinte.

6–45. Sfruttando i risultati degli esercizi 6–43 e 6–44, mostrare che l'operatore hamiltoniano di un atomo di idrogeno in un campo magnetico esterno diretto lungo z è dato dall'espressione

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{\beta_e B_z}{\hbar}\hat{L}_z$$

dove $\hat{H}_0$ è l'operatore hamiltoniano di un atomo di idrogeno in assenza di campo magnetico. Dimostrare che le funzioni d'onda dell'equazione di Schrödinger per un atomo di idrogeno in un campo magnetico sono le stesse di quelle per un atomo di idrogeno in assenza di campo. Infine, far vedere che l'energia associata alla funzione d'onda ψ_{nlm} è

$$E = E_n^{(0)} + \beta_e B_z m \qquad (1)$$

in cui $E_n^{(0)}$ è l'energia in assenza di campo magnetico e m è il numero quantico magnetico.

6–46. L'equazione 1 dell'esercizio 6–45 mostra che uno stato con dati valori di n e l si separa in $2l+1$ livelli per effetto di un campo magnetico esterno. Come esempio, la figura 6.8 illustra il risultato per gli stati $1s$ e $2p$ dell'atomo di idrogeno. Lo stato $1s$ non viene separato ($2l+1=1$), ma lo stato $2p$ si separa in tre livelli ($2l+1=3$). La figura 6.8 mostra inoltre che la transizione da $2p$ a $1s$ nell'atomo di idrogeno potrebbe essere separata (si veda l'esercizio 6–47) in tre transizioni distinte. I magneti superconduttori possiedono intensità del campo magnetico dell'ordine di 15 T. Calcolare l'intensità della separazione mostrata in figura 6.8 per un campo magnetico di 15 T. Confrontare il risultato con la differenza di energia tra i livelli imperturbati $1s$ e $2p$. Far vedere che le tre diverse transizioni illustrate in figura 6.8 sono molto vicine tra loro. Diciamo che la transizione da $2p$ a $1s$ che avviene in assenza di campo magnetico diventa un *tripletto* in presenza del campo. La comparsa di tali multipletti quando gli atomi vengono posti in un campo magnetico è conosciuta come *effetto Zeeman*.

6–47. Si consideri una transizione tra lo stato con $l = 2$ e lo stato con $l = 3$ dell'idrogeno atomico. Qual è il numero totale di transizioni concepibili tra questi due stati in presenza di un campo magnetico esterno? Per la luce il cui vettore campo elettrico è parallelo alla direzione del campo magnetico esterno, la regola di selezione è $\Delta m = 0$. Per la luce il cui vettore campo elettrico è perpendicolare alla direzione del campo magnetico esterno, la regola di selezione è $\Delta m = \pm 1$. In ciascun caso, quante delle possibili transizioni sono permesse?

Gli esercizi che vanno dal 6-48 al 6-57 sviluppano le proprietà quantistiche del momento angolare usando la notazione operatoriale, senza risolvere l'equazione di Schrödinger.

6–48. Si definiscano i due operatori (non necessariamente hermitiani)

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \qquad \text{e} \qquad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$$

Sfruttando i risultati dell'esercizio 6–13, mostrare che

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_+] = \hat{L}_z\hat{L}_+ - \hat{L}_+\hat{L}_z = \hbar\hat{L}_+$$
$$[\hat{L}_z, \hat{L}_-] = \hat{L}_z\hat{L}_- - \hat{L}_-\hat{L}_z = -\hbar\hat{L}_-$$

e

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_+] = [\hat{L}^2, \hat{L}_-] = 0$$

6–49. Si dimostri che

$$\begin{aligned}\hat{L}_-\hat{L}_+ &= \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i\hat{L}_x\hat{L}_y - i\hat{L}_y\hat{L}_x \\ &= \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z\end{aligned}$$

e

$$\hat{L}_+\hat{L}_- = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z$$

6–50. Siccome $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ commutano tra loro, essi possiedono autofunzioni comuni. Abbiamo appreso nel presente capitolo che queste autofunzioni comuni sono le armoniche sferiche, $Y_l^m(\theta,\phi)$, ma noi qui non abbiamo realmente bisogno di tale informazione. Per sottolineare questo punto, siano $\psi_{\alpha\beta}$ le autofunzioni comuni di $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ tali che

$$\hat{L}^2\psi_{\alpha\beta} = \beta^2\psi_{\alpha\beta}$$

e

$$\hat{L}_z\psi_{\alpha\beta} = \alpha\psi_{\alpha\beta}$$

Ora poniamo

$$\psi_{\alpha\beta}^{+1} = \hat{L}_+\psi_{\alpha\beta}$$

Dimostrare che

$$\hat{L}_z\psi_{\alpha\beta}^{+1} = (\alpha + \hbar)\psi_{\alpha\beta}^{+1}$$

e

$$\hat{L}^2\psi_{\alpha\beta}^{+1} = \beta^2\psi_{\alpha\beta}^{+1}$$

Quindi, se α è un autovalore di $\hat{L}_z$, allora $\alpha + \hbar$ è anch'esso un autovalore (a meno che $\psi_{\alpha\beta}^{+1}$ sia nulla). Nella notazione che abbiamo utilizzato nel corso del capitolo per le armoniche sferiche, $\hat{L}_+Y_l^m(\theta,\phi) \propto Y_l^{m+1}(\theta,\phi)$

6–51. Usando $\hat{L}_-$ al posto di $\hat{L}_+$ nell'esercizio 6–50, dimostrare che se α è un autovalore di $\hat{L}_z$, allora $\alpha - \hbar$ è anch'esso un autovalore (a meno che $\psi_{\alpha\beta}^{-1} = \hat{L}_-\psi_{\alpha\beta}$ sia nulla). Nella notazione che abbiamo utilizzato nel corso del capitolo per le armoniche sferiche, $\hat{L}_-Y_l^m(\theta,\phi) \propto Y_l^{m-1}(\theta,\phi)$

6–52. Si mostri che ogni volta che $\hat{L}_+$ agisce su $\psi_{\alpha\beta}$ innalza l'autovalore della quantità $\hbar$, fintanto che il risultato non è nullo.

6–53. Si mostri che ogni volta che $\hat{L}_-$ agisce su $\psi_{\alpha\beta}$ riduce l'autovalore della quantità $\hbar$, fintanto che il risultato non è nullo.

6–54. Secondo l'esercizio 6–48, $\hat{L}^2$ commuta con $\hat{L}_+$ e $\hat{L}_-$. Ora si dimostri che $\hat{L}^2$ commuta con $\hat{L}_+^2$ e $\hat{L}_-^2$. Inoltre si fornisca la prova che

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\pm^m] = 0 \qquad m = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

6–55. Negli esercizi che vanno dal 6–50 al 6–53, abbiamo dimostrato che se $\psi_{\alpha\beta}^{\pm m} = \hat{L}_\pm^m\psi_{\alpha\beta}$, allora

$$\hat{L}_z\psi_{\alpha\beta}^{\pm m} = (\alpha \pm m\hbar)\psi_{\alpha\beta}^{\pm m} \qquad m = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

fintanto che il risultato non è nullo. Gli operatori $\hat{L}_\pm$ si chiamano operatori di innalzamento ($\hat{L}_+$) o di abbassamento ($\hat{L}_-$) perché essi incrementano o riducono gli autovalori di $\hat{L}_z$. Essi vengono anche denominati operatori di scala perché la collezione di autovalori $\alpha \pm m\hbar$ forma una scala di autovalori. Si usi il risultato dell'esercizio 6–54 per far vedere che

$$\hat{L}^2\psi_{\alpha\beta}^{\pm m} = \beta^2\psi_{\alpha\beta}^{\pm m}$$

6–56. Si parta dall'equazione

$$\hat{L}_z\psi_{\alpha\beta}^{\pm m} = (\alpha \pm m\hbar)\psi_{\alpha\beta}^{\pm m}$$

Si agisca su entrambi i membri con $\hat{L}_z$ e si sottragga il risultato da (esercizio 6–55)

$$\hat{L}^2\psi_{\alpha\beta}^{\pm m} = \beta^2\psi_{\alpha\beta}^{\pm m}$$

per ottenere

$$(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2)\psi_{\alpha\beta}^{\pm m} = (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2)\psi_{\alpha\beta}^{\pm m} = [\beta^2 - (\alpha \pm m\hbar)^2]\psi_{\alpha\beta}^{\pm m}$$

Dal momento che l'operatore $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$ corrisponde ad una grandezza fisica non negativa, si dimostri che

$$\beta^2 - (\alpha \pm m\hbar)^2 \geq 0$$

ovvero che

$$-\beta \leq \alpha \pm m\hbar \leq \beta \qquad m = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

Siccome β è fissato, i valori possibili di m devono essere un numero finito.

6–57. Sia $\alpha_{\max}$ il massimo valore possibile di $\alpha \pm m\hbar$. Allora, per definizione abbiamo che

$$\hat{L}_z\psi_{\alpha_{\max}\beta} = \alpha_{\max}\psi_{\alpha_{\max}\beta}$$

$$\hat{L}^2\psi_{\alpha_{\max}\beta} = \beta^2\psi_{\alpha_{\max}\beta}$$

e

$$\hat{L}_+\psi_{\alpha_{\max}\beta} = 0$$

Si agisca sull'ultima equazione con $\hat{L}_-$ al fine di ottenere

$$\begin{aligned}\hat{L}_-\hat{L}_+\psi_{\alpha_{\max}\beta} &= 0 \\ &= (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z)\psi_{\alpha_{\max}\beta}\end{aligned}$$

e

$$\beta^2 = \alpha_{\max}^2 + \hbar\alpha_{\max}$$

Si utilizzi una procedura parallela su $\psi_{\alpha_{\min}\beta}$ al fine di ottenere

$$\beta^2 = \alpha_{\min}^2 - \hbar\alpha_{\min}$$

Ora si dimostri che $\alpha_{\max} = -\alpha_{\min}$, poi si arguisca che i possibili autovalori α di $\hat{L}_z$ vadano da $+\alpha_{\max}$ a $-\alpha_{\max}$ in intervalli di $\hbar$. Ciò è possibile solamente se $\alpha_{\max}$ è esso stesso un intero (o probabilmente un semiintero) moltiplicato per $\hbar$. Infine, si mostri che quest'ultimo risultato porta a

$$\beta^2 = l(l+1)\hbar^2 \qquad l = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

e

$$\alpha = m\hbar \qquad m = 0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots,\ \pm l$$

6–58. Secondo gli esercizi 6–50 e 6–51, si ha

$$\hat{L}_+ Y_l^m(\theta,\phi) = \hbar c_{lm}^+ Y_l^{m+1}(\theta,\phi)$$

e

$$\hat{L}_- Y_l^m(\theta,\phi) = \hbar c_{lm}^- Y_l^{m-1}(\theta,\phi)$$

in cui stiamo utilizzando la notazione $Y_l^m(\theta,\phi)$ al posto di $\psi_{\alpha,\beta}$. Dimostrare che

$$\hat{L}_x Y_l^m(\theta,\phi) = \frac{\hbar c_{lm}^+}{2} Y_l^{m+1}(\theta,\phi) + \frac{\hbar c_{lm}^-}{2} Y_l^{m-1}(\theta,\phi)$$

e

$$\hat{L}_y Y_l^m(\theta,\phi) = \frac{\hbar c_{lm}^+}{2i} Y_l^{m+1}(\theta,\phi) - \frac{\hbar c_{lm}^-}{2i} Y_l^{m-1}(\theta,\phi)$$

Si sfrutti questo risultato per dedurre che

$$\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$$

per ogni stato rotazionale (si veda l'esercizio 6–14).

6–59. Si dimostri che

$$\hat{L}_+ = \hbar e^{i\phi}\left[\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right]$$

e

$$\hat{L}_- = \hbar e^{-i\phi}\left[-\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right]$$

Appendice E

I determinanti

Nel capitolo 7 avremo a che fare con sistemi di n equazioni agebriche lineari in n incognite. Il metodo migliore per risolvere tali sistemi di equazioni consiste nell'uso dei determinanti, che discuteremo in questa appendice. Si consideri la coppia di equazioni lineari algebriche

$$\begin{aligned} a_{11}x + a_{12}y &= d_1 \\ a_{21}x + a_{22}y &= d_2 \end{aligned} \tag{E.1}$$

Moltiplicando la prima di queste equazioni per a_{22}, la seconda per a_{12} e poi sottraendo, si ottiene

$$(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})x = d_1a_{22} - d_2a_{12}$$

cioè

$$x = \frac{a_{22}d_1 - a_{12}d_2}{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}} \tag{E.2}$$

In modo simile, se moltiplichiamo la prima per a_{21}, la seconda per a_{11} e poi sottraiamo, abbiamo

$$y = \frac{a_{11}d_2 - a_{21}d_1}{a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}} \tag{E.3}$$

Si noti che i denominatori in entrambe le equazioni E.2 e E.3 sono gli stessi. Rappresentiamo $a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$ per mezzo della quantità $\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}$, che è uguale a $a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$ ed è quello che si chiama *determinante* 2×2. La ragione per cui si introduce questa notazione è che essa permette di generalizzare facilmente la trattazione di un sistema di n equazioni algebriche lineari in n incognite. Generalmente, un determinante $n \times n$ è un'operazione che si applica ad una matrice quadrata di n^2 elementi disposti in n righe e n colonne. Un determinante 3×3 è dato da

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \begin{aligned} &a_{11}a_{22}a_{33} + a_{21}a_{32}a_{13} + a_{12}a_{23}a_{31} \\ &-a_{31}a_{22}a_{13} - a_{21}a_{12}a_{33} - a_{11}a_{23}a_{32} \end{aligned} \tag{E.4}$$

(Questo verrà dimostrato al più presto.) Si noti che l'elemento a_{ij} si trova nell'intersezione della i-esima riga con la j-esima colonna.

La E.4 e le corrispondenti equazioni per calcolare i determinanti di ordine più elevato si possono ottenere in maniera sistematica. Dapprima definiamo il complemento algebrico. Il *complemento algebrico*, A_{ij}, di un elemento a_{ij} è un determinante $(n-1)\times(n-1)$ ottenuto cancellando la i-esima riga e la j-esima colonna, moltiplicato per $(-1)^{i+j}$. Per esempio, A_{12}, il complemento algebrico dell'elemento a_{12} di

$$D = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

è

$$A_{12} = (-1)^{1+2}\begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix}$$

ESEMPIO E.1 Si calcoli il complemento algebrico di ogni elemento della prima riga di

$$D = \begin{vmatrix} 2 & -1 & 1 \\ 0 & 3 & -1 \\ 2 & -2 & 1 \end{vmatrix}$$

Soluzione
Il complemento algebrico di a_{11} è

$$A_{11} = (-1)^{1+1}\begin{vmatrix} 3 & -1 \\ -2 & 1 \end{vmatrix} = 3 - 2 = 1$$

Il complemento algebrico di a_{12} è

$$A_{12} = (-1)^{1+2}\begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 2 & 1 \end{vmatrix} = -2$$

Il complemento algebrico di a_{13} è

$$A_{13} = (-1)^{1+3}\begin{vmatrix} 0 & 3 \\ 2 & -2 \end{vmatrix} = -6$$

Si possono utilizzare i complementi algebrici per calcolare i determinanti. Il valore del determinante 3×3 dell'equazione E.4 si ottiene dalla formula

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}A_{11} + a_{12}A_{12} + a_{13}A_{13} \qquad \text{(E.5)}$$

Quindi, il valore di D nell'esempio E–1 è

$$D = (2)(1) + (-1)(-2) + (1)(-6) = -2$$

ESEMPIO E.2 Si calcoli D, dato nell'esempio E–1, tramite uno sviluppo in termini degli elementi della prima colonna anziché della prima riga.

Soluzione
Va usata la formula

$$D = a_{11}A_{11} + a_{21}A_{21} + a_{31}A_{31}$$

I vari complementi algebrici sono

$$A_{11} = (-1)^2\begin{vmatrix} 3 & -1 \\ -2 & 1 \end{vmatrix} = 1$$

$$A_{21} = (-1)^3\begin{vmatrix} -1 & 1 \\ -2 & 1 \end{vmatrix} = -1$$

e

$$A_{31} = (-1)^4\begin{vmatrix} -1 & 1 \\ 3 & -1 \end{vmatrix} = -2$$

quindi

$$D = (2)(1) + (0)(-1) + (2)(-2) = -2$$

Si noti che abbiamo ottenuto lo stesso risultato di D che avevamo ottenuto nell'esempio E–1. Ciò illustra il fatto generale che un determinante può essere calcolato tramite uno sviluppo in termini dei complementi algebrici di qualsiasi riga o qualsiasi colonna. Se scegliamo le seconda riga di D, allora otteniamo

$$D = (0)(-1)^3\begin{vmatrix} -1 & 1 \\ -2 & 1 \end{vmatrix} + (3)(-1)^4\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 2 & 1 \end{vmatrix} + (-1)(-1)^5\begin{vmatrix} 2 & -1 \\ 2 & -2 \end{vmatrix} = -2$$

Sebbene abbiamo trattato solamente i determinanti 3×3, la procedura si estende direttamente ai determinanti di qualsiasi ordine.

ESEMPIO E.3 Nel capitolo 10 incontreremo la seguente *equazione determinantale*

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Si sviluppi questa equazione determinantale in una equazione quartica in x.

Soluzione
Si faccia uno sviluppo rispetto agli elementi della prima riga ottenendo

$$x\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Ora si sviluppi rispetto alla prima colonna di ogni determinante 3×3 per ottenere

$$(x)(x)\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - (x)(1)\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 1 & x \end{vmatrix} - (1)\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

ovvero

$$x^2(x^2-1) - x(x) - (1)(x^2-1) = 0$$

che è lo stesso di

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

Si noti che sebbene abbiamo la possibilità di scegliere qualsiasi riga o colonna rispetto a cui sviluppare il determinante, è più agevole prendere quella col maggior numero di zeri.

Elenchiamo ora un certo numero di proprietà che è utile conoscere:

1. Il valore di un determinante non cambia se scambiamo le righe con le colonne conservando l'ordine; in altre parole, se la prima riga diventa la prima colonna, la seconda riga diventa la seconda colonna e così via. Per esempio,

$$\begin{vmatrix} 1 & 2 & 5 \\ -1 & 0 & -1 \\ 3 & 1 & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & -1 & 3 \\ 2 & 0 & 1 \\ 5 & -1 & 2 \end{vmatrix}$$

2. Se due righe o colonne qualsiasi sono uguali, allora il valore del determinante è zero. Per esempio,

$$\begin{vmatrix} 4 & 2 & 4 \\ -1 & 0 & -1 \\ 3 & 1 & 3 \end{vmatrix} = 0$$

3. Se si scambiano due qualsiasi righe o colonne, allora cambia il segno del determinante. Per esempio,

$$\begin{vmatrix} 3 & 1 & -1 \\ -6 & 4 & 5 \\ 1 & 2 & 2 \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} 1 & 3 & -1 \\ 4 & -6 & 5 \\ 2 & 1 & 2 \end{vmatrix}$$

4. Se ciascun elemento di una riga o di una colonna viene moltiplicato per un fattore k, allora il valore del determinante risulta moltiplicato per k. Per esempio,

$$\begin{vmatrix} 6 & 8 \\ -1 & 2 \end{vmatrix} = 2 \begin{vmatrix} 3 & 4 \\ -1 & 2 \end{vmatrix}$$

5. Se una certa riga o colonna si scrive come somma o differenza di due o più termini, il determinante si può scrivere come somma o differenza di due o più determinanti secondo la formula

$$\begin{vmatrix} a_{11} \pm a'_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} \pm a'_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} \pm a'_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \pm \begin{vmatrix} a'_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a'_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a'_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

Per esempio,

$$\begin{vmatrix} 3 & 3 \\ 2 & 6 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2+1 & 3 \\ -2+4 & 6 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2 & 3 \\ -2 & 6 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1 & 3 \\ 4 & 6 \end{vmatrix}$$

6. Il valore di un determinante non cambia se si somma una riga (o una colonna) ad un'altra, come in

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11}+a_{12} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21}+a_{22} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31}+a_{32} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

Per esempio,

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & 3 \\ 4 & 0 & 2 \\ 1 & 2 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & -1 & 3 \\ 4 & 0 & 2 \\ 3 & 2 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & -1 & 3 \\ 4 & 0 & 2 \\ 7 & 2 & 3 \end{vmatrix}$$

Nel primo caso abbiamo sommato la colonna 1 con la colonna 2, nel secondo caso abbiamo sommato la riga 2 con la riga 3. Questa procedura si può ripetere n volte per ottenere

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11}+na_{12} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21}+na_{22} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31}+na_{32} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \tag{E.6}$$

Questo risultato è facile da dimostrare:

$$\begin{vmatrix} a_{11}+na_{12} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21}+na_{22} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31}+na_{32} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} + n \begin{vmatrix} a_{12} & a_{12} & a_{13} \\ a_{22} & a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

$$= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} + 0$$

in cui abbiamo sfruttato la regola 5 per scrivere la prima linea. Il secondo determinante nel membro di destra è uguale a zero perché vi sono due colonne uguali (regola 2).

Abbiamo fornito queste regole perché i sistemi di equazioni algebriche lineari si possono risolvere in termini di determinanti. Per semplicità, considereremo solamente una coppia di equazioni, ma il risultato finale è semplice da generalizzare. Si considerino le due equazioni

$$\begin{aligned} a_{11}x + a_{12}y &= d_1 \\ a_{21}x + a_{22}y &= d_2 \end{aligned} \tag{E.7}$$

Se $d_1 = d_2 = 0$, le equazioni si dicono *omogenee*, altrimenti esse vengono denominate *disomogenee*. Assumiamo dapprima che esse siano disomogenee. Il determinante dei coefficienti di x e y è

$$D = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}$$

Secondo la regola 4,

$$\begin{vmatrix} a_{11}x & a_{12} \\ a_{21}x & a_{22} \end{vmatrix} = xD$$

Inoltre, secondo la regola 6,

$$\begin{vmatrix} a_{11}x + a_{12}y & a_{12} \\ a_{21}x + a_{22}y & a_{22} \end{vmatrix} = xD \tag{E.8}$$

Sostituendo l'equazione E.7 nella E.8, abbiamo

$$\begin{vmatrix} d_1 & a_{12} \\ d_2 & a_{22} \end{vmatrix} = xD$$

Risolvendo rispetto a x si ha

$$x = \frac{\begin{vmatrix} d_1 & a_{12} \\ d_2 & a_{22} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}} \tag{E.9}$$

Analogamente, si ottiene

$$y = \frac{\begin{vmatrix} a_{11} & d_1 \\ a_{21} & d_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}} \tag{E.10}$$

Notare che le equazioni E.9 e E.10 sono identiche alle equazioni E.2 e E.3. La soluzione per x e y in termini di determinanti viene chiamata *regola di Cramer*. Si osservi che il determinante che sta al numeratore si ottiene sostituendo in D la colonna associata alla grandezza incognita con la colonna associata ai lati destri delle equazioni E.7. Questo risultato si estende facilmente a sistemi con più di due equazioni.

ESEMPIO E.4 Risolvere le equazioni

$$\begin{aligned} x+y+z &= 2 \\ 2x-y-z &= 1 \\ x+2y-z &= -3 \end{aligned}$$

Soluzione
L'estensione delle equazioni E.9 e E.10 è

$$x = \frac{\begin{vmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ -3 & 2 & -1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & -1 & -1 \\ 1 & 2 & -1 \end{vmatrix}} = \frac{9}{9} = 1$$

Analogamente,

$$y = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & -1 \\ 1 & -3 & -1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & -1 & -1 \\ 1 & 2 & -1 \end{vmatrix}} = \frac{-9}{9} = -1$$

e

$$z = \frac{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 2 & -1 & 1 \\ 1 & 2 & -3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & -1 & -1 \\ 1 & 2 & -1 \end{vmatrix}} = \frac{18}{9} = 2$$

Cosa accade se $d_1 = d_2 = 0$ nell'equazione E.7? In tal caso, troviamo $x = y = 0$, che è una soluzione ovvia chiamata *soluzione banale*. L'unico modo di ottenere una soluzione non banale per un insieme di equazioni omogenee è che il denominatore che compare nelle equazioni E.9 ed E.10 sia nullo, ossia

$$D = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(E.11)}$$

Nel capitolo 10, quando tratteremo l'etene, incontreremo le equazioni

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0$$

e

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) = 0$$

dove c_1 e c_2 sono le incognite (corrispondenti a x e y nell'equazione E.7), α e β sono grandezze note, mentre E è l'energia degli elettroni π. Possiamo utilizzare l'equazione E.11 per ricavare un'espressione per le energie degli elettroni π dell'etene. L'equazione E.11 dice che affinché esista una soluzione non banale (c_1, c_2), dobbiamo avere che

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

ovvero che $(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$. Prendendo la radice quadrata di entrambi i membri e risolvendo rispetto a E si ottiene

$$E = \alpha \pm \beta$$

Nonostante abbiamo considerato solamente un sistema omogeneo di due equazioni algebriche, l'equazione E.11 si estende senza problemi a qualsiasi numero di esse. Sfrutteremo questo risultato nel prossimo capitolo.

Esercizi

E–1. Valutate il determinante

$$D = \begin{vmatrix} 2 & 1 & 1 \\ -1 & 3 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Sommate le colonna 2 alla colonna 1 per avere

$$\begin{vmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 2 & 3 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

e calcolatelo. Confrontate il vostro risultato con il valore di D. Ora sommate le righe 1 e 2 di D per ottenere

$$\begin{vmatrix} 1 & 4 & 3 \\ -1 & 3 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

e calcolatelo. Confrontate il vostro risultato con il valore di D dato sopra.

E–2. Facendo riferimento all'esercizio E–1, scambiate la colonna 1 con la 3 nell'espressione di D e calcolate il determinante che ne risulta. Confrontate il vostro risultato con il valore di D. Scambiate la riga 1 con la 2 di D e fate lo stesso.

E–3. Calcolate il determinante

$$D = \begin{vmatrix} 1 & 6 & 1 \\ -2 & 4 & -2 \\ 1 & -3 & 1 \end{vmatrix}$$

Potete determinare il suo valore semplicemente guardando la sua forma? Cosa potete dire riguardo al seguente determinante?

$$D = \begin{vmatrix} 2 & 6 & 1 \\ -4 & 4 & -2 \\ 2 & -3 & 1 \end{vmatrix}$$

E–4. Trovare i valori di x che soddisfano la seguente equazione determinantale

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0$$

E–5. Trovare i valori di x che soddisfano la seguente equazione determinantale

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

E–6. Dimostrare che

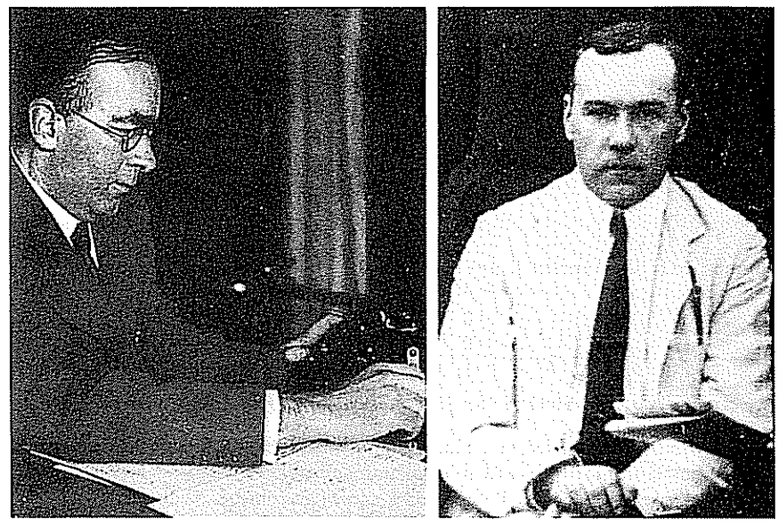
$$\begin{vmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 1$$

E–7. Risolvere il seguente sistema di equazioni usando la regola di Cramer

$$\begin{aligned} x + y &= 2 \\ 3x - 2y &= 5 \end{aligned}$$

E–8. Risolvere il seguente sistema di equazioni usando la regola di Cramer

$$\begin{aligned} x + 2y + 3z &= -5 \\ -x - 3y + z &= -14 \\ 2x + y + z &= 1 \end{aligned}$$



Douglas Hartree (sinistra) e Vladimir Fock (destra) negli anni Trenta formularono un metodo approssimato per calcolare le proprietà atomiche (e molecolari), che viene tuttora utilizzato. **Douglas Hartree** nacque il 27 marzo 1897 a Cambridge, in Inghilterra e morì nel 1958. Dopo aver ricevuto il Ph.D. in matematica applicata dall'Università di Cambridge nel 1926, trascorse il periodo dal 1929 al 1937 come cattedratico di matematica applicata e dal 1937 al 1946 come professore di fisica teorica all'Università di Manchester. Dal 1946 fino alla sua morte, fu il Plummer Professor di fisica matematica all'Università di Cambridge. Hartree fu un pioniere dell'uso dei calcolatori nella ricerca nel Regno Unito. Sviluppò potenti metodi di analisi numerica, che applicò a problemi di struttura atomica, balistica, fisica atmosferica e idrodinamica. Hartree fu anche un abile pianista e batterista. **Vladimir Fock** (anche Fok) nacque il 22 dicembre 1898 a Pietroburgo (più tardi chiamata Leningrado ed ora San Pietroburgo) in Russia, e morì nel 1974. Dopo essersi laureato all'Università di Pietroburgo nel 1922, passò il periodo tra il 1924 e il 1936 all'Istituto di Fisica e Tecnologia di Leningrado. Trascorse gli anni dal 1936 al 1953 all'Istituto di Fisica, dell'Accademia delle Scienze dell'URSS, poi ritornò all'Università di Leningrado, dove rimase fino alla sua morte. Fock generalizzò le equazioni di Hartree per includere il fatto che le funzioni d'onda elettroniche devono essere antisimmetriche per interscambio di una qualsiasi coppia di elettroni (il principio di esclusione di Pauli). La ricerca di Fock comprendeva l'elettrodinamica quantistica, la relatività generale e la fisica dello stato solido. Da adulto divenne quasi completamente sordo.

Capitolo 7

I metodi di approssimazione

Nel capitolo 6 abbiamo affermato che l'equazione di Schrödinger non può essere risolta in modo esatto per qualsiasi sistema, atomo o molecola, più complesso dell'atomo di idrogeno. Ad una prima riflessione, certamente questa affermazione sembra privare la meccanica quantistica di ogni interesse per i chimici, ma fortunatamente si possono usare metodi di approssimazione per risolvere l'equazione di Schrödinger quasi con ogni precisione desiderata. Nel presente capitolo, presenteremo i due metodi più largamente utilizzati, il metodo variazionale e la teoria delle perturbazioni. Esporremo le equazioni basilari del metodo variazionale e della teoria delle perturbazioni, poi le applicheremo ad una serie di problemi.

7.1. Il metodo variazionale fornisce un limite superiore all'energia dello stato fondamentale di un sistema

Per prima cosa, trattiamo il *metodo variazionale*. Si consideri lo stato fondamentale di un qualche sistema arbitrario. La funzione d'onda ψ_0 e l'energia E_0 dello stato fondamentale soddisfano l'equazione di Schrödinger

$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0 \tag{7.1}$$

Moltiplicando l'equazione 7.1 a sinistra per ψ_0^* e integrando su tutto lo spazio si ottiene

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} \tag{7.2}$$

dove $d\tau$ rappresenta l'elemento di volume appropriato. Nell'equazione 7.2 non abbiamo posto il denominatore uguale ad uno per poter avere la possibilità che ψ_0 non sia anticipatamente normalizzata. Un bellissimo teorema afferma che se nell'equazione 7.2 si sostituisce ψ_0 con una qualsiasi altra funzione ϕ e si calcola l'energia corrispondente secondo la formula

$$E_\phi = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \tag{7.3}$$

allora E_ϕ sarà più grande dell'energia dello stato fondamentale E_0. In forma di equazione, si ha il *principio variazionale*

$$E_\phi \geq E_0 \tag{7.4}$$

dove vale l'uguaglianza solo se $\phi = \psi_0$, la funzione d'onda esatta. Non dimostreremo il principio variazionale in questa sede (anche se è piuttosto semplice), ma l'esercizio 7–1 fornisce, passo per passo, una guida alla sua dimostrazione.

Il principio variazionale dice che possiamo calcolare un limite superiore per E_0 utilizzando la funzione di prova che desideriamo. In un certo senso, quanto più ϕ è vicina a ψ_0, tanto più E_ϕ sarà vicina a E_0. Possiamo scegliere la funzione di prova ϕ in modo tale che essa dipenda da alcuni parametri arbitrari, α, β, γ, ..., chiamati *parametri variazionali*. L'energia dipenderà anch'essa da tali parametri variazionali e l'equazione 7.4 si leggerà come

$$E_\phi(\alpha, \beta, \gamma, \ldots) \geq E_0 \tag{7.5}$$

Ora possiamo minimizzare E_ϕ rispetto a ciascun parametro variazionale e determinare in questo modo il miglior stato fondamentale ottenibile dalla nostra funzione d'onda. Come esempio specifico, si consideri lo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno. Anche se sappiamo dal capitolo 6 di poter risolvere questo problema esattamente, assumiamo di non poterlo fare e utilizziamo il metodo variazionale. In seguito confronteremo il nostro risultato variazionale col risultato esatto. Siccome nello stato fondamentale si ha $l = 0$, l'operatore hamiltoniano è (cf. l'equazione 6.43)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{7.6}$$

Anche se non conoscessimo la soluzione esatta, ci aspetteremmo che la funzione d'onda vada a zero aumentando r. Di conseguenza, come *funzione di prova*, adotteremo una gaussiana della forma $\phi(r) = e^{-\alpha r^2}$, dove α è un parametro variazionale. Con un calcolo diretto, possiamo var vedere che (cf. l'esercizio 7–2)

$$4\pi\int_0^\infty \phi^*(r)\hat{H}\phi(r)r^2 dr = \frac{3\hbar^2\pi^{3/2}}{4\sqrt{2}m_e\alpha^{1/2}} - \frac{e^2}{4\varepsilon_0\alpha}$$

e che

$$4\pi\int_0^\infty \phi^*(r)\phi(r)r^2 dr = \left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{3/2}$$

Quindi, per l'equazione 7.3,

$$E(\alpha) = \frac{3\hbar^2\alpha}{2m_e} - \frac{e^2\alpha^{1/2}}{2^{1/2}\varepsilon_0\pi^{3/2}} \tag{7.7}$$

Ora minimizziamo $E(\alpha)$ rispetto ad α ponendo uguale a zero la derivata di $E(\alpha)$ rispetto ad α. Risolviamo l'equazione

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = \frac{3\hbar^2}{2m_e} - \frac{e^2}{(2\pi)^{3/2}\varepsilon_0\alpha^{1/2}} = 0$$

per α ottenendo

$$\alpha = \frac{m_e^2 e^4}{18\pi^3\varepsilon_0^2\hbar^4} \tag{7.8}$$

come valore di α che minimizza $E(\alpha)$. Andando a sostituire l'equazione 7.8 nella 7.7, troviamo che

$$E_{\min} = -\frac{4}{3\pi}\left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right) = -0.424\left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right) \tag{7.9}$$

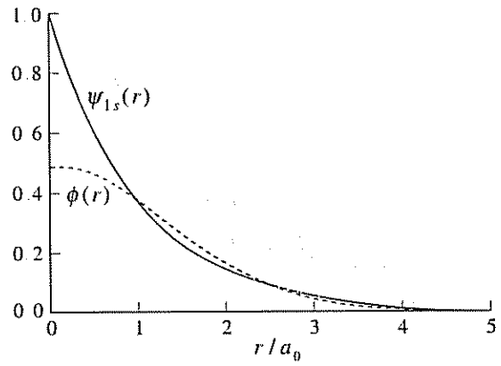


Figura 7.1
Confronto tra la funzione d'onda di prova ottimizzata $\phi(r) = (2\alpha/\pi)^{3/4}e^{-\alpha r^2}$, dove α è dato dall'equazione 7.8 (linea tratteggiata) e la funzione d'onda esatta dello stato fondamentale dell'idrogeno, $\psi(r) = (1/\pi a_0^3)^{1/2}e^{-r/a_0}$, dove $a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$ è il raggio di Bohr (linea continua). Entrambe le funzioni sono disegnate in funzione della distanza ridotta, r/a_0, e l'asse verticale è espresso in unità di $1/(\pi a_0^3)^{1/2}$.

da confrontarsi col valore esatto (equazione 6.44)

$$E_0 = -\frac{1}{2}\left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right) = -0.500\left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right) \tag{7.10}$$

Si noti che $E_{\min} > E_0$, come ci assicura il teorema variazionale.

La funzione di prova normalizzata è data da $\phi(r) = (2\alpha/\pi)^{3/4}e^{-\alpha r^2}$, in cui α è il parametro dato dall'equazione 7.8, mentre la funzione d'onda esatta dello stato fondamentale (l'orbitale $1s$ dell'idrogeno) è data da $(1/\pi a_0^3)^{1/2}e^{-r/a_0}$, dove $a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$ è il raggio di Bohr. Possiamo confrontare queste due funzioni dapprima esprimendo α in termini di a_0, cioè

$$\alpha = \frac{m_e^2 e^4}{18\pi^3\varepsilon_0^2\hbar^4} = \frac{16}{18\pi}\cdot\frac{m_e^2 e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^4} = \frac{8}{9\pi}\cdot\frac{1}{a_0^2}$$

Quindi, possiamo scrivere la funzione d'onda di prova nella seguente maniera

$$\phi(r) = \frac{8}{3^{3/2}\pi}\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-(8/9\pi)r^2/a_0^2}$$

Nella figura 7.1 questo risultato viene confrontato con ψ_{1s}.

Il nostro calcolo variazionale dell'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno ci porta a un risultato che è a meno del 20% rispetto al risultato esatto. Questo risultato è stato ottenuto usando una funzione di prova con un solo parametro variazionale. Possiamo conseguire risultati progressivamente migliori utilizzando funzioni di prova più flessibili che contengono un maggior numero di parametri. Infatti, nel paragrafo 7–3 vedremo una tale successione (Tabella 7.1) tendere all'energia esatta.

ESEMPIO 7.1 Si usi una funzione di prova della forma $e^{-\alpha r}$ per calcolare l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno.

Soluzione
L'operatore hamiltoniano dello stato fondamentale dell'idrogeno è dato dall'equazione 7.6. Perciò

$$\hat{H}e^{-\alpha r} = \frac{\alpha\hbar^2}{2m_e r^2}(2r - \alpha r^2)e^{-\alpha r} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}e^{-\alpha r}$$

e il numeratore dell'equazione 7.3 è

$$\begin{aligned}\text{numeratore} &= 4\pi\int_0^\infty e^{-\alpha r}\hat{H}e^{-\alpha r}r^2dr\\ &= \frac{2\pi\alpha\hbar^2}{m_e}\int_0^\infty(2r-\alpha r^2)e^{-2\alpha r}dr-\frac{e^2}{\varepsilon_0}\int_0^\infty e^{-2\alpha r}rdr\\ &= \frac{2\pi\alpha\hbar^2}{m_e}\left[\frac{2}{(2\alpha)^2}-\frac{2\alpha}{(2\alpha)^3}\right]-\frac{e^2}{\varepsilon_0}\frac{1}{(2\alpha)^2}\\ &= \frac{\pi\hbar^2}{2m_e\alpha}-\frac{e^2}{4\varepsilon_0\alpha^2}\end{aligned}$$

Abbiamo sfruttato il fatto che

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax}dx=\frac{n!}{a^{n+1}}$$

per calcolare tutti gli integrali che appaiono qui sopra. Allo stesso modo, il denominatore dell'equazione 7.3 è

$$\text{denominatore}=4\pi\int_0^\infty e^{-2\alpha r}r^2dr=\frac{8\pi}{(2\alpha)^3}=\frac{\pi}{\alpha^3}$$

e così

$$E(\alpha)=\frac{\hbar^2\alpha^2}{2m_e}-\frac{e^2\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$$

Ponendo $dE/d\alpha=0$ si ha

$$\alpha=\frac{m_e e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}$$

e la sostituzione di questo risultato in $E(\alpha)$ dà

$$E_{\min}=-\frac{1}{2}\left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right)$$

Guarda caso, si tratta dell'energia esatta dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno. Abbiamo scelto fortuitamente l'esatta forma della funzione d'onda dello stato fondamentale e per questo abbiamo ottenuto l'energia esatta.

ESEMPIO 7.2 Si sfrutti il principio variazionale per dare una stima dell'energia dello stato fondamentale di un oscillatore armonico usando la funzione di prova

$$\phi(x)=\frac{1}{1+\beta x^2}$$

Soluzione
L'operatore hamiltoniano di un oscillatore armonico è

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{k}{2}x^2$$

Quindi possiamo calcolare prima $d^2\phi/dx^2$, che risulta essere

$$\frac{d^2\phi}{dx^2}=-\frac{2\beta}{(1+\beta x^2)^2}+\frac{8\beta^2x^2}{(1+\beta x^2)^3}$$

Il numeratore dell'equazione 7.3 è

$$\begin{aligned}\text{numeratore} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\int_{-\infty}^\infty\left[-\frac{2\beta}{(1+\beta x^2)^3}+\frac{8\beta^2x^2}{(1+\beta x^2)^4}\right]dx\\ &\quad+\frac{k}{2}\int_{-\infty}^\infty\frac{x^2dx}{(1+\beta x^2)^2}\end{aligned}$$

Gli integrali necessari si possono trovare nelle apposite tavole e sono

$$\int_{-\infty}^\infty\frac{dx}{(1+\beta x^2)^3}=\frac{3\pi}{8\beta^{1/2}}$$

$$\int_{-\infty}^\infty\frac{x^2dx}{(1+\beta x^2)^4}=\frac{\pi}{16\beta^{1/2}}$$

e

$$\int_{-\infty}^\infty\frac{x^2dx}{(1+\beta x^2)^2}=\frac{\pi}{2\beta^{3/2}}$$

Utilizzando questi integrali otteniamo

$$\begin{aligned}\text{numeratore} &= \frac{\hbar^2\beta}{\mu}\cdot\frac{3\pi}{8\beta^{1/2}}-\frac{4\hbar^2\beta^2}{\mu}\cdot\frac{\pi}{16\beta^{1/2}}+\frac{k}{2}\cdot\frac{\pi}{2\beta^{3/2}}\\ &= \frac{\hbar^2\pi}{8\mu}\beta^{1/2}+\frac{k\pi}{4\beta^{3/2}}\end{aligned}$$

Il denominatore dell'equazione 7.3 è

$$\text{denominatore}=\int_{-\infty}^\infty\frac{dx}{(1+\beta x^2)^2}=\frac{\pi}{2\beta^{1/2}}$$

e quindi $E(\beta)$ è data da

$$E(\beta)=\frac{\hbar^2}{4\mu}\beta+\frac{k}{2\beta}$$

Per trovare il valore minimo di $E(\beta)$, utilizziamo

$$\frac{dE}{d\beta}=\frac{\hbar^2}{4\mu}-\frac{k}{2\beta^2}=0$$

e troviamo che il valore ottimale di β è

$$\beta=\frac{(2\mu k)^{1/2}}{\hbar}$$

Sostituendo questo valore nell'equazione per $E(\beta)$, otteniamo

$$\begin{aligned}E_{\min} &= \frac{2^{1/2}}{4}\hbar\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}+\frac{1}{2^{3/2}}\hbar\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}\\ &= \frac{\hbar}{2^{1/2}}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}=0.707\,\hbar\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}\end{aligned}$$

Il valore esatto dell'energia dello stato fondamentale di un oscillatore armonico è (equazione 5.30)

$$E_{\text{esatta}}=\frac{\hbar}{2}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}=0.500\,\hbar\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$$

in tal modo osserviamo che la nostra semplice funzione di prova fornisce un risultato che è circa il 40% più elevato.

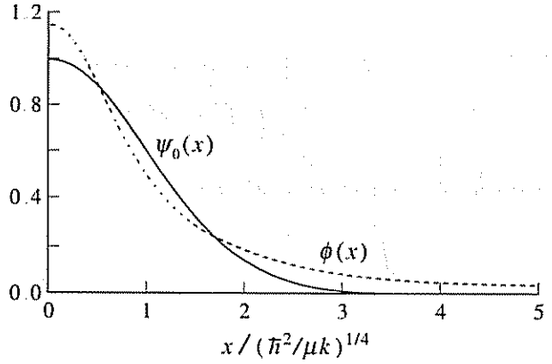


Figura 7.2
Un confronto tra la funzione di prova ottimizzata e normalizzata dell'esempio 7–2 (linea tratteggiata) e la funzione d'onda esatta dello stato fondamentale dell'oscillatore armonico (linea continua). Entrambe le funzioni sono disegnate in funzione di $x/(\hbar^2/\mu k)^{1/4}$ e l'asse verticale è espresso in unità di $(\alpha/\pi)^{1/4}$, in cui $\alpha = (k\mu)^{1/2}/\hbar$ (si veda l'esempio 7–3).

Nella figura 7.2 la funzione di prova ottimizzata e normalizzata dell'esempio 7–2 viene confrontata con la funzione d'onda esatta dello stato fondamentale dell'oscillatore armonico, $\psi_0(x) = (\alpha/\pi)^{1/4}e^{-\alpha x^2/2}$, dove $\alpha = (k\mu)^{1/2}/\hbar$ (si veda il paragrafo 5–6). Notare che la funzione d'onda di prova possiede un'ampiezza maggiore a grandi distanze.

ESEMPIO 7.3 Determinare la funzione di prova ottimizzata e normalizzata dell'esempio 7–2.

Soluzione
La funzione di prova ottimizzata (non normalizzata) tratta dall'esempio 7–2 è

$$\phi(x) = \frac{1}{1+\beta x^2}$$

con $\beta = (2\mu k)^{1/2}/\hbar$. Per normalizzare $\phi(x)$, abbiamo bisogno di calcolare

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi^2(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{(1+\beta x^2)^2}$$

Il valore di questo integrale viene dato nell'esempio 7–2 ed è $\pi/2\beta^{1/2}$, perciò la funzione di prova ottimizzata e normalizzata è

$$\phi(x) = \frac{(4\beta/\pi^2)^{1/4}}{1+\beta x^2}$$

In termini del parametro $\alpha = (\mu k)^{1/2}/\hbar$ che appare nella soluzione esatta, si ha $\beta = 2^{1/2}\alpha$, e quindi

$$\phi(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \frac{(2^{5/2}/\pi)^{1/4}}{1+2^{1/2}\alpha x^2} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \frac{1.158}{1+2^{1/2}\alpha x^2}$$

Questa funzione è rappresentata nel grafico della figura 7.2.

Sinora abbiamo applicato il metodo variazionale a due problemi che in realtà sappiamo come risolvere in modo esatto. Ora applichiamolo ad un problema del quale non conosciamo la soluzione esatta. Useremo il metodo variazionale per dare

una stima dell'energia dello stato fondamentale dell'atomo di elio. Alla fine del capitolo 6 abbiamo visto che l'operatore hamiltoniano dell'atomo di elio è

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{12}} \tag{7.11}$$

Per questo sistema, l'equazione di Schrödinger non può essere risolta esattamente a causa del termine che contiene r_{12}. Si può riscrivere l'equazione 7.11 nella forma

$$\hat{H} = \hat{H}_{\mathrm{H}}(1) + \hat{H}_{\mathrm{H}}(2) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{12}} \tag{7.12}$$

dove

$$\hat{H}_{\mathrm{H}}(j) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_j^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_j} \qquad j = 1 \text{ e } 2 \tag{7.13}$$

è l'operatore hamiltoniano di un singolo elettrone orbitante attorno ad un nucleo di elio. Quindi, $\hat{H}_{\mathrm{H}}(1)$ e $\hat{H}_{\mathrm{H}}(2)$ soddisfano l'equazione

$$\hat{H}_{\mathrm{H}}(j)\psi_{\mathrm{H}}(r_j,\theta_j,\phi_j) = E_j\psi_{\mathrm{H}}(r_j,\theta_j,\phi_j) \qquad j = 1 \text{ o } 2 \tag{7.14}$$

dove $\psi_{\mathrm{H}}(r_j,\theta_j,\phi_j)$ è una funzione d'onda idrogenoide con $Z = 2$ (tabella 6.6) e in cui i valori E_j sono forniti da (esercizio 6–34)

$$E_j = -\frac{Z^2 m_e e^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2 n_j^2} \qquad j = 1 \text{ o } 2 \tag{7.15}$$

con $Z = 2$. Se ignorassimo il termine di repulsione interelettronica ($e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{12}$), allora l'operatore hamiltoniano sarebbe separabile e la funzione d'onda dello stato fondamentale sarebbe (paragrafo 3–9)

$$\phi_0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \tag{7.16}$$

dove (tabella 6.5)

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}_j) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-Zr_j/a_0} \qquad j = 1 \text{ o } 2 \tag{7.17}$$

in cui $a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$. Possiamo adoperare le equazioni 7.16 e 7.17 come funzione di prova usando Z come costante variazionale. Così dobbiamo calcolare

$$E(Z) = \int \phi_0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\hat{H}\phi_0(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{7.18}$$

con $\hat{H}$ fornita dall'equazione 7.11. Il calcolo dell'integrale, quantunque semplice, è un po' lungo e verrà eseguito passo per passo nell'esercizio 7–32. Il risultato è

$$E(Z) = \frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\left(Z^2 - \frac{27}{8}Z\right) \tag{7.19}$$

L'equazione 7.19 suggerisce che è conveniente esprimere E in unità $m_e e^4/16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2$, quindi possiamo scrivere l'equazione 7.19 nel modo seguente

$$E(Z) = Z^2 - \frac{27}{8}Z \tag{7.20}$$

Minimizzando $E(Z)$ rispetto a Z, troviamo che $Z_{\min} = 27/16$. Sostituiamo questo risultato nell'equazione 7.20 per ottenere

$$E_{\min} = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 = -2.8477 \tag{7.21}$$

che va confrontato col miglior risultato che si è calcolato, -2.9037 (in unità di $m_e e^4/16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2$), il quale è in eccellente accordo col risultato sperimentale, (-2.9033). Quindi, considerando la semplicità della funzione di prova, abbiamo raggiunto un risultato piuttosto buono.

Il valore di Z che minimizza E si può interpretare come una *carica nucleare effettiva*. Il fatto che Z risulti essere minore di 2 riflette il fatto che ciascun elettrone scherma parzialmente il nucleo nei confronti dell'altro elettrone, per cui la carica netta effettiva viene ridotta da 2 a $27/16$.

7.2. Una funzione di prova che dipende linearmente dai parametri variazionali dà luogo ad un determinante secolare

Come ulteriore esempio sul metodo variazionale, si consideri una particella contenuta in una scatola unidimensionale. Anche in assenza di una precedente conoscenza della funzione d'onda esatta dello stato fondamentale, ci dovremmo aspettare che essa sia simmetrica rispetto a $x = a/2$ e che vada a zero in corrispondenza delle pareti. Una delle funzioni più semplici con queste proprietà è $x^n(a-x)^n$, dove n è un intero positivo. Di conseguenza, diamo una stima di E_0 usando

$$\phi = c_1 x(a-x) + c_2 x^2(a-x)^2 \tag{7.22}$$

come funzione di prova, dove c_1 e c_2 sono i parametri variazionali. Se la ϕ dell'equazione 7.22 viene utilizzata come funzione d'onda, dopo un calcolo abbastanza lungo ma semplice, troviamo che

$$E_{\min} = 0.125002\frac{h^2}{ma^2} \tag{7.23}$$

da confrontare con

$$E_{\text{esatta}} = \frac{h^2}{8ma^2} = 0.125000\frac{h^2}{ma^2} \tag{7.24}$$

Perciò osserviamo che l'uso di una funzione di prova avente più di un parametro può produrre risultati impressionanti. Il prezzo da pagare è un calcolo corrispondentemente più esteso. Fortunatamente, esiste un modo sistematico per trattare una funzione d'onda come quella che appare nell'equazione 7.22. Si noti che l'equazione 7.22 è una combinazione lineare di funzioni. Tale funzione di prova può essere scritta in modo generale come segue

$$\phi = \sum_{n=1}^{N} c_n f_n \tag{7.25}$$

dove c_n sono parametri variazionali e f_n sono funzioni arbitrarie note. Nei capitoli successivi utilizzeremo spesso tale funzione di prova. Per semplicità nell'equazione 7.25 assumeremo che $N = 2$ e che c_n e f_n siano reali. Nell'esercizio 7–17 ridurremo queste restrizioni.

Si consideri

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2$$

Allora,

$$\begin{aligned}\int \phi\hat{H}\phi d\tau &= \int (c_1 f_1 + c_2 f_2)\hat{H}(c_1 f_1 + c_2 f_2)d\tau \\ &= c_1^2 \int f_1\hat{H}f_1 d\tau + c_1 c_2 \int f_1\hat{H}f_2 d\tau \\ &\quad + c_1 c_2 \int f_2\hat{H}f_1 d\tau + c_2^2 \int f_2\hat{H}f_2 d\tau \\ &= c_1^2 H_{11} + c_1 c_2 H_{12} + c_1 c_2 H_{21} + c_2^2 H_{22}\end{aligned} \tag{7.26}$$

dove

$$H_{ij} = \int f_i \hat{H} f_j d\tau \tag{7.27}$$

Nel paragrafo 4–5 abbiamo appreso che gli operatori quantistici devono essere hermitiani per garantire che i loro autovalori siano numeri reali. L'equazione 4.31 fornisce la relazione che un operatore hermitiano deve soddisfare, che secondo la notazione utilizzata nell'equazione 7.27, diventa

$$\int f_i \hat{H} f_j d\tau = \int f_j \hat{H} f_i d\tau \tag{7.28}$$

In termini delle quantità H_{ij}, fornite nell'equazione 7.27, la 7.28 afferma che $H_{ij} = H_{ji}$. Utilizzando questo risultato, l'equazione 7.26 diventa

$$\int \phi\hat{H}\phi d\tau = c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22} \tag{7.29}$$

Analogamente, abbiamo

$$\int \phi^2 d\tau = c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22} \tag{7.30}$$

dove

$$S_{ij} = S_{ji} = \int f_i f_j d\tau \tag{7.31}$$

Le quantità H_{ij} e S_{ij} vengono chiamate *elementi di matrice*. Sostituendo le equazioni 7.26 e 7.30 nella 7.3, troviamo

$$E(c_1, c_2) = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} \tag{7.32}$$

in cui va sottolineato che E è una funzione dei parametri variazionali c_1 e c_2.

Prima di derivare $E(c_1, c_2)$ nell'equazione 7.32 rispetto a c_1 e c_2, è conveniente scrivere la 7.32 nella forma

$$E(c_1, c_2)(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) = c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22} \tag{7.33}$$

Se deriviamo l'equazione 7.33 rispetto a c_1, troviamo che

$$(2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})E + \frac{\partial E}{\partial c_1}(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} \tag{7.34}$$

Dal momento che stiamo minimizzando E rispetto a c_1, abbiamo $\partial E/\partial c_1 = 0$ e così l'equazione 7.34 diventa

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \tag{7.35}$$

In maniera del tutto simile, derivando $E(c_1, c_2)$ rispetto a c_2 anziché rispetto a c_1, troviamo

$$c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \tag{7.36}$$

Le equazioni 7.35 e 7.36 formano una coppia di equazioni algebriche lineari in c_1 e c_2. Esiste una soluzione non banale, cioè una soluzione che non è semplicemente $c_1 = c_2 = 0$, se e solo se il determinante dei coefficienti è nullo (Appendice E), ossia

se e solo se

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \qquad (7.37)$$

Questo determinante viene denominato *determinante secolare*. Quando si sviluppa questo deteminante 2×2, si ottiene un'equazione quadratica in E, chiamata *equazione secolare*. L'equazione secolare quadratica fornisce due valori per E e noi assumiamo il più piccolo dei due come nostra approssimazione variazionale dell'energia dello stato fondamentale.

Per illustrare l'utilizzo della 7.37, ritorniamo indietro alla soluzione del problema della particella in una scatola unidimensionale usando variazionalmente l'equazione 7.22 come funzione di prova. Per convenienza, porremo $a = 1$. In questo caso, si ha

$$f_1 = x(1-x) \qquad \text{e} \qquad f_2 = x^2(1-x)^2 \qquad (7.38)$$

e gli elementi di matrice (si vedano le equazioni 7.27 e 7.31) sono (si dia un'occhiata all'esercizio 7–26)

$$H_{11} = \frac{\hbar^2}{6m} \qquad S_{11} = \frac{1}{30}$$
$$H_{12} = H_{21} = \frac{\hbar^2}{30m} \qquad S_{12} = S_{21} = \frac{1}{140}$$
$$H_{22} = \frac{\hbar^2}{105m} \qquad S_{22} = \frac{1}{630}$$

ESEMPIO 7.4 Usando l'equazione 7.38, si faccia vedere esplicitamente che $H_{12} = H_{21}$.

Soluzione
Utilizzando l'operatore hamiltoniano di una particella in una scatola, abbiamo

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int_0^1 f_1 \hat{H} f_2 dx \\ &= \int_0^1 x(1-x)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}x^2(1-x)^2\right]dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^1 x(1-x)[2-12x+12x^2]dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(-\frac{1}{15}\right) = \frac{\hbar^2}{30m} \end{aligned}$$

Analogamente,

$$\begin{aligned} H_{21} &= \int_0^1 f_2 \hat{H} f_1 dx \\ &= \int_0^1 x^2(1-x)^2\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}x(1-x)\right]dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^1 x^2(1-x)^2(-2)dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(-\frac{1}{15}\right) = \frac{\hbar^2}{30m} \end{aligned}$$

Sostituendo gli elementi di matrice H_{ij} e S_{ij} dentro il determinante secolare (Equazione 7.37) si ha

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{6} - \frac{E'}{30} & \frac{1}{30} - \frac{E'}{140} \\ \frac{1}{30} - \frac{E'}{140} & \frac{1}{105} - \frac{E'}{630} \end{vmatrix} = 0$$

dove $E' = Em/\hbar^2$. La corrispondente equazione secolare è

$$E'^2 - 56E' + 252 = 0$$

le cui radici sono

$$E' = \frac{56 \pm \sqrt{2128}}{2} = 51.065 \text{ e } 4.93487$$

Noi scegliamo la radice inferiore ottenendo

$$E_{\text{min}} = 4.93487\frac{\hbar^2}{m} = 0.125002\frac{\hbar^2}{m}$$

che va confrontata con (va ricordato che $a = 1$)

$$E_{\text{esatta}} = \frac{\hbar^2}{8m} = 0.125000\frac{\hbar^2}{m}$$

In questo caso, l'eccellente accordo è migliore di quanto ci si aspetterebbe normalmente nel caso di una funzione di prova così semplice. Notare che $E_{\text{min}} > E_{\text{esatta}}$, come deve essere.

ESEMPIO 7.5 Si determini la funzione di prova normalizzata nella nostra trattazione variazionale della particella in una scatola.

Soluzione
Per ricavare la funzione di prova, dobbiamo determinare c_1 e c_2 nell'equazione 7.22. Tali quantità sono fornite dalle equazioni 7.35 e 7.36, le quali sono due equazioni algebriche che portano al determinante secolare 7.37. Questa coppia di equazioni non sono indipendenti l'una dall'altra, perciò usiamo la prima per calcolare il rapporto c_2/c_1:

$$\frac{c_2}{c_1} = -\frac{H_{11} - ES_{11}}{H_{12} - ES_{12}} = -\frac{\frac{\hbar^2}{6m} - \left(4.93487\frac{\hbar^2}{m}\right)\frac{1}{30}}{\frac{\hbar^2}{30m} - \left(4.93487\frac{\hbar^2}{m}\right)\frac{1}{140}} = 1.133$$

ovvero $c_2 = 1.133c_1$. A questo punto, abbiamo

$$\phi(x) = c_1[x(1-x) + 1.133x^2(1-x)^2]$$

Ora determiniamo c_1 richiedendo che $\phi(x)$ sia normalizzata.

$$\int_0^1 \phi^2(x)dx = c_1^2\int_0^1\left[x^2(1-x)^2 + 2.266x^3(1-x)^3 + 1.284x^4(1-x)^4\right]dx = 1$$

Anziché ripartire l'integrando in singoli monomi, è molto più conveniente usare

$$\int_0^1 x^m(1-x)^n dx = \frac{m!n!}{(m+n+1)!}$$

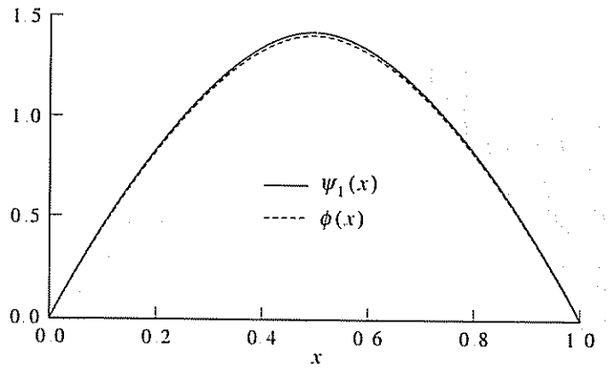


Figura 7.3
Confronto tra la funzione di prova ottimizzata e normalizzata che abbiamo calcolato nell'esempio 7–5 (linea tratteggiata) con la funzione d'onda esatta dello stato fondamentale della particella in una scatola, $\psi_1(x) = 2^{1/2}\sin\pi x$ (linea continua). Si è assunto che la lunghezza della scatola sia uguale a 1.

nel qual caso

$$\int_0^1 \phi^2(x)dx = c_1^2\left[\frac{2!2!}{5!} + 2.266\frac{3!3!}{7!} + 1.284\frac{4!4!}{9!}\right] = 0.05156c_1^2 = 1$$

ottenendo come risultato $c_1 = 4.404$. Quindi, la funzione di prova normalizzata è

$$\phi(x) = 4.404x(1-x) + 4.990x^2(1-x)^2$$

La figura 7.3 mette a confronto $\phi(x)$ con la funzione d'onda esatta dello stato fondamentale della particella in una scatola (con $a = 1$), $\psi_1(x) = 2^{1/2}\sin\pi x$.

È probabile che vi domandiate quale sia il significato fisico dell'altra radice dell'equazione 7.37. Risulta che essa sia un limite superiore dell'energia del primo stato eccitato della particella contenuta nella scatola. Il valore che abbiamo calcolato in precedenza è $1.2935\ h^2/m$, che va confrontato con il valore esatto di $4h^2/8ma^2$, ossia $0.5000\ h^2/m$. Perciò, osserviamo che sebbene la seconda radice costituisca un limite superiore di E_2, esso è piuttosto rozzo. Anche se esistono metodi per fornire migliori stime delle energie degli stati eccitati, ci limiteremo a determinare solamente le energie dello stato fondamentale.

Se utilizziamo una combinazione lineare di N funzioni come nell'equazione 7.25, anziché usare una combinazione lineare di due funzioni come abbiamo fatto sinora, allora otteniamo un sistema di N equazioni algebriche lineari nei valori c_j:

$$\begin{aligned}
c_1(H_{11} - ES_{11}) &+ c_2(H_{12} - ES_{21}) &&+ \cdots + c_N(H_{1N} - ES_{1N}) = 0\\
c_1(H_{12} - ES_{12}) &+ c_2(H_{22} - ES_{22}) &&+ \cdots + c_N(H_{2N} - ES_{2N}) = 0\\
&\vdots &&\vdots\\
c_1(H_{1N} - ES_{1N}) &+ c_2(H_{2N} - ES_{2N}) &&+ \cdots + c_N(H_{NN} - ES_{NN}) = 0
\end{aligned} \qquad (7.39)$$

Per ottenere una soluzione non banale di questo insieme di equazioni, dobbiamo avere che

$$\begin{vmatrix}
H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1N} - ES_{1N}\\
H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} & \cdots & H_{2N} - ES_{2N}\\
\vdots & \vdots & & \vdots\\
H_{1N} - ES_{1N} & H_{2N} - ES_{2N} & \cdots & H_{NN} - ES_{NN}
\end{vmatrix} = 0 \qquad (7.40)$$

Nello scrivere la 7.40, abbiamo sfruttato il fatto che $\hat{H}$ è un operatore hermitiano, perciò $H_{ij} = H_{ji}$. L'equazione secolare associata a questo determinante secolare è un'equazione polinomiale di grado N in E. Elegiamo la soluzione più piccola dell'equazione secolare di ordine N come approssimazione dell'energia dello stato fondamentale. Di solito, la radice più piccola viene determinata numericamente per valori di N maggiori di due. In realtà, questo è un problema numerico standard e viene risolto da un buon numero di programmi per calcolatore già esistenti.

Una volta che si è determinata la soluzione più piccola dell'equazione 7.40, possiamo andare a sostituirla all'interno dell'equazione 7.39 per determinare i coefficienti c_j. Come nell'esempio 7–5, soltanto $N-1$ di queste equazioni sono indipendenti, quindi possiamo usarle per determinare, ad esempio, soltanto i rapporti $c_2/c_1, c_3/c_1, \ldots, c_N/c_1$. Successivamente possiamo determinare c_1 richiedendo che la funzione di prova ϕ sia normalizzata, così come abbiamo fatto nell'esempio 7–5.

7.3. Le funzioni di prova possono essere combinazioni lineari di funzioni che a loro volta contengono parametri variazionali

È una pratica abbastanza comune utilizzare funzioni di prova della forma

$$\phi = \sum_{j=1}^{N} c_j f_j$$

dove le stesse f_j contengono parametri variazionali. Per esempio, una siffatta funzione di prova per l'atomo di idrogeno è

$$\phi = \sum_{j=1}^{N} c_j e^{-\alpha_j r^2}$$

in cui c_j e α_j sono trattati come parametri variazionali. Nel paragrafo 7–1 abbiamo constatato che l'utilizzo di un solo termine fornisce un'energia di -0.424 $(m_e e^4/16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2)$, da confrontarsi col valore esatto di -0.500 $(m_e e^4/16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2)$. La tabella 7.1 mostra i risultati che si ottengono assumendo più termini. Possiamo osservare che aumentando N ci si avvicina al valore esatto. Comunque, bisogna rendersi conto che in questo caso non si ottiene un semplice determinante secolare, perché ϕ è lineare solamente nei c_j ma non negli α_j. La minimizzazione di E rispetto ai c_j e agli α_j è piuttosto complicata, richiedendo $2N$ parametri, e deve essere calcolata numericamente. Fortunatamente, per realizzare questo compito si possono utilizzare un certo numero di algoritmi facilmente accessibili.

N	$E_{\min}/(m_e e^4/16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2)$
1	−0.424413
2	−0.485813
3	−0.496967
4	−0.499276
5	−0.49976
6	−0.49988
8	−0.49992
16	−0.49998

Tabella 7.1
L'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno usando una funzione di prova della forma $\phi = \sum_{j=1}^{N} c_j e^{-\alpha_j r^2}$, dove c_j e α_j sono trattati come parametri variazionali. Il valore esatto è −0.500 000.

7.4. La teoria perturbativa esprime la soluzione di un problema in termini di un'altro problema risolto in precedenza

L'idea che sostiene la teoria delle perturbazioni è la seguente. Supponiamo di non essere capaci di risolvere l'equazione di Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{7.41}$$

per un qualche sistema a cui siamo interessati, ma che sappiamo come risolverla per un'altro sistema che è in un certo senso simile. Possiamo scrivere l'operatore hamiltoniano che appare nell'equazione 7.41 nella forma

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \tag{7.42}$$

dove

$$\hat{H}^{(0)}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)} \tag{7.43}$$

è l'equazione di Schrödinger che possiamo risolvere esattamente. Denominiamo il primo termine dell'equazione 7.42 come *operatore hamiltoniano imperturbato* e il termine addizionale come *perturbazione*. Intuitivamente ci si potrebbe aspettare che se il termine di perturbazione è in un certo senso piccolo, allora la soluzione dell'equazione 7.41 dovrebbe essere vicina alla soluzione della 7.43. Ad esempio, nel caso di un oscillatore anarmonico con

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{6}\gamma x^3 + \frac{b}{24}x^4$$

trattiamo il termine anarmonico, $\gamma x^3/6 + bx^4/24$, come perturbazione dell'oscillatore armonico, e scriviamo (capitolo 5)

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{(0)} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \\
\psi_v^{(0)}(x) &= \left[\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}\frac{1}{2^v v!}\right]^{1/2} H_v(\alpha^{1/2}x)e^{-\alpha x^2/2} \\
E_v^{(0)} &= \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \qquad v = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \\
H^{(1)} &= \frac{1}{6}\gamma x^3 + \frac{b}{24}x^4
\end{aligned} \tag{7.44}$$

dove $\alpha = (k\mu/\hbar^2)^{1/2}$.

Per applicare la teoria perturbativa alla soluzione dell'equazione 7.41 con $\hat{H}$ dato dall'equazione 7.42, scriviamo ψ e E nella forma

$$\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)} + \psi^{(2)} + \cdots \tag{7.45}$$

e

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \cdots \tag{7.46}$$

dove $\psi^{(0)}$ e $E^{(0)}$ sono fornite dalla soluzione del problema imperturbato (Equazione 7.43) e $\psi^{(1)}$, $\psi^{(2)}$, ... sono le successive correzioni a $\psi^{(0)}$, mentre $E^{(1)}$, $E^{(2)}$, ... sono le successive correzioni a $E^{(0)}$. Un'assunzione fondamentale è che queste correzioni successive diventino sempre meno importanti. Anche se noi ora non lo faremo, potremmo ricavare le espressioni esplicite di queste correzioni. L'unica espressione che useremo è quella per $E^{(1)}$, che è

$$E^{(1)} = \int \psi^{(0)*}\hat{H}^{(1)}\psi^{(0)}d\tau \tag{7.47}$$

(L'esercizio 7–19 vi conduce passo passo attraverso l'ottenimento di questo risultato.) Diciamo che $E^{(1)}$ è la correzione al primo ordine di $E^{(0)}$ e scriviamo

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} \tag{7.48}$$

L'equazione 7.48 rappresenta l'energia secondo la teoria delle perturbazioni al primo ordine. Se dovessimo calcolare $\psi^{(1)}$ (cosa che non faremo), allora

$$\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)}$$

rappresenterebbe ψ al primo ordine. In maniera simile, se dovessimo calcolare $E^{(2)}$ (cosa che non faremo), allora

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)}$$

rappresenterebbe E nella teoria perturbativa al secondo ordine. Nel corso di questo libro, calcoleremo E solamente al primo ordine, sfruttando l'equazione 7.47.

Sfruttiamo l'equazione 7.47 per calcolare l'energia dello stato fondamentale dell'oscillatore anarmonico descritto dall'equazione 7.44. In tal caso,

$$\psi^{(0)}(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2}$$

e così l'equazione 7.47 diventa

$$\begin{aligned}
E^{(1)} &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^{(0)}(x)^* \hat{H}^{(1)}\psi^{(0)}(x)dx \\
&= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}\left[\frac{\gamma}{6}\int_{-\infty}^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2}dx + \frac{b}{24}\int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2}dx\right]
\end{aligned}$$

Il primo integrale è uguale a zero perché l'integrando è una funzione dispari, quindi

$$E^{(1)} = \frac{b}{12}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}\int_0^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2}dx$$

Il valore di questo integrale si può trovare nelle tavole ed è uguale a $3\pi^{1/2}/8\alpha^{5/2}$, perciò si ha

$$E^{(1)} = \frac{b}{32\alpha^2} = \frac{\hbar^2 b}{32k\mu}$$

e l'energia totale dello stato fondamentale al primo ordine è

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = \frac{h\nu}{2} + \frac{\hbar^2 b}{32k\mu}$$

ESEMPIO 7.6 Si usi la teoria delle perturbazioni al primo ordine per calcolare l'energia di una particella contenuta in una scatola unidimensionale che si estende tra $x = 0$ e $x = a$ avente un fondo inclinato, tale che

$$V(x) = \frac{V_0 x}{a} \qquad 0 \le x \le a$$

Soluzione
In tal caso, il problema imperturbato è quello della particella contenuta in una scatola e quindi

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{V_0}{a}x \qquad 0 \le x \le a$$

dove V_0 è una costante. Le funzioni d'onda di una particella contenuta in una scatola sono

$$\psi^{(0)} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\frac{n\pi x}{a} \qquad 0 \le x \le a$$

e

$$E^{(0)} = \frac{n^2h^2}{8ma^2}$$

Secondo l'equazione 7.47, la correzione al primo ordine di $E^{(0)}$ dovuta alla perturbazione è data da

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \int_0^a \psi^{(0)*}\left(\frac{V_0}{a}x\right)\psi^{(0)}dx \\ &= \frac{2V_0}{a^2}\int_0^a x\sin^2\frac{n\pi x}{a}dx \end{aligned}$$

Questo integrale è presente nell'equazione 3.30 ed è uguale a $a^2/4$. Perciò, troviamo che

$$E^{(1)} = \frac{V_0}{2}$$

per tutti valori di n. Al primo ordine i livelli energetici sono dati da

$$E = \frac{n^2h^2}{8ma^2} + \frac{V_0}{2} + O(V_0^2) \qquad n = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

in cui il termine $O(V_0^2)$ mette in evidenza il fatto che i termini di ordine V_0^2 e superiori sono stati omessi. Perciò, in questo caso osserviamo che ciascuno dei livelli energetici imperturbati è cambiato della quantità $V_0/2$.

Possiamo applicare la teoria delle perturbazioni all'atomo di elio il cui operatore hamiltoniano è dato dall'equazione 7.11. Per semplicità, considereremo soltanto l'energia dello stato fondamentale. Se, come perturbazione, consideriamo il termine di repulsione interelettronica, $e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{12}$, allora le funzioni d'onda e le energie imperturbate sono date dalle grandezze dell'atomo idrogenoide

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(0)} &= \hat{H}_{\rm H}(1) + \hat{H}_{\rm H}(2) \\ \psi^{(0)} &= \psi_{1s}(r_1,\theta_1,\phi_1)\psi_{1s}(r_2,\theta_2,\phi_2) \\ E^{(0)} &= -\frac{Z^2m_ee^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2n_1^2} - \frac{Z^2m_ee^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2n_2^2} \end{aligned} \tag{7.49}$$

e

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

con $Z = 2$. Sfruttando l'equazione 7.47, abbiamo

$$E^{(1)} = \int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \tag{7.50}$$

dove $\psi_{1s}(\mathbf{r}_j)$ è data nell'equazione 7.17. Il calcolo dell'integrale che compare nell'equazione 7.50 è un po' laborioso, ma nell'esercizio 7–30 esso viene svolto passo per passo. Il risultato finale è

$$E^{(1)} = \frac{5Z}{8}\left(\frac{m_ee^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right) \tag{7.51}$$

ovvero $E^{(1)} = 5Z/8$ in unità di $m_ee^4/16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2$. Se questo viene aggiunto a $E^{(0)}$, con $n_1 = n_2 = 1$, allora (in unità di $m_ee^4/16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2$)

$$\begin{aligned} E &= E^{(0)} + E^{(1)} = -\frac{1}{2}Z^2 - \frac{1}{2}Z^2 + \frac{5}{8}Z \\ &= -Z^2 + \frac{5}{8}Z \end{aligned} \tag{7.52}$$

Ponendo $Z = 2$ si ha -2.750 da confrontarsi col nostro semplice risultato variazionale (-2.8477) dato nell'equazione 7.26 e col risultato sperimentale di -2.9033. Così osserviamo che la teoria perturbativa al primo ordine fornisce un risultato che possiede un errore di circa il 5%. Risulta che la teoria perturbativa al secondo ordine dia -2.910 e che il calcolo ad ordini superiori dia -2.9037. Quindi, deduciamo che sia il metodo variazionale, sia la teoria perturbativa sono in grado di raggiungere risultati molto buoni.

Esercizi

7–1. Questo esercizio include la dimostrazione del principio variazionale, cioè dell'equazione 7.4. Sia $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ il problema in questione e sia ϕ la nostra approssimazione di ψ_0. Anche non conoscendo le ψ_n, possiamo esprimere formalmente ϕ come

$$\phi = \sum_n c_n\psi_n \tag{1}$$

dove c_n sono costanti. Sfruttando il fatto che le ψ_n sono ortonormali, si dimostri che

$$c_n = \int \psi_n^* \phi d\tau$$

Comunque, noi non conosciamo le ψ_n, quindi l'equazione 1 è ciò che noi denominiamo come sviluppo formale. Ora si sostituisca l'equazione 1 in

$$E_\phi = \frac{\int \phi^* \hat{H}\phi d\tau}{\int \phi^*\phi d\tau}$$

per ottenere

$$E_\phi = \frac{\sum_n c_n^* c_n E_n}{\sum_n c_n^* c_n}$$

In questa equazione, si sottragga E_0 dal membro di sinistra e $E_0 \sum_n c_n^* c_n / \sum_n c_n^* c_n$ dal membro di destra ottenendo

$$E_\phi - E_0 = \frac{\sum_n c_n^* c_n (E_n - E_0)}{\sum_n c_n^* c_n}$$

Ora si spieghi perché ciascun termine del lato di destra è positivo, dimostrando che $E_\phi \geq E_0$.

7–2. Usando la funzione di prova gaussiana $e^{-\alpha r^2}$ come stato fondamentale dell'atomo di idrogeno (si osservi l'equazione 7.6 per $\hat{H}$), si faccia vedere che l'energia dello stato fondamentale è data da

$$E(\alpha) = \frac{3\hbar^2\alpha}{2m_e} - \frac{e^2\alpha^{1/2}}{2^{1/2}\varepsilon_0\pi^{3/2}}$$

e che

$$E_{\min} = -\frac{4}{3\pi}\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}$$

7–3. Si usi la funzione di prova $\phi(x) = 1/(1+\beta x^2)^2$ per calcolare variazionalmente l'energia dello stato fondamentale di un oscillatore armonico. Sono necessari i seguenti integrali

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{(1+\beta x^2)^n} = \frac{(2n-3)(2n-5)(2n-7)\cdots(1)}{(2n-2)(2n-4)(2n-6)\cdots(2)}\frac{\pi}{\beta^{1/2}}$$

e

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 dx}{(1+\beta x^2)^n} = \frac{(2n-5)(2n-7)\cdots(1)}{(2n-2)(2n-4)\cdots(2)}\frac{\pi}{\beta^{3/2}}$$

7–4. Se doveste utilizzare una funzione di prova della forma $\phi(x) = (1+c\alpha x^2)e^{-\alpha x^2/2}$, in cui $\alpha = (k\mu/\hbar^2)^{1/2}$ e dove c è un parametro variazionale, per calcolare l'energia dello stato fondamentale di un oscillatore armonico, come pensate che risulti il valore di c? Perché?

7–5. Si usi una funzione di prova della forma $\phi(r) = re^{-\alpha r}$, avente α come parametro variazionale, per calcolare l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno.

7–6. Supponiamo di dover usare una funzione di prova della forma $\phi = c_1 e^{-\alpha r} + c_2 e^{-\beta r^2}$ per eseguire un calcolo variazionale dell'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno. Senza fare alcun calcolo, riuscite ad indovinare quali saranno i valori di c_1, c_2, α e $E_{\min}$? E utilizzando una funzione di prova della forma $\phi = \sum_{k=1}^{5} c_k e^{-\alpha_k r - \beta_k r^2}$?

7–7. Usate una funzione di prova della forma $e^{-\beta x^2}$, in cui β è il parametro variazionale, per calcolare l'energia dello stato fondamentale di un oscillatore armonico. Confrontate il vostro risultato con l'energia esatta $h\nu/2$. Perchè si ha un buon accordo?

7–8. Si consideri un oscillatore armonico tridimensionale isotropo, sfericamente simmetrico, con $V(r) = kr^2/2$. Usando la funzione di prova $e^{-\alpha r^2}$ in cui α è il parametro variazionale, si produca una stima dell'energia dello stato fondamentale. Si faccia la stessa cosa utilizzando $e^{-\alpha r}$. L'operatore hamiltoniano è

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) + \frac{k}{2}r^2$$

Si confrontino i risultati con l'energia esatta dello stato fondamentale, $E = \frac{3}{2}h\nu$. Perché uno di essi risulta essere molto migliore dell'altro?

7–9. Si usi una funzione di prova della forma $e^{-\alpha x^2/2}$ per calcolare l'energia dello stato fondamentale di un oscillatore quartico, il cui potenziale è $V(x) = cx^4$.

7–10. Si usi una funzione di prova della forma $\phi = \cos\lambda x$ con $-\pi/2\lambda < x < \pi/2\lambda$ e con λ come parametro variazionale per calcolare l'energia dello stato fondamentale di un oscillatore armonico.

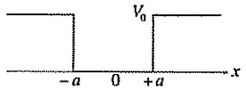
7–11. Si sfrutti il metodo variazionale per calcolare l'energia dello stato fondamentale di una particella vincolata a muoversi all'interno della regione $0 \leq x \leq a$ in presenza del seguente potenziale

$$V(x) = V_0 x \qquad 0 \leq x \leq \frac{a}{2}$$
$$= V_0(a-x) \qquad \frac{a}{2} \leq x \leq a$$

Come funzione di prova, si usi una combinazione lineare delle prime due funzioni d'onda del problema di una particella contenuta in una scatola:

$$\phi(x) = c_1\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\frac{\pi x}{a} + c_2\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\frac{2\pi x}{a}$$

7–12. Si consideri una particella di massa m immersa nel campo di energia potenziale descritto dal grafico disegnato a margine. Questo esercizio descrive una particella in una buca di profondità finita. Se $V_0 \to \infty$, allora abbiamo una particella in una scatola. Usando come funzione di prova $\phi(x) = l^2 - x^2$ per $-l < x < l$ e $\phi(x) = 0$ altrove, in cui l è un parametro variazionale, calcolare l'energia dello stato fondamentale di questo sistema per $2mV_0a^2/\hbar^2 = 4$ e 12. Le energie esatte dello stato fondamentale sono rispettivamente $0.530\,\hbar^2/ma^2$ e $0.736\,\hbar^2/ma^2$ (si veda l'esercizio 7–29).



7–13. Ripetere il calcolo dell'esercizio 7–12 con la funzione di prova $\phi(x) = \cos\lambda x$ per $-\pi/2\lambda < x < \pi/2\lambda$ e $\phi(x) = 0$ altrove. Utilizzare λ come parametro variazionale.

7–14. Si consideri una particella contenuta in una scatola sferica di raggio a. L'operatore hamiltoniano di questo sistema è (si veda l'equazione 6.43)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \qquad 0 < r \leq a$$

Nello stato fondamentale si ha $l = 0$ e così

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) \qquad 0 < r \leq a$$

Come nel caso della particella contenuta in una scatola rettangolare, $\phi(a) = 0$. Si usi $\phi(r) = a - r$ per calcolare un limite superiore dell'energia dello stato fondamentale di tale sistema. In questo caso non compare un parametro variazionale, ma l'energia calcolata è pur sempre un limite superiore dell'energia dello stato fondamentale. L'energia esatta dello stato fondamentale è $\pi^2\hbar^2/2ma^2$ (si veda l'esercizio 7–28).

7–15. Ripetere il calcolo dell'esercizio 7–14 utilizzando $\phi(r) = (a - r)^2$ come funzione di prova.

7–16. Considerate un sistema su cui agisce il potenziale

$$V(x) = \frac{k}{2}x^2 + \frac{\gamma}{6}x^3 + \frac{\delta}{24}x^4$$

Calcolate l'energia dello stato fondamentale di questo sistema usando una funzione di prova della forma

$$\phi = c_1\psi_0(x) + c_2\psi_2(x)$$

in cui $\psi_0(x)$ e $\psi_2(x)$ sono le prime due funzioni d'onda pari dell'oscillatore armonico. Perché non abbiamo incluso $\psi_1(x)$?

7–17. È abbastanza comune assumere una funzione di prova della forma

$$\phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_n\phi_n$$

dove i parametri variazionali e le ϕ_n possono essere complessi. Usando il semplice caso speciale

$$\phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

mostrate che il metodo variazionale conduce a

$$E_\phi = \frac{c_1^* c_1 H_{11} + c_1^* c_2 H_{12} + c_1 c_2^* H_{21} + c_2^* c_2 H_{22}}{c_1^* c_1 S_{11} + c_1^* c_2 S_{12} + c_1 c_2^* S_{21} + c_2^* c_2 S_{22}}$$

dove

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H}\phi_j d\tau = H_{ji}^*$$

e

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau = S_{ji}^*$$

perché $\hat{H}$ è un operatore hermitiano. Ora scrivete la precedente equazione per E_ϕ nel modo seguente

$$c_1^* c_1 H_{11} + c_1^* c_2 H_{12} + c_1 c_2^* H_{21} + c_2^* c_2 H_{22} = E_\phi(c_1^* c_1 S_{11} + c_1^* c_2 S_{12} + c_1 c_2^* S_{21} + c_2^* c_2 S_{22})$$

e dimostrate che ponendo

$$\frac{\partial E_\phi}{\partial c_1^*} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial E_\phi}{\partial c_2^*} = 0$$

otteniamo

$$(H_{11} - E_\phi S_{11})c_1 + (H_{12} - E_\phi S_{12})c_2 = 0$$

e

$$(H_{21} - E_\phi S_{21})c_1 + (H_{22} - E_\phi S_{22})c_2 = 0$$

Esiste una soluzione non banale di questa coppia di equazioni se e solo se

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E_\phi S_{11} & H_{12} - E_\phi S_{12} \\ H_{21} - E_\phi S_{21} & H_{22} - E_\phi S_{22} \end{vmatrix} = 0$$

che produce un'equazione quadratica in E_ϕ. Come approssimazione dell'energia dello stato fondamentale, noi scegliamo la soluzione inferiore

7–18. Questo esercizio illustra che in una funzione di prova i termini che corrispondono ad energie progressivamente più alte contribuiscono sempre meno all'energia dello stato fondamentale. Per semplicità di notazione, assumiamo che l'operatore hamiltoniano si possa scrivere nella forma

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$$

e scegliamo la funzione di prova

$$\phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

dove

$$\hat{H}^{(0)}\psi_j = E_j^{(0)}\psi_j \qquad j = 1, 2$$

Si faccia vedere che l'equazione secolare associata alla funzione di prova è

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E_1^{(0)} + E_1^{(1)} - E & H_{12} \\ H_{12} & E_2^{(0)} + E_2^{(1)} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (1)$$

dove

$$E_j^{(1)} = \int \psi_j^* \hat{H}^{(1)}\psi_j d\tau \quad \text{e} \quad H_{12} = \int \psi_1^* \hat{H}^{(1)}\psi_2 d\tau$$

Si risolva l'equazione 1 per E al fine di ottenere

$$E = \frac{E_1^{(0)} + E_1^{(1)} + E_2^{(0)} + E_2^{(1)}}{2} \pm \frac{1}{2}\left\{[E_1^{(0)} + E_1^{(1)} - E_2^{(0)} - E_2^{(1)}]^2 + 4H_{12}^2\right\}^{1/2} \qquad (2)$$

Se assumiamo arbitrariamente che $E_1^{(0)} + E_1^{(1)} < E_2^{(0)} + E_2^{(1)}$, allora nell'equazione 2 prendiamo il segno positivo e scriviamo

$$E = \frac{E_1^{(0)} + E_1^{(1)} + E_2^{(0)} + E_2^{(1)}}{2} + \frac{E_1^{(0)} + E_1^{(1)} - E_2^{(0)} - E_2^{(1)}}{2} \times \left\{1 + \frac{4H_{12}^2}{[E_1^{(0)} + E_1^{(1)} - E_2^{(0)} - E_2^{(1)}]^2}\right\}^{1/2}$$

Si utilizzi lo sviluppo $(1 + x)^{1/2} = 1 + x/2 + \cdots$, $x < 1$ per ottenere

$$E = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} + \frac{H_{12}^2}{E_1^{(0)} + E_1^{(1)} - E_2^{(0)} - E_2^{(1)}} + \cdots \qquad (3)$$

Si noti che se $E_1^{(0)} + E_1^{(1)}$ e $E_2^{(0)} + E_2^{(1)}$ sono largamente distanziati, il termine in cui compare H_{12}^2 nell'equazione 3 è piccolo. Perciò, l'energia viene calcolata semplicemente usando la sola ψ_1; la parte ψ_2 della funzione di prova contribuisce poco all'energia completa. Il risultato generale è che, in una funzione di prova, i termini che corrispondono ad energie sempre più alte contribuiscono sempre meno all'energia totale dello stato fondamentale.

7–19. In questo esercizio ricaveremo le equazioni della teoria delle perturbazioni al primo ordine. Il problema che vogliamo risolvere è

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad (1)$$

dove

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$$

e dove il problema

$$\hat{H}^{(0)}\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)} \tag{2}$$

è stato risolto esattamente in precedenza, cosicché $\psi^{(0)}$ e $E^{(0)}$ sono note. Assumendo ora che l'effetto di $\hat{H}^{(1)}$ sia piccolo, scriviamo

$$\begin{aligned} \psi &= \psi^{(0)} + \Delta\psi \\ E &= E^{(0)} + \Delta E \end{aligned} \tag{3}$$

in cui assumiamo che $\Delta\psi$ e ΔE siano quantità piccole. Sostituite l'equazione 3 nella 1 per ottenere

$$\begin{aligned} &\hat{H}^{(0)}\psi^{(0)} + \hat{H}^{(1)}\psi^{(0)} + \hat{H}^{(0)}\Delta\psi + \hat{H}^{(1)}\Delta\psi \\ &= E^{(0)}\psi^{(0)} + \Delta E\psi^{(0)} + E^{(0)}\Delta\psi + \Delta E\Delta\psi \end{aligned} \tag{4}$$

I primi termini di ciascun lato dell'equazione 4 si elidono grazie all'equazione 2. Inoltre, trascureremo gli ultimi termini di ciascun lato perché essi rappresentano il prodotto di due quantità piccole. Quindi, l'equazione 4 diventa

$$\hat{H}^{(0)}\Delta\psi + \hat{H}^{(1)}\psi^{(0)} = E^{(0)}\Delta\psi + \Delta E\psi^{(0)} \tag{5}$$

Tenete conto che in questa equazione le quantità incognite sono $\Delta\psi$ e ΔE.

Bisogna notare che tutti i termini dell'equazione 5 sono dello stesso ordine, nel senso che ciascuno di essi è il prodotto di un termine imperturbato e di un termine piccolo. Diciamo che questa equazione è del primo ordine nella perturbazione e che stiamo utilizzando la teoria delle perturbazioni al primo ordine. I due termini che abbiamo trascurato nell'equazione 4 sono termini del secondo ordine e conducono a correzioni del secondo ordine (e ordini più elevati).

L'equazione 5 può essere semplificata considerevolmente. Moltiplicate entrambi i membri a sinistra per $\psi^{(0)*}$ ed integrate su tutto lo spazio per ottenere

$$\int \psi^{(0)*}[\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}]\Delta\psi d\tau + \int \psi^{(0)*}\hat{H}^{(1)}\psi^{(0)}d\tau = \Delta E \int \psi^{(0)*}\psi^{(0)}d\tau \tag{6}$$

L'integrale che appare nell'ultimo termine dell'equazione 6 è uguale ad uno perché abbiamo preso $\psi^{(0)}$ normalizzata. Comunque, di maggiore importanza è il fatto che il primo termine del membro di sinistra dell'equazione 6 sia nullo. Sfruttate il fatto che $\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}$ è hermitiano per dimostrare che

$$\int \psi^{(0)*}[\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}]\Delta\psi d\tau = \int \{[\hat{H}^{(0)} - E^{(0)}]\psi^{(0)}\}^*\Delta\psi d\tau$$

Ma secondo l'equazione 2, l'integrando qui si annulla. Perciò, l'equazione 6 diventa

$$\Delta E = \int \psi^{(0)*}\hat{H}^{(1)}\psi^{(0)}d\tau \tag{7}$$

L'equazione 7 viene denominata *correzione al primo ordine* di $E^{(0)}$. Al primo ordine, l'energia è

$$E = E^{(0)} + \int \psi^{(0)*}\hat{H}^{(1)}\psi^{(0)}d\tau + \text{termini di ordine superiore}$$

7–20. Identificare $\hat{H}^{(0)}$, $\hat{H}^{(1)}$, $\psi^{(0)}$ e $E^{(0)}$ nei seguenti problemi:

a. Un oscillatore influenzato dal potenziale

$$V(x) = \frac{k}{2}x^2 + \frac{\gamma}{6}x^3 + \frac{b}{24}x^4$$

b. Una particella vincolata a muoversi nella regione $0 \le x \le a$ col potenziale

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 \qquad 0 < x < \frac{a}{2} \\ &= b \qquad \frac{a}{2} < x < a \end{aligned}$$

c. Un atomo di elio

d. Un atomo di idrogeno in presenza di un campo elettrico di intensità $\mathcal{E}$. L'operatore hamiltoniano di questo sistema è

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + e\mathcal{E}r\cos\theta$$

e. Un rotatore rigido avente momento di dipolo μ immerso in un campo elettrico di intensità $\mathcal{E}$. L'operatore hamiltoniano di questo sistema è

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I}\nabla^2 + \mu\mathcal{E}\cos\theta$$

dove ∇^2 è dato nell'equazione 6.3.

7–21. Usando un oscillatore armonico come problema imperturbato, si calcoli la correzione al primo ordine dell'energia del livello $v = 0$ per il sistema descritto nell'esercizio 7–20(a).

7–22. Usando una particella contenuta in una scatola come problema imperturbato, si calcoli la correzione al primo ordine dell'energia dello stato fondamentale per il sistema descritto nell'esercizio 7–20(b).

7–23. Sfruttando il risultato dell'esercizio 7–20(d), calcolare la correzione al primo ordine dell'energia dello stato fondamentale di un atomo di idrogeno in presenza di un campo elettrico esterno di intensità $\mathcal{E}$.

7–24. Si calcoli la correzione al primo ordine dell'energia di una particella vincolata a muoversi all'interno della regione $0 \le x \le a$ in presenza del potenziale

$$\begin{aligned} V(x) &= V_0 x \qquad 0 \le x \le \frac{a}{2} \\ &= V_0(a - x) \qquad \frac{a}{2} \le x \le a \end{aligned}$$

dove V_0 è una costante.

7–25. Si usi la teoria delle perturbazioni al primo ordine per calcolare la correzione al primo ordine dell'energia dello stato fondamentale di un oscillatore quartico, la cui energia potenziale è

$$V(x) = cx^4$$

In tal caso, di utilizzi un oscillatore armonico come sistema imperturbato. Qual è il potenziale di perturbazione?

7–26. Utilizzare la funzione di prova

$$\phi = c_1 x(a - x) + c_2 x^2(a - x)^2$$

per una particella contenuta in una scatola unidimensionale. Per semplicità, sia $a = 1$, che equivale a misurare tutte le distanze in unità di a. Far vedere che

$$\begin{aligned} H_{11} &= \frac{\hbar^2}{6m} & S_{11} &= \frac{1}{30} \\ H_{12} = H_{21} &= \frac{\hbar^2}{30m} & S_{12} = S_{21} &= \frac{1}{140} \\ H_{22} &= \frac{\hbar^2}{105m} & S_{22} &= \frac{1}{630} \end{aligned}$$

7–27. Nell'esempio 5–2, abbiamo introdotto il potenziale di Morse

$$V(x) = D(1 - e^{-\beta x})^2$$

per descrivere l'energia potenziale intermolecolare di una molecola biatomica. In ciascuna molecola le costanti D e β sono differenti; per H_2 si ha $D = 7.61 \times 10^{-19}$ J

e $\beta = 0.0193\ \text{pm}^{-1}$. Per prima cosa sviluppate il potenziale di Morse in serie di potenze attorno ad x. (*Suggerimento*: Usate lo sviluppo $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \cdots$) Qual è l'operatore hamiltoniano del potenziale di Morse? Dimostrate che si può scrivere l'operatore hamiltoniano nella forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + ax^2 + bx^3 + cx^4 + \cdots \tag{1}$$

Come sono le costanti a, b e c in relazione alle costanti D e β? Quale parte dell'operatore hamiltoniano associereste a $\hat{H}^{(0)}$? Quali sono le funzioni $\psi_n^{(0)}$ e le energie $E_n^{(0)}$? Usate la teoria delle perturbazioni per calcolare le correzioni al primo ordine dell'energia dei primi tre stati che derivano dai termini cubico e quartico. Facendo uso di questi risultati, come cambiano i primi due livelli energetici di H_2 se il suo potenziale intermolecolare viene descritto da un oscillatore armonico o dallo sviluppo fino alla quarta potenza del potenziale di Morse (si veda l'equazione 1)?

7–28. In questo esercizio risolveremo l'equazione di Schrödinger per la funzione d'onda e l'energia dello stato fondamentale di una particella contenuta in una scatola sferica di raggio a. L'equazione di Schrödinger è data dall'equazione 6.43 con $l = 0$ (stato fondamentale) e senza il termine $e^2/4\pi\varepsilon_0 r$:

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right) = E\psi$$

Si sostituisca $u = r\psi$ all'interno di questa equazione per ottenere

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}u = 0$$

La soluzione generale di questa equazione è

$$u(r) = A\cos\alpha r + B\sin\alpha r$$

ovvero

$$\psi(r) = \frac{A\cos\alpha r}{r} + \frac{B\sin\alpha r}{r}$$

dove $\alpha = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$. Quale di questi termini è finito in $r = 0$? Ora si sfrutti il fatto che $\psi(a) = 0$ per dimostrare che nello stato fondamentale

$$\alpha a = \pi$$

cioè l'energia dello stato fondamentale è

$$E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$$

Si faccia vedere che la funzione d'onda dello stato fondamentale normalizzata è

$$\psi(r) = (2\pi a)^{-1/2}\frac{\sin\pi r/a}{r}$$

7–29. In questo esercizio, (si veda inoltre l'esercizio 4–38) calcoliamo l'energia dello stato fondamentale per il potenziale illustrato nell'esercizio 7–12. L'equazione di Schrödinger di questo sistema è

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V_0\psi = E\psi \qquad -\infty < x < -a$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \qquad -a < x < a$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V_0\psi = E\psi \qquad a < x < \infty$$

Contrassegniamo le tre regioni con 1, 2 e 3. Nel caso in cui si ha $E < V_0$, mostrate che

$$\psi_1(x) = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x}$$

$$\psi_2(x) = C\sin\alpha x + D\cos\alpha x$$

$$\psi_3(x) = Ee^{\beta x} + Fe^{-\beta x}$$

in cui $\beta = [2m(V_0 - E)/\hbar^2]^{1/2}$ è reale e $\alpha = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$. Se $\psi_1(x)$ deve essere finita per $x \to -\infty$ e $\psi_3(x)$ deve essere finita per $x \to \infty$, dobbiamo avere $B = 0$ e $E = 0$. Ora vi sono quattro costanti (A, C, D e F) da determinare per mezzo delle quattro condizioni al contorno.

$$\psi_1(-a) = \psi_2(-a) \qquad \left.\frac{d\psi_1}{dx}\right|_{x=-a} = \left.\frac{d\psi_2}{dx}\right|_{x=-a}$$

$$\psi_2(a) = \psi_3(a) \qquad \left.\frac{d\psi_2}{dx}\right|_{x=a} = \left.\frac{d\psi_3}{dx}\right|_{x=a}$$

Prima di addentrarci in tutta questa algebra, ricordiamoci che siamo interessati solamente all'energia dello stato fondamentale. In tal caso, ci aspettiamo che $\psi_2(x)$ sia un termine tipo coseno perché $\cos\alpha x$ non possiede nodi nella regione 2, al contrario di $\sin\alpha x$. Perciò, porremo $C = 0$. Fate vedere che le quattro condizioni al contorno danno

$$Ae^{-\beta a} = D\cos\alpha a \qquad A\beta e^{-\beta a} = D\alpha\sin\alpha a$$

$$D\cos\alpha a = Fe^{-\beta a} \qquad -D\alpha\sin\alpha a = -F\beta e^{-\beta a}$$

Per queste equazioni si ha $A = F$. Ora dividiamo $A\beta e^{-\beta a} = D\alpha\sin\alpha a$ per $Ae^{-\beta a} = D\cos\alpha a$ al fine di ottenere

$$\beta = \alpha\tan\alpha a$$

Ora mostrate che

$$\alpha^2 + \beta^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$$

quindi

$$\alpha^2 + \alpha^2\tan^2\alpha a = \frac{2mV_0}{\hbar^2}$$

Moltipichiamo il tutto per a^2 ottenendo

$$\eta^2(1 + \tan^2\eta) = \frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} = \alpha$$

dove $\eta = \alpha a$. Risolvete questa equazione numericamente per η nei casi in cui $\alpha = 2mV_0a^2/\hbar^2 = 4$ e 12 per verificare le energie esatte fornite nell'esercizio 7–12.

7–30. Nell'applicare la teoria delle perturbazioni al primo ordine all'atomo di elio, dobbiamo valutare l'integrale (equazione 7.50)

$$E^{(1)} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\psi_{1s}^*(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}^*(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2)$$

dove

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}_j) = \left(\frac{Z^3}{a_0^3\pi}\right)^{1/2}e^{-Zr_j/a_0}$$

e $Z = 2$ per l'atomo di elio. Il medesimo integrale appare in una trattazione variazionale dell'elio, dove in tal caso il valore di Z viene lasciato arbitrario. Questo esercizio dimostra che

$$E^{(1)} = \frac{5Z}{8}\left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right)$$

Siano $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$ rispettivamente i raggi vettori degli elettroni 1 e 2 e sia θ l'angolo tra questi due vettori. In via generale questo *non* è l'angolo θ delle coordinate sferiche, ma scegliendo uno dei due raggi vettori, diciamo $\mathbf{r}_1$, come asse z, allora i due θ sono gli stessi. Usando la legge dei coseni,

$$r_{12} = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta)^{1/2}$$

si dimostri che $E^{(1)}$ diventa

$$E^{(1)} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z^6}{a_0^6\pi^2}\int_0^\infty dr_1 e^{-2Zr_1/a_0}4\pi r_1^2\int_0^\infty dr_2 e^{-2Zr_2/a_0}r_2^2 \times\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^\pi\frac{d\theta\sin\theta}{(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta)^{1/2}}$$

Ponendo $x = \cos\theta$, si faccia vedere che l'integrale su θ è

$$\begin{aligned}\int_0^\pi \frac{d\theta \sin\theta}{(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta)^{1/2}} &= \int_{-1}^{1} \frac{dx}{(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2x)^{1/2}} \\ &= \frac{2}{r_1} \qquad r_1 > r_2 \\ &= \frac{2}{r_2} \qquad r_1 < r_2\end{aligned}$$

Sostituendo questo risultato in $E^{(1)}$, si mostri che

$$\begin{aligned}E^{(1)} &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{16Z^6}{a_0^6}\int_0^\infty dr_1 e^{-2Zr_1/a_0} r_1^2 \left(\frac{1}{r_1}\int_0^{r_1} dr_2 e^{-2Zr_2/a_0} r_2^2 \right. \\ &\qquad \left. + \int_{r_1}^\infty dr_2 e^{-2Zr_2/a_0} r_2\right) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4Z^3}{a_0^3}\int_0^\infty dr_1 e^{-2Zr_1/a_0} r_1^2 \left[\frac{1}{r_1} - e^{-2Zr_1/a_0}\left(\frac{Z}{a_0} + \frac{1}{r_1}\right)\right] \\ &= \frac{5}{8}Z\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}\right) = \frac{5}{8}Z\left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right)\end{aligned}$$

Si faccia vedere che al primo ordine l'energia è

$$\begin{aligned}E^{(0)} + E^{(1)} &= \left(-Z^2 + \frac{5}{8}Z\right)\left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right) = -\frac{11}{4}\left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right) \\ &= -2.75\left(\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right)\end{aligned}$$

da confrontarsi col valore esatto, $E_{\text{esatta}} = -2.9037(m_e e^4/16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2)$.

7–31. Nell'esercizio 7–30 abbiamo calcolato l'integrale che appare nella trattazione della teoria perturbativa al primo ordine applicata all'elio (si veda l'equazione 7.50). Nel presente esercizio calcoleremo l'integrale con un altro metodo, il quale utilizza uno sviluppo per $1/r_{12}$ ed è utile in molte applicazioni. Possiamo scrivere $1/r_{12}$ come uno sviluppo in termini di armoniche sferiche

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\frac{4\pi}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}Y_l^m(\theta_1,\phi_1)Y_l^{m*}(\theta_2,\phi_2)$$

dove θ_i e ϕ_i sono gli angoli che descrivono $\mathbf{r}_i$ in un sistema di coordinate sferiche, mentre $r_<$ e $r_>$ sono rispettivamente il valore più piccolo e il valore più grande tra r_1 e r_2. In altre parole, se $r_1 < r_2$, allora $r_< = r_1$ e $r_> = r_2$. Si sostituisca $\psi_{1s}(r_i) = (Z^3/a_0^3\pi)^{1/2}e^{-Zr_i/a_0}$, e il precedente sviluppo di $1/r_{12}$ nell'equazione 7.50, si integri sugli angoli e si mostri che tutti i termini si annullano eccetto quelli per cui si ha $l = 0$, $m = 0$. Si faccia vedere che

$$E^{(1)} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{16Z^6}{a_0^6}\int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0}\int_0^\infty dr_2 r_2^2\frac{e^{-2Zr_2/a_0}}{r_>}$$

Ora si mostri che

$$\begin{aligned}E^{(1)} &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{16Z^6}{a_0^6}\int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2Zr_1/a_0}\int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2/a_0} \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{16Z^6}{a_0^6}\int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0}\int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2Zr_2/a_0} \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4Z^3}{a_0^3}\int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2Zr_1/a_0}\left[e^{-2Zr_1/a_0}\left(\frac{2Z^2r_1^2}{a_0^2} + \frac{2Zr_1}{a_0} + 1\right) - 1\right] \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4Z^4}{a_0^4}\int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0}\left[e^{-2Zr_1/a_0}\left(\frac{2Zr_1}{a_0} + 1\right)\right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&= -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4Z^6}{a_0^6}\int_0^\infty dr_1 e^{-4Zr_1/a_0}\left[\frac{r_1^2a_0^2}{Z^2} + \frac{r_1a_0^3}{Z^3}\right] \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4Z^3}{a_0^3}\int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2Zr_1/a_0} \\ &= \frac{5}{8}Z\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}\right)\end{aligned}$$

come nell'esercizio 7–30.

7–32. In questo esercizio si compiono i passaggi della trattazione variazionale dell'elio. Usiamo una funzione di prova della forma

$$\phi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{a_0^3\pi}e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}$$

avente Z come parametro regolabile. L'operatore hamiltoniano dell'atomo di elio è

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

Ora calcoliamo

$$E(Z) = \int dr_1 dr_2 \phi^* \hat{H}\phi$$

Il calcolo di questo integrale si semplifica notevolmente se ricordate che $\psi(r_j) = (Z^3/a_0^3\pi)^{1/2}e^{-Zr_j/a_0}$ è un'autofunzione di un operatore hamiltoniano idrogenoide, per il quale il nucleo possiede carica Z. Mostrate che l'operatore hamiltoniano dell'atomo di elio può essere scritto come

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{(Z-2)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} + \frac{(Z-2)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

dove

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\left(\frac{Z^3}{a_0^3\pi}\right)^{1/2}e^{-Zr/a_0} = -\frac{\hbar^2Z^2}{2m_e a_0^2}\left(\frac{Z^3}{a_0^3\pi}\right)^{1/2}e^{-Zr/a_0}$$

Dimostrate che

$$\begin{aligned}E(Z) &= \frac{Z^6}{a_0^6\pi^2}\int\int dr_1 dr_2 e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}\left[-\frac{Z^2e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} - \frac{Z^2e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} + \frac{(Z-2)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right. \\ &\qquad \left. + \frac{(Z-2)e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right]e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}\end{aligned}$$

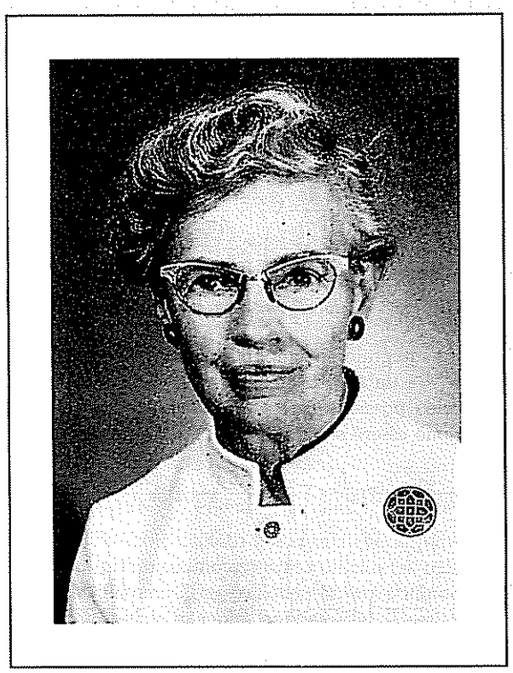
L'ultimo integrale viene calcolato nell'esercizio 7–30 o 7–31 e gli altri sono elementari. Quindi, $E(Z)$, in unità di $(m_e e^4/16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2)$ è data da

$$\begin{aligned}E(Z) &= -Z^2 + 2(Z-2)\frac{Z^3}{\pi}\int dr\frac{e^{-2Zr}}{r} + \frac{5}{8}Z \\ &= -Z^2 + 2(Z-2)Z + \frac{5}{8}Z \\ &= Z^2 - \frac{27}{8}Z\end{aligned}$$

Ora minimizzate E rispetto a Z e fate vedere che

$$E = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 = -2.8477$$

in unità di $m_e e^4/16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2$. Fornite una interpretazione del valore di Z che minimizza E



Charlotte E. Moore nacque a Ercildoun, in Pennsylvania, il 24 settembre 1898 ed è morta nel 1990. Dopo essersi laureata al Swarthmore College nel 1920, lavorò all'Osservatorio dell'Università di Princeton e all'Osservatorio del Monte Wilson investigando gli spettri stellari e la determinazione della composizione chimica del Sole. Ottenne il Ph.D. in astronomia nel 1931 all'Università della California a Berkeley con una borsa di studio. Nel 1945 si trasferì da Princeton a Washington, D.C., per unirsi alla sezione di spettroscopia del National Bureau of Standards (ora si chiama National Institute of Standards and Technology) fino al suo ritiro nel 1968. Le venne affidata la direzione di un Atomic Energy Level Program, un programma la cui missione era quella di produrre una stesura aggiornata e più completa dei dati spettrali e dei livelli energetici degli atomi. Moore non solo compilò i dati pubblicati, ma analizzò in maniera critica i dati di ciascuno spettro. Quando i dati erano insufficienti o di dubbia qualità, ella persuadeva gli spettroscopisti competenti ad eseguire nuove osservazioni ed analisi. Il risultato del suo sforzo, *Atomic Energy Levels* (1949–1958), è un lavoro classico che fornisce i dati di 485 specie atomiche in un formato uniforme, chiaro, con una notazione standardizzata. Nel 1949 Moore fu eletta associato della Royal Astronomical Society, la prima donna a ricevere questo onore, interrompendo una tradizione di 129 anni. Nel 1937 si sposò con un collega astronomo, Bancroft Sitterly, ma firmò sempre le sue pubblicazioni col suo cognome da nubile.

Capitolo 8

Gli atomi polielettronici

Abbiamo concluso il capitolo 6 con un'introduzione all'atomo di elio. In quella occasione abbiamo mostrato che se si considera il nucleo fisso nell'origine, allora l'equazione di Schrödinger possiede la forma

$$\left\{\hat{H}_{\mathrm{H}}(1) + \hat{H}_{\mathrm{H}}(2) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\right\}\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) \tag{8.1}$$

dove $\hat{H}_{\mathrm{H}}(j)$ è l'operatore hamiltoniano idrogenoide dell'elettrone j (equazione 6.2). Se non fosse per la presenza del termine di repulsione interelettronica, l'equazione 8.1 sarebbe immediatamente risolvibile. Le sue autofunzioni sarebbero costituite da prodotti di funzioni d'onda idrogenoidi e i suoi autovalori sarebbero somme delle energie di tipo idrogenoide dei due elettroni (si veda il paragrafo 3–9). L'elio è il primo sistema polielettronico che abbiamo considerato e, sebbene esso possa sembrare di scarso interesse per i chimici, in questo capitolo lo tratteremo in dettaglio perché la sua soluzione illustra le tecniche utilizzate nel caso di atomi più complessi. Quindi, dopo aver introdotto il concetto di spin elettronico e il principio di esclusione di Pauli, discuteremo la teoria di Hartree-Fock degli atomi complessi. Infine, tratteremo i simboli di termine degli atomi e degli ioni e vedremo come essi vengono utilizzati per classificare gli stati elettronici. Questo capitolo illustra la grande efficacia della meccanica quantistica nell'analizzare le proprietà elettroniche degli atomi.

8.1. I calcoli atomici e molecolari si esprimono in unità atomiche

Applicheremo all'atomo di elio sia la teoria delle perturbazioni sia il metodo variazionale, ma prima di fare questo, introduciamo un sistema di unità, chiamate unità atomiche, che viene largamente utilizzato nei calcoli atomici e molecolari al fine di semplificare le equazioni. Le unità naturali della massa e della carica su scale atomiche o molecolari sono la massa di un elettrone e il valore assoluto della carica di un elettrone (la carica di un protone). Ricordiamoci che nel capitolo 5 (equazione 5.52) abbiamo osservato che l'unità naturale del momento angolare su

scala atomica o molecolare è $\hbar$. L'unità naturale di lunghezza su scala atomica è il raggio di Bohr (si vedano i paragrafi 1-8 e 6-4)

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \tag{8.2}$$

e abbiamo osservato ripetutamente nel capitolo 7 che l'unità naturale di energia è

$$E = \frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} \tag{8.3}$$

Nei calcoli atomici e molecolari è conveniente utilizzare unità che sono naturali su quella scala. Le unità che adotteremo nei calcoli atomici e molecolari sono elencate nella tabella 8.1. Questo insieme di unità viene denominato complessivamente come *unità atomiche*. L'unità atomica di energia si chiama *hartree* e viene indicata con E_h. Si noti che in unità atomiche l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno (nell'approssimazione di nucleo fisso) è $-E_h/2$ (cf. l'equazione 6.44).

Tabella 8.1
Unità atomiche e loro corrispettive nel SI.

Proprietà	Unità atomica	Equivalente SI
massa	massa di un elettrone, m_e	9.1094×10^{-31} kg
carica	carica di un protone, e	1.6022×10^{-19} C
momento angolare	costante di Planck divisa per 2π, $\hbar$	1.0546×10^{-34} J·s
distanza	raggio di Bohr, $a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$	5.2918×10^{-11} m
energia	$\frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} = E_h$	4.3597×10^{-18} J
permittività	$4\pi\varepsilon_0$	1.1127×10^{-10} C^2·J^{-1}·m^{-1}

ESEMPIO 8.1 L'unità di energia in unità atomiche è

$$1E_h = \frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}$$

Si esprima $1E_h$ in joule (J), kilojoule su mole (kJ·mol^{-1}), numeri d'onda (cm^{-1}) ed elettronvolt (eV).

Soluzione
Per trovare l'espressione di $1E_h$ in joule, sostituiamo i valori SI di m_e, e, $4\pi\varepsilon_0$ e $\hbar$ nella precedente equazione. Usando questi valori, riportati nella tabella 8.1, otteniamo

$$\begin{aligned} 1E_h &= \frac{(9.1094 \times 10^{-31}\text{ kg})(1.6022 \times 10^{-19}\text{ C})^4}{(1.1127 \times 10^{-10}\text{ C}^2\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^{-1})^2(1.0546 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s})^2} \\ &= 4.3597 \times 10^{-18}\text{ J} \end{aligned}$$

Moltiplicando questo risultato per la costante di Avogadro, troviamo

$$1E_h = 2625.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Per esprimere $1E_h$ in numeri d'onda (cm^{-1}), usiamo l'equazione

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \frac{1}{\lambda} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{E}{ch} = \frac{4.3597 \times 10^{-18}\text{ J}}{(2.9979 \times 10^8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1})(6.6261 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s})} \\ &= 2.1947 \times 10^7\text{ m}^{-1} = 2.1947 \times 10^5\text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

in tal modo possiamo scrivere

$$1E_h = 2.1947 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$$

Infine, per esprimere $1E_h$ in termini di elettronvolt, usiamo il fattore di conversione

$$1\text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19}\text{ J}$$

Utilizzando il valore di $1E_h$ in joule ottenuto in precedenza, abbiamo

$$\begin{aligned} 1E_h &= (4.3597 \times 10^{-18}\text{ J})\left(\frac{1\text{ eV}}{1.6022 \times 10^{-19}\text{ J}}\right) \\ &= 27.211\text{ eV} \end{aligned}$$

L'uso delle unità atomiche semplifica notevolmente molte delle equazioni che sfrutteremo nei calcoli atomici e molecolari. Ad esempio, l'operatore hamiltoniano dell'atomo di elio

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} \tag{8.4}$$

in unità atomiche diventa semplicemente (esercizio 8-7)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \tag{8.5}$$

Un aspetto importante dell'utilizzo delle unità atomiche nei calcoli atomici e molecolari è che le energie che si ricavano sono indipendenti dai valori delle costanti fisiche come la massa dell'elettrone, la costante di Planck, e così via. Le energie calcolate usando le unità atomiche non verranno influenzate dal continuo affinamento dei valori delle costanti fisiche dovuto ai progressi nella metodologia sperimentale. Per esempio, nel prossimo paragrafo osserveremo che il calcolo più accurato dell'energia dello stato fondamentale dell'atomo di elio dà $-2.903\,724\,375\ E_h$ (tabella 8.2), che richiese mesi di elaborazione al calcolatore ai tempi in cui venne eseguito il calcolo. Dal momento che vennero utilizzate unità atomiche, questo valore non necessiterà mai di essere ricalcolato.

8.2. Sia la teoria perturbativa, sia il metodo variazionale possono produrre eccellenti risultati per l'atomo di elio

Il problema che vogliamo risolvere è $\hat{H}\psi = E\psi$, in cui $\hat{H}$ è dato dall'equazione 8.5. Alla fine del paragrafo 7-4 abbiamo applicato la teoria delle perturbazioni a questo problema considerando come perturbazione il termine di repulsione interelettronica ed abbiamo trovato che l'energia è data al primo ordine da

$$E = -Z^2 + \frac{5}{8}Z = -\frac{11}{4}E_h = -2.750\ E_h \tag{8.6}$$

ovvero -7220 kJ·mol^{-1}. Il valore sperimentale dell'energia è $-2.9033\ E_h$, ossia -7623 kJ·mol^{-1}, quindi osserviamo che la teoria delle perturbazioni al primo ordine dà un risultato con un errore di circa il 5%. Scheer e Knight (si veda la tabella 8.2) calcolarono l'energia a molti ordini perturbativi e trovarono che

$$E = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - 0.15766 + \frac{0.00870}{Z} + \frac{0.000889}{Z^2} + \cdots \tag{8.7}$$

L'equazione 8.7 produce un valore di $-2.9037\ E_h$, in buon accordo col valore sperimentale di $-2.9033\ E_h$.

Tabella 8.2
Energia dello stato fondamentale dell'atomo di elio[a]

Metodo	Energia/E_h	Energia di ionizzazione /E_h	Energia di ionizzazione /kJ·mol^{-1}
Calcoli perturbativi			
Assenza completa del termine di repulsione interelettronica	−4.0000	2.000	5250
Teoria perturbativa al primo ordine	−2.7500	0.7500	1969
Teoria perturbativa al secondo ordine	−2.9077	0.9077	2383
Teoria perturbativa al tredicesimo ordine [b]	−2.903 724 33	0.903 724 33	2373
Calcoli variazionali			
$(1s)^2$ con $\zeta = 1.6875$	−2.8477	0.8477	2226
$(ns)^2$ con $\zeta = 1.61162$ e $n = 0.995$	−2.8542	0.8542	2242
Hartree-Fock[c]	−2.8617	0.8617	2262
Hylleras[d], 10 parametri	−2.903 63	0.903 63	2372
Pekeris[e], 1078 parametri	−2.903 724 375	0.903 724 375	2373
Valore sperimentale	−2.9033	0.9033	2373

[a] Queste sono energie non relativistiche, nell'approssimazione di nucleo fisso. Le correzioni relativistiche e quelle dovute al moto nucleare si stimano essere intorno a $10^{-4}\ E_h$.
[b] C W. Scheer e R E Knight, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 426 (1963)
[c] E. Clementi e C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974)
[d] E A. Hylleras, *Z. Physik* **54**, 347 (1929)
[e] C L. Pekeris, *Phys. Rev.* **115**, 1216 (1959)

Per calcolare l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di elio possiamo utilizzare anche il metodo variazionale. Nel paragrafo 7–1, abbiamo usato

$$\phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \tag{8.8}$$

dove

$$\psi_{1s}(\mathbf{r}_j) = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr_j} \tag{8.9}$$

in unità atomiche quale funzione di prova avente Z come parametro variazionale ed abbiamo trovato che

$$E = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 = -2.8477\ E_h \tag{8.10}$$

da confrontare col risultato della teoria delle perturbazioni al primo ordine di $-2.7500\ E_h$ e il risultato ottenuto col calcolo ad ordini superiori di $-2.9037\ E_h$.

L'accordo che abbiamo riscontrato tra la teoria delle perturbazioni al primo ordine o la nostra approssimazione variazionale e il valore sperimentale dell'energia può sembrare abbastanza buono, ma esaminiamo più attentamente questo accordo. L'energia di ionizzazione (IE) di un atomo di elio è data da

$$\mathrm{IE} = E_{\mathrm{He}^+} - E_{\mathrm{He}} \tag{8.11}$$

L'energia di He^+ è $-2\,E_h$ (esercizio 8–2), perciò abbiamo

$$\mathrm{IE} = \left(-2 + \frac{11}{4}\right) E_h = 0.7500\ E_h$$
$$= 1969\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \quad \text{(teoria perturbativa al primo ordine)}$$

ovvero

$$\mathrm{IE} = -2 + \left(\frac{27}{16}\right)^2 = 0.8477\ E_h$$
$$= 2226\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \quad \text{(nostro risultato variazionale)}$$

e il valore sperimentale dell'energia di ionizzazione è $0.9033\ E_h$, cioè $2372\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$. Anche il nostro risultato variazionale, col suo 6% di discrepanza rispetto al valore sperimentale dell'energia totale, non è abbastanza soddisfacente se si pensa che un errore di $0.0056\ E_h$ è equivalente a $150\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, che è dello stesso ordine di grandezza dell'energia di un legame chimico. Chiaramente, dobbiamo essere capaci di fare meglio.

Un modo per migliorare i nostri risultati è quello di usare una funzione di prova più generale rispetto all'equazione 8.8. Siccome quasi ogni funzione può essere una funzione di prova adatta, non siamo costretti a scegliere la funzione d'onda $1s$ dell'atomo idrogenoide. Ad esempio, nel 1930 il fisico americano John Slater introdusse un insieme di orbitali, ora denominati *orbitali di Slater*, che sono della forma

$$S_{nlm}(r, \theta, \phi) = N_{nl} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi) \tag{8.12}$$

in cui $N_{nl} = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}/[(2n)!]^{1/2}$ è una costante di normalizzazione e le $Y_l^m(\theta, \phi)$ sono le armoniche sferiche (paragrafo 6–2 e tabella 6.3). Il parametro ζ (zeta) si assume che sia arbitrario e non è necessariamente uguale a Z/n come negli orbitali idrogenoidi. Notare che le parti radiali degli orbitali di Slater non hanno nodi come gli orbitali dell'atomo di idrogeno.

ESEMPIO 8.2 Dimostrare che $S_{nlm}(r, \theta, \phi)$ non è ortogonale a $S_{n'lm}(r, \theta, \phi)$.

Soluzione
Dobbiamo dimostrare che $I \neq 0$, dove

$$I = \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, S^*_{nlm}(r, \theta, \phi) S_{n'lm}(r, \theta, \phi)$$
$$= \int_0^\infty dr r^{n+n'} e^{-2\zeta r} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, Y_l^m(\theta, \phi)^* Y_l^m(\theta, \phi)$$

L'integrale su θ e ϕ dà 1 grazie all'equazione 6 31 e rimane

$$I = \int_0^\infty r^{n+n'} e^{-2\zeta r} dr \neq 0.$$

Questo integrale non può essere uguale a zero perché l'integrando è sempre positivo.

Se come funzione di prova usiamo

$$\psi = S_{100}(r_1, \theta_1, \phi_1) S_{100}(r_2, \theta_2, \phi_2)$$
$$= \frac{\zeta^3}{\pi} e^{-2\zeta(r_1 + r_2)} \tag{8.13}$$

avente ζ come unico parametro variazionale, allora abbiamo visto in precedenza che $\zeta = 1.6875 = (\frac{27}{16})$ e $E = -2.8477\ E_h$ (si veda anche la tabella 8.2). Questo valore di E dà un'energia di ionizzazione pari a $2226\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, da confrontarsi col

valore sperimentale di 2373 kJ mol^{-1}. Se assumiamo che anche n sia un parametro variazionale, in modo tale che la funzione di prova sia

$$\begin{aligned}\psi &= S_{n00}(r_1,\theta_1,\phi_1)S_{n00}(r_2,\theta_2,\phi_2)\\ &= \frac{(2\zeta)^{2n+1}}{4\pi(2n)!}r_1^{n-1}r_2^{n-1}e^{-\zeta(r_1+r_2)}\end{aligned} \tag{8.14}$$

allora troviamo che $n = 0.995$, $\zeta = 1.6116$ e $E = -2.8542\ E_h$, ottenendo un'energia di ionizzazione di 2242 kJ mol^{-1}.

Utilizzando una funzione di prova più flessibile, della forma in cui $\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ è un prodotto di funzioni ad un elettrone, ovvero di *orbitali*,

$$\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2) \tag{8.15}$$

e lasciando $\phi(r)$ completamente generale, allora raggiungiamo un limite che è pratico e al tempo stesso teorico. In questo limite, si ha $E = -2.8617E_h$ e l'energia di ionizzazione è $0.8617E_h$, da confrontarsi rispettivamente con i migliori risultati variazionali $-2.9037E_h$ e $0.9033E_h$. Questo valore limite è il miglior valore dell'energia che si possa ottenere usando una funzione di prova della forma di un prodotto di funzioni d'onda ad un elettrone (equazione 8.15). Questo viene chiamato *limite di Hartree-Fock* e lo tratteremo più dettagliatamente nel prossimo paragrafo. Si noti che il concetto di orbitali elettronici viene conservato nell'*approssimazione di Hartree-Fock*.

Se non imponiamo che la funzione d'onda sia un prodotto di orbitali di un singolo elettrone, allora possiamo proseguire ed ottenere essenzialmente l'energia esatta. Si è scoperto che è vantaggioso includere esplicitamente nella funzione di prova termini contenenti la distanza interelettronica r_{12}. Questo fu messo in pratica per la prima volta nel 1930 da Hylleras, il quale introdusse una funzione di prova della forma (non normalizzata)

$$\psi(r_1,r_2,r_{12}) = e^{-Zr_1}e^{-Zr_2}[1+cr_{12}] \tag{8.16}$$

Utilizzando Z e c come parametri variazionali, Hylleras ottenne un valore di $E = -2.8913\ E_h$, che si trova a meno del 0.5% dal valore esatto. Usando un calcolatore, noi potremmo applicare questa procedura ad un gran numero di termini per produrre un'energia che è essenzialmente esatta. Il più esteso di questo tipo di calcoli fu eseguito nel 1959 da Pekeris, che ottenne $E = -2\,903\,724\,375\ E_h$ usando 1078 parametri.

Sebbene questi calcoli mostrino che possiamo ottenere energie praticamente esatte utilizzando il metodo variazionale includendo esplicitamente r_{12} nella funzione di prova, essi sono abbastanza difficili da eseguire e non si prestano facilmente ad essere applicati a grandi atomi o alle molecole. Inoltre, abbiamo abbandonato completamente il concetto di orbitale. Il concetto di orbitale è stato di grande utilità per i chimici, cosicché lo schema oggi adottato è quello di trovare gli orbitali di Hartree-Fock menzionati in precedenza e di correggerli con un qualche metodo come la teoria delle perturbazioni. È istruttivo delineare la procedura di Hartree-Fock per l'atomo di elio perché in questo problema a due elettroni le equazioni sono relativamente semplici e forniscono un'interessante interpretazione fisica.

8.3. Le equazioni di Hartree-Fock vengono risolte con il metodo del campo autocoerente

Il punto di partenza della procedura di Hartree-Fock nel caso dell'elio consiste nello scrivere la funzione d'onda a due elettroni come un prodotto di orbitali, come nell'equazione 8.15:

$$\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2) \tag{8.17}$$

Le due funzioni che appaiono nel lato di destra dell'equazione 8.17 sono uguali perché stiamo assumendo che entrambi gli elettroni si trovino sullo stesso orbitale, in accordo col principio di esclusione di Pauli. Secondo l'equazione 8.17, la distribuzione di probabilità dell'elettrone 2 è $\phi^*(\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2$. Possiamo interpretare questa distribuzione di probabilità anche classicamente come una densità di carica, perciò possiamo dire che l'energia potenziale che l'elettrone 1 sente nel punto $\mathbf{r}_1$ dovuta alla presenza dell'elettrone 2 è (in unità atomiche)

$$V_1^{\text{eff}}(r_1) = \int \phi^*(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_2 \tag{8.18}$$

dove l'apice "eff" sottolinea che $V_1^{\text{eff}}(\mathbf{r}_1)$ è un potenziale effettivo, o mediato. Ora definiamo un operatore hamiltoniano ad un elettrone per mezzo di

$$\hat{H}_1^{\text{eff}}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1} + V_1^{\text{eff}}(r_1) \tag{8.19}$$

L'equazione di Schrödinger corrispondente a questo operatore hamiltoniano effettivo è

$$\hat{H}_1^{\text{eff}}(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_1) = \epsilon_1\phi(\mathbf{r}_1) \tag{8.20}$$

Esiste un'equazione simile anche per $\phi(\mathbf{r}_2)$, ma siccome $\phi(\mathbf{r}_1)$ e $\phi(\mathbf{r}_2)$ possiedono la stessa forma funzionale, dobbiamo considerare solamente un'equazione del tipo della 8.20. L'equazione 8.20 è l'*equazione di Hartree-Fock* per l'atomo di elio e la sua soluzione fornisce la miglior funzione d'onda orbitale per l'elio. Notare che $\hat{H}_1^{\text{eff}}(\mathbf{r}_1)$ dipende da $\phi(\mathbf{r}_2)$ per mezzo dell'equazione 8.18. Quindi, dobbiamo conoscere la soluzione dell'equazione 8.20 ancor prima di conoscere l'operatore. Il metodo per risolvere un'equazione come la 8.20 è definito attraverso uno schema denominato *metodo del campo autocoerente*, che si può mettere in pratica molto facilmente con un calcolatore. Per prima cosa, congetturiamo una forma per $\phi(\mathbf{r}_2)$ e la utilizziamo per calcolare $V_1^{\text{eff}}(r_1)$ grazie all'equazione 8.18. Poi risolviamo l'equazione 8.20 per $\phi(\mathbf{r}_1)$. Di solito, dopo un ciclo la $\phi(\mathbf{r})$ inserita all'inizio e la $\phi(\mathbf{r})$ ottenuta in uscita sono differenti. [Bisogna ricordare che $\phi(\mathbf{r}_1)$ e $\phi(\mathbf{r}_2)$ possiedono la stessa forma funzionale.] Ora calcoliamo $V_1^{\text{eff}}(r_1)$ con questa nuova $\phi(\mathbf{r}_2)$ e poi risolviamo l'equazione 8.20 per ottenere una nuova $\phi(\mathbf{r}_1)$. Questo procedimento ciclico viene protratto finché la $\phi(\mathbf{r}_2)$ utilizzata in entrata e la $\phi(\mathbf{r}_1)$ ottenuta in uscita per mezzo dell'equazione 8.20 sono sufficientemente simili, ovvero sono *autocoerenti*. Gli orbitali ottenuti grazie a questo metodo sono detti *orbitali di Hartree-Fock*.

Nella pratica, come $\phi(r)$ noi utilizziamo combinazioni lineari di orbitali di Slater, variando i parametri di ciascun orbitale di Slater e il numero degli orbitali di Slater utilizzati, fino a raggiungere la convergenza. Per l'elio, il risultato ottenuto fu

$$\begin{aligned}\phi_{1s}(r_1) &= 0.75738e^{-1.4300r_1} + 0.43658e^{-2.4415r_1} + 0.17295e^{-4.0996r_1}\\ &\quad -0.02730e^{-6.4843r_1} + 0.06675e^{-7.978r_1}\end{aligned}$$

con un'identica equazione per $\phi_{1s}(r_2)$. Il limite di Hartree-Fock è uguale a $E_{\text{HF}} = -2.8617\ E_h$ da confrontarsi con $E_{\text{esatta}} = -2.9037\ E_h$. Questo procedimento produce il miglior valore dell'energia nell'approssimazione orbitale e i risultati sembrano giustificare l'applicazione del concetto di orbitale agli atomi polielettronici (e alle molecole).

È interessante indagare sulla discrepanza tra l'energia ottenuta col campo autocoerente e l'energia esatta. Dal momento che $\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)$, i due elettroni si assumono indipendenti tra loro, o almeno interagenti solo per mezzo di un qualche potenziale medio, o effettivo. Allora, diciamo che gli elettroni non sono correlati e definiamo *l'energia di correlazione* (EC) per mezzo dell'equazione

$$\text{energia di correlazione} = \text{EC} = E_{\text{esatta}} - E_{\text{HF}} \tag{8.21}$$

Nel caso dell'elio, l'energia di correlazione è (si veda la tabella 8.2)

$$\begin{aligned} \mathrm{EC} &= (-2.9037 + 2.8617)\ E_\mathrm{h} \\ &= -0.0420\ E_\mathrm{h} = -110\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \end{aligned}$$

Sebbene in questo caso l'energia di Hartree-Fock sia quasi il 99% dell'energia esatta, la differenza è pur sempre di 110 $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, che è inaccettabilmente grande, perché è approssimativamente della stessa grandezza di un legame chimico. Diremo qualcosa di più riguardo a questa differenza nel paragrafo 8–7 e nel capitolo 11.

Questo è tutto per quanto concerne lo stato fondamentale dell'atomo di elio. Ora prendiamo in considerazione l'atomo di litio. Seguendo l'equazione 8.17, sarebbe "naturale" dare inizio ad un calcolo variazionale con

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_3)$$

dove ϕ_{1s} è un orbitale $1s$ idrogenoide o di Slater, ma dalla chimica generale sappiamo che non si possono mettere tre elettroni in un orbitale $1s$. Questo fatto ci porta a discutere il principio di esclusione di Pauli e a trattare lo spin dell'elettrone.

8.4. L'elettrone è dotato di un momento angolare intrinseco di spin

Sebbene l'equazione di Schödinger abbia avuto un successo sorprendente nel prevedere o nell'esplicare i risultati di molti esperimenti, essa non fu in grado di spiegare alcuni fenomeni. Uno di questi fu la comparsa della linea di doppietto nello spettro atomico del sodio. L'equazione di Schrödinger prevede l'esistenza di una sola linea attorno ai 590 nm, mentre si osservano due linee poco distanti (un doppietto) a 589.59 nm e a 588.99 nm.

Questa osservazione e parecchie altre furono giustificate nel 1925 da due giovani fisici danesi George Uhlenbeck e Samuel Goudsmit, i quali suggerirono che un elettrone si comporta come una trottola rotante, avente la componente z del momento angolare di spin uguale a $\pm\hbar/2$. Questo suggerimento equivale ad introdurre un quarto numero quantico per l'elettrone. Questo numero quantico, che rappresenta la componente z del momento angolare di spin dell'elettrone, viene ora chiamato *numero quantico di spin*, m_s ed assume i valori $\pm 1/2$ in unità atomiche.

Ora ci accingiamo semplicemente a "trapiantare" il concetto di spin nella teoria quantistica e nei postulati che abbiamo sviluppato in precedenza. Questo può sembrare un modo di procedere alquanto insoddisfacente, ma per i nostri scopi risulta essere abbastanza convincente. Nei primi anni Trenta, il fisico inglese Paul Dirac sviluppò un'estensione relativistica della meccanica quantistica ed uno dei suoi maggiori successi fu che l'esistenza dello spin si rivelava in maniera perfettamente naturale. In ogni caso, nella trattazione che segue lo introduciamo *ad hoc*.

A questo punto, abbiamo ristretto il momento angolare a valori interi di J nel caso del rotatore rigido (paragrafo 5–8) o di l nel caso del momento angolare orbitale dell'atomo di idrogeno (paragrafo 6–2). Seguendo il suggerimento di Uhlenbeck e Goudsmit, introduciamo un momento angolare semi-intero per lo spin dell'elettrone. Così come abbiamo le equazioni agli autovalori per $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ (equazioni 6.33 e 6.38),

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\phi) &= \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta,\phi) \\ \hat{L}_z Y_l^m(\theta,\phi) &= m\hbar Y_l^m(\theta,\phi) \end{aligned} \tag{8.22}$$

definiamo gli operatori di spin $\hat{S}^2$ e $\hat{S}_z$, unitamente alle loro autofunzioni α e β per mezzo delle equazioni

$$\hat{S}^2\alpha = \tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha \qquad \hat{S}^2\beta = \tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta \tag{8.23}$$

e

$$\hat{S}_z\alpha = m_s\alpha = \tfrac{1}{2}\hbar\alpha \qquad \hat{S}_z\beta = m_s\beta = -\tfrac{1}{2}\hbar\beta \tag{8.24}$$

In analogia con le equazioni 8.22, si ha $\alpha = Y_{1/2}^{1/2}$ e $\beta = Y_{1/2}^{-1/2}$, ma questa è una associazione strettamente *formale* e per questa ragione α, β e persino $\hat{S}^2$ e $\hat{S}_z$ non hanno bisogno di essere specificati ulteriormente.

Così come possiamo scrivere che il valore del quadrato del momemnto angolare orbitale di un elettrone in un atomo di idrogeno è dato da

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \tag{8.25}$$

possiamo affermare che il quadrato del momento angolare di spin di un elettrone è

$$S^2 = \hbar^2 s(s+1) \tag{8.26}$$

Diversamente da l, che può variare tra 0 e ∞, s può assumere soltanto il valore 1/2. Notare che siccome a s non è permesso assumere grandi valori, il momento angolare di spin non può mai comportarsi classicamente. (Si veda il paragrafo 3–6.) Lo spin è un concetto strettamente non classico. Le funzioni α e β che appaiono nelle equazioni 8.23 e 8.24 si chiamano *autofunzioni di spin*. Anche se non conosciamo (o abbiamo bisogno di conoscere) la forma degli operatori $\hat{S}$ e $\hat{S}_z$, essi devono essere hermitiani, quindi α e β devono essere ortonormali, cosa che possiamo scrivere *formalmente* nella maniera seguente

$$\begin{aligned} \int \alpha^*(\sigma)\alpha(\sigma)d\sigma &= \int \beta^*(\sigma)\beta(\sigma)d\sigma = 1 \\ \int \alpha^*(\sigma)\beta(\sigma)d\sigma &= \int \alpha(\sigma)\beta^*(\sigma)d\sigma = 0 \end{aligned} \tag{8.27}$$

dove σ si chiama *variabile di spin*. La variabile di spin non possiede analogo classico. Utilizzeremo le equazioni 8.27 attribuendo loro un senso strettamente formale.

8.5. Le funzioni d'onda devono essere antisimmetriche per lo scambio di una qualsiasi coppia di elettroni

Ora possiamo congiungere la funzione di spin con la funzione d'onda spaziale. Postuliamo che in una funzione d'onda la parte spaziale e quella di spin siano indipendenti e perciò scriviamo

$$\Psi(x,y,z,\sigma) = \psi(x,y,z)\alpha(\sigma) \quad \text{o} \quad \psi(x,y,z)\beta(\sigma) \tag{8.28}$$

La funzione d'onda completa ad un elettrone Ψ si chiama *orbitale di spin*. Usando le funzioni d'onda idrogenoidi come esempio specifico, i primi due orbitali di spin di un atomo idrogenoide sono

$$\begin{aligned} \Psi_{100\frac{1}{2}} &= \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr}\alpha \\ \Psi_{100-\frac{1}{2}} &= \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr}\beta \end{aligned} \tag{8.29}$$

Segue che ciascuno di questi orbitali di spin è normalizzato perché possiamo scrivere

$$\int \Psi^*_{100\frac{1}{2}}(\mathbf{r},\sigma)\Psi_{100\frac{1}{2}}(\mathbf{r},\sigma)4\pi r^2 dr\, d\sigma = \int_0^\infty \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr} 4\pi r^2 dr \int \alpha^*\alpha d\sigma = 1 \tag{8.30}$$

dove abbiamo sfruttato l'equazione 8.27. I due orbitali di spin scritti sopra sono ortogonali tra loro perché

$$\int \Psi^*_{100\frac{1}{2}}(\mathbf{r},\sigma)\Psi_{100-\frac{1}{2}}(\mathbf{r},\sigma)4\pi r^2 dr\, d\sigma = \int_0^\infty \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Zr} 4\pi r^2 dr \int \alpha^*\beta d\sigma = 0 \quad (8.31)$$

Si noti che anche se la parte "100" dell'equazione 8.31 è normalizzata, i due orbitali di spin sono ortogonali grazie alle parti contenenti lo spin.

Probabilmente ricorderete dalla chimica generale che in un atomo non vi possono essere due elettroni con gli stessi valori di tutti e quattro i numeri quantici, n, l, m_l e m_s. Questa restrizione viene denominata *principio di esclusione di Pauli*. Esiste un'altro asserto più fondamentale del principio di esclusione, che impone una restrizione alla forma di una funzione d'onda polielettronica. Presenteremo il principio di esclusione di Pauli come un altro postulato della meccanica quantistica, ma prima di fare questo, dobbiamo introdurre il concetto di *funzione d'onda antisimmetrica*. Ritorniamo al caso dell'elio e scriviamo

$$\psi(1,2) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) \quad (8.32)$$

dove $1s\alpha$ e $1s\beta$ sono rispettivamente notazioni abbreviate di $\Psi_{100\frac{1}{2}}$ e $\Psi_{100-\frac{1}{2}}$, e dove gli argomenti 1 e 2 indicano tutte e quattro le coordinate (x, y, z e σ) rispettivamente degli elettroni 1 e 2. Si noti che l'equazione 8.32 corrisponde al prodotto delle due funzioni d'onda fornite dalla 8.29. Siccome nessuno degli esperimenti conosciuti può distinguere un elettrone dall'altro, diciamo che gli elettroni sono indistinguibili e, quindi, non possono essere etichettati. Perciò, la funzione d'onda

$$\psi(2,1) = 1s\alpha(2)1s\beta(1) \quad (8.33)$$

è equivalente all'equazione 8.32. Matematicamente, l'indistinguibilità richiede l'assunzione di combinazioni lineari contenenti tutti i modi possibili di etichettare gli elettroni. Per un atomo a due elettroni prendiamo le combinazioni lineari delle equazioni 8.32 e 8.33:

$$\Psi_1 = \psi(1,2) + \psi(2,1) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) + 1s\alpha(2)1s\beta(1) \quad (8.34)$$

e

$$\Psi_2 = \psi(1,2) - \psi(2,1) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1) \quad (8.35)$$

Ambedue Ψ_1 e Ψ_2 descrivono stati in cui vi sono due elettroni indistinguibili; un elettrone si trova nell'orbitale di spin $1s\alpha$ mentre l'altro si trova in $1s\beta$. La funzione d'onda non specifica quale elettrone si trova in ciascun orbitale di spin, né dovrebbero farlo questi ultimi, dal momento che gli elettroni sono indistinguibili.

Entrambe le funzioni d'onda Ψ_1 e Ψ_2 sembrano essere accettabili, ma sperimentalmente risulta che dobbiamo usare la funzione d'onda Ψ_2 per descrivere lo stato fondamentale dell'atomo di elio. Si noti che Ψ_2 possiede la proprietà secondo la quale essa cambia di segno quando si scambiano i due elettroni perché

$$\Psi_2(2,1) = \psi(2,1) - \psi(1,2) = -\Psi_2(1,2) \quad (8.36)$$

Diciamo che $\Psi_2(1,2)$ è *antisimmetrica* rispetto all'operazione di scambio dei due elettroni. L'osservazione che lo stato fondamentale dell'atomo di elio sia descritto dalla sola Ψ_2 non è altro che un esempio del principio di esclusione di Pauli:

Postulato 6

Tutte le funzioni d'onda elettroniche devono essere antisimmetriche rispetto all'operazione di scambio di una qualsiasi coppia di elettroni.

Nel paragrafo 8–6, mostreremo che il postulato 6 implica l'enunciato più familiare del principio di esclusione di Pauli, il quale dice che in un atomo non vi possono essere due elettroni con gli stessi valori dei quattro numeri quantici, n, l, m_l e m_s.

ESEMPIO 8.3 La funzione d'onda $\Psi_2(1,2)$ fornita dall'equazione 8.35, così come si presenta, non è normalizzata. Si determini la costante di normalizzazione di $\Psi_2(1,2)$ sapendo che le parti "$1s$" sono normalizzate.

Soluzione

Vogliamo trovare una costante c tale per cui

$$I = c^2 \int \Psi_2^*(1,2)\Psi_2(1,2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2 = 1$$

Per prima cosa si noti che $\Psi_2(1,2)$ si può fattorizzare nel prodotto di una parte spaziale e di una parte spinoriale:

$$\begin{aligned} \Psi_2(1,2) &= 1s(1)1s(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \\ &= 1s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2)[\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)] \end{aligned} \quad (8.37)$$

L'integrale di normalizzazione diventa il prodotto di tre integrali

$$\begin{aligned} I &= c^2 \int 1s^*(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int 1s^*(\mathbf{r}_2)1s(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \times \\ &\quad \int\int [\alpha^*(\sigma_1)\beta^*(\sigma_2) - \alpha^*(\sigma_2)\beta^*(\sigma_1)][\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)] d\sigma_1 d\sigma_2 \end{aligned}$$

Gli integrali spaziali sono uguali ad uno perché abbiamo preso gli orbitali $1s$ normalizzati. Ora guardiamo gli integrali di spin. Quando si moltiplicano i due termini dell'integrando che appare nell'integrale di spin, si ottengono quattro integrali. Uno di essi è

$$\begin{aligned} &\int\int \alpha^*(\sigma_1)\beta^*(\sigma_2)\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) d\sigma_1 d\sigma_2 \\ &\qquad = \int \alpha^*(\sigma_1)\alpha(\sigma_1) d\sigma_1 \int \beta^*(\sigma_2)\beta(\sigma_2) d\sigma_2 = 1 \end{aligned}$$

in cui abbiamo sfruttato l'equazione 8.27. Un altro è

$$\begin{aligned} &\int\int \alpha^*(\sigma_1)\beta^*(\sigma_2)\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1) d\sigma_1 d\sigma_2 \\ &\qquad = \int \alpha^*(\sigma_1)\beta(\sigma_1) d\sigma_1 \int \beta^*(\sigma_2)\alpha(\sigma_2) d\sigma_2 = 0 \end{aligned}$$

I due rimanenti sono uguali a 1 e a 0, quindi

$$\begin{aligned} I &= c^2 \int \Psi_2^*(1,2)\Psi_2(1,2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2 \\ &= 2c^2 \end{aligned}$$

Affinché risulti $I = 1$, bisogna avere $c = 1/\sqrt{2}$.

8.6. Le funzioni d'onda antisimmetriche si possono rappresentare per mezzo di determinanti di Slater

Ora che abbiamo introdotto lo spin e abbiamo osservato la necessità di fare uso di funzioni d'onda antisimmetriche, dobbiamo chiederci perché nei paragrafi 7–1 e 8–2 abbiamo potuto ignorare la parte della funzione d'onda contenente lo spin nel trattare l'atomo di elio. La ragione è che Ψ_2 può essere fattorizzata in una parte spaziale e in una di spin, come abbiamo visto nell'equazione 8.37 dell'esempio 8–3. Nei paragrafi 7–1 e 8–2, abbiamo usato solamente la parte spaziale di Ψ_2, e la parte spaziale è proprio il prodotto di due orbitali di Slater $1s$. Se utilizziamo Ψ_2 per calcolare l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di elio, allora otteniamo

$$E = \frac{\int \Psi_2^*(1,2)\hat{H}\Psi_2(1,2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2}{\int \Psi_2^*(1,2)\Psi_2(1,2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2} \tag{8.38}$$

Il numeratore dell'equazione 8.38 è

$$\int 1s^*(\mathbf{r}_1)1s^*(\mathbf{r}_2)[\alpha^*(\sigma_1)\beta^*(\sigma_2) - \alpha^*(\sigma_2)\beta^*(\sigma_1)] \times \hat{H}1s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2)[\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)]d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2 \tag{8.39}$$

Dal momento che l'operatore hamiltoniano non contiene alcun operatore di spin, esso non ha influenza sulle funzioni di spin e quindi possiamo raccogliere a fattore l'integrale che appare nell'equazione 8.39 per dare

$$\int 1s^*(\mathbf{r}_1)1s^*(\mathbf{r}_2)\hat{H}1s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \times \int [\alpha^*(\sigma_1)\beta^*(\sigma_2) - \alpha^*(\sigma_2)\beta^*(\sigma_1)][\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_1)]d\sigma_1 d\sigma_2 \tag{8.40}$$

Nell'esempio 8–3 abbiamo mostrato che l'integrale totale di spin è uguale a 2. È un facile problema (esercizio 8–15) mostrare che il contributo dell'integrale di spin al denominatore dell'equazione 8.38 è anch'esso uguale a 2, perciò l'equazione 8.38 diventa

$$E = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{\int \psi^*(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2} \tag{8.41}$$

dove $\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$ è proprio la parte spaziale di $\Psi_2(1,2)$. L'equazione 8.41 è equivalente alla 7.18 del paragrafo 7–1. È importante rendersi conto che la fattorizzazione in una parte spaziale e in una parte di spin *non* avviene in generale, ma solamente per i sistemi a due elettroni.

È abbastanza facile scrivere la funzione d'onda antisimmetrica a due elettroni per verifica diretta, ma come facciamo quando abbiamo a che fare con un insieme di N orbitali di spin e abbiamo bisogno di costruire una funzione d'onda antisimmetrica a N elettroni? Nei primi anni Trenta, Slater introdusse l'utilizzo dei determinanti (appendice E) per costruire le funzioni d'onda antisimmetriche. Se come esempio usiamo l'equazione 8.35, allora vediamo che possiamo scrivere Ψ (omettiamo l'indice 2) nella forma

$$\Psi(1,2) = \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) \end{vmatrix} \tag{8.42}$$

Calcolando questo determinante otteniamo l'equazione 8.35. La funzione d'onda $\Psi(1,2)$, scritta nell'equazione 8.42, si chiama *funzione d'onda determinantale.*

Per noi sono di particolare importanza due proprietà dei deteminanti. La prima è che il valore di un determinante cambia di segno quando si scambiano tra loro due righe o due colonne. La seconda è che un determinante è nullo se esistono due righe oppure due colonne che sono uguali (Appendice E).

Notare che quando scambiamo i due elettroni nella funzione d'onda determinantale $\Psi(1,2)$ (equazione 8.42), noi scambiamo tra loro le due righe e quindi cambiamo il segno di $\Psi(1,2)$. Inoltre, se poniamo entrambi gli elettroni nello stesso orbitale di spin, allora $\Psi(1,2)$ diventa

$$\Psi(1,2) = \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\alpha(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\alpha(2) \end{vmatrix} = 0$$

Questo determinante è uguale a zero perché le due colonne sono uguali. Perciò, osserviamo che la rappresentazione determinantale delle funzioni d'onda soddisfa automaticamente il principio di esclusione di Pauli. Le funzioni d'onda determinantali sono sempre antisimmetriche e si annullano quando due elettroni qualsiasi possiedono gli stessi quattro numeri quantici, cioè quando entrambi gli elettroni occupano lo stesso orbitale di spin.

Dobbiamo considerare un altro fatto prima che la nostra discussione sulle funzioni d'onda determinantali sia completa. Va ricordato dall'esempio 8–3 che la costante di normalizzazione di $\Psi(1,2)$ data dall'equazione 8.42 è $1/\sqrt{2}$. Quindi,

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) \end{vmatrix} \tag{8.43}$$

è una funzione d'onda determinantale a due elettroni *normalizzata*. Il fattore $1/\sqrt{2}$ assicura che $\Psi(1,2)$ sia normalizzata.

Abbiamo sviluppato la rappresentazione determinantale delle funzioni d'onda usando come esempio un sistema a due elettroni. Per generalizzare questo sviluppo a un sistema con N elettroni, utilizziamo un determinante $N \times N$. In aggiunta, si può dimostrare (esercizio 8–21) che la costante di normalizzazione è $\sqrt{N!}$, perciò abbiamo la funzione d'onda determinantale a N elettroni

$$\Psi(1,2,\ldots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \cdots & u_N(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \cdots & u_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_1(N) & u_2(N) & \cdots & u_N(N) \end{vmatrix} \tag{8.44}$$

in cui le u che appaiono nell'equazione 8.44 sono orbitali di spin ortonormali. Notare che $\Psi(1,2,\ldots,N)$ cambia segno quando si scambiano due elettroni (righe) ed è nullo se due elettroni qualsiasi occupano lo stesso orbitale di spin (due colonne identiche).

Ora siamo pronti a tornare indietro al problema che ci ha condotto alla discussione dello spin, cioè l'atomo di litio. Si noti che non possiamo mettere tutti e tre gli elettroni in orbitali $1s$ perché altrimenti si avrebbero due colonne uguali nella funzione d'onda determinantale. Così, una funzione d'onda appropriata è

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) & 2s\alpha(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) & 2s\alpha(2) \\ 1s\alpha(3) & 1s\beta(3) & 2s\alpha(3) \end{vmatrix} \tag{8.45}$$

Il metodo standard per determinare la forma ottimale della parte spaziale degli orbitali di spin in una funzione d'onda determinantale come l'equazione 8.43 o la 8.45 è il metodo del campo autocoerente di Hartree-Fock, che discuteremo nel prossimo paragrafo.

Tabella 8.3
Energie di ionizzazione del neon e dell'argon ottenute dalle energie degli orbitali dell'atomo neutro (approssimazione di Koopmans) e sottraendo l'energia di Hartree-Fock dell'atomo neutro dall'energia di Hartree-Fock dello stato appropriato dello ione positivo.

Elettrone rimosso	Occupazione orbitale risultante	Energie di ionizzazione/MJ mol^{-1} Appross. di Koopmans	Calcolo diretto di Hartree-Fock	Sperimentale
Neon				
1s	$1s2s^22p^6$	86.0	83.80	83.96
2s	$1s^22s2p^6$	5.06	4.76	4.68
2p	$1s^22s^22p^5$	1.94	1.91	2.08
Argon				
1s	$1s2s^22p^63s^23p^6$	311.35	308.25	309.32
2s	$1s^22s2p^63s^23p^6$	32.35	31.33	
2p	$1s^22s^22p^53s^23p^6$	25.12	24.01	23.97
3s	$1s^22s^22p^63s3p^6$	3.36	3.20	2.82
3p	$1s^22s^22p^63s^23p^5$	1.65	1.43	1.52

8.7. I calcoli di Hartree-Fock sono in buon accordo con i dati sperimentali

Nel paragrafo 8–3, abbiamo discusso il metodo di Hartree-Fock nel caso dell'atomo di elio. L'equazione di Hartree-Fock per questo sistema è data dall'equazione 8.20, in cui $\hat{H}_1^{\text{eff}}$ è fornito dall'equazione 8.19. L'atomo di elio è un caso speciale perché il determinante di Slater si fattorizza in una parte spaziale ed una parte di spin, così siamo stati capaci di usare l'equazione 8.17 come funzione d'onda dell'elio atomico. Questa fattorizzazione in parte spaziale e parte di spin non avviene per atomi con più di due elettroni e quindi dobbiamo incominciare con un determinante di Slater completo come quello dell'equazione 8.45. Ciò conduce ad un'equazione della forma

$$\hat{F}_i\phi_i = \epsilon_i\phi_i \tag{8.46}$$

dove l'operatore hamiltoniano effettivo viene chiamato *operatore di Fock* ($\hat{F}_i$). L'uso di un determinante di Slater completo anziché un semplice prodotto di orbitali spaziali come nell'equazione 8.17 rende $\hat{F}_i$ più complicato di $\hat{H}^{\text{eff}}$ dato nell'equazione 8.19 nel caso dell'elio. Non avremo bisogno di un'espressione esplicita per $\hat{F}_i$. È sufficiente rendersi conto che l'equazione 8.46 deve essere risolta in maniera autocoerente e che per fare questo esistono programmi per calcolatore facilmente disponibili. Gli orbitali autocoerenti che si ottengono dall'equazione 8.46 si chiamano *orbitali di Hartree-Fock*. Gli autovalori ϵ_i dell'equazione 8.46 vengono chiamati *energie degli orbitali*.

Secondo un'approssimazione introdotta per la prima volta da Koopmans, la ϵ_i che appare nell'equazione 8.46 è l'energia di ionizzazione di un elettrone che si trova nell'orbitale i-esimo. La tabella 8.3 mette a confronto alcune energie di ionizzazione del neon e dell'argon ottenute utilizzando l'approssimazione di Koopmans con quelle ottenute sottraendo l'energia di Hartree-Fock dell'atomo neutro da quella dello ione. Come si può osservare, l'approssimazione di Koopmans fornisce risultati che sono quasi buoni come il calcolo diretto. La figura 8.1 mostra le energie di ionizzazione degli elementi che vanno dall'idrogeno allo xenon disegnate in funzione del numero atomico. Nella figura sono mostrati sia le energie di ionizzazione ottenute grazie all'approssimazione di Koopmans, sia i dati sperimentali. Questo grafico mostra chiaramente la struttura a strati e sottostrati elettronici che gli studenti incontrano per la prima volta in chimica generale. Dato che nei valori calcolati della figura 8.1 non sono inclusi parametri regolabili, l'accordo con i dati sperimentali è sorprendente.

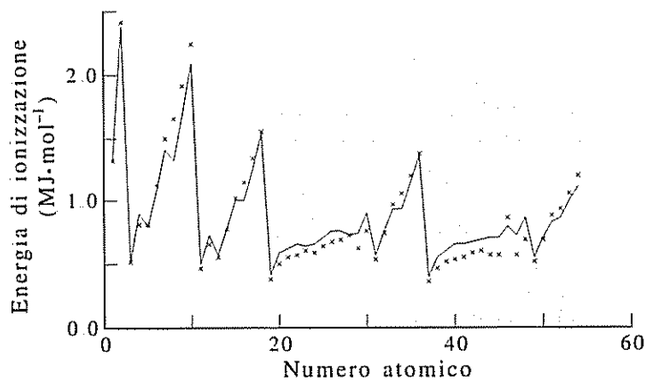


Figura 8.1
Energie di ionizzazione degli atomi neutri degli elementi che vanno dall'idrogeno allo xenon disegnate in un grafico in funzione del numero atomico. Le linee connettono i dati sperimentali, mentre le croci sono calcolate secondo l'approssimazione di Koopmans.

Bisogna notare che l'ordine delle energie dei vari strati è in generale accordo con le osservazioni riportate sugli atomi neutri. In particolare, le energie degli orbitali 2s e 2p non sono le stesse dell'atomo di idrogeno. La degenerazione degli orbitali 2s e 2p o, più in generale, il fatto che l'energia dipenda solamente dal numero quantico principale è dovuto unicamente alla presenza del puro potenziale coulombiano $1/r$ nell'atomo di idrogeno.

In un calcolo di Hartree-Fock, il potenziale effettivo $V_j^{\text{eff}}(\mathbf{r}_j)$ è più complicato di $1/r$ e $V_j^{\text{eff}}(\mathbf{r}_j)$ rompe la degenerazione che si riscontra nell'atomo di idrogeno, fornendoci il noto ordinamento delle energie orbitali che abbiamo imparato per la prima volta in chimica generale.

Dal momento che il metodo di Hartree-Fock usa le funzioni d'onda determinantali, esiste una certa correlazione tra elettroni con lo stesso spin, perché due elettroni con lo stesso spin non possono occupare lo stesso orbitale. Ciò nonostante, il metodo di Hartree-Fock non è esatto, quindi definiamo l'energia di correlazione per mezzo di (si veda l'equazione 8.21)

$$\text{energia di correlazione} = \text{EC} = E_{\text{esatta}} - E_{\text{HF}}$$

Va ricordato dal paragrafo 8–3 che l'energia di correlazione dell'atomo di elio è 0.042 E_{h} = 110 kJ mol^{-1}. Sebbene le energie di correlazione sembrino essere trascurabili, esse sono significative quando ci rendiamo conto che molte grandezze di interesse per la chimica, come le energie di legame e le energie associate a molte reazioni chimiche, sono dell'ordine di 100 kJ mol^{-1}. Di conseguenza, molte ricerche in chimica quantistica sono state dirette verso il calcolo delle energie di correlazione. Per esempio, sono stati sviluppati schemi perturbativi che trattano gli orbitali di Hartree-Fock come funzioni d'onda all'ordine zero, in modo tale che l'energia di correlazione possa essere calcolata per mezzo della teoria perturbativa.

8.8. I simboli di termine forniscono una descrizione dettagliata della configurazione elettronica

Le configurazioni elettroniche degli atomi sono ambigue nel senso che esiste un certo numero di insiemi di m_l e m_s in accordo con una data configurazione elettronica. Come esempio, si consideri la configurazione elettronica dello stato fondamentale di un atomo di carbonio, $1s^22s^22p^2$. I due elettroni 2p potrebbero trovarsi in uno qualsiasi dei tre orbitali 2p (2p_x, 2p_y, 2p_z) ed avere un qualsiasi spin che sia in accordo col principio di esclusione di Pauli. Le energie di questi diversi stati

possono essere differenti, perciò richiediamo una classificazione più dettagliata degli stati elettronici degli atomi. Lo schema che qui presentiamo è basato sull'idea di determinare il momento angolare orbitale totale **L** e il momento angolare totale di spin **S**, poi sommare vettorialmente **L** e **S** tra loro, al fine di ottenere il momento angolare totale **J**. Il risultato di questo calcolo, chiamato *accoppiamento di Russell-Saunders*, viene presentato come un *simbolo di termine atomico*, il quale possiede la forma

$$^{2S+1}L_J$$

In un simbolo di termine, L è il numero quantico del momento angolare orbitale totale, S è il numero quantico di spin totale e J è il numero quantico del momento angolare totale. In seguito vedremo che L assume necessariamente i valori $0, 1, 2, \ldots$. Così come abbiamo assegnato le lettere s, p, d, f ai valori $l = 0, 1, 2, 3$ del momento angolare orbitale per l'atomo di idrogeno, creeremo la corrispondenza

$$\begin{array}{cccccccc} \mathrm{L} = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \cdots \\ & \mathrm{S} & \mathrm{P} & \mathrm{D} & \mathrm{F} & \mathrm{G} & \mathrm{H} & \cdots \end{array}$$

Osserveremo inoltre che il numero quantico di spin totale S deve assumere necessariamente i valori $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots$ e così l'indice $2S + 1$ che si trova in alto a sinistra nel simbolo di termine assume i valori $1, 2, 3, \ldots$. La grandezza $2S + 1$ viene chiamata *molteplicità di spin*. Quindi, ignorando per il momento l'indice J, i simboli di termine saranno del tipo

$$^3\mathrm{S} \quad ^2\mathrm{D} \quad ^1\mathrm{P}$$

Il momento angolare orbitale totale e il momento angolare totale di spin sono dati dalle somme vettoriali

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i \tag{8.47}$$

e

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i \tag{8.48}$$

in cui le sommatorie sono fatte sugli elettroni dell'atomo. Le componenti z di **L** e **S** sono date dalle somme scalari

$$L_z = \sum_i l_{zi} = \sum_i m_{li} = M_L \tag{8.49}$$

e

$$S_z = \sum_i s_{zi} = \sum_i m_{si} = M_S \tag{8.50}$$

Così, nonostante il momento angolare si sommi vettorialmente come nelle equazioni 8.47 e 8.48, le componenti z si sommano come scalari (figura 8.2). Proprio come la componente z di $\mathbf{l}$ può assumere i $2l+1$ valori $m_l = l, l-1, \ldots, 0, \ldots, -l$, la componente z di **L** può assumere i $2L+1$ valori $M_L = L, L-1, \ldots, 0, \ldots, -L$. Similmente, a M_S si possono attribuire i $2S+1$ valori $S, S-1, \ldots, -S+1, -S$. Quindi, la molteplicità di spin è semplicemente data dalle $2S + 1$ proiezioni che la componente z di **S** può assumere.

Consideriamo la configurazione elettronica ns^2 (due elettroni in un orbitale ns). Esiste un solo insieme di valori di m_{l1}, m_{s1}, m_{l2} e m_{s2}:

m_{l1}	m_{s1}	m_{l2}	m_{s2}	M_L	M_S
0	$+\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0

Il fatto che l'unico valore di M_L sia nullo implica che $L = 0$. Allo stesso modo, il fatto che il solo valore di M_S sia nullo implica che $S = 0$. Il momento angolare totale **J** è dato da

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \tag{8.51}$$

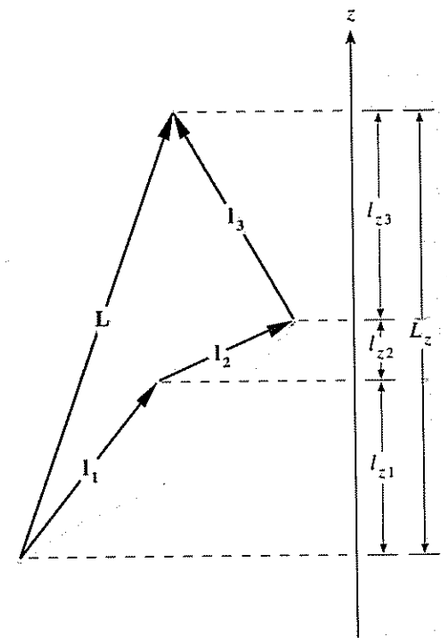


Figura 8.2
Illustrazione schematica della somma di vettori momento angolare

mentre la sua componente z è

$$J_z = L_z + S_z = (M_L + M_S) = M_J = 0 \tag{8.52}$$

e ciò implica che $J = 0$. Di conseguenza, per una configurazione elettronica ns^2, $L = 0$, $S = 0$ e $J = 0$. Il valore $L = 0$ viene indicato come S nel simbolo di termine, perciò troviamo che il simbolo di termine corrispondente ad una configurazione elettronica ns^2 è $^1\mathrm{S}_0$ (singoletto S zero). Dal momento che i due elettroni hanno spin opposti, il momento angolare totale di spin è nullo. Inoltre, entrambi gli elettroni occupano un orbitale che non possiede momento angolare, perciò il momento angolare totale deve essere nullo, che è ciò che il termine $^1\mathrm{S}_0$ indica.

Anche una configurazione elettronica np^6 possiederà un simbolo di termine $^1\mathrm{S}_0$. Per comprendere ciò, bisogna rendersi conto che i sei elettroni che si trovano nei tre orbitali np possiedono i numeri quantici $(n, 1, 1, \pm 1/2)$, $(n, 1, 0, \pm 1/2)$ e $(n, 1, -1, \pm 1/2)$. Quindi, nel sommare tutti gli m_{li} e gli m_{si}, otteniamo $M_L = 0$ e $M_S = 0$, avendo $^1\mathrm{S}_0$.

ESEMPIO 8.4 Si faccia vedere che il simbolo di termine corrispondente ad una configurazione elettronica nd^{10} è $^1\mathrm{S}_0$.

Soluzione
I dieci orbitali d possiedono i numeri quantici $(n, 2, 2, \pm 1/2)$, $(n, 2, 1, \pm 1/2)$, $(n, 2, 0, \pm 1/2)$, $(n, 2, -1, \pm 1/2)$, e $(n, 2, -2, \pm 1/2)$. Quindi, $M_L = 0$ e $M_S = 0$ come per le configurazioni elettroniche ns^2 e np^6, così il simbolo di termine è $^1\mathrm{S}_0$.

Notare che M_L e M_S sono necessariamente uguali a zero per sottostrati elettronici completamente pieni, perché per ciascun elettrone avente un valore negativo

di m_{li}, vi è un altro elettrone con un valore corrispondente positivo che lo cancella; lo stesso vale per i valori di m_{si}. Così, possiamo ignorare gli elettroni che si trovano in sottostrati elettronici completamente pieni quando consideriamo un'altra configurazione elettronica. Per esempio, quando in seguito discuteremo l'atomo di carbonio, potremo ignorare il contributo degli orbitali $1s^2 2s^2$ alle configurazioni elettroniche $1s^2 2s^2 2p^2$ dell'atomo di carbonio.

Una configurazione elettronica che possiede un simbolo di termine diverso da $^1S_0$ è $ns^1 n's^1$, in cui $n \neq n'$. Un esempio è l'atomo di elio con la configurazione elettronica dello stato eccitato $1s^1 2s^1$. Per determinare i valori possibili di m_{l1}, m_{s1}, m_{l2} e m_{s2}, costruiamo una tabella nella maniera seguente: Siccome m_{l1} e m_{l2} possono avere entrambi il valore massimo 0, il valore massimo di M_L è 0 (si veda l'equazione 8.49), perciò 0 è il suo unico valore possibile. Analogamente, siccome m_{s1} e m_{s2} possono entrambi avere i valori $\pm 1/2$, M_s può essere -1, 0, o 1. Ora costruiamo una tabella riportando nelle colonne i valori possibili di M_S e nelle righe i valori possibili di M_L, poi riempiamola con gli insiemi di valori di m_{l1}, m_{s1}, m_{l2} e m_{s2} in accordo con ciascun valore di M_L e M_S come viene di seguito mostrato:

	M_S		
M_L	1	0	-1
0	$0^+,0^+$	$0^+,0^-$; $0^-,0^+$	$0^-,0^-$

La notazione 0^+ significa che $m_l = 0$ e $m_s = +1/2$, mentre 0^- significa che $m_l = 0$ e $m_s = -1/2$. Gli insiemi possibili di valori di m_{l1}, m_{s1}, m_{l2}, e m_{s2} corrispondenti a ciascun valore di M_L e M_S vengono chiamati *microstati*

In questa tabella vi sono quattro microstati perché esistono due possibili spin ($\pm 1/2$) per l'elettrone nell'orbitale ns e due possibili spin per l'elettrone nell'orbitale $n's$. Bisogna osservare che abbiamo incluso sia 0^+, 0^- sia $0^-,0^+$ perché gli elettroni si trovano in *orbitali non equivalenti* (cioè, $1s$ e $2s$). Si noti che tutti i valori di M_L della precedente tabella sono nulli, perciò essi devono corrispondere tutti a $L = 0$. Per di più, il massimo valore di M_S è 1. Di conseguenza, S deve essere uguale ad uno ed i valori $M_S = 1$, 0 e -1 corrispondono a $L = 0$, $S = 1$, equivalenti ad uno stato ^3S. Questo stato ^3S tiene conto di un microstato per ciascuna colonna della tabella precedente. La colonna di mezzo contiene due microstati, non fa differenza quale dei due scegliamo. Dopo aver eliminato un microstato da ciascuna colonna ($0^+,0^+$; $0^-,0^-$; e $0^+,0^-$ oppure $0^-,0^+$), rimaniamo soltanto con l'elemento avente $M_L = 0$, $M_S = 0$ (o $0^-,0^+$ o $0^+,0^-$), il che implica $L = 0$ e $S = 0$, corrispondenti ad uno stato ^1S. Queste due coppie di valori $L = 0$, $S = 1$ e $L = 0$, $S = 0$ assieme ai loro possibili valori di M_J si possono riassumere nella seguenta maniera

$L = 0,\ S = 1$	$L = 0,\ S = 0$
$M_L = 0,\ M_S = 1,\ 0,\ -1$	$M_L = 0,\ M_S = 0$
$M_J = M_L + M_S = 1,\ 0,\ -1$	$M_J = M_L + M_S = 0$

Qui i valori di M_J richiedono che $J = 1$ nel caso $L = 0$, $S = 1$ e che $J = 0$ nel caso $L = 0$, $S = 0$. I due simboli di termine corrispondenti alla configurazione elettronica $ns^1 n's^1$ sono

$$^3S_1 \quad \text{e} \quad ^1S_0$$

Il simbolo $^3S_1$ viene chiamato *stato S di tripletto*. Questi due simboli di termine corrispondono a due stati elettronici diversi aventi energie diverse. In seguito vedremo che lo stato di tripletto ($^3S_1$) possiede un'energia inferiore rispetto allo stato di singoletto ($^1S_0$).

8.9. I valori permessi di J sono $L+S,\ L+S-1,\ \ldots,\ |L-S|$

Come esempio finale sulla deduzione dei simboli di termine atomici, consideriamo l'atomo di carbonio, la cui configurazione elettronica dello stato fondamentale è $1s^2 2s^2 2p^2$.

In precedenza abbiamo mostrato che non abbiamo bisogno di considerare i sottostrati elettronici completamente pieni perché in questo caso M_L e M_S sono per forza nulli. Di conseguenza, possiamo focalizzare l'attenzione sulla configurazione elettronica np^2. Come nel caso di $ns^1 n's^1$ considerato in precedenza, costruiremo una tabella con i valori possibili di m_{l1}, m_{s1}, m_{l2} e m_{s2}. Comunque, prima di fare ciò, vediamo quanti elementi vi sono nella tabella per np^2. Stiamo per assegnare due elettroni a due dei sei possibili orbitali di spin ($2p_x\alpha$, $2p_x\beta$, $2p_y\alpha$, $2p_y\beta$, $2p_z\alpha$, $2p_z\beta$).

Esistono 6 scelte per il primo orbitale di spin e 5 scelte per il secondo, fornendo un totale di $6 \times 5 = 30$ scelte. Comunque, dato che che gli elettroni sono indistinguibili, l'ordine dei due orbitali di spin scelti è irrilevante. Quindi, dobbiamo dividere le 30 scelte per un fattore 2 ottenendo 15 modi distinti di assegnare i due elettroni ai sei orbitali di spin.

Generalmente, il numero dei modi distinti di assegnare N elettroni a G orbitali di spin appartenenti allo stesso strato elettronico (*orbitali equivalenti*) è dato da

$$\frac{G!}{N!(G-N)!} \quad \text{(orbitali equivalenti)} \tag{8.53}$$

Si noti che l'equazione 8.53 fornisce il valore 15 ponendo $G = 6$ e $N = 2$.

ESEMPIO 8.5 Quanti sono i modi distinti di assegnare due elettroni agli orbitali nd? In altre parole, quanti insiemi di m_{li} e m_{si} esistono per una configurazione elettronica nd^2?

Soluzione
Esistono cinque orbitali nd, ovvero dieci orbitali di spin nd. Perciò, il numero dei modi distinti di mettere due elettroni negli orbitali nd è

$$\frac{10!}{2!8!} = 45$$

Per trovare i 15 insiemi possibili di m_{l1}, m_{s1}, m_{l2} e m_{s2} nel caso di una configurazione elettronica np^2, per prima cosa determiniamo i valori possibili di M_L e M_S. Dal momento che m_{l1} e m_{l2} possono entrambi raggiungere il valore massimo di 1, M_L è al massimo 2 (si veda l'equazione 8.49), quindi i suoi valori possibili sono 2, 1, 0, -1 e -2. In maniera analoga, siccome m_{s1} e m_{s2} possono raggiungere il valore massimo di 1/2, il massimo di M_S è 1 (si veda l'equazione 8.50), perciò i valori possibili sono 1, 0 e -1.

Sfruttando queste informazioni, costruiamo una tabella avente le colonne intestate con i valori possibili di M_S e le righe intestate con i valori possibili di M_L, indi riempiamola coi microstati che sono in accordo con ciascun valore di M_L e M_S, come mostrato nella seguente tabella:

M_L	M_S = 1	0	−1
2	~~$1^+, 1^+$~~	$1^+, 1^-$	~~$1^-, 1^-$~~
1	$0^+, 1^+$	$1^+, 0^-$; $1^-, 0^+$	$0^-, 1^-$
0	~~$0^+, 0^+$~~ ; $1^+, -1^+$	$1^+, -1^-$; $-1^+, 1^-$; $0^+, 0^-$	$1^-, -1^-$; ~~$0^-, 0^-$~~
−1	$0^+, -1^+$	$0^+, -1^-$; $0^-, -1^+$	$0^-, -1^-$
−2	~~$-1^+, -1^+$~~	$-1^+, -1^-$	~~$-1^-, -1^-$~~

dove, ad esempio, la notazione $1^+, -1^-$ vuol dire che $m_{l1} = 1$, $m_{s1} = +1/2$ e $m_{l2} = -1$, $m_{s2} = -1/2$. Diversamente dall'esempio precedente in cui abbiamo trattato orbitali non equivalenti, *non* includiamo entrambi $1^+, 0^-$ e $0^-, 1^+$ nella posizione $M_S = 0$, $M_L = 1$ perché in questo caso gli orbitali sono equivalenti (due orbitali $2p$). Di conseguenza, i due microstati $1^+, 0^-$ e $0^-, 1^+$ sono indistinguibili. I sei microstati della tabella precedente eliminati con una croce violano il principio di esclusione di Pauli. I 15 microstati rimanenti costituiscono tutti i possibili microstati di una configurazione elettronica np^2.

Ora dobbiamo dedurre i valori possibili di L e di S da quelli tabulati di M_L e M_S. Il valore più grande di M_L è 2, che compare soltanto quando $M_S = 0$. Quindi, deve esistere uno stato con $L = 2$ e $S = 0$ (^{1}D). Dal momento che $L = 2$, si ha $M_L = 2, 1, 0, -1$ e -2, perciò lo stato ^{1}D terrà conto di un microstato per ciascuna riga nella colonna di mezzo della tabella precedente. Per quelle righe che contengono più di un microstato (la seconda, la terza e la quarta), non importa quale microstato viene scelto. Possiamo scegliere arbitrariamente i microstati $1^+, 0^-$; $1^+, -1^-$; e $0^+, -1^-$. Eliminando questi microstati dalla tabella, rimaniamo con la seguente:

M_L	M_S = 1	0	−1
2			
1	$0^+, 1^+$	$1^-, 0^+$	$0^-, 1^-$
0	$1^+, -1^+$	$-1^+, 1^-$; $0^+, 0^-$	$1^-, -1^-$
−1	$0^+, -1^+$	$0^-, -1^+$	$0^-, -1^-$
−2			

Il valore rimanente di M_L più grande è $M_L = 1$, che implica $L = 1$. Vi sono microstati con $M_L = 1, 0, -1$ associati a $M_S = 1$ ($0^+, 1^+$; $1^+, -1^+$; $0^+, -1^+$), con $M_S = 0$ ($1^-, 0^+$; o $-1^+, 1^-$ o $0^+, 0^-$; $0^-, -1^+$) e con $M_S = -1$ ($0^-, 1^-$; $1^-, -1^-$; $0^-, -1^-$). Quindi, questi nove microstati corrispondono a $L = 1$ e a $S = 1$, ovvero ad uno stato ^{3}P (tripletto P). Se eliminiamo questi nove microstati dalla tabella, allora rimaniamo soltanto con un microstato avente $M_L = 0$ e $M_S = 0$ al centro della tabella, il quale implica $L = 0$ e $S = 0$ (^{1}S).

Finora abbiamo trovato i simboli di termine ^{1}D, ^{3}P e ^{1}S, che sono determinati solo pazialmente. Per completare la loro specificazione, dobbiamo calcolare, in ciascun caso, i valori possibili di J. Ricordiamoci che $M_J = M_L + M_S$. Per i cinque elementi corrispondenti allo stato ^{1}D, vale $M_S = 0$, quindi i valori di M_J sono 2, 1, 0, −1 e −2, il che implica $J = 2$. Così, il simbolo di termine completo dello stato ^{1}D è ^{1}D$_2$. Notare che la degenerazione di questo stato è 5, cioè $2J+1$. I valori di M_J per i nove elementi dello stato ^{3}P sono 2, 1, 1, 0, 0, −1, 0, −1 e −2. Abbiamo ovviamente l'insieme di valori 2, 1, 0, −1, −2 corrispondenti a $J = 2$. Eliminando questi cinque valori, rimaniamo con 1, 0, 0, −1, che corrispondono a $J = 1$ e $J = 0$. Perciò, lo stato ^{3}P possiede tre valori possibili di J, cosicché i

Tabella 8.4
I simboli di termine possibili (escludendo l'indice J) per varie configurazioni elettroniche

Configurazione elettronica	Simbolo di termine (escludendo l'indice J)
s^1	^{2}S
p^1	^{2}P
p^2, p^4	^{1}S, ^{1}D, ^{3}P
p^3	^{2}P, ^{2}D, ^{4}S
p^1, p^5	^{2}P
d^1, d^9	^{2}D
d^2, d^8	^{1}S, ^{1}D, ^{1}G, ^{3}P, ^{3}F
d^3, d^7	^{2}P, ^{2}D (due), ^{2}F, ^{2}G, ^{2}H, ^{4}P, ^{4}F
d^4, d^6	^{1}S (due), ^{1}D (due), ^{1}F, ^{1}G (due), ^{2}I, ^{3}P (due), ^{3}D, ^{3}F (due), ^{3}G, ^{3}H, ^{5}D
d^5	^{2}S, ^{2}P, ^{2}D (tre), ^{2}F (due), ^{2}G (due), ^{2}H, ^{2}I, ^{4}P, ^{4}D, ^{4}F, ^{4}G, ^{6}S

simboli di termine sono ^{3}P$_2$, ^{3}P$_1$ e ^{3}P$_0$. Lo stato ^{1}S deve essere ^{1}S$_0$. Riassumendo, quindi, gli stati elettronici associati ad una configurazione np^2 sono

$$^1\mathrm{D}_2, \quad ^3\mathrm{P}_0, \quad ^3\mathrm{P}_1, \quad ^3\mathrm{P}_2, \quad \text{e} \quad ^1\mathrm{S}_0$$

Le degenerazioni di tali stati sono rispettivamente $2J + 1 = 5, 1, 3, 5$ e 1. Nella tabella 8.4 sono elencati i simboli di termine che emergono dalle varie configurazioni elettroniche.

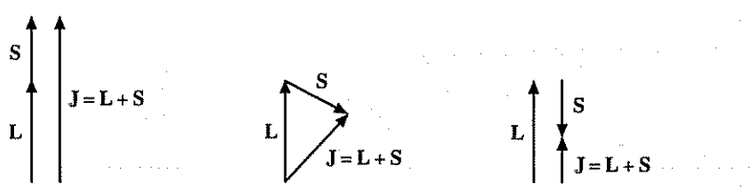
I valori di J dei simboli di termine che appaiono nella tabella 8.4 possono essere determinati in relazione ai valori di L e di S se ricordiamo che

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

Il massimo valore che J può raggiungere è nel caso in cui $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ puntano entrambi nella medesima direzione, cioè $J = L + S$. Il minimo valore di J si ha quando $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ puntano in direzioni opposte, cioè $J = |L - S|$. I valori di J che si trovano fra $L + S$ e $|L - S|$ si ottengono da

$$J = L + S,\ L + S - 1,\ L + S - 2,\ \ldots,\ |L - S| \tag{8.54}$$

L'equazione 8.54 è dotata della seguente rappresentazione grafica. I vettori $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ vengono sommati fra loro in tutti i modi tali che la loro somma sia un vettore di lunghezza 0, 1, 2, ... se S è intero, oppure 1/2, 3/2, 5/2, ... se S è 1/2, 3/2, 5/2, e così via. Per esempio, se $L = 2$ e $S = 1$, allora $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ possono essere sommati vettorialmente come segue.



Notare che il valore massimo di J corrisponde a **L** e **S** orientati nella stessa direzione e che il valore minino di J corrisponde a **L** e **S** orientati in direzioni opposte.

Applicando l'equazione 8.54 al precedente simbolo di termine ^{3}P, si vede che i valori di J sono dati da

$$J = (1+1),\ (1+1)-1,\ 1-1$$

e così si ha $J = 2,\ 1,\ 0$, come ricavato in precedenza.

ESEMPIO 8.6 Si sfrutti l'equazione 8.54 per dedurre i valori di J associati ai simboli di termine ^{2}S, ^{3}D e ^{4}F.

Soluzione
Nel caso di uno stato ^{2}S, si ha $L = 0$ e $S = 1/2$. Secondo l'equazione 8.54, l'unico valore possibile di J è 1/2, perciò il simbolo di termine sarà $^2S_{1/2}$. Per uno stato ^{3}D, si ha $L = 2$ e $S = 1$. Quindi, i valori di J saranno 3, 2 e 1, mentre i simboli di termine saranno

$$^3D_1, \quad ^3D_2, \quad \text{e} \quad ^3D_3$$

Per uno stato ^{4}F, si ha $L = 3$ e $S = 3/2$. Quindi, i valori di J saranno 9/2, 7/2, 5/2 e 3/2, mentre i simboli di termine saranno

$$^4F_{9/2}, \quad ^4F_{7/2}, \quad ^4F_{5/2}, \quad \text{e} \quad ^4F_{3/2}$$

L'esempio 8–6 illustra che la "parte L e S" di un simbolo di termine è sufficiente per dedurre il simbolo di termine completo.

Esiste un utile test per verificare la compatibilità tra l'equazione 8.53 e i simboli di termine associati ad una data configurazione elettronica. Un simbolo di termine $^{2S+1}$L avrà $2S+1$ elementi per ciascun valore di M_L nella tabella dei valori possibili di m_{li} e m_{si} (cf. la tabella di elementi per np^2). Dal momento che vi sono $2L+1$ valori di M_L per un dato valore di L, il mumero totale di elementi per ciascun simbolo di termine (escludendo l'indice J) è $(2S+1)(2L+1)$. L'applicazione di questo risultato al caso np^2 dà

$$\begin{matrix} ^1S & ^3P & ^1D \\ (1\times 1) + (3\times 3) + (1\times 5) & = & 15 \end{matrix}$$

ESEMPIO 8.7 Verificare che l'equazione 8.53 e i simboli di termine per nd^2 dati nella tabella 8.4 sono in accordo.

Soluzione
Il numero totale di elementi in una tabella dei valori possibili di m_{li} e m_{si} per una configurazione elettronica nd^2 è

$$\frac{G!}{N!(G-N)!} = \frac{10!}{2!8!} = 45$$

I simboli di termine elencati nella tabella 8.4 sono

$$\begin{matrix} ^1S & ^1D & ^1G & ^3P & ^3F \\ (1\times 1) + (1\times 5) + (1\times 9) + (3\times 3) + (3\times 7) & = & 45 \end{matrix}$$

8.10. Le regole di Hund vengono usate per determinare il simbolo di termine dello stato fondamentale elettronico

Ciascuno degli stati designati tramite un simbolo di termine corrisponde ad una funzione d'onda determinantale che è un'autofunzione di $\hat{L}^2$ e di $\hat{S}^2$ e ciascuno stato corrisponde ad una certa energia. Anche se noi potremmo calcolare l'energia associata a ciascuno stato, in pratica i vari stati vengono ordinati secondo tre regole empiriche formulate dallo spettroscopista tedesco Friederich Hund. Le regole di Hund sono le seguenti:

1. Lo stato col maggior valore di S è il più stabile (possiede la minor energia), e diminuendo S la stabilità decresce.
2. Per gli stati con lo stesso valore di S, quello col massimo valore di L è il più stabile.
3. Se gli stati possiedono gli stessi valori di L e di S, allora, per un sottostrato elettronico che è riempito meno della metà, lo stato col più piccolo valore di J è il più stabile; per un sottostrato elettronico che è riempito più della metà, lo stato col più grande valore di J è il più stabile.

ESEMPIO 8.8 Si utilizzino le regole di Hund per dedurre qual è lo stato di più bassa energia di uno stato eccitato dell'atomo di berillio la cui configurazione elettronica è $(1s)^2 2s^1 3s^1$ e per trovare lo stato fondamentale dell'atomo di carbonio.

Soluzione
I simboli di termine per una configurazione $2s^1 3s^1$ sono (si veda il paragrafo 8–8)

$$^3S_1 \quad \text{e} \quad ^1S_0$$

Per la prima regola di Hund, lo stato più stabile è $^3S_1$.

La configurazione elettronica dello stato fondamentale dell'atomo di carbonio è p^2. I simboli di termine di una configurazione p^2 sono (si veda la tabella 8.4)

$$^1S_0, \quad ^3P_0, \quad ^3P_1, \quad ^3P_2, \quad \text{e} \quad ^1D_2$$

Secondo la prima regola di Hund, lo stato fondamentale è uno degli stati ^{3}P. Per la terza legge di Hund, lo stato più stabile è lo stato $^3P_0$

8.11. I simboli di termine atomici vengono usati per descrivere gli spettri atomici

I simboli di termine degli atomi talvolta vengono chiamati simboli di termine spettroscopici perché le linee spettrali atomiche possono essere assegnate a transizioni tra stati che vengono descritti tramite simboli di termine atomici. Per esempio, i primi stati elettronici dell'atomo di idrogeno sono dati nella tabella 8.5. La configurazione elettronica $1s$ fornisce il termine $^2S_{1/2}$, che è doppiamente degenere, corrispondente a $M_J = +1/2$ e $-1/2$. L'elettrone $2s$ dà origine anch'esso ad uno stato doppiamente degenere $^2S_{1/2}$. Un elettrone che si trova in un orbitale $2p$ genera due stati, $^2P_{1/2}$ e $^2P_{3/2}$. Il primo di questi è doppiamente degenere, mentre il

Tabella 8.5
I primi stati elettronici dell'atomo di idrogeno [a]

Configurazione elettronica	Simbolo di termine	Energia/cm^{-1}
$1s$	$1s\ ^2S_{1/2}$	0.00
$2p$	$2p\ ^2P_{1/2}$	82 258.917
$2s$	$2s\ ^2S_{1/2}$	82 258.942
$2p$	$2p\ ^2P_{3/2}$	82 259.272
$3p$	$3p\ ^2P_{1/2}$	97 492.198
$3s$	$3s\ ^2S_{1/2}$	97 492.208
$3p, 3d$	$3p\ ^2P_{3/2}, 3d\ ^2D_{3/2}$	97 492.306
$3d$	$3d\ ^2D_{5/2}$	97 492.342
$4p$	$4p\ ^2P_{1/2}$	102 823.835
$4s$	$4s\ ^2S_{1/2}$	102 823.839
$4p, 4d$	$4p\ ^2P_{3/2}, 4d\ ^2D_{3/2}$	102 823.881
$4d, 4f$	$4d\ ^2D_{5/2}, 4f\ ^2F_{5/2}$	102 823 896
$4f$	$4f\ ^2F_{5/2}$	102 823.904

[a] Da C.E. Moore, "Atomic Energy Levels", Natl. Bur. Std. Circ. No. 467 (U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1949).

secondo è quatro volte degenere ($M_J = 3/2,\ 1/2,\ -1/2,\ -3/2$). La degenerazione totale del livello $n = 2$ è ottuplice. Quando nel capitolo 6 abbiamo risolto l'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno, abbiamo trovato che l'energia elettronica dipendeva solamente dal numero quantico principale, n (equazione 6.44). Comunque, i dati della tabella 8.5 mostrano che i vari livelli n si dividono in un insieme di livelli energetici molto vicini tra loro. La ragione di questa separazione fine è *l'accoppiamento spin-orbita*, che discuteremo solo brevemente.

Nell'operatore hamiltoniamo di un atomo polielettronico, oltre alla solita energia cinetica e ai termini elettrostatici, compare un certo numero di termini magnetici e di spin. Il più importante di questi termini è il termine di *interazione spin-orbita*, il quale rappresenta l'interazione tra il momento magnetico associato allo spin di un elettrone e il campo magnetico generato dalla corrente elettrica prodotta dal moto orbitale dell'elettrone stesso. Altri termini includono l'interazione spin-spin e l'interazione orbita-orbita, ma questi sono numericamente meno importanti. L'operatore hamiltoniano di un atomo polielettronico si può scrivere nella seguente maniera

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_j \nabla_j^2 - \sum_j \frac{Z}{r_j} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_j \xi(r_j)\mathbf{l}_j \cdot \mathbf{s}_j \qquad (8.55)$$

dove $\mathbf{l}_j$ e $\mathbf{s}_j$ sono rispettivamente i momenti angolari orbitali e di spin di ciascun elettrone, e dove $\xi(r_j)$ è una funzione scalare di r, la cui forma non è ora necessaria (si veda l'esercizio 8–46). Possiamo abbreviare l'equazione 8.55 scrivendo

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{so}^{(1)}$$

in cui $\hat{H}_0$ rappresenta i primi tre termini, che abbiamo trattato in questo capitolo, mentre $\hat{H}_{so}^{(1)}$ rappresenta il quarto termine che appare nell'equazione 8.55 (accoppiamento spin-orbita). Quando $\hat{H}_{so}^{(1)}$ è abbastanza piccolo da essere considerato una piccola perturbazione (in particolare, per atomi il cui numero atomico è circa minore di 30), la teoria perturbativa conduce alla separazione dei livelli che osserviamo nella tabella 8.5 (esercizio 8–46).

Sfruttiamo la tabella 8.5 per dare un'occhiata più da vicino allo spettro dell'atomo di idrogeno. In particolare, osserviamo la serie di Lyman, che è la serie di righe che emerge dalle transizioni tra stati con $n \geq 2$ e lo stato con $n = 1$. (Si veda la figura 1.10.) Così come abbiamo fatto nel capitolo 1, possiamo utilizzare la formula di Rydberg per calcolare le frequenze delle righe nella serie di Lyman, le quali sono date da

$$\tilde{\nu} = 109\,677.58\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\text{cm}^{-1} \qquad n = 2,\ 3,\ \ldots \qquad (8.56)$$

Esprimendo i nostri risultati in termini di numeri d'onda, otteniamo quanto segue:

Transizione	Frequenza/cm^{-1}
$2 \rightarrow 1$	82 258.19
$3 \rightarrow 1$	97 491.18
$4 \rightarrow 1$	102 822.73
$5 \rightarrow 1$	105 290.48

Facendo uso della tabella 8.5, osserviamo che per $n = 2$ vi sono tre stati. A causa delle regole di selezione, non tutti gli stati possono compiere una transizione nello stato fondamentale. Richiamiamo alla mente dal capitolo 5 che le regole di selezione sono restrizioni che governano le transizioni possibili, ovvero *permesse*, da uno stato all'altro. Nel caso degli spettri atomici, le regole di selezione sono

$$\begin{aligned} \Delta L &= \pm 1 \\ \Delta S &= 0 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \end{aligned} \qquad (8.57)$$

eccetto che una transizione da uno stato con $J = 0$ ad un'altro stato con $J = 0$ non è permessa (*proibita*). Le regole di selezione fornite dall'equazione 8.57 sono state dedotte sperimentalmente e avvalorate teoricamente. Nel capitolo 13 ricaveremo alcune regole di selezione spettroscopiche, ma qui le accetteremo solamente come dato di fatto. (La regola $\Delta L = \pm 1$ deriva dal principio di conservazione del momento angolare perché un fotone possiede uno spin pari a $\hbar$.)

Le regole di selezione date nell'equazione 8.57 ci dicono che le transizioni $^2P \rightarrow {}^2S$ sono permesse, ma che le transizioni $^2S \rightarrow {}^2S$ non lo sono perché $\Delta L = 0$, inoltre che le transizioni $^2S \rightarrow {}^2D$ e $^2F \rightarrow {}^2P$ sono proibite perché in queste transizioni si ha rispettivamente $\Delta L = \pm 2$. Perciò, guardando più da vicino la serie di Lyman dell'atomo di idrogeno, osserviamo che le transizioni consentite nello stato fondamentale sono

$$np\ ^2P_{1/2} \rightarrow 1s\ ^2S_{1/2} \quad \begin{pmatrix} \Delta L = 1 \\ \Delta S = 0 \\ \Delta J = 0 \end{pmatrix}$$

oppure

$$np\ ^2P_{3/2} \rightarrow 1s\ ^2S_{1/2} \quad \begin{pmatrix} \Delta L = 1 \\ \Delta S = 0 \\ \Delta J = -1 \end{pmatrix}$$

Non è permessa nessun'altra transizione nello stato fondamentale $1s\ ^2S_{1/2}$.

Le frequenze associate alla transizione $2 \rightarrow 1$ si possono calcolare a partire dai dati della tabella 8.5; i loro valori sono rispettivamente

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= (82\,258.917 - 0.00)\ \text{cm}^{-1} = 82\,258.917\ \text{cm}^{-1} \\ \text{e} \qquad & \qquad (8.58) \\ \tilde{\nu} &= (82\,259.272 - 0.00)\ \text{cm}^{-1} = 82\,259.272\ \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

Osserviamo che se ignoriamo l'accoppiamento spin-orbita la transizione da $n = 2$ a $n = 1$ avviene alla frequenza $\tilde{\nu} = 82\,258.19\ \text{cm}^{-1}$, però, se si include l'accoppiamento spin-orbita, essa consiste di due righe molto vicine le cui frequenze sono date

dall'equazione 8.58. Questa coppia di righe leggermente distanziate si chiama *doppietto*, quindi osserviamo che in alta risoluzione la prima riga della serie di Lyman è un doppietto. La tabella 8.5 mostra che tutte le righe della serie di Lyman sono dei doppietti e che aumentando n decresce la separazione delle righe del doppietto. La maggiore complessità spettrale causata dall'accoppiamento spin-orbita si chiama *struttura fine*.

ESEMPIO 8.9 Si calcolino, per l'atomo di idrogeno, le frequenze delle righe nella transizione da $3d\,^2\mathrm{D}$ a $2p\,^2\mathrm{P}$.

Soluzione
Vi sono due stati $2p\,^2\mathrm{P}$ nell'idrogeno atomico, $2p\,^2\mathrm{P}_{1/2}$ e $2p\,^2\mathrm{P}_{3/2}$. La transizione permessa dagli stati $3d\,^2\mathrm{D}$ allo stato $2p\,^2\mathrm{P}_{1/2}$ è

$$3d\,^2\mathrm{D}_{3/2} \rightarrow 2p\,^2\mathrm{P}_{1/2}$$
$$\tilde{\nu} = (97\,492.306 - 82\,258.917)\ \mathrm{cm}^{-1} = 15\,233.389\ \mathrm{cm}^{-1}$$

mentre le transizioni $3d\,^2\mathrm{D} \rightarrow 2p\,^2\mathrm{P}_{3/2}$ sono

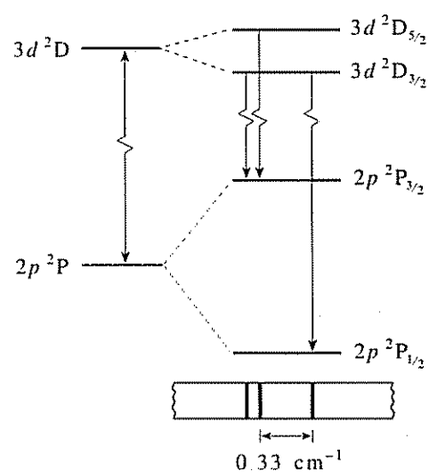
$$3d\,^2\mathrm{D}_{3/2} \rightarrow 2p\,^2\mathrm{P}_{3/2}$$
$$\tilde{\nu} = (97\,492.306 - 82\,259.272)\ \mathrm{cm}^{-1} = 15\,233.034\ \mathrm{cm}^{-1}$$

e

$$3d\,^2\mathrm{D}_{5/2} \rightarrow 2p\,^2\mathrm{P}_{3/2}$$
$$\tilde{\nu} = (97\,492.342 - 82\,259.272)\ \mathrm{cm}^{-1} = 15\,233\,070\ \mathrm{cm}^{-1}$$

Queste tre transizioni sono illustrate nella figura 8.3. Si noti che la transizione $3d\,^2\mathrm{D}_{5/2} \rightarrow 2p\,^2\mathrm{P}_{1/2}$ non è permessa perchè non si può avere $\Delta J = 2$.

Figura 8.3
La struttura fine della linea spettrale associata alla transizione $3d\,^2\mathrm{D} \rightarrow 2p\,^2\mathrm{P}$ nell'atomo di idrogeno



Dati simili a quelli presentati nella tabella 8.5 per l'atomo di idrogeno sono stati catalogati nel caso di molti atomi e ioni nella pubblicazione *Atomic Energy Levels* di Charlotte E. Moore (si veda la nota della tabella 8.5). Spesso i chimici chiamano queste tabelle "tavole di Moore". La tabella 8.6 è una copia diretta dei dati energetici dei primi livelli dell'atomo di sodio, la cui configurazione elettronica dello stato fondamentale è $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

Tabella 8.6
Una ristampa di una pagina delle "tavole di Moore", la quale fornisce le energie (in cm^{-1}) dei primi stati dell'atomo di sodio.

Na I					Na I				
Config.	Desig.	J	Level	Interval	Config.	Desig.	J	Level	Interval
$3s$	$3s\ ^2S$	½	0.000		$5p$	$5p\ ^2P^o$	½	*35040.27*	2.52
							1½	*35042.79*	
$3p$	$3p\ ^2P^o$	½	*16956.183*	17 1963					
		1½	*16973.379*		$6s$	$6s\ ^2S$	½	36372.647	
$4s$	$4s\ ^2S$	½	25730.86		$5d$	$5d\ ^2D$	2½	37036.781	−0.0230
							1½	37036.805	
$3d$	$3d\ ^2D$	2½	29172.855	−0.0494	$5f$	$5f\ ^2F^o$	{ 2½	*37057.6*	}
		1½	29172.904				{ 3½		}
$4p$	$4p\ ^2P^o$	½	*30266.83*	5.03	$5g$	$5g\ ^2G$	{ 3½	37060.2	}
		1½	*30272.51*				{ 4½		}
$5s$	$5s\ ^2S$	½	33200.696		$6p$	$6p\ ^2P^o$	½	*37296.61*	1.25
$4d$	$4d\ ^2D$	2½	34548.754	−0.0346			1½	*37297.76*	
		1½	34548.780		$7s$	$7s\ ^2S$	½	38012.074	
$4f$	$4f\ ^2F^o$	{ 2½	*34588.6*	}	$6d$	$6d\ ^2D$	2½	38387.287	−0.0124
		{ 3½		}			1½	38387.300	

*The last 14 members are not included because page proof had been prepared when the data were received.

dello stato fondamentale è $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. La figura 8.4 è un diagramma dei livelli energetici dell'atomo di sodio ed illustra le transizioni elettroniche permesse. Nella tabella 8.6, i simboli $3s$, $3p$, ecc. che precedono i simboli di termine indicano che le configurazioni elettroniche di questi stati sono [Ne]$3s$, [Ne]$3p$, ecc.

ESEMPIO 8.10 Si sfrutti la tabella 8.6 per calcolare le lunghezze d'onda delle due righe del doppietto associate alla transizione $3p\,^2\mathrm{P} \rightarrow 3s\,^2\mathrm{S}$ nel sodio, poi si confrontino i risultati con quelli della figura 8.4.

Soluzione
Le due transizioni sono

$$3p\,^2\mathrm{P}_{1/2} \rightarrow 3s\,^2\mathrm{S}_{1/2} \qquad \tilde{\nu} = 16\,956.183\ \mathrm{cm}^{-1}$$

e

$$3p\,^2\mathrm{P}_{3/2} \rightarrow 3s\,^2\mathrm{S}_{1/2} \qquad \tilde{\nu} = 16\,973.379\ \mathrm{cm}^{-1}$$

Le lunghezze d'onda sono date da $\lambda = 1/\tilde{\nu}$, ovvero

$$\lambda = 5897.6\ \text{Å} \quad \text{e} \quad 5891.6\ \text{Å}$$

in cui Å rappresenta l'unità Angstrom ($1\text{Å} = 10^{-10}\mathrm{m}$), che non fa parte del SI, ma viene comunemente utilizzata.

Se facciamo un confronto tra queste lunghezze d'onda e quelle della figura 8.4, constatiamo che esiste una leggera discrepanza. Questa diversità è causata dal fatto che le lunghezze d'onda ottenute sperimentalmente sono misurate nell'aria, mentre i calcoli che fanno uso della tabella 8.6 forniscono lunghezze d'onda nel vuoto. Usiamo l'indice di rifrazione dell'aria (1.00029) per fare la conversione da una lunghezza d'onda all'altra:

$$\lambda_{\text{vuoto}} = 1.00029\lambda_{\text{aria}}$$

Dividendo ciascuna lunghezza d'onda ottenuta in precedenza per 1.00029, otteniamo

$$\lambda_{\text{sper}} = 5895.9\ \text{Å} \quad \text{e} \quad 5889.9\ \text{Å}$$

in eccellente accordo con la figura 8.4. Queste lunghezze d'onda si trovano nella regione gialla dello spettro e spiegano la presenza dell'intenso doppietto giallo, chiamato *riga D del sodio*, che è una caratteristica dello spettro di emissione degli atomi di sodio.

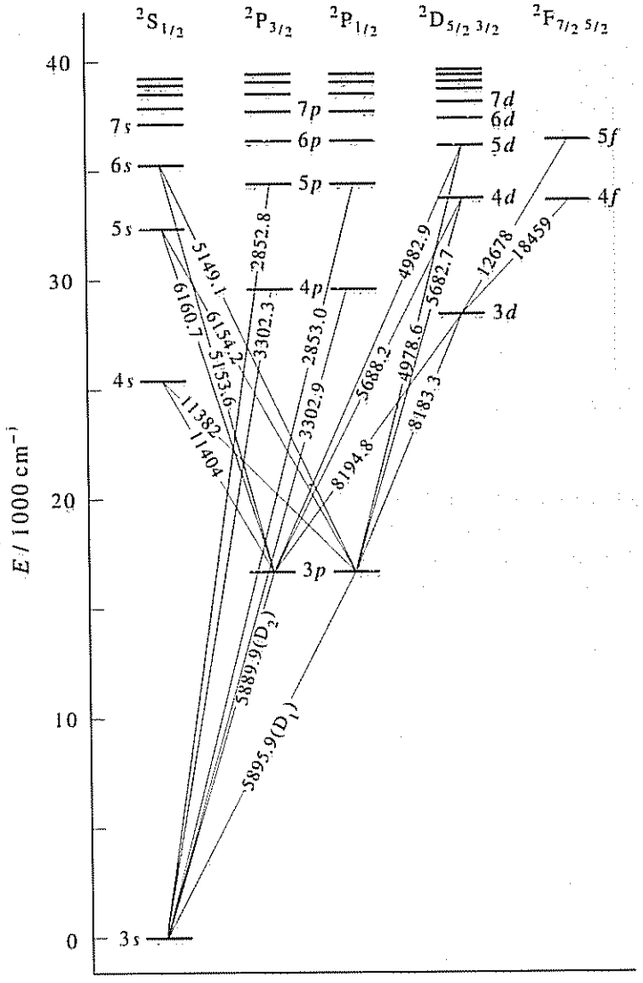


Figura 8.4
Diagramma dei livelli energetici dell'atomo di sodio, in cui vengono indicate alcune delle transizioni elettroniche possibili. I numeri che appaiono sulle linee sono le lunghezze d'onda delle transizioni (misurate nell'aria) in angstrom (1 Å = 10^{-10} m).

La figura 8.5 mostra il diagramma dei livelli energetici dell'elio ad una risoluzione alla quale le separazioni causate dall'interazione spin-orbita non sono significative. La caratteristica principale del diagramma dei livelli energetici dell'elio è che esso indica due diversi insiemi di transizioni. Si noti che nella figura un insieme di transizioni avviene tra stati di singoletto ($S = 0$), mentre l'altro è tra stati di tripletto ($S = 1$). Tra i due insiemi di stati non avvengono transizioni a causa della regola di selezione $\Delta S = 0$. Quindi, le uniche transizioni permesse avvengono tra stati con la stessa molteplicità di spin. Lo spettro osservato dell'elio consiste di due insiemi di linee sovrapposte. Dovremmo sottolineare che le regole di selezione qui presentate sono utili solamente per piccoli accoppiamenti spin-orbita, perciò si applicano soltanto ad atomi con piccoli numeri atomici. Aumentando il numero atomico, le regole di selezione cessano di valere. Per esempio, il mercurio possiede sia stati di singoletto sia stati di tripletto come l'elio, ma nel suo spettro atomico si osservano molte transizioni tra stati di singoletto e di tripletto.

Ora siamo pronti per affrontare la discussione sulle molecole. Uno dei grandi successi della meccanica quantistica è quello di fornire una descrizione dettagliata della stabilità del legame chimico, come in H_2. Dal momento che H_2 è la molecola

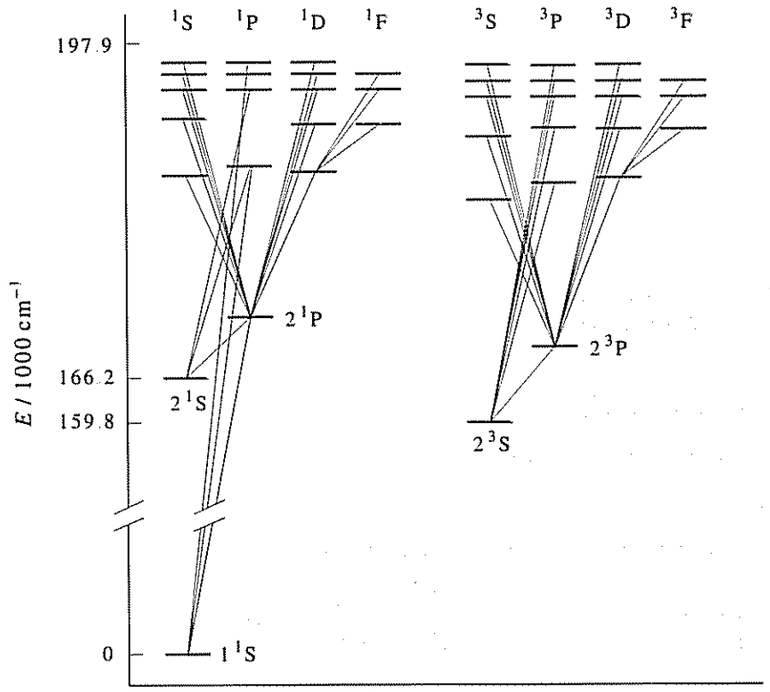


Figura 8.5
Diagramma dei livelli energetici dell'elio, in cui vengono mostrati due insiemi separati di stati di singoletto e di tripletto.

più semplice, la tratteremo quantitativamente con un certo dettaglio come abbiamo fatto per l'elio in questo capitolo, poi dicuteremo in maniera più qualitativa i risultati di calcoli simili per molecole più complesse.

Esercizi

8–1. Si faccia vedere che l'unità atomica di energia si può scrivere nella maniera seguente

$$E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} = \frac{m_e e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}$$

8–2. Si mostri che l'energia di uno ione di elio è, in unità atomiche, $-2E_h$.

8–3. Il potenziale elettrico ad una distanza r da una carica q è

$$V = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Si dimostri che l'unità atomica del potenziale è il potenziale alla distanza di un raggio di Bohr da un protone (si veda la tabella 8.1).

8–4. Si faccia vedere che la velocià di un elettrone nella prima orbita di Bohr è $e^2/4\pi\varepsilon_0\hbar = 2.188 \times 10^6$ m s^{-1}. Questa è l'unità atomica della velocità.

8–5. Mostrare che la velocià della luce è uguale a 137 in unità atomiche.

8–6. Un altro modo di introdurre le unità atomiche è quello di esprimere la massa come multiplo di m_e, la massa di un elettrone (al posto del kg); la carica come multiplo di e, la carica protonica (al posto del C); il momento angolare come multiplo di $\hbar$ (anziché in J s = kg m^2 s^{-1}); infine la permittività come multiplo di $4\pi\varepsilon_0$ (anziché in C^2 s^2 kg^{-1} m^{-3}). Possiamo attuare questa conversione in tutte le nostre equazioni ponendo $m_e = e = \hbar = 4\pi\varepsilon_0 = 1$. Si faccia vedere che questa procedura è coerente con la definizione delle unità atomiche utilizzata in questo capitolo.

8–7. Ricavare l'equazione 8.5 a partire dalla 8.4. Ricordare che ∇^2 possiede le unità di (distanza)$^{-2}$.

8–8. Si mostri che la costante di normalizzazione della parte radiale degli orbitali di Slater è $(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}/[(2n)!]^{1/2}$.

8–9. Si usi l'equazione 8.12 per ricavare gli orbitali normalizzati di Slater $1s$, $2s$ e $2p$. In cosa differiscono dagli orbitali idrogenoidi?

8–10. Si sostituisca l'equazione 8.5 per $\hat{H}$ nella seguente

$$E = \int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi^*(\mathbf{r}_1)\phi^*(\mathbf{r}_2)\hat{H}\phi(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_2)$$

e si mostri che

$$E = I_1 + I_2 + J_{12}$$

dove

$$I_j = \int d\mathbf{r}_j \phi^*(\mathbf{r}_j)\left[-\frac{1}{2}\nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j}\right]\phi(\mathbf{r}_j)$$

e

$$J_{12} = \int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi^*(\mathbf{r}_1)\phi(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi^*(\mathbf{r}_2)\phi(\mathbf{r}_2)$$

Perché J_{12} viene chiamato integrale di Coulomb?

Nel prossimo esercizio sfrutteremo il risultato ottenuto qui sopra per dedurre un'interpretazione fisica dell'autovalore ϵ che appare nell'equazione di Hartree-Fock 8.20.

8–11. In questo esercizio esamineremo il significato fisico dell'autovalore ϵ che appare nell'equazione 8.20. La grandezza ϵ si chiama energia orbitale. Usando l'equazione 8.19 per $\hat{H}_1^{\text{eff}}(\mathbf{r}_1)$, si moltiplichi l'equazione 8.20 a sinistra per $\phi^*(\mathbf{r}_1)$ e si integri per ottenere

$$\varepsilon_1 = I_1 + J_{12}$$

dove I_1 e J_{12} sono stati definiti nell'esercizio precedente. Si dimostri che l'energia totale dell'atomo di elio $E = I_1 + I_2 + J_{12}$ *non* è la somma delle sue energie orbitali. Si faccia vedere che infatti vale

$$\epsilon_1 = E - I_2 \tag{1}$$

Ma secondo la definizione di I_2 data nell'esercizio 8–10, I_2 è l'energia di uno ione di elio, calcolata con l'orbitale di Hartree-Fock $\phi(r)$ dell'elio. Perciò, l'equazione 1 suggerisce che l'energia orbitale ϵ_1 è un'approssimazione dell'energia di ionizzazione di un atomo di elio ovvero che

$$\text{IE} \approx -\epsilon_1 \qquad \text{(approssimazione di Koopmans)}$$

Anche all'interno dell'approssimazione di Hartree-Fock, quella di Koopmans è basata sull'approssimazione che si possono utilizzare gli stessi orbitali per calcolare l'energia sia dell'atomo neutro sia dello ione. Il valore di $-\epsilon_1$ ottenuto da Clementi (si veda la tabella 8.2) è 0.91796E_h, da confrontarsi col valore sperimentale di 0.904E_h.

8–12. Mostrare che l'orbitale di Hartree-Fock a due termini dell'elio

$$\phi(r) = 0.81839e^{-1.44608r} + 0.52072e^{-2.86222r}$$

è normalizzato.

8–13. L'orbitale variazionale normalizzato dell'elio che abbiamo ricavato nel capitolo 7 è

$$\phi(r) = 1.2368e^{-27r/16}$$

Un orbitale di Hartree-Fock a due termini è dato nell'esercizio 8–12:

$$\phi(r) = 0.81839e^{-1.44608r} + 0.52072e^{-2.86222r}$$

mentre un orbitale di Hartree-Fock a cinque termini viene dato alla pagina 235

$$\begin{aligned}\phi(r) \;=\; & 0.75738e^{-1.4300r} + 0.43658e^{-2.4415r} + 0.17295e^{-4.0996r} \\ & -0.02730e^{-6.4843r} + 0.06675e^{-7.978r}\end{aligned}$$

Si disegnino questi orbitali sullo stesso grafico e si faccia un confronto fra di essi.

8–14. Dato che $\Psi(1,2) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1)$, si dimostri che

$$\int d\tau_1 d\tau_2 \Psi^*(1,2)\Psi(1,2) = 2$$

se la parte spaziale è normalizzata

8–15. Si faccia vedere che l'integrale di spin dell'equazione 8.40 è uguale a 2.

8–16. Perchè è impossibile distinguere i due elettroni in un atomo di elio, ma non i due elettroni che si trovano in due atomi di idrogeno separati? Pensate che nella molecola biatomica H_2 gli elettroni siano distinguibili? Spiegate i vostri ragionamenti.

8–17. Perché la dipendenza angolare delle funzioni d'onda degli atomi polielettronici nell'approssimazione di Hartree-Fock è la stessa di quella delle funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno?

8–18. Perché la dipendenza radiale delle funzioni d'onda degli atomi polielettronici nell'approssimazione di Hartree-Fock è differente da quella delle funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno?

8–19. Si faccia vedere che la funzione d'onda determinantale atomica

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) \end{vmatrix}$$

è normalizzata se gli orbitali $1s$ sono normalizzati.

8–20. Si mostri che la funzione d'onda determinantale a due elettroni dell'esercizio 8–19 si fattorizza in una parte spaziale ed una parte di spin.

8–21. Dedurre che la costante di normalizzazione di un determinante di Slater $N \times N$ di orbitali di spin ortonormali è $1/\sqrt{N!}$.

8–22. La componente z totale dell'operatore momento angolare di spin in un sistema di N elettroni è

$$\hat{S}_{z\,\text{totale}} = \sum_{j=1}^{N} \hat{S}_{zj}$$

Si dimostri che

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) \end{vmatrix}$$

e

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) & 2s\alpha(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) & 2s\alpha(2) \\ 1s\alpha(3) & 1s\beta(3) & 2s\alpha(3) \end{vmatrix}$$

sono entrambe autofunzioni di $\hat{S}_{z,\text{totale}}$. Quali sono gli autovalori in ciascun caso?

8–23. Si consideri la funzione d'onda determinantale atomica

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{211}\alpha(1) & \psi_{21-1}\beta(1) \\ \psi_{211}\alpha(2) & \psi_{21-1}\beta(2) \end{vmatrix}$$

in cui $\psi_{21\pm1}$ è una funzione d'onda idrogenoide. Si mostri che $\Psi(1,2)$ è un'autofunzione di

$$\hat{L}_{z\,\text{total}} = \hat{L}_{z1} + \hat{L}_{z2}$$

e

$$S_{z\,\text{total}} = \hat{S}_{z1} + \hat{S}_{z2}$$

Quali sono gli autovalori?

8–24. Per un sistema a due elettroni, esistono quattro possibili funzioni di spin:

1. $\alpha(1)\alpha(2)$ **2.** $\beta(1)\alpha(2)$

3. $\alpha(1)\beta(2)$ **4.** $\beta(1)\beta(2)$

Il concetto di indistinguibilità ci impone di considerare solamente combinazioni lineari di 2 e 3,

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)]$$

anziché considerare 2 e 3 separatamente. Si faccia vedere che tra le quattro funzioni di spin accettabili, 1, 4 e $\psi_{\pm}$, tre sono simmetriche ed una è antisimmetrica.

Ora per un sistema a due elettroni, possiamo combinare le funzioni d'onda spaziali con le funzioni di spin. Si mostri che questo conduce ad avere solamente quattro combinazioni possibili:

$$[\psi(1)\phi(2) + \psi(2)\phi(1)]\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$[\psi(1)\phi(2) - \psi(2)\phi(1)][\alpha(1)\alpha(2)]$$

$$[\psi(1)\phi(2) - \psi(2)\phi(1)][\beta(1)\beta(2)]$$

e

$$[\psi(1)\phi(2) - \psi(2)\phi(1)]\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

dove ψ e ϕ sono due funzioni d'onda spaziali. Si faccia vedere che per la prima di queste vale $M_s = m_{s1} + m_{s2} = 0$ e che vale $M_s = 1,\ -1\ 0$ (in unità atomiche) rispettivamente per le altre tre.

Si prenda in considerazione il primo stato eccitato dell'atomo di elio, nel quale $\psi = 1s$ e $\phi = 2s$. La prima delle quattro precedenti funzioni d'onda, con la parte spaziale simmetrica, darà un'energia superiore rispetto alle altre tre, che formano un insiene degenere. Il primo stato è un singoletto e l'insieme degenere di tre funzioni rappresenta uno stato di tripletto. Dal momento che per lo stato di singoletto M_s è uguale a zero e solamente a zero, lo stato di singoletto corrisponde a $S = 0$. Gli altri tre, con $M_s = \pm1,\ 0$, corrispondono a $S = 1$. Si noti che in ciascun caso la degenerazione è $2S + 1$.

Mettendo tutte queste informazioni in una forma più matematica, dato che $\hat{S}_{\text{totale}} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$, possiamo mostrare che (esercizio 8–53)

$$\hat{S}^2_{\text{totale}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] = 0$$

corrispondente a $S = 0$, e che

$$\hat{S}^2_{\text{totale}} \begin{bmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{bmatrix} = 2\hbar^2 \begin{bmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{bmatrix}$$

corrispondente a $S = 1$.

8–25. Considerate un atomo di elio che si trova in uno stato eccitato in cui uno dei suoi elettroni $1s$ viene portato al livello $2s$, di modo che la sua configurazione elettronica sia $1s2s$. Deducete che siccome i due orbitali sono differenti, per questo sistema esistono quattro possibili funzioni d'onda determinantali:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 2s\alpha(1) \\ 1s\alpha(2) & 2s\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\beta(1) & 2s\beta(1) \\ 1s\beta(2) & 2s\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 2s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 2s\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\beta(1) & 2s\alpha(1) \\ 1s\beta(2) & 2s\alpha(2) \end{vmatrix}$$

Per calcolare l'energia della configurazione $1s2s$, assumete la funzione variazionale

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4$$

Mostrate che l'equazione secolare associata a questa combinazione lineare è (questa è l'unica parte laboriosa di questo esercizio e per lo meno avete chiaro il risultato; considerate gli orbitali $1s$ e $2s$ come autofunzioni dell'operatore hamiltoniano idrogenoide)

$$\begin{vmatrix} E_0 + J - K - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_0 + J - K - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_0 + J - E & -K \\ 0 & 0 & -K & E_0 + J - E \end{vmatrix} = 0$$

dove

$$J = \int\int d\tau_1 d\tau_2 1s(1)1s(1)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)2s(2)2s(2)$$

$$K = \int\int d\tau_1 d\tau_2 1s(1)2s(1)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)1s(2)2s(2)$$

mentre E_0 è l'energia senza il termine $1/r_{12}$ che compare nell'operatore hamiltoniano dell'atomo di elio. Mostrate che

$$E_0 = -\frac{5}{2}E_h$$

Spiegate perché J viene chiamato integrale atomico coulombiano e K viene chiamato integrale atomico di scambio.

Anche se quello che appare sopra è un determinante secolare 4×4 e sembra dare origine ad un polinomio di quarto grado in E, notate che in realtà esso consiste di due blocchi 1×1 ed un blocco 2×2. Fate vedere che questa simmetria del determinante riduce l'equazione secolare a

$$(E_0 + J - K - E)^2 \begin{vmatrix} E_0 + J - E & -K \\ -K & E_0 + J - E \end{vmatrix} = 0$$

e che questa equazione possiede le quattro radici

$$\begin{aligned} E &= E_0 + J - K \qquad \text{(due volte)} \\ &= E_0 + J \pm K \end{aligned}$$

Mostrate che la funzione d'onda corrispondente al segno positivo in E nell'espressione $E_0 + J \pm K$ è

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 - \phi_4)$$

mentre quella corrispondente al segno negativo nell'espressione $E_0 + J \pm K$ è

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 + \phi_4)$$

Ora fate vedere che entrambe ψ_3 e ψ_4 si possono fattorizzare in una parte spaziale ed una parte di spin, anche se ϕ_3 e ϕ_4 non possiedono questa proprietà separatamente Inoltre, ponete

$$\psi_1 = \phi_1 \quad \text{e} \quad \psi_2 = \phi_2$$

e mostrate che anche queste possono essere entrambe fattorizzate. Sfruttando l'argomento dato nell'esercizio 8–24, si raggruppino queste quattro funzioni d'onda (ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4) in uno stato di singoletto ed uno stato di tripletto.

Ora calcolate l'energia degli stati di singoletto e di tripletto in termini di E_0, J e K. Dimostrate che $J > 0$. Dato che anche $K > 0$, l'energia minore la possiede lo stato di singoletto o lo stato di tripletto? I valori di J e K quando vengono utilizzate le funzioni d'onda idrogenoidi con $Z = 2$ sono $J = 10/27E_h$ e $K = 32/(27)^2E_h$. Utilizzando la funzione d'onda dello stato fondamentale

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\beta(1) \\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) \end{vmatrix}$$

mostrate che il risultato della teoria perturbativa al primo ordine è $E = -11/4\,E_h$ se si utilizzano funzioni d'onda idrogenoidi con $Z = 2$. Usate questo valore di E per calcolare la differenza di energia tra lo stato fondamentale e il primo stato eccitato di singoletto e il primo stato di tripletto dell'elio. I valori sperimentali di queste differenze di energia sono rispettivamente 159 700 cm^{-1} e 166 200 cm^{-1}, (cf. la figura 8.5)

8–26. Determinare i simboli di termine associati ad una configurazione elettronica np^1. Mostrare che questi simboli di termine sono gli stessi che si hanno nel caso di una configurazione elettronica np^5. Quale simbolo di termine rappresenta lo stato fondamentale?

8–27. Si dimostri che i simboli di termine per una configurazione elettronica np^4 sono gli stessi che si hanno nel caso di una configurazione elettronica np^2.

8–28. Dimostrare che il numero di insiemi di numeri quantici magnetici (m_l) e numeri quantici di spin (m_s) associati a ciascun simbolo di termine è uguale a $(2L + 1)(2S + 1)$. Applicare questo risultato al caso np^2 che si è discusso nel paragrafo 8–9 e mostrare che i simboli di termine ^{1}S, ^{3}P e ^{1}D tengono conto di tutti gli insiemi possibili di numeri quantici magnetici e numeri quantici di spin

8–29. Calcolare il numero di insiemi di numeri quantici magnetici (m_l) e numeri quantici di spin (m_s) di una configurazione elettronica nd^8 Dimostrare che i simboli di termine ^{1}S, ^{1}D, ^{3}P, ^{3}F e ^{1}G tengono conto di tutti i simboli di termine possibili.

8–30. Determinare i simboli di termine di una configurazione elettronica $nsnp$. A quale simbolo di termine corrisponde l'energia minore?

8–31. Quanti insiemi di numeri quantici magnetici (m_l) e numeri quantici di spin (m_s) vi sono in una configurazione elettronica $nsnd$? Quali sono i simboli di termine? A quale simbolo di termine corrisponde l'energia minore?

8–32. I simboli di termine di una configurazione elettronica nd^2 sono ^{1}S, ^{1}D, ^{1}G, ^{3}P e ^{3}F. Si calcolino i valori di J associati a ciascuno di questi simboli di termine Quale simbolo di termine rappresenta lo stato fondamentale?

8–33. I simboli di termine di una configurazione elettronica np^3 sono ^{2}P, ^{2}D e ^{4}S. Si calcolino i valori di J associati a ciascuno di questi simboli di termine. Quale simbolo di termine rappresenta lo stato fondamentale?

8–34. Determinare la configurazione elettronica di un atomo di magnesio nel suo stato fondamentale e il simbolo di termine corrispondente.

8–35. Dato che la configurazione elettronica dell'atomo di zirconio è $[Kr](4d)^2(5s)^2$, si determini il simbolo di termine dello stato fondamentale per Zr.

8–36. Dato che la configurazione elettronica dell'atomo di palladio è $[Kr](4d)^{10}$, si determini il simbolo di termine dello stato fondamentale per Pd.

8–37. Considerare la configurazione elettronica $1s2p$ dell'elio. Determininare gli stati (simboli di termine) che corrispondono a questa configurazione elettronica. Determinare le degenerazioni di ciascuno stato. Cosa accade se si include l'effetto dell'accoppiamento spin orbita?

8–38. Si faccia uso della tabella 8.5 per calcolare la separazione dei doppietti presenti nelle serie di Lyman dell'atomo di idrogeno.

8–39. Utilizzate la tabella 8.6 per calcolare la lunghezza d'onda della transizione $4f\,^2F \rightarrow 3d\,^2$D nel sodio atomico e confrontate i vostri risultati con quelli forniti nella figura 8.4. Fate uso della relazione $\lambda_{vuoto} = 1.00029\lambda_{aria}$ (si veda l'esempio 8–10)

8–40. Le denominazioni degli orbitali s, p, d e f derivano da un'analisi dello spettro dell'atomo di sodio. La serie di righe dovuta alle transizioni $ns\,^2$S $\rightarrow 3p\,^2P$ viene chiamata col termine inglese *sharp* (s) (nitida); la serie dovuta alle transizioni $np\,^2P \rightarrow 3s\,^2$S è chiamata *principal* (p) (principale); la serie dovuta alle transizioni $nd\,^2$D $\rightarrow 3p\,^2P$ viene denominata *diffuse* (d) (diffusa); infine la serie dovuta alle transizioni $nf\,^2F \rightarrow 3d\,^2$D si chiama *fundamental* (f) (fondamentale). Si identifichi ciascuna di queste serie nella figura 8.4 e si faccia una tabella delle lunghezze d'onda delle prime righe di ciascuna serie.

8–41. L'esercizio 8–40 definisce le serie nitide, principali, diffuse e fondamentali dello spettro del sodio atomico. Fate uso della tabella 8.6 per calcolare le lunghezze d'onda delle prime righe di ciascuna serie e confrontate i vostri risultati con quelli della figura 8.4. Usate la relazione $\lambda_{vuoto} = 1.00029\lambda_{aria}$ (si veda l'esempio 8–10).

8–42. Nel corso di questo esercizio, dedurremo un'espressione esplicita per $V^{\text{eff}}(\mathbf{r}_1)$, dato nell'equazione 8.18, usando $\phi(\mathbf{r})$ della forma $(Z^3/\pi)^{1/2}e^{-Zr}$. (Abbiamo essenzialmente risolto questo problema nell'esercizio 7–30.)

$$V^{\text{eff}}(\mathbf{r}_1) = \frac{Z^3}{\pi}\int d\mathbf{r}_2 \frac{e^{-2Zr_2}}{r_{12}}$$

Come nell'esercizio 7–30, facciamo uso della legge dei coseni per scrivere

$$r_{12} = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta)^{1/2}$$

quindi V^{eff} diventa

$$V^{\text{eff}}(r_1) = \frac{Z^3}{\pi}\int_0^\infty dr_2 e^{-2Zr_2}r_2^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \frac{d\theta \sin\theta}{(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta)^{1/2}}$$

L'esercizio 7–30 richiede di dimostrare che l'integrazione su θ è uguale a $2/r_1$ per $r_1 > r_2$ ed uguale a $2/r_2$ per $r_1 < r_2$. Perciò, abbiamo

$$V^{\text{eff}}(r_1) = 4Z^3\left[\frac{1}{r_1}\int_0^{r_1} e^{-Zr_2}r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty e^{-2Zr_2}r_2 dr_2\right]$$

Ora mostrate che

$$V^{\text{eff}}(r_1) = \frac{1}{r_1} - e^{-2Zr_1}\left(Z + \frac{1}{r_1}\right)$$

8–43. Si ripeta l'esercizio 8–42 usando lo sviluppo di $1/r_{12}$ dato nell'esercizio 7–31.

Gli esercizi che vanno dal 8–44 al 8–48 sono dedicati ai livelli energetici di atomi ad un elettrone ed includono l'effetto dell'accoppiamento spin-orbita.

8–44. Si mostri che vale la relazione $\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$

8–45. Dimostrare che $[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{S}^2] = [\hat{H}, \hat{J}^2] = 0$, dove $\hat{H}$ è l'operatore hamiltoniano dell'atomo di idrogeno. *Suggerimento*: Usare il risultato dell'esercizio 8–44 e agire su una funzione che è un prodotto di una parte spaziale ed una parte di spin.

8–46. A causa dell'accoppiamento spin-orbita, l'operatore hamiltoniano di un atomo idrogenoide diventa

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}_{\text{so}}^{(1)}$$

dove (in unità atomiche)

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r}$$

e

$$\hat{H}_{\text{so}}^{(1)} = \frac{Z}{2(137)^2}\frac{1}{r^3}\hat{\mathbf{l}}\cdot\hat{\mathbf{s}}$$

Ora faremo uso della teoria perturbativa al primo ordine per calcolare la correzione dell'energia. Ricordiamo dal capitolo 7 che

$$E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*}\hat{H}_{\text{so}}^{(1)}\psi_n^{(0)}d\tau$$

Utilizzando il risultato dell'esercizio 8–44, si mostri che

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \frac{Z}{2(137)^2}\int \psi_n^{(0)*}\frac{1}{r^3}(\hat{\mathbf{l}}\cdot\hat{\mathbf{s}})\psi_n^{(0)}d\tau \\ &= \frac{1}{2}\{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\}\frac{Z}{2(137)^2}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle \qquad (1) \end{aligned}$$

dove

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle = \int \psi_n^{(0)*}\left(\frac{1}{r^3}\right)\psi_n^{(0)}d\tau \qquad (2)$$

L'esercizio 6–41 illustra che

$$\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle = \frac{Z^3}{n^3 l(l+1)(l+\frac{1}{2})} \qquad (3)$$

Ora si combinino le equazioni dalla 1 alla 3 per ottenere

$$E_n^{(1)}/E_{\text{h}} = \frac{Z^4}{2(137)^2 n^3}\frac{\{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\}}{2l(l+1)(l+\frac{1}{2})}$$

Per $Z = 1$ e $l = 1$, qual è l'ordine di grandezza (in cm^{-1}) della separazione tra i due stati dovuta all'accoppiamento spin-orbita in funzione di n? (*Suggerimento*: Per un atomo di idrogeno si ha $s = 1/2$ e j può essere solamente uguale a $l \pm 1/2$.) Si ricordi inoltre che $1E_{\text{h}} = 2.195 \times 10^5\ \text{cm}^{-1}$. Com'è questa energia in confronto alla separazione tra le energie per valori differenti di n?

8–47. I due simboli di termine corrispondenti alla configurazione dell'elettrone di valenza ns^2np^5 degli alogeni sono $^2\text{P}_{1/2}$ e $^2\text{P}_{3/2}$. Qual è il simbolo di termine per lo stato fondamentale? Qui sotto viene fornita la differenza energetica tra questi due stati per vari alogeni

Alogeno	$[E(^2\text{P}_{1/2}) - E(^2\text{P}_{3/2})]/\text{cm}^{-1}$
F	404
Cl	880
Br	3685
I	7600

Si suggerisca una spiegazione per questo andamento.

8–48. Gli spettri di fotoionizzazione dei gas nobili argon e cripton mostrano entrambi due righe molto vicine che corrispondono alla ionizzazione di un elettrone da un orbitale $2p$. Si dia una spiegazione del perché sono presenti due righe poco separate (Si assuma che lo ione risultante sia nel suo stato elettronico fondamentale.)

Gli operatori di spin soddisfano le stesse equazioni generali che abbiamo sviluppato nel caso degli operatori del momento angolare nel corso degli esercizi che vanno dal 6–48 al 6–57. Gli esercizi dal 8–49 al 8–53 riesaminano questi risultati.

8–49. Gli operatori di spin $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ e $\hat{S}_z$, come tutti gli operatori del momento angolare, obbediscono alle relazioni di commutazione (esercizio 6–13)

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z \qquad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x \qquad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y$$

Si definiscano gli operatori (non hermitiani)

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y \qquad \hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y \qquad (1)$$

e si dimostri che

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_+] = \hbar\hat{S}_+ \qquad (2)$$

e

$$[\hat{S}_z, \hat{S}_-] = -\hbar\hat{S}_- \qquad (3)$$

Ora si dimostri che

$$\hat{S}_+\hat{S}_- = \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 + \hbar\hat{S}_z$$

e che

$$\hat{S}_-\hat{S}_+ = \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 - \hbar\hat{S}_z$$

dove

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$$

8–50. Usare l'equazione 2 che appare nell'esercizio 8–49 e il fatto che $\hat{S}_z\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta$ per dimostrare che

$$\hat{S}_z\hat{S}_+\beta = \hat{S}_+\left(-\frac{\hbar}{2}\beta + \hbar\beta\right) = \frac{\hbar}{2}\hat{S}_+\beta$$

Dal momento che $\hat{S}_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha$, questo risultato illustra che

$$\hat{S}_+\beta \propto \alpha = c\alpha$$

dove c è una costante di proporzionalità. L'esercizio seguente mostra che $c = \hbar$, cosicché abbiamo

$$\hat{S}_+\beta = \hbar\alpha$$

Ora si utilizzi l'equazione 3 dell'esercizio 8–49 e il fatto che $\hat{S}_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha$ per dimostrare che

$$\hat{S}_-\alpha = c\beta \tag{1}$$

dove c è una costante di proporzionalità. L'esercizio seguente mostra che $c = \hbar$, cosicché abbiamo

$$\hat{S}_+\beta = \hbar\alpha \quad \text{e} \quad \hat{S}_-\alpha = \hbar\beta \tag{2}$$

Si noti che $\hat{S}_+$ "innalza" la funzione di spin da β a α, mentre $\hat{S}_-$ "abbassa" la funzione di spin da α a β. I due operatori $\hat{S}_+$ e $\hat{S}_-$ si chiamano rispettivamente operatori di innalzamento e di abbassamento.

Ora si faccia uso dell'equazione 2 per dimostrare che

$$\hat{S}_x\alpha = \frac{\hbar}{2}\beta \qquad \hat{S}_y\alpha = \frac{i\hbar}{2}\beta$$

$$\hat{S}_x\beta = \frac{\hbar}{2}\alpha \qquad \hat{S}_y\beta = -\frac{i\hbar}{2}\alpha$$

8–51. Il presente esercizio illustra che la costante di proporzionalità c che appare in

$$\hat{S}_+\beta = c\alpha \quad \text{o} \quad \hat{S}_-\alpha = c\beta$$

è uguale a $\hbar$. Si inizi con

$$\int \alpha^*\alpha d\tau = 1 = \frac{1}{|c|^2}\int (\hat{S}_+\beta)^*(\hat{S}_+\beta)d\tau$$

Sia $\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y$ nel secondo fattore del precedente integrale e si faccia uso del fatto che $\hat{S}_x$ e $\hat{S}_y$ sono hermitiani per ottenere

$$\int (\hat{S}_x\hat{S}_+\beta)^*\beta d\tau + i\int (\hat{S}_y\hat{S}_+\beta)^*\beta d\tau = |c|^2$$

Ora si prenda il complesso coniugato di entrambi i membri al fine di ottenere

$$\begin{aligned}\int \beta^*\hat{S}_x\hat{S}_+\beta d\tau - i\int \beta^*\hat{S}_y\hat{S}_+\beta d\tau &= |c|^2 \\ &= \int \beta^*\hat{S}_-\hat{S}_+\beta d\tau\end{aligned}$$

A questo punto si usi il risultato dell'esercizio 8–49 per far vedere che

$$\begin{aligned}|c|^2 &= \int \beta^*\hat{S}_-\hat{S}_+\beta d\tau = \int \beta^*(\hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 - \hbar\hat{S}_z)\beta d\tau \\ &= \int \beta^*\left(\frac{3}{4}\hbar^2 - \frac{1}{4}\hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2}\right)\beta d\tau = \hbar^2\end{aligned}$$

ossia che $c = \hbar$.

8–52. Si utilizzi il risultato dell'esercizio 8–50 assieme alle equazioni $\hat{S}_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha$ e $\hat{S}_z\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta$ per dimostrare che

$$\hat{S}^2\alpha = \tfrac{3}{4}\hbar^2\alpha = \tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha$$

e

$$\hat{S}^2\beta = \tfrac{3}{4}\hbar^2\beta = \tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta$$

8–53. In questo esercizio, sfrutteremo i risultati degli esercizi 8–50 e 8–52 per verificare le affermazioni riportate alla fine dell'esercizio 8–24. Siccome $\hat{S}_{\text{totale}} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$, abbiamo

$$\begin{aligned}\hat{S}^2_{\text{totale}} &= (\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2)\cdot(\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2) = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{\mathbf{S}}_1\cdot\hat{\mathbf{S}}_2 \\ &= \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2(\hat{S}_{x1}\hat{S}_{x2} + \hat{S}_{y1}\hat{S}_{y2} + \hat{S}_{z1}\hat{S}_{z2})\end{aligned}$$

Ora si mostri che

$$\begin{aligned}\hat{S}^2_{\text{totale}}\alpha(1)\alpha(2) &= \alpha(2)\hat{S}_1^2\alpha(1) + \alpha(1)\hat{S}_2^2\alpha(2) + 2\hat{S}_{x1}\alpha(1)\hat{S}_{x2}\alpha(2) \\ &\quad + 2\hat{S}_{y1}\alpha(1)\hat{S}_{y2}\alpha(2) + 2\hat{S}_{z1}\alpha(1)\hat{S}_{z2}\alpha(2) \\ &= 2\hbar^2\alpha(1)\alpha(2)\end{aligned}$$

In maniera simile, si faccia vedere che

$$\hat{S}^2_{\text{totale}}\beta(1)\beta(2) = 2\hbar^2\beta(1)\beta(2)$$

$$\hat{S}^2_{\text{totale}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = 2\hbar^2[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

e

$$\hat{S}^2_{\text{totale}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = 0$$

8–54. Nel paragrafo 8–3 abbiamo discusso il metodo di Hartree-Fock per trattare l'atomo di elio, ma l'applicazione del metodo di Hartree-Fock ad atomi contenenti più di due elettroni introduce nuovi termini a causa della natura determinantale delle funzioni d'onda. Per semplicità, considereremo solamente sistemi aventi strati elettronici completi, in cui le funzioni d'onda sono rappresentate da N orbitali spaziali doppiamente occupati. L'operatore hamiltoniano di un atomo con $2N$ elettroni è

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{2N}\nabla_j^2 - \sum_{j=1}^{2N}\frac{Z}{r_j} + \sum_{i=1}^{2N}\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}} \tag{1}$$

e l'energia è data da

$$E = \int d\mathbf{r}_1 d\sigma_1 \cdots d\mathbf{r}_{2N} d\sigma_{2N}\Psi^*(1,\ 2,\ \ldots,\ 2N)\hat{H}\Psi(1,\ 2,\ \ldots,\ 2N) \tag{2}$$

Mostrate che se nell'equazione 2 vengono sostituite l'equazione 1 e l'equazione 8 44 (con N rimpiazzato da $2N$), allora ottenete

$$E = 2\sum_{j=1}^{N} I_j + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}(2J_{ij} - K_{ij}) \tag{3}$$

dove

$$I_j = \int d\mathbf{r}_j \phi_j^*(\mathbf{r}_j)\left[-\frac{1}{2}\nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j}\right]\phi_j(\mathbf{r}_j) \tag{4}$$

$$J_{ij} = \int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_i^*(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_j^*(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_2) \tag{5}$$

$$K_{ij} = \int\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_i^*(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\phi_j^*(\mathbf{r}_2)\phi_j(\mathbf{r}_1) \tag{6}$$

Potete spiegare perché gli integrali J_{ij} vengono denominati *integrali di Coulomb* e gli integrali K_{ij} vengono chiamati *integrali di scambio* (se $i \neq j$)? Verificate che per l'atomo di elio l'equazione 3 è la stessa di quella fornita nell'esercizio 8–10.



Robert S. Mulliken nacque a Newburyport, nel Massachusetts, il 25 giugno 1896, e morì a Chicago nei 1986. Ricevette il Ph.D. in chimica fisica dall'Università di Chicago nel 1921, con una tesi sulla separazione degli isotopi di mercurio per distillazione frazionata. Successivamente andò all'Università di Harvard per continuare i suoi studi sul comportamento degli isotopi. Rendendosi conto dell'importanza della nuova teoria quantistica per la comprensione della struttura atomica e molecolare, in seguito trascorse un anno in Europa studiando questa teoria. Dopo un anno passato come assistente al Washington Square College nella città di New York, trascorse un anno con Frederich Hund all'Università di Göttingen, periodo durante il quale svilupparono la teoria degli orbitali molecolari. Al suo ritorno negli Stati Uniti nel 1928, Mulliken accettò un incarico all'Università di Chicago, dove rimase fino al suo ritiro formale nel 1961. Egli continuò a lavorare a Chicago sulla teoria degli orbitali molecolari, e uno dei suoi primi importanti contributi fu l'introduzione dell'approssimazione LCAO. Dopo la seconda guerra mondiale, Mulliken e i suoi collaboratori furono tra i pionieri dell'uso dei calcolatori per il calcolo e la comprensione della struttura molecolare. Era conosciuto da tutti i suoi colleghi come un uomo modesto e gentile. Fu insignito del premio Nobel in chimica nel 1966 "per il suo lavoro fondamentale riguardante i legami e la struttura elettronica delle molecole attraverso il metodo degli orbitali molecolari."

Capitolo 9

Il legame chimico: le molecole biatomiche

Uno dei grandi successi della meccanica quantistica è la sua capacità di descrivere il legame chimico. Prima dello sviluppo della meccanica quantistica, i chimici non capivano perché due atomi di idrogeno si uniscono per formare un legame chimico stabile. Nel corso di questo capitolo vedremo che la meccanica quantistica descrive l'esistenza di legami chimici stabili. Dal momento che lo ione molecolare H_2^+ contiene il legame chimico più semplice, lo tratteremo con un certo dettaglio. Molte delle idee che svilupperemo per H_2^+ sono applicabili a molecole più complesse. Dopo la nostra discussione su H_2^+, impareremo come si costruiscono gli orbitali molecolari nel caso delle molecole biatomiche. Negli orbitali molecolari sistemeremo gli elettroni secondo il principio di esclusione di Pauli, proprio nello stesso modo in cui abbiamo posto gli elettroni all'interno degli orbitali degli atomi polielettronici. Questo capitolo concentra l'attenzione sulle molecole biatomiche mentre il prossimo capitolo prende in esame le molecole poliatomiche.

9.1. L'approssimazione di Born-Oppenheimer semplifica l'equazione di Schrödinger per le molecole

Per semplicità, consideriamo la più semplice molecola neutra, H_2. L'operatore hamiltoniano di una molecola di idrogeno è dato da

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_A^2 + \nabla_B^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{2B}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \quad (9.1)$$

Nell'equazione 9.1, M è la massa di ciascun nucleo di idrogeno, m_e è la massa dell'elettrone, gli indici A e B si riferiscono ai nuclei dei singoli atomi, gli indici 1 e 2 si riferiscono ai singoli elettroni, mentre le varie distanze r_{1A}, r_{1B}, ecc. sono illustrate nella figura 9.1. I primi due termini dell'operatore hamiltoniano nell'equazione 9.1 corrispondono alle energie cinetiche dei due nuclei; i due termini

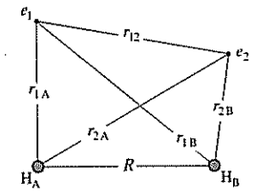


Figura 9.1
Definizione delle distanze tra i nuclei e gli elettroni convolti nell'operatore hamiltoniano della molecola di idrogeno (equazioni da 9.1 a 9.3)

successivi rappresentano l'energia cinetica dei due elettroni; i quattro termini negativi che seguono descrivono i contributi all'energia potenziale che hanno origine dall'attrazione tra i nuclei e gli elettroni; infine, gli ultimi due termini positivi tengono conto rispettivamente della repulsione elettrone-elettrone e della repulsione nucleo-nucleo

A causa della grande differenza tra le masse dei nuclei e degli elettroni, possiamo ragionevolmente considerare i nuclei fissi nella loro posizione in confronto al moto degli elettroni. Sotto tale approssimazione, i termini di energia cinetica dei nuclei (i primi due termini dell'operatore hamiltoniano, equazione 9.1) possono essere trattati separatamente. Questa approssimazione, che consiste nel trascurare il moto dei nuclei, si chiama *approssimazione di Born-Oppenheimer*. Sebbene l'approssimazione di Born-Oppenheimer conduca a valori approssimati delle energie e delle funzioni d'onda, essa può essere corretta in modo sistematico utilizzando la teoria perturbativa. Comunque, per la maggior parte degli scopi pratici, queste correzioni sono dell'ordine del rapporto tra le masse ($\approx 10^{-3}$), quindi l'approssimazione di Born-Oppenheimer si rivela essere molto buona. Trascurando i termini di energia nucleare nell'equazione 9.1, si ha l'operatore hamiltoniano del moto degli elettroni attorno ai due nuclei fissati ad una certa distanza internucleare:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{1B}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{2A}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{2B}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \tag{9.2}$$

Dal momento che i nuclei vanno considerati fissi, la grandezza R che compare nell'equazione 9.2 viene trattata come parametro; l'energia che calcoleremo utilizzando questo operatore hamiltoniano dipenderà da R. Come al solito, esprimeremo tutte le nostre equazioni in unità atomiche (paragrafo 8–1), perciò l'equazione 9.2 diventa (esercizio 9–1)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \tag{9.3}$$

9.2. La molecola H_2^+ è l'esempio tipico per illustrare la teoria degli orbitali molecolari

Il metodo che useremo per descrivere le proprietà di legame delle molecole si chiama *teoria degli orbitali molecolari*; tale teoria fu sviluppata nei primi anni Trenta ed è ora il metodo più comunemente usato per il calcolo delle proprietà molecolari. Nella teoria degli orbitali molecolari, si costruiscono le funzioni d'onda molecolari secondo una tecnica analoga a quella adottata nel capitolo 8 per costruire le funzioni d'onda atomiche, dove queste ultime si esprimevano in termini di determinanti contenenti funzioni d'onda idrogenoidi, o ad un singolo elettrone chiamate orbitali atomici. Qui esprimeremo le funzioni d'onda molecolari in termini di determinanti che includono funzioni d'onda ad un elettrone chiamate orbitali molecolari. Il problema che emerge, allora, è come costruire gli orbitali molecolari. Questo problema si affronta in maniera analoga a quella adottata nel caso degli atomi polielettronici, per i quali si costruiscono le funzioni d'onda a partire dagli orbitali ottenuti come soluzioni dell'equazione di Schrödinger per l'atomo ad un elettrone (idrogeno). Ora, nel caso delle molecole, risolveremo l'equazione di Schrödinger per lo ione molecolare ad un elettrone H_2^+ e poi utilizzeremo gli orbitali così ottenuti per costruire le funzioni d'onda delle molecole più complicate. A questo punto, dobbiamo sottolineare che H_2^+ è una specie stabile che è stata ben studiata dal punto di vista spettroscopico. Essa possiede una lunghezza di legame di 106 pm ($2.00\,a_0$) ed un'energia di legame di 268 kJ mol^{-1} ($0.103 E_h$).

Siccome H_2^+ è una specie ad un elettrone, l'equazione di Schrödinger per H_2^+ può essere risolta esattamente nell'ambito dell'approssimazione di Born-Oppenheimer. Tuttavia, le soluzioni non sono semplici da utilizzare e la loro forma matematica non fornisce un'interpretazione fisica soddisfacente su come e perché il legame è presente. Invece, è più utile risolvere H_2^+ in modo approssimato e usare gli orbitali molecolari approssimati che si ottengono per costruire le funzioni d'onda molecolari. Sebbene questo approccio possa sembrare un procedimento grossolano (dopo tutto, il problema si può risolvere esattamente), esso fornisce una buona interpretazione fisica della natura dei legami chimici nelle molecole e produce risultati che sono in buon accordo con le osservazioni sperimentali. Inoltre, questa approssimazione può essere sistematicamente migliorata ad un qualsiasi grado di accuratezza.

L'operatore hamiltoniano di H_2^+ nell'approssimazione di Born-Oppenheimer è

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R} \tag{9.4}$$

dove r_A e r_B sono le distanze degli elettroni rispettivamente dai nuclei A e B, mentre R è la distanza internucleare, che noi trattiamo come parametro variabile (figura 9.2). L'equazione di Schrödinger per H_2^+ è

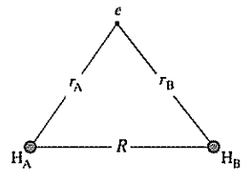


Figura 9.2
Definizione delle distanze presenti nell'operatore hamiltoniano di H_2^+ (equazione 9.4).

$$\hat{H}\psi_j(r_A, r_B; R) = E_j\psi_j(r_A, r_B; R) \tag{9.5}$$

dove le $\psi_j(r_A, r_B; R)$ sono orbitali molecolari, che si protendono su entrambi i nuclei. Bisogna ricordare che il principio variazionale (capitolo 7) dice che, facendo uso di un'appropriata funzione di prova, possiamo ottenere un'eccellente approssimazione dell'energia. Come funzione di prova per $\psi_j(r_A, r_B; R)$, assumiamo le combinazioni lineari

$$\psi_\pm = c_1 1s_A \pm c_2 1s_B \tag{9.6}$$

dove $1s_A$ e $1s_B$ sono gli orbitali atomici dell'idrogeno centrati rispettivamente sui nuclei A e B, L'orbitale molecolare dato nell'equazione 9.6 è una combinazione lineare di orbitali atomici ed è chiamato *orbitale molecolare LCAO* (*L*inear *C*ombination of *A*tomic *O*rbitals).

L'equazione 9.6 per ψ_+ è rappresentata in figura 9.3 nel caso in cui $c_1 = c_2$. Si noti che ψ_+ è dotata della proprietà che ci si potrebbe attendere per un orbitale molecolare, cioè che esso si estenda davvero su entrambi i nuclei. Dal momento che in H_2^+ i due nuclei sono identici, i pesi relativi di $1s_A$ e di $1s_B$ devono essere gli stessi, perciò c_1 deve essere uguale a c_2. Per semplicità, porremo $c_1 = c_2 = 1$, ma osserviamo che, prima di poter trattare una densità di probabilità associata a questi orbitali molecolari, $\psi_\pm$ deve essere normalizzata.

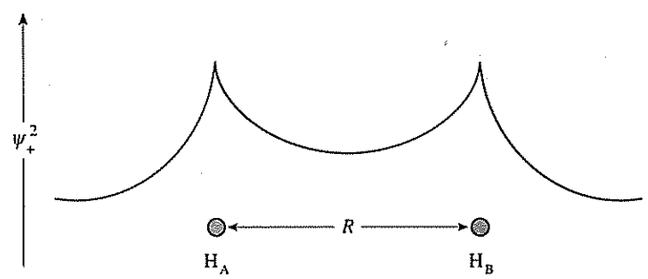


Figura 9.3
Uno schizzo dell'orbitale molecolare di H_2^+, composto dalla somma degli orbitali 1*s* dell'atomo di idrogeno situati su ciascun nucleo. Notare che l'orbitale molecolare si estende su entrambi i nuclei, ossia sull'intera molecola.

9.3. L'integrale di sovrapposizione è una misura quantitativa della sovrapposizione degli orbitali atomici situati su atomi differenti

Usiamo la funzione ψ_+ data nell'equazione 9.6 per calcolare l'energia di H_2^+ in funzione della distanza internucleare, R. (L'esercizio 9–5 richiede il calcolo dell'energia associata a ψ_-.) Per determinare E_+, l'energia associata a ψ_+, partiamo dall'equazione 9.5:

$$\hat{H}\psi_+(\mathbf{r};R) = E_+\psi_+(\mathbf{r};R)$$

Moltiplicando a sinistra per $\psi_+^*(\mathbf{r};R)$ e successivamente integrando su tutti i valori di $\mathbf{r}$ si ottiene l'epressione completa di E_+:

$$E_+ = \frac{\int d\mathbf{r}\psi_+^*\hat{H}\psi_+}{\int d\mathbf{r}\psi_+^*\psi_+} \tag{9.7}$$

Per prima cosa, diamo un'occhiata al denominatore dell'equazione 9.7:

$$\begin{aligned}\int d\mathbf{r}\psi_+^*\psi_+ &= \int d\mathbf{r}(1s_A^* + 1s_B^*)(1s_A + 1s_B)\\ &= \int d\mathbf{r}1s_A^*1s_A + \int d\mathbf{r}1s_A^*1s_B + \int d\mathbf{r}1s_B^*1s_A + \int d\mathbf{r}1s_B^*1s_B\end{aligned} \tag{9.8}$$

Piccola sovrapposizione

Grande sovrapposizione

Figura 9.4
La sovrapposizione di orbitali $1s$ centrati su nuclei di idrogeno localizzati in A e in B, ad una distanza R.

Nell'equazione 9.8 esistono due tipi di integrali. Il primo e il quarto integrale sono semplicemente le espressioni di normalizzazione degli orbitali dell'atomo di idrogeno, cosicché abbiamo

$$\int d\mathbf{r}1s_A^*1s_A = \int d\mathbf{r}1s_B^*1s_B = 1 \tag{9.9}$$

Tuttavia, il secondo e il terzo integrale hanno un significato diverso. Siccome l'orbitale atomico $1s$ dell'idrogeno è espresso attraverso una funzione reale, si ha $1s^* = 1s$ e quindi i due integrali sono uguali tra loro (li indichiamo con S):

$$S = \int d\mathbf{r}1s_A^*1s_B = \int d\mathbf{r}1s_B^*1s_A = \int d\mathbf{r}1s_A1s_B \tag{9.10}$$

Si noti che questi integrali contengono il prodotto di un orbitale atomico dell'idrogeno situato sul nucleo A per uno situato sul nucleo B. Questo prodotto è significativo soltanto nella ragione in cui i due orbitali atomici presentano una grande sovrapposizione (figura 9.4). Di conseguenza, S, che appare nell'equazione 9.10, viene chiamato *integrale di sovrapposizione*. L'estensione della regione di sovrapposizione, e quindi l'importanza dell'integrale di scambio, dipende dalla separazione intenucleare, R. Per grandi distanze internucleari, S è molto prossimo a zero. Riducendo la distanza internucleare, il valore di S cresce, tendendo al valore uno che si ha quando $R = 0$ (figura 9.5).

Gli integrali contenuti nell'equazione 9.10 sono piuttosto difficili da valutare, ma essi possono essere calcolati analiticamente (esercizi 9–3 e 9–42). La funzione $S(R)$ che risulta dalla sovrapposizione di due orbitali atomici $1s$ è data da

$$S(R) = e^{-R}\left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) \tag{9.11}$$

ed è disegnata nella figura 9.5. Quindi, possiamo scrivere il denominatore dell'equazione 9.7 nel modo seguente

$$\int d\mathbf{r}(1s_A^* + 1s_B^*)(1s_A + 1s_B) = 2 + 2S(R) \tag{9.12}$$

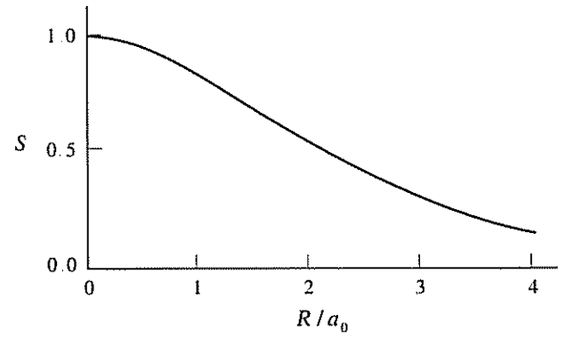


Figura 9.5
L'integrale di sovrapposizione $S(R)$, equazione 9.11, per due orbitali $1s$ dell'atomo di idrogeno disegnato in funzione della distanza internucleare ed espresso in unità atomiche.

in cui scriviamo $S(R)$ per sottolineare il fatto che la funzione S dipende dal parametro R.

ESEMPIO 9.1 Determinare la funzione d'onda normalizzata di ψ_+.

Soluzione
La funzione d'onda ψ_+ è data da $\psi_+ = c(1s_A + 1s_B)$. Per normalizzare questa funzione, richiediamo che $\int d\mathbf{r}\psi_+^*\psi_+ = 1$. Perciò

$$\begin{aligned}1 &= c^2\int d\mathbf{r}(1s_A^* + 1s_B^*)(1s_A + 1s_B)\\ &= c^2\left(\int d\mathbf{r}1s_A^*1s_A + \int d\mathbf{r}1s_A^*1s_B + \int d\mathbf{r}1s_B^*1s_A + \int d\mathbf{r}1s_B^*1s_B\right)\\ &= c^2(1 + S + S + 1)\\ &= c^2 2(1 + S)\end{aligned}$$

per mezzo della quale si ottiene

$$c = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

mentre la funzione d'onda normalizzata è data da

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(1s_A + 1s_B)$$

Facendo uso dello stesso procedimento, si può dimostrare che la funzione d'onda normalizzata di ψ_- è data da

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(1s_A - 1s_B)$$

9.4. La stabilità del legame chimico è un effetto quantistico

Finora abbiamo calcolato il denominatore dell'equazione 9.7. La valutazione del numeratore è più complicata. Usando l'equazione 9.4 come operatore hamiltoniano,

otteniamo

$$\begin{aligned}\int d\mathbf{r}\psi_+^*\hat{H}\psi_+ &= \int d\mathbf{r}(1s_A^* + 1s_B^*)\hat{H}(1s_A + 1s_B) \\ &= \int d\mathbf{r}(1s_A^* + 1s_B^*)\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}\right)(1s_A + 1s_B) \quad (9.13)\end{aligned}$$

Per rendersi conto di come questa espressione possa essere semplificata, sviluppiamo il membro di destra per ottenere

$$\begin{aligned}\int d\mathbf{r}\psi_+^*\hat{H}\psi_+ &= \int d\mathbf{r}(1s_A^* + 1s_B^*)\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}\right)1s_A \\ &\quad + \int d\mathbf{r}(1s_A^* + 1s_B^*)\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}\right)1s_B \quad (9.14)\end{aligned}$$

Noi sappiamo che le funzioni d'onda $1s_A$ e $1s_B$ sono soluzioni dell'equazione di Schrödinger ad un elettrone per gli atomi A e B rispettivamente, quindi abbiamo

$$\left(-\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \tfrac{1}{r_A}\right)1s_A = E_{1s}1s_A \quad (9.15)$$

e

$$\left(-\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \tfrac{1}{r_B}\right)1s_B = E_{1s}1s_B \quad (9.16)$$

dove $E_{1s} = -\frac{1}{2}E_h$. L'applicazione dell'equazione 9.15 nel primo integrale della 9.14 e l'uso dell'equazione 9.16 nel secondo danno come risultato

$$\begin{aligned}\int d\mathbf{r}\psi_+^*\hat{H}\psi_+ &= \int d\mathbf{r}(1s_A^* + 1s_B^*)\left(E_{1s} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}\right)1s_A \\ &\quad + \int d\mathbf{r}(1s_A^* + 1s_B^*)\left(E_{1s} - \frac{1}{r_A} + \frac{1}{R}\right)1s_B \quad (9.17)\end{aligned}$$

Usando ora le equazioni 9.9 e 9.10, abbiamo

$$\begin{aligned}\int d\mathbf{r}\psi_+^*\hat{H}\psi_+ &= 2E_{1s}(1+S) + \int d\mathbf{r}1s_A^*\left(-\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}\right)1s_A \\ &\quad + \int d\mathbf{r}1s_B^*\left(-\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}\right)1s_A + \int d\mathbf{r}1s_A^*\left(-\frac{1}{r_A} + \frac{1}{R}\right)1s_B \\ &\quad + \int d\mathbf{r}1s_B^*\left(-\frac{1}{r_A} + \frac{1}{R}\right)1s_B \quad (9.18)\end{aligned}$$

Fisicamente, il primo integrale del membro di destra dell'equazione 9.18 rispecchia (1) la densità di carica dell'elettrone attorno al nucleo A interagente col nucleo B attraverso il potenziale di Coulomb e (2) la repulsione internucleare. Questo integrale viene indicato con J ed è chiamato *integrale di Coulomb*:

$$\begin{aligned}J &= \int d\mathbf{r}1s_A^*\left(-\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}\right)1s_A \\ &= -\int \frac{d\mathbf{r}1s_A^*1s_A}{r_B} + \frac{1}{R} \quad (9.19)\end{aligned}$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che R è fissato durante l'integrazione su $\mathbf{r}$. L'origine del nome deriva dall'osservazione che la carica contenuta nell'elemento di volume $d\mathbf{r}$ è $d\mathbf{r}1s_A^*1s_A$ e che l'energia di interazione coulombiana con un protone ad una distanza r_B è $d\mathbf{r}1s_A1s_A/r_B$. Se si sommano (integrano) tutti gli elementi di volume e poi viene aggiunta l'energia di repulsione coulombiana tra i due protoni $(1/R)$,

allora abbiamo J. Il secondo integrale nell'equazione 9.18 viene indicato con K ed è chiamato *integrale di scambio*:

$$\begin{aligned}K &= \int d\mathbf{r}1s_B^*\left(-\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}\right)1s_A \\ &= -\int \frac{d\mathbf{r}1s_B^*1s_A}{r_B} + \frac{S}{R} \quad (9.20)\end{aligned}$$

in cui abbiamo usato la definizione di S ed il fatto che R è costante durante l'integrazione. Siamo naturalmente indotti a cercare un'interpretazione classica dell'equazione 9.20. In realtà, si tratta di un effetto puramente quantistico che non possiede analogo in meccanica classica. L'equazione 9.20 è un risultato diretto dell'approssimazione che considera l'orbitale molecolare come una combinazione lineare di orbitali atomici centrati sui vari atomi (equazione 9.6).

Gli ultimi due integrali dell'equazione 9.18 sono simili ai primi due eccetto il fatto che gli indici dei due atomi, A e B, sono scambiati in ciascun termine. Siccome in questo caso gli atomi sono uguali (sono entrambi atomi di idrogeno), le espressioni matematiche sono identiche, perciò abbiamo

$$\int d\mathbf{r}\psi_+^*\hat{H}\psi_+ = 2E_{1s}(1+S) + 2J + 2K \quad (9.21)$$

Combinando le equazioni 9.21 e 9.12, l'energia (equazione 9.7) associata alla funzione d'onda dell'orbitale molecolare ψ_+ è $E_+ = E_{1s} + (J+K)/(1+S)$ cioè

$$\Delta E_+ = E_+ - E_{1s} = \frac{J+K}{1+S} \quad (9.22)$$

La grandezza $\Delta E_+ = E_+ - E_{1s}$ rappresenta l'energia di H_2^+ relativa alle specie completamente dissociate (cioè, H^+ e H). Gli integrali J e K possono essere calcolati analiticamente (esercizio 9–6) e i risultati sono

$$J = e^{-2R}\left(1 + \frac{1}{R}\right) \quad (9.23)$$

e

$$K = \frac{S}{R} - e^{-R}(1+R) \quad (9.24)$$

Nella figura 9.6 viene illustrato un grafico dell'energia $\Delta E_+ = E_+ - E_{1s}$ di H_2^+ in funzione della distanza internucleare, R. Il grafico di ΔE_+ in funzione

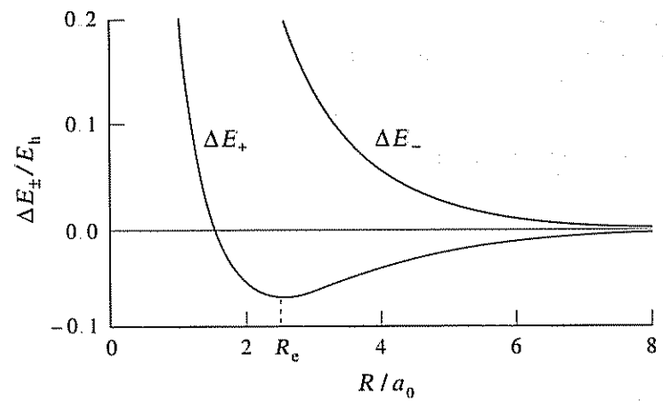


Figura 9.6
Le energie $\Delta E_+ = E_+ - E_{1s}$ e $\Delta E_- = E_- - E_{1s}$ corrispondenti alle funzioni d'onda degli orbitali molecolari ψ_+ e ψ_- date nell'equazione 9.6 (con $c_1 = c_2$) disegnate in funzione della distanza intermolecolare R per H_2^+. Il grafico mostra che ψ_+ porta ad un orbitale molecolare di legame, mentre ψ_- porta ad un orbitale molecolare di antilegame.

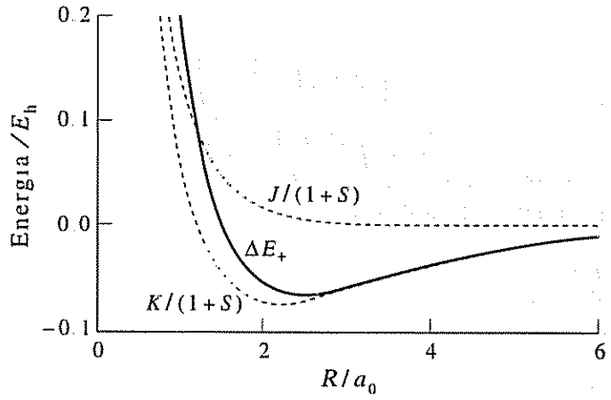


Figura 9.7
I contributi individuali dell'integrale di Coulomb, J, e dell'integrale di scambio, K, alla stabilità di H_2^+

di R descrive una specie molecolare stabile la cui energia di legame (il valore di ΔE_+ in R_e) è $E_{legame} = 0.0648E_h = 170\,kJ\,mol^{-1}$ e la cui lunghezza di legame è $R_e = 2.50\,a_0 = 132$ pm. I valori sperimentali di tali grandezze sono $E_{legame} = 0.102E_h = 268\,kJ\,mol^{-1}$ e $R_e = 2.00\,a_0 = 106$ pm.

Secondo l'equazione 9.22, ΔE_+ si compone di due termini

$$\Delta E_+ = \frac{J}{1+S} + \frac{K}{1+S}$$

La figura 9.7 illustra separatamente il grafico di questi due termini. Si noti che il termine costituito dall'integrale di Coulomb è sempre positivo (si veda anche l'equazione 9.23), quindi l'integrale di scambio è interamente responsabile dell'esistenza del legame chimico in H_2^+. Siccome il termine di scambio non possiede analogo classico, questo risultato serve a dar rilievo alla natura quantistica del legame chimico.

9.5. La più semplice trattazione di H_2^+ per mezzo della teoria degli orbitali molecolari dà luogo a un orbitale di legame e a uno di antilegame

I due orbitali molecolari ψ_+ e ψ_- descrivono stati abbastanza differenti. L'orbitale ψ_+ descrive uno stato che presenta un legame chimico stabile ed è chiamato *orbitale di legame*. L'altra possibile combinazione lineare dei due orbitali atomici 1s è

$$\psi_- = c_1 1s_A - c_2 1s_B \tag{9.25}$$

e l'esercizio 9–10 richiede di dimostrare che questo orbitale molecolare risulta avere un'energia pari a

$$\Delta E_- = E_- - E_{1s} = \frac{J-K}{1-S} \tag{9.26}$$

La figura 9.6 mostra inoltre un grafico di ΔE_-, in funzione della distanza internucleare, relativamente all'energia dei nuclei disgiunti. La funzione d'onda ψ_- porta ad un'interazione repulsiva tra i due nuclei per tutte le distanze internucleari ed è quindi chiamata *orbitale di antilegame*.

La figura 9.8 mostra i grafici degli orbitali molecolari ψ_+ e ψ_- assieme ai loro quadrati. Nel caso degli orbitali molecolari di legame, ψ_+, la densità elettronica

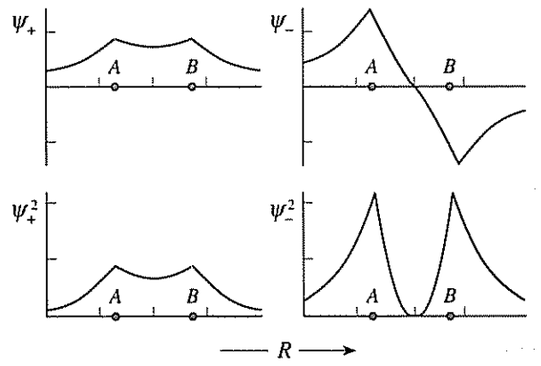


Figura 9.8
Gli orbitali molecolari ψ_+ (di legame), ψ_- (di antilegame) e i loro quadrati sono disegnati lungo l'asse internucleare.

si accumula nella regione tra i due nuclei. Nell'orbitale molecolare di antilegame, ψ_-, tuttavia, esiste un nodo in corrispondenza del punto medio tra i due nuclei e di conseguenza una scarsa densità elettronica tra essi. Indicheremo se stiamo trattando un orbitale di legame o di antilegame rispettivamente per mezzo dell'indice "b" o "a". Perciò, scriviamo

$$\psi_b = \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(1s_A + 1s_B) \tag{9.27}$$

e

$$\psi_a = \psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(1s_A - 1s_B) \tag{9.28}$$

L'orbitale di legame descrive lo stato fondamentale di H_2^+ mentre l'orbitale di antilegame descrive uno stato eccitato. Come illustra l'esempio seguente, le energie associate all'orbitale molecolare possono essere determinate anche attraverso il calcolo di un determinante secolare.

ESEMPIO 9.2 Si faccia uso del metodo variazionale per calcolare le (due) energie associate alla funzione di prova

$$\psi = c_1 1s_A + c_2 1s_B$$

Soluzione
L'equazione 7.37 ci dà il determinante secolare nel caso di una funzione di prova che è una combinazione lineare di due funzioni arbitrarie conosciute. Per la funzione di prova di questo esempio, l'equazione 7.37 ci dice che il determinante secolare è dato da

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - ES_{AA} & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - ES_{BB} \end{vmatrix} = 0$$

dove

$$H_{AA} = H_{BB} = \int d\tau 1s_A \hat{H} 1s_A = \int d\tau 1s_B \hat{H} 1s_B$$

$$H_{AB} = \int d\tau 1s_A \hat{H} 1s_B = \int d\tau 1s_B \hat{H} 1s_A$$

$$S_{AA} = S_{BB} = \int d\tau 1s_A 1s_A = \int d\tau 1s_B 1s_B = 1$$

$$S_{AB} = \int d\tau 1s_A 1s_B = S$$

Usando le equazioni 9.15, 9.16, 9.19 e 9.20, troviamo che (esercizio 9–8)

$$H_{AA} = H_{BB} = E_{1s} + J$$

$$H_{AB} = E_{1s}S + K$$

così il determinante secolare diventa

$$\begin{vmatrix} E_{1s} + J - E & E_{1s}S + K - ES \\ E_{1s}S + K - ES & E_{1s} + J - E \end{vmatrix} = 0$$

ossia

$$(E_{1s} + J - E)^2 - (E_{1s}S + K - ES)^2 = 0$$

Possiamo risolvere questa equazione per ottenere i due valori di E,

$$\Delta E_{\pm} = E_{\pm} - E_{1s} = \frac{J \pm K}{1 \pm S}$$

in accordo con i nostri risultati precedenti. Se determiniamo i valori di c_1 e c_2 associati a ciascuna energia, troviamo che essi sono uguali in valore assoluto, $|c_1| = |c_2| = c$. Inoltre, scopriamo che

$$\psi_+ = c(1s_A + 1s_B)$$

e

$$\psi_- = c(1s_A - 1s_B)$$

I contributi delle due funzioni d'onda atomiche risultano essere identici ($c_1^2 = c_2^2$), riflettendo il fatto che non esiste una ragione fisica per aspettarsi che uno dei due atomi di idrogeno sia preponderante nella funzione d'onda di questa molecola omonucleare.

Si noti che il semplice approccio che abbiamo ora utilizzato porta ad avere solamente due orbitali molecolari, uno di legame, ψ_+, ed uno di antilegame, ψ_-. Abbiamo dato inizio a questo procedimento per trovare un insieme di orbitali molecolari per H_2^+ che possiamo utilizzare per costruire le funzioni d'onda molecolari nello stesso modo in cui abbiamo costruito le funzioni d'onda per gli atomi polielettronici a partire da prodotti di orbitali atomici idrogenoidi. Voi potreste domandarvi perché nel caso atomico esiste un insieme infinito di orbitali (cioè, gli orbitali atomici idrogenoidi), mentre nel caso molecolare, la precedente trattazione ha dato origine solamente a due orbitali molecolari per H_2^+. Abbiamo ottenuto soltanto due orbitali molecolari perché nell'equazione 9.6 abbiamo fatto uso di una combinazione lineare di due soli orbitali atomici. Questo è stato fatto unicamente per semplicità. Allo stesso modo, avremmo potuto fare uso di una combinazione lineare come questa

$$\psi = c_1 1s_A + c_2 1s_B + c_3 2s_A + c_4 2s_B + c_5 2p_{zA} + c_6 2p_{zB}$$

Dal momento che una tale funzione di prova contiene una combinazione lineare di sei orbitali atomici, essa condurrà ad una famiglia di sei orbitali molecolari e sei energie. Le energie dipenderanno dalla scelta dei valori di R. Ovviamente, questo procedimento non ha limite, quindi è possibile generare un grande insieme di orbitali molecolari, con un corrispondente miglioramento delle energie e delle funzioni d'onda. Comunque, per ragioni di carattere pedagogico, svilupperemo la trattazione degli orbitali molecolari di H_2 facendo uso solamente di due funzioni d'onda normalizzate, ψ_+ e ψ_-, fornite nell'esempio 9–2.

9.6. Una semplice trattazione di H_2 per mezzo degli orbitali molecolari colloca entrambi gli elettroni in un orbitale di legame

Siccome ψ_b è l'orbitale molecolare corrispondente all'energia dello stato fondamentale di H_2^+, possiamo descrivere lo stato fondamentale di H_2 collocando due elettroni con spin opposti in ψ_b, proprio come per descrivere l'atomo di elio abbiamo posizionato due elettroni nell'orbitale atomico $1s$. Il determinante di Slater corrispondente a questa assegnazione è

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_b\alpha(1) & \psi_b\beta(1) \\ \psi_b\alpha(2) & \psi_b\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \psi_b(1)\psi_b(2)\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\right\} \end{aligned} \qquad (9.29)$$

Ancora una volta, osserviamo che nel caso di un sistema a due elettroni la parte di spin e la parte spaziale di una funzione d'onda si separano (si veda l'esempio 8–3). Si noti inoltre che i due elettroni possiedono spin opposti, come ci si aspetta. Siccome si è assunto un operatore hamiltoniano indipendente dallo spin, possiamo calcolare l'energia utilizzando soltanto la parte spaziale dell'equazione 9.29. Usando l'equazione 9.27 come espressione di ψ_b, otteniamo una funzione d'onda molecolare, ψ_{MO},

$$\psi_{MO} = \frac{1}{2(1+S)}[1s_A(1) + 1s_B(1)][1s_A(2) + 1s_B(2)] \qquad (9.30)$$

Si noti che ψ_{MO} è un prodotto di *orbitali molecolari*, che a loro volta sono combinazioni lineari di orbitali atomici. Questo metodo di costruzione delle funzioni d'onda molecolari è conosciuto come il metodo *LCAO-MO (linear combination of atomic orbitals–molecular orbitals)* ed è stato esteso ed applicato con successo ad una molteplicità di molecole, come vedremo in questo capitolo e nei successivi

Al fine di calcolare l'energia dello stato fondamentale di H_2, facciamo uso di

$$E_{MO} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_{MO}^*(1,2)\hat{H}\psi_{MO}(1,2) \qquad (9.31)$$

dove $\hat{H}$ è dato nell'equazione 9.3 e ψ_{MO} è data nell'equazione 9.30. Gli integrali che appaiono nell'equazione 9.31 si possono calcolare analiticamente, ma il risultato si esprime in termini di complicate funzioni di R, che noi non presenteremo. Nella figura 9.9 viene illustrato il grafico di $\Delta E_+ = E_{MO} - 2E_{1s}$ in funzione di R. Si trova che $E_{legame} = \Delta E_+$ (at $R = R_e$) $= 0.0990 E_h = 260\ \text{kJ mol}^{-1}$ e $R_e = 1.61\, a_0 = 85$ pm, da confrontarsi coi valori sperimentali di $E_{legame} = 0.174 E_h = 457\ \text{kJ mol}^{-1}$ e $R_e = 1.40\, a_0 = 74.1$ pm.

9.7. Gli orbitali molecolari si possono ordinare secondo la loro energia

In questo paragrafo, costruiremo una famiglia di orbitali molecolari e a loro assegneremo elettroni secondo il principio di esclusione di Pauli. Questa procedura darà origine a configurazioni elettroniche per le molecole, simili a quelle discusse per gli atomi nel capitolo 8. Illustreremo tale procedura con un certo dettaglio per le molecole biatomiche omonucleari, mentre poi faremo presenti alcuni risultati validi per le molecole biatomiche eteronucleari.

Faremo uso dell'approssimazione LCAO-MO e formeremo gli orbitali molecolari a partire da combinazioni lineari di orbitali atomici. Nel caso più semplice, l'orbitale molecolare consiste di un orbitale atomico centrato su ciascun atomo. Iniziando

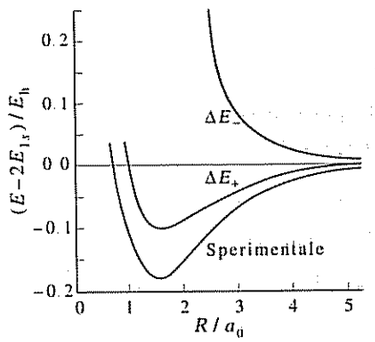


Figura 9.9
L'energia dello stato fondamentale di H_2 (relativa a quella di due atomi di idrogeno disgiunti) calcolata secondo la teoria degli orbitali molecolari, equazione 9.31. La grandezza ΔE_+ è la differenza di energia $(E_{MO} - 2E_{1s})$ corrispondente a ψ_{MO} dell'equazione 9.30. La grandezza ΔE_- è la differenza di energia corrispondente a $\psi_{MO} = \psi_a(1)\psi_a(2)$.

con gli orbitali $1s$ in ciascun atomo (come è stato fatto nella trattazione di H_2), i primi due orbitali molecolari che discuteremo sono

$$\psi_\pm = 1s_A \pm 1s_B \tag{9.32}$$

Questi due orbitali molecolari sono illustrati nella figura 9.10, la quale mostra che gli orbitali molecolari risultanti sono a simmetria cilindrica rispetto all'asse internucleare.

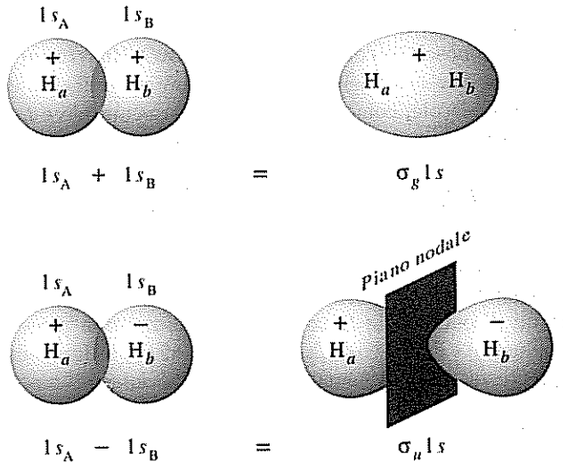


Figura 9.10
La combinazione lineare di due orbitali 1s che dà luogo agli orbitali molecolari di legame ($\sigma 1s$ o $\sigma_g 1s$) e di antilegame ($\sigma^* 1s$ o $\sigma_u 1s$).

Un orbitale simmetrico rispetto all'asse internucleare viene chiamato *orbitale* σ. Sia ψ_+ sia ψ_- sono orbitali σ. Siccome molte combinazioni di orbitali atomici danno luogo a distribuzioni simmetriche rispetto all'asse internucleare, dobbiamo identificare quali orbitali atomici costituiscono un particolare orbitale σ. Gli orbitali molecolari creati a partire da orbitali atomici di tipo $1s$ sono indicati con $\sigma 1s$.

Va ricordato che ψ_+ concentra la densità elettronica nella regione compresa tra i due nuclei, mentre ψ_- allontana la densità elettronica da quella regione e possiede persino un piano nodale a metà tra i due nuclei (figura 9.10). Di conseguenza, come discusso nel paragrafo 9–5, ψ_+ è un orbitale di legame, mentre ψ_- è un orbitale di antilegame. Dal momento che un orbitale $\sigma 1s$ può essere un orbitale di legame o di antilegame, abbiamo bisogno di fare una distinzione tra le due possibilità ed

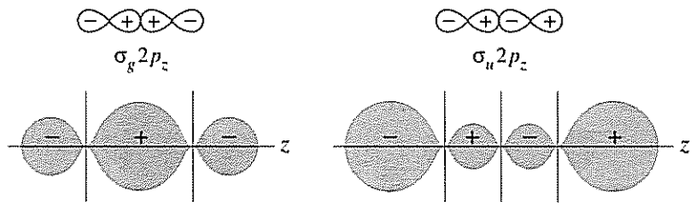


Figura 9.11
Gli orbitali molecolari $\sigma_g 2p_z$ e $\sigma_u 2p_z$ formati a partire da combinazioni lineari degli orbitali atomici $2p_z$. Notare che l'orbitale di legame ($\sigma_g 2p_z$) corrisponde alla combinazione $2p_{zA} - 2p_{zB}$, e che l'orbitale di antilegame ($\sigma_u 2p_z$) corrisponde alla combinazione $2p_{zA} + 2p_{zB}$, in contrasto con le combinazioni corrispondenti degli orbitali s.

esistono comunemente due modi per fare ciò. Uno di questi modi consiste nell'utilizzare un asterisco per indicare un orbitale di antilegame, cosicché i due orbitali della figura 9.10 sono rappresentati con $\sigma 1s$ (legame) e $\sigma^* 1s$ (antilegame). L'altro modo è basato sulla differenza di simmetria dei due orbitali molecolari per effetto dell'inversione dell'orbitale rispetto al punto medio tra i due nuclei. Se per effetto di questa inversione l'orbitale non cambia segno, etichettiamo la funzione d'onda come *gerade*, che in tedesco significa *pari*, e aggiungiamo l'indice g all'orbitale. In riferimento alla figura 9.10, osserviamo che $\psi_+ = 1s_A + 1s_B$ non cambia segno per effetto dell'inversione, così indichiamo ψ_+ con $\sigma_g 1s$. Nella figura 9.10 osserviamo che $\psi_- = 1s_A - 1s_B$ cambia segno per effetto dell'operazione di inversione, perciò indichiamo ψ_- con $\sigma_u 1s$, in cui u sta per *ungerade*, che in tedesco significa *dispari*. In questo modo abbiamo due denominazioni per gli orbitali $\sigma 1s$: $\sigma 1s$ e $\sigma^* 1s$, oppure $\sigma_g 1s$ e $\sigma_u 1s$. Comunemente, vengono utilizzate entrambe le denominazioni, ma noi useremo principalmente la notazione g, u per gli orbitali molecolari. Notare che nel caso degli orbitali $1s$, la simmetria *gerade* dà origine ad un orbitale di legame, mentre la simmetria *ungerade* dà origine ad un orbitale di antilegame.

Gli orbitali molecolari costruiti a partire da altri tipi di orbitali atomici vengono generati in maniera simile. In prima approssimazione, per dare origine agli orbitali molecolari si combinano solamente orbitali atomici con energie simili. (si veda l'esercizio 9–40). Seguendo il criterio precedente, le prossime combinazioni da considerare sono $2s_A \pm 2s_B$. Questi due orbitali molecolari assomigliano a quelli disegnati nella figura 9.10, ma sono più estesi perché un orbitale $2s$ è più grande di un orbitale $1s$. Inoltre, esistono piani nodali sferici attorno a ciascun nucleo, che rispecchiano i nodi radiali delle singole funzioni d'onda $2s$ (si veda la figura 6.3). Seguendo la notazione introdotta in precedenza, i due orbitali molecolari $2s_A \pm 2s_B$ vengono denominati $\sigma_g 2s$ e $\sigma_u 2s$. Siccome ad un orbitale atomico $2s$ viene associata un'energia maggiore rispetto agli orbitali atomici $1s$, l'energia dell'orbitale molecolare $\sigma_g 2s$ sarà maggiore di quella dell'orbitale molecolare $\sigma_g 1s$. Si può dimostrare rigorosamente questa differenza calcolando le energie associate ai due orbitali molecolari, come è stato fatto nei paragrafi 9–4 e 9–5 per gli orbitali molecolari $\sigma_g 1s$ e $\sigma_u 1s$. Per di più, gli orbitali di legame possiedono un'energia inferiore rispetto ai corrispondenti orbitali di antilegame. Ciò quindi genera l'ordinamento delle energie $\sigma_g 1s < \sigma_u 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u 2s$ per i quattro orbitali molecolari finora trattati.

Ora si considerino le combinazioni lineari degli orbitali $2p$. Anche se nel caso dell'atomo di idrogeno un orbitale $2p$ possiede la stessa energia di un orbitale $2s$, ciò non vale per gli altri atomi, nel qual caso si ha $E_{2p} > E_{2s}$. Come risultato, gli orbitali molecolari costruiti a partire dagli orbitali $2p$ avranno un'energia più alta rispetto agli orbitali $\sigma_g 2s$ e $\sigma_u 2s$. Definendo l'asse internucleare come l'asse z, le figure 9.11 e 9.12 mostrano che gli orbitali atomici $2p_z$ si combinano per dare un orbitale molecolare dalla forma differente rispetto a quello creato combinando gli orbitali atomici $2p_x$ o $2p_y$. I due orbitali molecolari $2p_{zA} \pm 2p_{zB}$ sono a simmetria cilindrica attorno all'asse internucleare e quindi sono orbitali σ. Ancora una volta, vengono generati un orbitale di legame e uno di antilegame, denominati

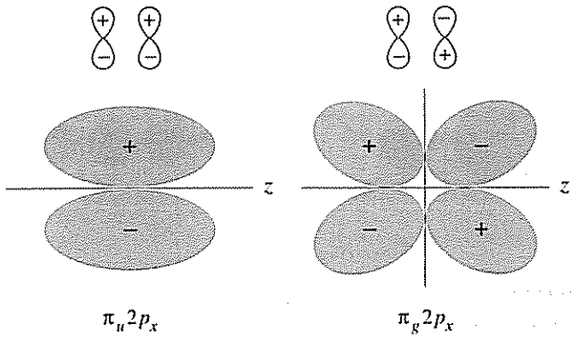


Figura 9.12
Gli orbitali molecolari di legame $\pi_u 2p_x$ e di antilegame $\pi_g 2p_x$ formati a partire da combinazioni lineari degli orbitali atomici $2p_x$.

rispettivamente $\sigma_g 2p_z$ e $\sigma_u 2p_z$. Diversamente dagli orbitali $2p_z$, gli orbitali $2p_x$ e $2p_y$ si combinano per dare origine ad orbitali molecolari che non sono a simmetria cilindrica rispetto all'asse internucleare. La figura 9.12 mostra che il piano y-z è un piano nodale per entrambe le combinazioni di legame e di antilegame degli orbitali $2p_x$. Gli orbitali molecolari che possiedono un piano nodale contenente l'asse internucleare vengono chiamati orbitali π. Gli orbitali molecolari di legame e di antilegame che emergono dalla combinazione degli orbitali $2p_x$ sono denominati rispettivamente $\pi_u 2p_x$ e $\pi_g 2p_x$. Notare che l'orbitale di antilegame $\pi_g 2p_x$ possiede anche un secondo piano nodale perpendicolare all'asse internucleare che non è presente nell'orbitale di legame $\pi_u 2p_x$. Gli orbitali $2p_y$ si combinano in maniera simile e gli orbitali che risultano appaiono come quelli della figura 9.12, ma sono orientati lungo l'asse y, anziché lungo l'asse x. Il piano x–z è il piano nodale per gli orbitali $\pi_u 2p_y$ e $\pi_g 2p_y$. Dal momento che gli orbitali $2p_x$ e $2p_y$ possiedono la stessa energia e gli orbitali molecolari risultanti differiscono solamente per la loro orientazione spaziale, le coppie di orbitali, $\pi_u 2p_x$, $\pi_u 2p_y$ e $\pi_g 2p_x$, $\pi_g 2p_y$, sono degeneri. Si noti che diversamente dagli orbitali di legame σ, gli orbitali di legame π possiedono una simmetria *ungerade*, mentre gli orbitali di antilegame π possiedono una simmetria *gerade*. Ora che abbiamo sviluppato un insieme di orbitali molecolari combinando gli orbitali atomici $1s$, $2s$ e $2p$, abbiamo bisogno di conoscere l'ordinamento di questi orbitali molecolari rispetto all'energia. Poi possiamo determinare le configurazioni elettroniche delle molecole ponendo gli elettroni all'interno di questi orbitali secondo il principio di esclusione di Pauli e le regole di Hund, così come abbiamo fatto per gli atomi polielettronici nel capitolo 8. L'ordine dei vari orbitali molecolari dipende dal numero atomico (carica nucleare) dei nuclei. Aumentando il numero atomico da tre, nel caso del litio, a nove, per il fluoro, le energie degli orbitali $\sigma_g 2p_z$ e $\pi_u 2p_x$, $\pi_u 2p_y$ si avvicinano l'una all'altra e di fatto si scambiano d'ordine passando da N_2 a O_2, come illustrato in figura 9.13. L'ordinamento assai complicato riportato nella figura 9.13, si trova in accordo con i calcoli e le osservazioni sperimentali spettroscopiche, ed è reminiscente dell'ordinamento delle energie degli orbitali atomici all'aumentare del numero atomico. Nel paragrafo 9–9 sfrutteremo la figura 9.13 per dedurre le configurazioni elettroniche delle molecole biatomiche omonucleari della seconda riga, ma prima considereremo H_2 e He_2 nel corso del prossimo paragrafo.

9.8. La teoria degli orbitali molecolari prevede che l'elio non esiste come molecola biatomica stabile

Per le molecole di H_2 e He_2, abbiamo bisogno di considerare soltanto gli orbitali $\sigma_g 1s$ e $\sigma_u 1s$, i due orbitali molecolari di energia minore. Consideriamo la configu-

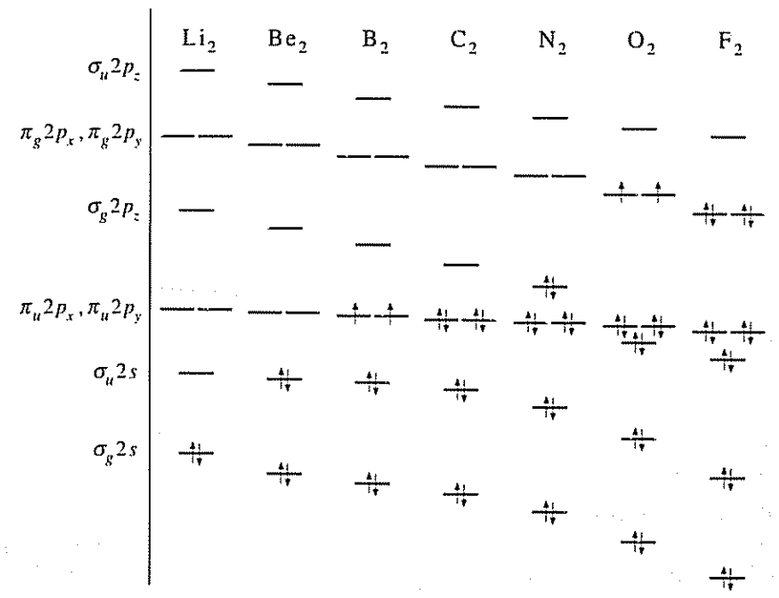


Figura 9.13
Le energie relative (non in scala) degli orbitali molecolari per le molecole biatomiche omonucleari a partire da Li_2 fino a F_2. Gli orbitali $\pi_u 2p_x$ e $\pi_u 2p_y$ sono degeneri, così come gli orbitali $\pi_g 2p_x$ e $\pi_g 2p_y$.

razione elettronica dello stato fondamentale di H_2. Per il principio di esclusione di Pauli, nell'orbitale $\sigma_g 1s$ vanno sistemati due elettroni con spin opposti. La configurazione elettronica di H_2 viene indicata con $(\sigma_g 1s)^2$. I due elettroni nell'orbitale di legame costituiscono una coppia legante di elettroni e spiegano il legame semplice presente in H_2.

Ora si consideri la molecola He_2, la quale possiede quattro elettroni e la sua configurazione elettronica nello stato fondamentale è $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2$. Questa assegnazione fornisce He_2 di una coppia di elettroni di legame ed una coppia di elettroni di antilegame. Gli elettroni che si trovano negli orbitali di legame tendono ad avvicinare i nuclei, mentre quelli situati negli orbitali di antilegame tendono ad allontanarli. Il risultato di queste forze contrastanti è che un elettrone in un orbitale di antilegame annulla approssimativamente l'effetto di un elettrone che si trova in un orbitale di legame. Perciò, nel caso di He_2, non esiste un legame netto. La semplice teoria degli orbitali molecolari prevede la non esistenza dell'elio biatomico.

I precedenti risultati si formalizzano definendo una grandezza chiamata *ordine di legame* nel modo seguente

$$\text{ordine di legame} = \frac{1}{2}\left[\left(\begin{array}{c}\text{numero di elettroni}\\ \text{in orbitali di legame}\end{array}\right) - \left(\begin{array}{c}\text{numero di elettroni}\\ \text{in orbitali di antilegame}\end{array}\right)\right] \quad (9.33)$$

Il legami semplici hanno un ordine di legame pari ad uno; i legami doppi hanno un ordine di legame pari a due; e così via. L'ordine di legame nel caso di He_2 è uguale a zero. Come mostra l'esempio seguente, l'ordine di legame non deve necessariamente essere un numero intero; esso può anche essere un numero semi-intero.

ESEMPIO 9.3 Determinare l'ordine di legame di He_2^+.

Soluzione
La configurazione elettronica dello stato fondamentale di He_2^+ è $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^1$,

quindi l'ordine di legame è

$$\text{ordine di legame} = \frac{1}{2}[(2) - (1)] = \frac{1}{2}$$

La tabella 9.1 elenca i risultati della teoria degli orbitali molecolari per H_2^+, H_2, He_2^+ e He_2.

Tabella 9.1
Le proprietà molecolari di H_2^+, H_2, He_2^+ e He_2

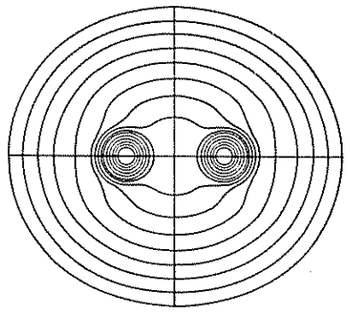
Specie	Numero di elettroni	Config. elettronica dello stato fondam.	Ordine di legame	Lunghezza di legame/pm	Energia di legame/kJ mol^{-1}
H_2^+	1	$(\sigma_g 1s)^1$	1/2	106	268
H_2	2	$(\sigma_g 1s)^2$	1	74	457
He_2^+	3	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^1$	1/2	108	241
He_2	4	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2$	0	≈ 6000	$\ll 1$

Gli orbitali molecolari che stiamo utilizzando sono molto semplici, essendo in ciascun caso combinazioni lineari di due soli orbitali atomici. Questa semplice descrizione per mezzo degli orbitali molecolari prevede che la molecola di He_2 non debba esistere, essendo nullo il suo ordine di legame. Però nel 1993, Gentry e i suoi collaboratori riportarono l'osservazione spettroscopica di He_2 in un campione di elio in fase gassosa ad una temperatura di circa 0.001 K. Tuttavia, il legame di He_2 è di gran lunga il legame chimico più debole che si conosca, essendo $E_{\text{legame}} \approx 0.01$ kJ mol^{-1}. Una versione più accurata della teoria degli orbitali molecolari prevede l'esistenza del debole legame nella molecola di He_2.

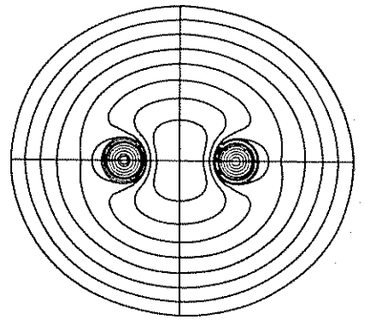
9.9. Gli elettroni si sistemano negli orbitali molecolari secondo il principio di esclusione di Pauli

Consideriamo ora le molecole omonucleari biatomiche che vanno da Li_2 a Ne_2. Ciascun atomo di litio ha tre elettroni, perciò la configurazione elettronica dello stato fondamentale nel caso di Li_2 è $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2(\sigma_g 2s)^2$ e l'ordine di legame è uno. Noi affermiamo che la molecola biatomica di litio è stabile rispetto ai due atomi di litio separati. È noto che il vapore di litio contiene molecole biatomiche, le quali possiedono una lunghezza di legame di 267 pm ed un'energia di legame di 105 kJ mol^{-1}.

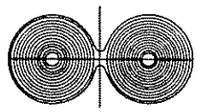
La figura 9.14 illustra i diagrammi dei contorni della densità elettronica nei singoli orbitali molecolari e della densità elettronica totale Li_2. Questi diagrammi dei contorni sono stati ottenuti risolvendo l'equazione di Schrödinger per Li_2 con elevata accuratezza servendosi di un calcolatore. Ciascuna linea del diagramma dei contorni corrisponde ad un valore fisso della densità elettronica. Generalmente, i contorni vengono tracciati ad incrementi costanti della densità elettronica. Perciò, la distanza tra i contorni fornisce informazioni sulla rapidità con cui varia la densità elettronica. La figura 9.14 illustra chiaramente che vi è una piccola differenza tra le densità elettroniche degli orbitali molecolari $\sigma_g 1s$ e $\sigma_u 1s$ di Li_2 e le densità elettroniche dei due orbitali atomici $1s$ dei singoli atomi di litio. Questa osservazione sta alla base della comune assunzione secondo la quale nelle trattazioni del legame chimico bisogna includere soltanto gli elettroni che si trovano negli strati di valenza. Nel caso Li_2, gli elettroni $1s$ si mantengono strettamente vicino a ciascun nucleo e non partecipano al legame in modo significativo. La configurazione elettronica dello stato fondamentale Li_2 può quindi essere indicata come $KK(\sigma_g 2s)^2$, dove K rappresenta lo strato elettronico completo $n = 1$ dell'atomo di litio.



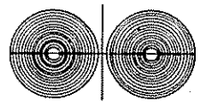
Densità elettronica totale



$\sigma_g 2s$



$\sigma_g 1s$



$\sigma_u 1s$

Figura 9.14
Contorni di densità elettronica per gli orbitali molecolari di Li_2. Notare che gli elettroni negli orbitali $\sigma_g 1s$ e $\sigma_u 1s$ si mantengono strettamente vicino al nucleo e non partecipano in larga misura al legame. Gli elettroni nell'orbitale $\sigma_g 2s$ sono quelli responsabili della formazione del legame in Li_2

Incrementando la carica nucleare lungo la seconda riga della tavola periodica, gli elettroni $1s$ si mantengono ancora più strettamente vicino al nucleo rispetto agli elettroni $1s$ del litio. Perciò, in prima approssimazione, nello scrivere le configurazioni delle molecole biatomiche oltre He_2 vanno presi in considerazione solamente gli elettroni di valenza. Gli orbitali molecolari $\sigma_g 1s$ e $\sigma_u 1s$ sono equivalenti agli strati completi K situati su ciascun atomo.

Il boro biatomico è un caso particolarmente interessante. Questa molecola possiede in totale sei elettroni di valenza (tre da parte di ciascun atomo di boro). Secondo la figura 9.13, la configurazione elettronica dello stato fondamentale di B_2 è $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p_x)^1(\pi_u 2p_y)^1$. Come nel caso atomico, vanno appplicate le regole di Hund, cosicché poniamo un elettrone all'interno di ciascun orbitale degenere $\pi_u 2p$ in modo tale che i loro spin siano paralleli al fine di conseguire la maggiore molteplicità di spin possibile. Le misurazioni sperimentali hanno determinato che B_2 possiede infatti due elettroni disaccoppiati (cioè, è paramagnetico).

ESEMPIO 9.4 Si faccia uso della teoria degli orbitali molecolari per determinare se esiste o meno una molecola biatomica di carbonio.

Soluzione
La configurazione elettronica dello stato fondamentale di C_2 è $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2$, fornendo un ordine di legame pari a due. Perciò prevediamo che il carbonio biatomico esiste. Le misure sperimentali hanno dimostrato che C_2 non possiede elettroni disaccoppiati (cioè, è diamagnetico). La previsione corretta delle proprietà magnetiche di B_2 e C_2 avvalora l'ordinamento delle energie degli orbitali molecolari fornito nella figura 9.13 per $Z = 5$ e $Z = 6$.

9.10. La teoria degli orbitali molecolari prevede correttamente che le molecole di ossigeno sono paramagnetiche

La previsione della configurazione elettronica corretta della molecola di ossigeno è uno dei successi più impressionanti della teoria degli orbitali molecolari. Le molecole di ossigeno sono paramagnetiche; le misure sperimentali indicano che lo spin netto della molecola di ossigeno corrisponde a due elettroni disaccoppiati con lo stesso spin. Ora vediamo che cosa ha da dire la teoria degli orbitali molecolari riguardo a questo argomento. La configurazione elettronica prevista per lo stato fondamentale di O_2 è $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_x)^1(\pi_g 2p_y)^1$. Siccome gli orbitali $\pi_g 2p_x$ e $\pi_g 2p_y$ sono degeneri, secondo la regola di Hund sistemiamo un elettrone in ogni orbitale in modo tale che gli spin degli elettroni siano paralleli. L'occupazione degli altri orbitali molecolari, ovvero degli orbitali $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2$, non dà orgine ad uno spin netto poiché tutti questi orbitali molecolari occupati contengono due elettroni con spin accoppiati, quindi prediciamo che O_2 nel suo stato fondamentale possiede due elettroni disaccoppiati. Perciò, la configurazione degli orbitali molecolari descrive correttamente il comportamento paramagnetico della molecola O_2.

Come mostrato nell'esempio seguente, possiamo sfruttare la teoria degli orbitali molecolari per determinare le lunghezze e le energie di legame relative.

ESEMPIO 9.5 Si discutano le lunghezze e le energie di legame relative per O_2^+, O_2, O_2^- e O_2^{2-}.

Soluzione
O_2 possiede 12 elettroni di valenza. Per la figura 9 13, le configurazioni elettroniche dello stato fondamentale e gli ordini di legame sono i seguenti:

	Configurazione elettronica dello stato fondamentale	Ordine di legame
O_2^+	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_x)^1$	5/2
O_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_x)^1(\pi_g 2p_y)^1$	2
O_2^-	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_x)^2(\pi_g 2p_y)^1$	3/2
O_2^{2-}	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_x)^2(\pi_g 2p_y)^2$	1

Noi prevediamo che all'aumentare dell'ordine di legame, le lunghezze di legame diminuiscono e le energie di legame crescono. Questa previsione si trova in buon

accordo con i valori sperimentali, che sono

	Lunghezza di legame/pm	Energia di legame/kJ·mol^{-1}
O_2^+	112	643
O_2	121	494
O_2^-	135	395
O_2^{2-}	149	

Si noti che la rimozione di un elettrone da O_2 produce un legame più forte, in accordo con la previsione della teoria degli orbitali molecolari.

La figura 9.15 illustra gli ordini di legame previsti e le misure sperimentali delle lunghezze e delle energie di legame per le molecole biatomiche omonucleari che vanno da B_2 fino a F_2. I risultati per le molecole biatomiche degli elementi della seconda riga della tavola periodica sono riassunti nella tabella 9.2.

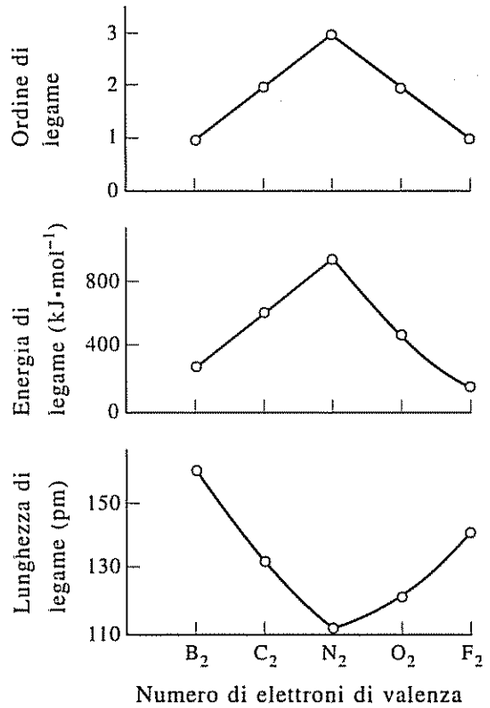


Figura 9.15
Grafici delle proprietà di legame per le molecole biatomiche omonucleari che vanno da B_2 fino a F_2

9.11. Gli spettri fotoelettronici confermano l'esistenza degli orbitali molecolari

Il concetto di orbitali atomici e molecolari è piuttosto astratto e talvolta sembra molto lontano dalla realtà. Comunque, accade che le configurazioni elettroniche delle molecole possano essere dimostrate sperimentalmente. L'approccio utilizzato è molto simile all'effetto fotoelettrico che è stato discusso nel capitolo 1. Se in un gas viene diretta della radiazione elettromagnetica altamente energetica, le

Specie	Configurazione elettronica dello stato fondamentale	Ordine di legame	Lunghezza di legame/pm	Energia di legame/ kJ mol^{-1}
Li_2	$KK(\sigma_g 2s)^2$	1	267	105
Be_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2$	0	245	≈ 9
B_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p_x)^1(\pi_u 2p_y)^1$	1	159	289
C_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2$	2	124	599
N_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\sigma_g 2p_z)^2$	3	110	942
O_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_z)^1(\pi_g 2p_y)^1$	2	121	494
F_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_z)^2(\pi_g 2p_y)^2$	1	141	154
Ne_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_z)^2(\pi_g 2p_y)^2(\sigma_u 2p_z)^2$	0	310	< 1

Tabella 9.2
Le configurazioni elettroniche dello stato fondamentale e le proprietà fisiche delle molecole biatomiche omonucleari contenenti gli elementi della seconda riga della tavola periodica

molecole del gas liberano elettroni. L'energia richiesta per estrarre un elettrone da una molecola, chiamata *energia di ionizzazione*, è una misura diretta di quanto fortemente l'elettrone sia legato alla molecola. L'energia di ionizzazione di un elettrone che si trova all'interno di una molecola dipende dall'orbitale molecolare che l'elettrone occupa; quanto minore è l'energia dell'orbitale molecolare, tanto maggiore è l'energia necessaria per rimuovere, o ionizzare, un elettrone da quell'orbitale molecolare

La misurazione delle energie degli elettroni espulsi da una radiazione incidente su molecole gassose viene chiamata *spettroscopia fotoelettronica*. Nella figura 9.16 è illustrato uno spettro fotoelettronico di N_2. Secondo la figura 9.13, la configurazione dello stato fondamentale di N_2 è $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p_x)^2\ (\pi_u 2p_y)^2(\sigma_g 2p_z)^2$. I picchi dello spettro fotoelettronico corrispondono alle energie degli orbitali molecolari occupati. Gli spettri di fotoemissione forniscono un supporto sperimentale per la rappresentazione degli orbitali molecolari fin qui sviluppata.

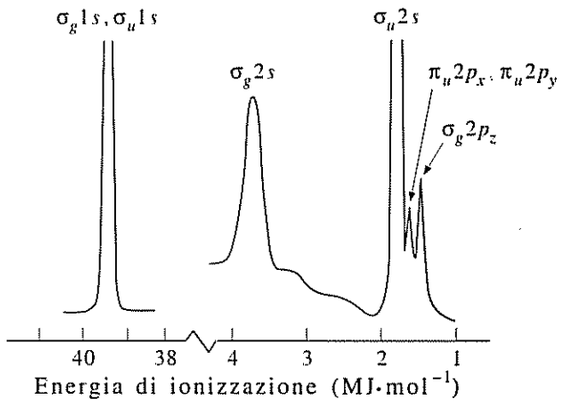


Figura 9.16
Lo spettro fotoelettronico di N_2. In questo grafico i picchi sono causati dall'espulsione di elettroni dai vari orbitali molecolari

9.12. La teoria degli orbitali molecolari si applica anche alle molecole biatomiche eteronucleari

La teoria degli orbitali molecolari che abbiamo sviluppato può essere estesa alle *molecole biatomiche eteronucleari*, cioè, molecole biatomiche in cui i due nuclei sono diversi. È importante rendersi conto che nei due atomi le energie degli orbitali atomici, con i quali vengono costruiti gli orbitali molecolari, sono ora differenti. Bisogna prendere in considerazione questa differenza alla luce dell'approssimazione fatta in precedenza, secondo la quale soltanto gli orbitali con energie simili si combinano per dare origine agli orbitali molecolari. Per piccole variazioni del numero atomico, la differenza di energia per lo stesso orbitale molecolare nei due atomi legati è piccola (ad esempio, CO, NO). Tuttavia, per molte molecole biatomiche eteronucleari (ad esempio, HF, HCl), le energie dei rispettivi orbitali atomici possono essere diverse in modo significativo, e per tali molecole avremo bisogno di ripensare quali orbitali atomici partecipano nella costruzione degli orbitali molecolari.

Si consideri lo ione cianuro, CN^-. I numeri atomici del carbonio (6) e dell'azoto (7) differiscono soltanto per una unità, per cui può essere ancora valido lo stesso ordinamento delle energie. Il numero totale di elettroni di valenza è 10 (il carbonio ha 4 elettroni e l'azoto ha 5 elettroni nello strato $n = 2$), e la carica totale dello ione è -1. Di conseguenza, la configurazione elettronica prevista dello stato fondamentale di CN^- è

$$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\sigma 2p_z)^2$$

con un ordine di legame uguale a tre. Notare che qui non facciamo uso degli indici g e u perché le molecole eteronucleari non sono simmetriche per inversione.

ESEMPIO 9.6 Si discuta il legame presente nella molecola di monossido di carbonio, CO.

Soluzione
La molecola CO possiede un totale di 10 elettroni di valenza. Si noti che CO è isoelettronica rispetto a N_2. La configurazione elettronica dello stato fondamentale di CO è quindi $KK(\sigma 2s)^2\ (\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\sigma 2p_z)^2$, così l'ordine di legame è tre. Dal momento che N_2 e CO hanno entrambe tripli legami e siccome tutti e tre gli atomi (N, O, C) sono approssimativamente della stessa grandezza, ci aspettiamo che la lunghezza di legame e l'energia di legame di CO siano comparabili con quelle di N_2. I valori sperimentali sono

	Lunghezza di legame/pm	Energia di legame/kJ·mol^{-1}
N_2	110	942
CO	113	1071

L'energia di legame di CO è una delle più grandi che si conoscano tra le molecole biatomiche.

La figura 9.17 presenta lo spettro fotoelettronico di CO. Le energie degli orbitali molecolari si rivelano molto bene attraverso questi dati. In più, lo spettro fotoelettronico presenta i picchi caratteristici degli orbitali atomici $1s$ del carbonio e dell'ossigeno. Si noti l'elevata energia legante degli orbitali atomici $1s$. Questa energia è un risultato della loro presenza vicino ai nuclei e questi dati verificano ulteriormente che gli elettroni $1s$ non giocano un ruolo significativo nel legame di queste molecole.

Si prenda ora in considerazione la molecola biatomica HF; essa illustra il caso in cui gli elettroni di valenza degli atomi occupano strati elettronici differenti. Le energie degli elettroni di valenza negli orbitali atomici $2s$ e $2p$ del fluoro sono rispettivamente $-1.477E_h$ e $-0.684E_h$. L'energia dell'elettrone di valenza nell'orbitale atomico $1s$ dell'idrogeno è $-0.500E_h$. Siccome gli orbitali atomici $2p$ del fluoro sono quelli energeticamente più vicini all'orbitale $1s$ dell'idrogeno, una prima approssimazione dell'orbitale molecolare potrebbe essere una combinazione lineare di questi due tipi differenti di orbitali atomici. Ma quale orbitale atomico $2p$ dovrebbe essere utilizzato? Definendo l'asse z come l'asse internucleare, la figura 9.18

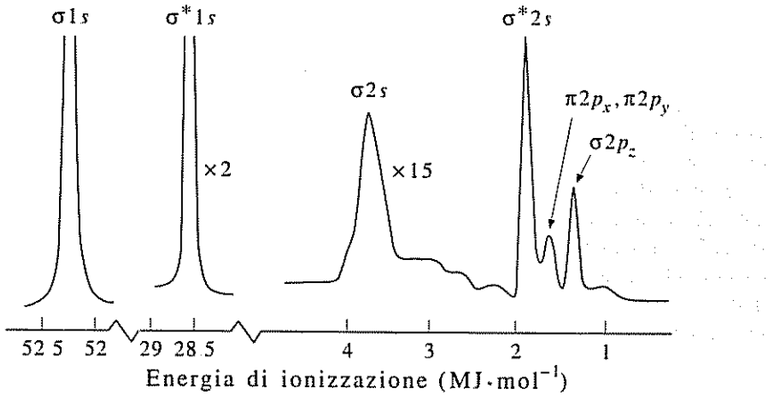


Figura 9.17
Lo spettro fotoelettronico di CO, in cui vengono identificate le energie associate ai vari orbitali molecolari. Gli orbitali $\sigma 1s$ e $\sigma^* 1s$ sono essenzialmente gli elettroni 1s degli atomi di carbonio e di ossigeno, rispettivamente. Le energie di ionizzazione relativamente alte di questi elettroni indicano che essi vengono trattenuti saldamente dai nuclei e non giocano alcun ruolo nel legame.

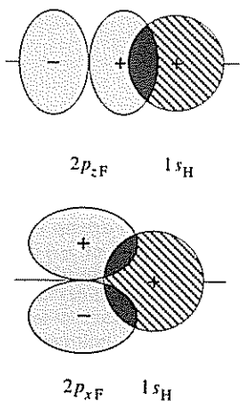


Figura 9.18
La sovrappposizione degli orbitali atomici $2p_z$ e $2p_x$ del fluoro con l'orbitale atomico 1s dell'idrogeno. A causa del cambiamento di segno della funzione d'onda $2p_x$, la sovrapposizione netta tra l'orbitale $2p_x$ del fluoro e l'orbitale 1s dell'idrogeno è nulla per tutte le distanse internucleari. Dalla sovrapposizione dell'orbitale atomico $2p_z$ del fluoro con l'orbitale atomico 1s dell'idrogeno risulta un insieme di due orbitali molecolari σ. L'orbitale σ di legame, σ_b, è quello illustrato.

mostra la sovrapposizione degli orbitali $2p_z$ e $2p_x$ del fluoro con l'orbitale 1s dell'idrogeno. L'orbitale atomico $2p_y$ del fluoro si sovrappone all'orbitale atomico 1s dell'idrogeno in maniera simile all'orbitale $2p_x$ eccetto il fatto che esso è diretto lungo l'asse y anziché lungo l'asse x. Gli orbitali 1s dell'idrogeno e $2p_z$ del fluoro si sovrappongono in maniera costruttiva, quindi possiamo usare combinazioni lineari di questi due orbitali. Tuttavia, a causa del cambiamento di segno della funzione d'onda dell'orbitale atomico $2p_x$ ($2p_y$) rispetto al piano y-z (piano x-z) e del segno costante dell'orbitale atomico 1s dell'idrogeno, la sovrapposizione globale tra l'orbitale $2p_x$ ($2p_y$) del fluoro e l'orbitale 1s dell'idrogeno è zero per tutte le distanze internucleari. Perciò, una prima approssimazione all'orbitale molecolare potrebbe essere la combinazione lineare degli orbitali atomici $2p_z$ del fluoro e 1s dell'idrogeno:

$$\psi = c_1 1s_H \pm c_2 2p_{z\,F} \tag{9.34}$$

Gli orbitali molecolari dati dalla funzione d'onda dell'equazione 9.34 descrivono densità elettroniche che sono simmetriche rispetto all'asse internucleare, così entrambi sono orbitali molecolari σ (uno di legame, σ_b, ed uno di antilegame, σ_A). La figura 9.19 illustra il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari per HF (non vengono mostrati gli orbitali $1s_F$ e $2s_F$). Nella figura 9.19, gli otto elettroni di valenza occupano i quattro orbitali di energia minore, in accordo con il principio di esclusione di Pauli, quindi la configurazione degli elettroni di valenza nello stato fondamentale di HF è $(2s_F)^2(\sigma_b)^2(2p_{xF})^2(2p_{yF})^2$. Gli orbitali $2s_F$, $2p_{xF}$ e $2p_{yF}$ sono orbitali di non-legame, perciò l'ordine di legame di HF è uguale ad uno.

9.13. La funzione d'onda SCF–LCAO–MO è un orbitale molecolare creato a partire da una combinazione lineare di orbitali atomici i cui coefficienti vengono determinati in maniera autocoerente

Lo schema degli orbitali molecolari che abbiamo finora presentato è la trattazione più semplice che si possa fare. Tutti gli orbitali molecolari illustrati nelle figure dalla 9.10 alla 9.12 sono formati a partire da un solo orbitale atomico su ciascun nucleo. In analogia col caso atomico, possiamo ottenere orbitali molecolari migliori combinando linearmente molti orbitali atomici. Per esempio, anziché usare semplicemente $\psi = c_1(1s_A + 1s_B)$, come funzione di prova possiamo fare uso di un orbitale

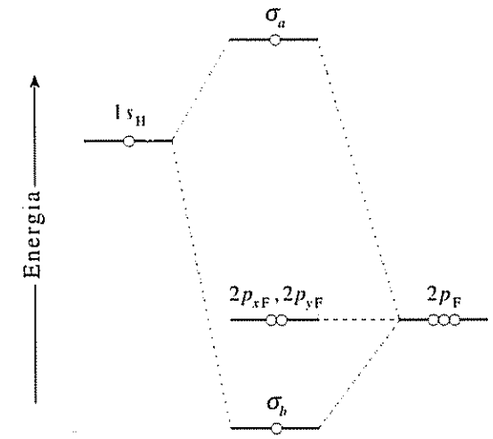


Figura 9.19
Diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari per HF. Non vengono mostrati gli orbitali 1s e 2s del fluoro. Notare che gli orbitali $2p_{xF}$ e $2p_{yF}$ sono orbitali di non-legame

molecolare della forma

$$\psi = c_1(1s_A + 1s_B) + c_2(2s_A + 2s_B) + c_3(2p_{zA} + 2p_{zB}) + \cdots \tag{9.35}$$

Si noti che stiamo includendo orbitali di energie più alte e stiamo conseguendo una funzione d'onda più flessibile. Facciamo in modo che sia il principio variazionale a determinare il peso relativo dei vari termini, producendo le ampiezze relative dei parametri variazionali c_1, c_2, c_3, ... Proprio come nel caso dei calcoli atomici, includendo sempre più termini nell'equazione 9.35, raggiungiamo un limite nel calcolo dell'energia dello stato fondamentale, e questo è il limite di Hartree-Fock. Il procedimento trattato nel capitolo 8 per il calcolo delle proprietà atomiche per mezzo del campo autocoerente di Hartree-Fock può essere modificato per calcolare le proprietà molecolari. Se iniziamo con orbitali molecolari che sono combinazioni lineari di orbitali atomici come nell'equazione 9.35 e determiniamo i coefficienti per mezzo del metodo del campo autocoerente, otteniamo quella che viene chiamata *funzione d'onda SCF-LCAO-MO*. Tale metodo fu sviluppato negli anni cinquanta all'Università di Chicago da parte di Clemens Roothaan e spesso viene chiamato metodo di Hartree-Fock-Roothaan. Dal momento che questi calcoli vengono eseguiti facendo uso di combinazioni lineari di molti orbitali atomici, le denominazioni degli orbitali molecolari come $\sigma 2s$ e $\pi 2p$ perdono il loro significato e gli orbitali molecolari sono più appropriatamente indicati come il primo orbitale σ_gl ($1\sigma_g$), il primo orbitale σ_u ($1\sigma_u$), il primo orbitale π_u ($1\pi_u$) e così via. La corrispondenza tra le varie notazioni per gli orbitali delle molecole biatomiche viene fornita nella tabella 9.3. Siccome gli orbitali molecolari sono determinati nei calcoli a partire da combinazioni lineari di una grande famiglia di orbitali atomici, nella letteratura scientifica viene utilizzata la notazione SCF-LCAO.

Dobbiamo considerare che se nel calcolo LCAO-MO facciamo uso solamente di pochi termini e determiniamo tutti i coefficienti in maniera autocoerente, non possiamo raggiungere il limite di Hartree-Fock. Quindi, un orbitale molecolare SCF-LCAO-MO non è necessariamente simile ad un orbitale di Hartree-Fock. Essi sono uguali soltanto se l'orbitale SCF-LCAO-MO contiene un numero sufficiente di termini per raggiungere il limite di Hartree-Fock.

Possiamo usare l'equazione 9.35 per spiegare la differenza tra un calcolo SCF-LCAO-MO ed un calcolo di Hartree-Fock. Se nell'equazione 9.35 si pone $c_2 = c_3 = 0$ e viene fatto variare solamente c_1, si ha il risultato ottenuto nel paragrafo 9–4. L'energia e la lunghezza di legame sono fornite nella prima riga della tabella 9.4. Se consentiamo alla carica nucleare Z che appare nell'esponente dell'orbitale 1s

Tabella 9.3
Corrispondenza tra le varie notazioni degli orbitali molecolari biatomici.

Semplice LCAO-MO		SCF-LCAO-MO
$\sigma 1s$	$\sigma_g 1s$	$1\sigma_g$
$\sigma^* 1s$	$\sigma_u 1s$	$1\sigma_u$
$\sigma 2s$	$\sigma_g 2s$	$2\sigma_g$
$\sigma^* 1s$	$\sigma_u 2s$	$2\sigma_u$
$\pi 2p_x$	$\pi_u 2p_x$	$1\pi_u$
$\pi 2p_y$	$\pi_u 2p_y$	$1\pi_u$
$\sigma 2p_z$	$\sigma_g 2p_z$	$3\sigma_g$
$\pi^* 2p_x$	$\pi_g 2p_x$	$1\pi_g$
$\pi^* 2p_y$	$\pi_g 2p_y$	$1\pi_g$
$\sigma^* 2p_z$	$\sigma_u 2p_z$	$3\sigma_u$

di variare, allora otteniamo la seconda riga della tabella 9.4. Ora si consideri l'orbitale molecolare LCAO-MO dato nell'equazione 9.35 in cui gli orbitali atomici sono orbitali di Slater (equazione 8.12):

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{(2n!)^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta,\phi)$$

Se si assume che c_1, c_2 e c_3 siano parametri variazionali e ζ sia Z/n come in un orbitale dell'atomo di idrogeno, l'energia di legame è $0.1321E_h$ e la lunghezza di legame è $1.40a_0$ (la terza riga della tabella 9.4). Inoltre, se si fanno variare indipendentemente i valori di Z negli orbitali $1s$, $2s$ e $2p$, allora l'energia di legame è $0.1335E_h$ e la lunghezza di legame è $1.40a_0$ (la quarta riga della tabella 9.4). Questo non è ancora il limite di Hartree-Fock. Se nell'equazione 9.35 vengono aggiunti più termini (circa nove), allora finalmente viene raggiunto il limite di Hartree-Fock con un'energia di dissociazione di $0.1336E_h$ ed una lunghezza di legame di $1.40a_0$. Sono state calcolate funzioni d'onda di Hartree-Fock per molte molecole biatomiche. La figura 9.20 mostra i diagrammi dei contorni della densità elettronica totale e per i singoli orbitali molecolari delle molecole biatomiche omonucleari che vanno da H_2 fino a F_2. Nella stessa figura sono fornite anche le configurazioni elettroniche dello stato fondamentale da H_2 fino a F_2.

Tabella 9.4
Una dimostrazione della convergenza verso il limite di Hartree-Fock per H_2.

LCAO-MO	Carica nucleare effettiva	Energia totale/E_h	Energia di legame/E_h	Lunghezza di legame/a_0
$1s_A + 1s_B$	1.00	−1.0990	0.0990	1.61
$1s_A + 1s_B$	1.197	−1.1282	0.1282	1.38
Equazione 9.35	1.231	−1.1321	0.1321	1.40
Equazione 9.35	$Z(1s) = 1.378$ $Z(2s) = 1.176$ $Z(2p) = 1.820$	−1.1335	0.1335	1.40
Hartree-Fock		−1.1336	0.1336	1.40
Sperimentale			0.1642	1.41

La tabella 9.5 elenca alcuni risultati dei calcoli delle lunghezze di legame per varie molecole biatomiche. L'accordo con i valori sperimentali è sorprendente. Tratteremo i dettagli dei calcoli di Hartree-Fock delle molecole poliatomiche nel capitolo 10, in cui osserveremo che si possono conseguire risultati altrettanto sorprendenti anche nel caso delle molecole poliatomiche.

Tabella 9.5
Valori calcolati e sperimentali delle lunghezze di legame di varie molecole biatomiche. I calcoli di Hartree-Fock fecero uso della base 6-31G* (che discuteremo nel capitolo 11) per rappresentare gli orbitali atomici

Molecola	Lunghezza di legame calcolata/pm	Lunghezza di legame sperimentale/pm
H_2	73.0	74.2
LiH	163.6	159.6
HF	91.1	91.7
NaH	191.4	188.7
HCl	126.6	127.5
LiCl	207.2	202.1
CO	111.4	112.8
N_2	107.8	107.9
ClF	161.3	162.8
Li_2	281.2	267.3
Na_2	313.0	307.8
NaCl	239.7	236.1
Cl_2	199.0	198.8
F_2	134.5	141.2

9.14. Gli stati elettronici delle molecole sono indicati per mezzo dei simboli di termine molecolari

Nel paragrafo 8–8, si sono indicati gli stati elettronici degli atomi attraverso i simboli di termine atomici. Anche gli stati elettronici delle molecole si indicano per mezzo di simboli di termine, e accade che essi siano più semplici da dedurre rispetto ai simboli di termine atomici. Per determinare i simboli di termine molecolari, calcoliamo prima i valori possibili del momento angolare orbitale totale, M_L, che è la somma dei momenti angolari orbitali degli elettroni che occupano gli orbitali molecolari:

$$M_L = m_{l1} + m_{l2} + \cdots \tag{9.36}$$

dove $m_l = 0$ per un orbitale σ, $m_l = \pm 1$ per un orbitale π e così via. (Va ricordato che m_l è la proiezione del momento angolare orbitale sull'asse z in unità di $\hbar$.) Differenti configurazioni elettroniche danno origine a differenti valori di M_L. I vari valori di $|M_L|$ sono associati a lettere maiuscole greche secondo la corrispondenza

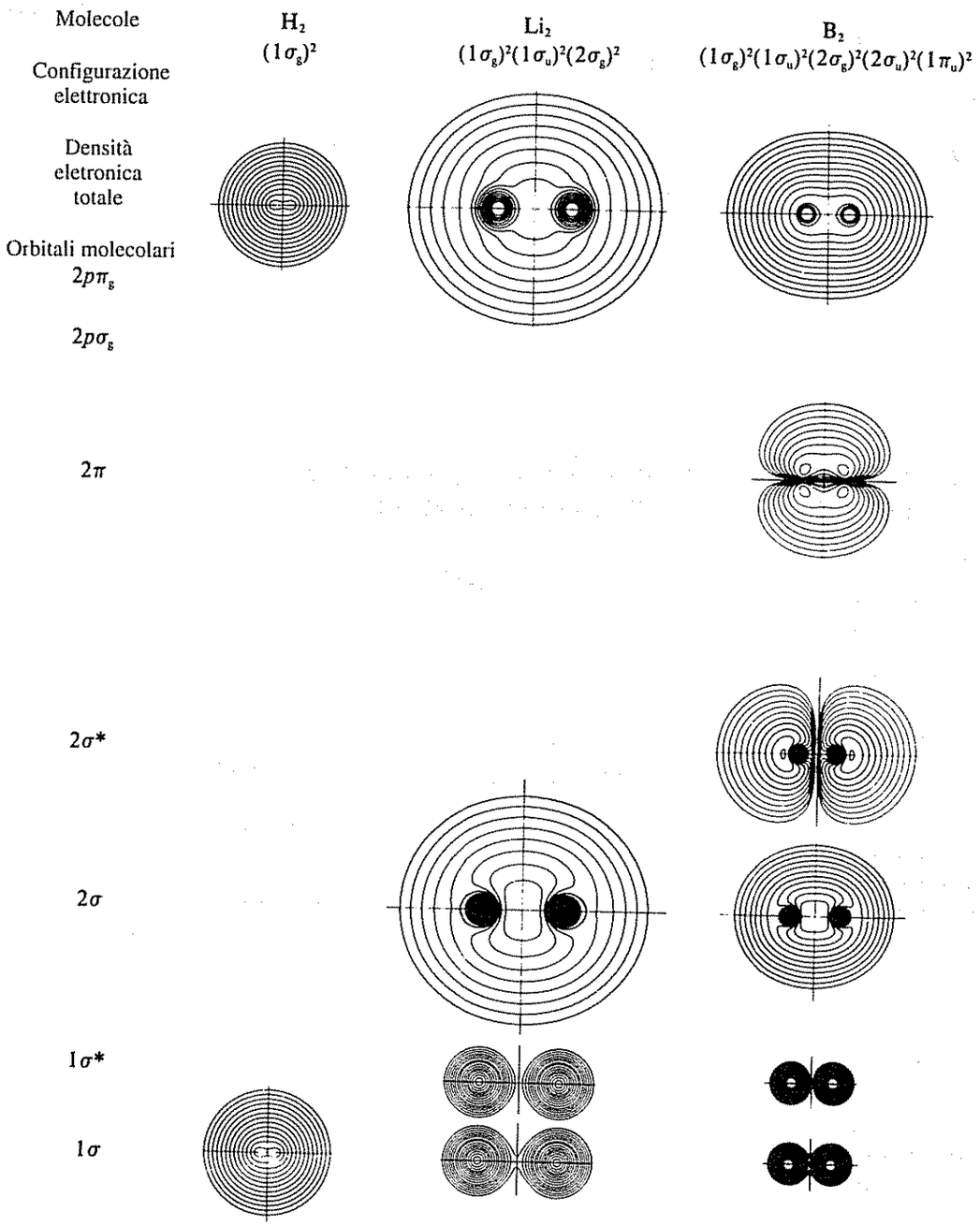
$\lvert M_L \rvert$	Lettera
0	Σ
1	Π
2	Δ
3	Φ

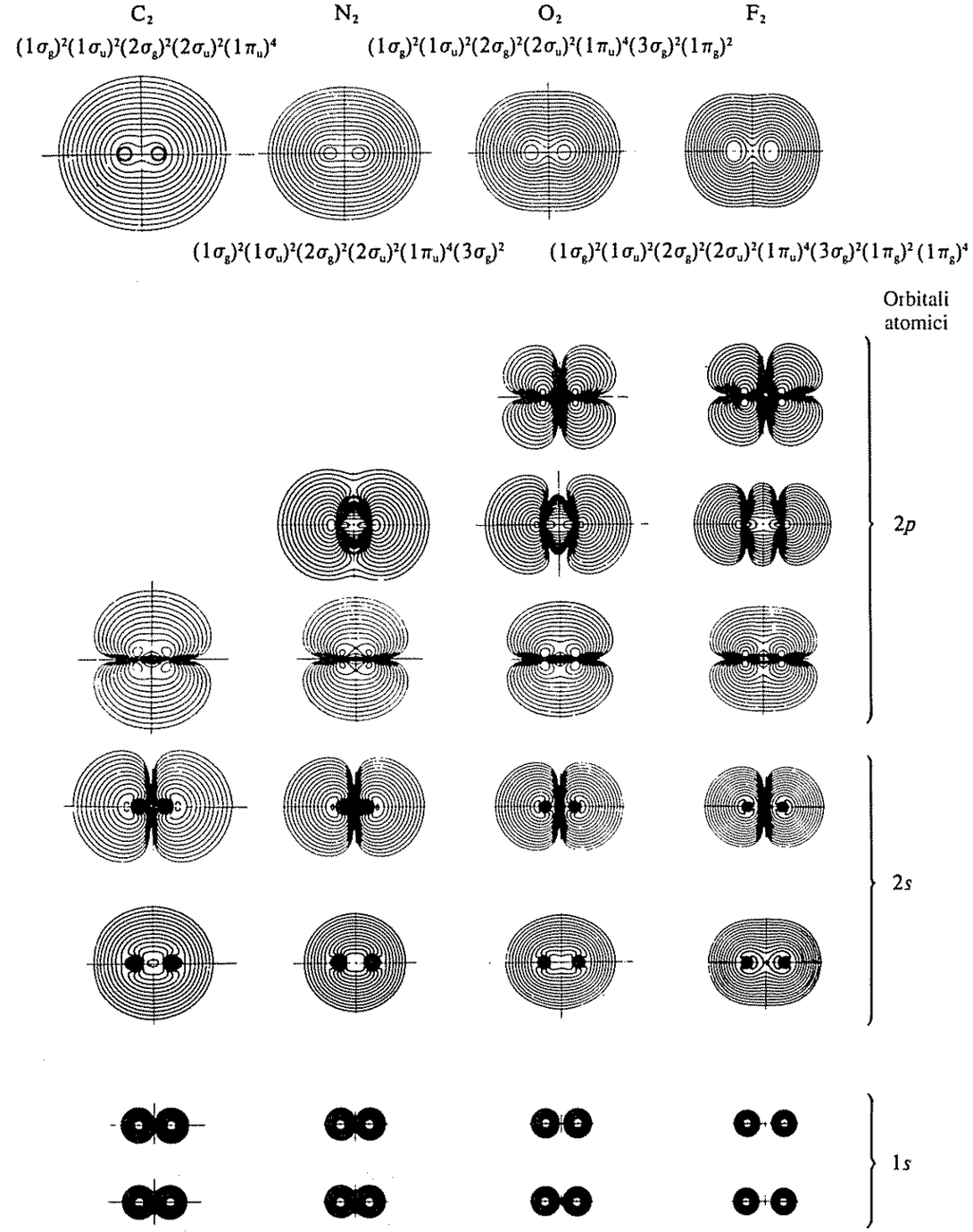
Una volta ricavati i valori M_L, possiamo determinare i valori possibili del momento angolare totale di spin, M_S:

$$M_s = m_{s1} + m_{s2} + \cdots \tag{9.37}$$

I valori di M_S corrispondono alle proiezioni dello spin totale, S, della molecola sull'asse del legame. Per $S = 0$, si ha $M_S = 0$; per $S = 1/2$, $M_S = \pm 1/2$; per $S = 1$, $M_S = \pm 1$, 0 e così via

Figura 9.20
Diagrammi dei contorni dei vari orbitali molecolari e densità elettronica totale delle molecole biatomiche omonucleari da H_2 fino a F_2.





Come nel caso degli atomi, quindi, si può determinare lo spin totale S a partire dai valori ottenuti di M_S. Per un particolare insieme di M_L e S, il simbolo di termine molecolare viene poi rappresentato da

$$^{2S+1}|M_L|$$

L'indice in alto a sinistra, $2S+1$, è la molteplicità di spin e indica il numero di valori di M_S per un particolare valore S. Ricordiamo che lo stato si chiama singoletto se $2S+1=1$, doppietto se $2S+1=2$, tripletto se $2S+1=3$ e così via. La determinazione dei simboli di termine molecolari a partire dalle configurazioni elettroniche degli orbitali molecolari si spiega meglio con degli esempi.

Si consideri dapprima la molecola H_2. La configurazione elettronica dello stato fondamentale di H_2 è $(1\sigma_g)^2$, così $m_l = 0$ per ciascun elettrone che si trova negli orbitali σ occupati. Quindi,

$$M_L = 0 + 0 = 0$$

Gli spin dei due elettroni devono essere accoppiati al fine di soddisfare il principio di esclusione di Pauli, perciò

$$M_S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

Siccome M_S è uguale a zero, S deve essere uguale a zero. In definitiva, il simbolo di termine per la configurazione elettronica dello stato fondamentale di H_2 è $^1\Sigma$ (uno stato sigma di singoletto).

ESEMPIO 9.7 Determinare i simboli di termine per He_2^+ e He_2.

Soluzione

He_2^+: La configurazione elettronica dello stato fondamentale è $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$. Abbiamo bisogno di prendere in considerazione i valori di m_l e m_s per tutti e tre gli elettroni. I valori possibili sono elencati qui sotto.

$m_{l1} = 0$	$m_{s1} = +1/2$
$m_{l2} = 0$	$m_{s2} = -1/2$
$m_{l3} = 0$	$m_{s3} = \pm 1/2$
$M_L = 0$	$M_S = \pm 1/2$

Il fatto che valga $M_L = 0$ ci dice che abbiamo uno stato Σ. I valori $M_S = \pm 1/2$ corrispondono alle due proiezioni di $S = 1/2$, cosicché il simbolo di termine per lo stato fondamentale di He_2^+ è $^2\Sigma$ (uno stato sigma di doppietto)

He_2: La configurazione elettronica dello stato fondamentale è $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$. In questo caso, si ha $M_L = 0$ e $M_S = 0$. Quindi, il simbolo di termine per lo stato fondamentale di He_2 è $^1\Sigma$

Ora si prenda in considerazione la molecola B_2, che è più complicata e descrive il caso generale che bisogna esaminare. La configurazione elettronica dello stato fondamentale di B_2 è $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$. Dal momento che i primi quattro orbitali molecolari di B_2 hanno $M_L = 0$ e $M_S = 0$, bisogna considerare soltanto i due elettroni che occupano gli orbitali $1\pi_u$. L'orbitale $1\pi_u$ è doppiamente degenere e, secondo le regole di Hund, ognuno di questi elettroni occupa il proprio orbitale $1\pi_u$ e perciò possiamo avere $m_l = \pm 1$ e $m_s = \pm 1/2$. Per determinare il simbolo di termine dello stato elettronico molecolare, facciamo uso dello stesso approccio introdotto per determinare i simboli di termine atomici.

Nella configurazione elettronica $(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$, i valori permessi di M_L sono 2, 0 e -2, mentre M_S può assumere i valori 1, 0 e -1. Ora costruiamo una tabella con tutte le combinazioni possibili di $(m_{l1},\ m_{s1})$ e $(m_{l2},\ m_{s2})$ che corrispondono ai valori possibili di M_L e M_S.

	M_S		
M_L	1	0	−1
2	~~$1^+, 1^+$~~	$1^+, 1^-$	~~$1^-, 1^-$~~
0	$1^+, -1^+$	$1^+, -1^-$; $1^-, -1^+$	$1^-, -1^-$
−2	~~$-1^+, -1^+$~~	$-1^+, -1^-$	~~$-1^-, -1^-$~~

Negli elementi di questa tabella, gli indici in alto + e − servono per indicare rispettivamente i numeri quantici di spin $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$. I numeri che compaiono in ciascun elemento sono i numeri quantici m_l corrispondenti. Ad esempio, l'elemento $1^+, -1^+$ corrisponde a $m_{l1} = 1$, $m_{s1} = 1/2$ e $m_{l2} = -1$, $m_{s2} = 1/2$, ovvero a $M_L = m_{l1} + m_{l2} = 0$ e $M_S = m_{s1} + m_{s2} = 1$. Non tutti gli elementi della tabella precedente sono permessi. Il principio di esclusione di Pauli richiede che negli stessi orbitali non vi siano due elettroni con lo stesso insieme di numeri quantici; quindi le configurazioni $1^+, 1^+$; $1^-, 1^-$; $-1^+, -1^+$ e $-1^-, -1^-$ non corrispondono a stati quantistici permessi e sono stati cancellati con una croce. Sopravvivono le seguenti combinazioni di $(m_{l1},\ m_{s1})$ e $(m_{l2},\ m_{s2})$ dalle quali si ricavano i simboli di termine permessi.

	M_S		
	1	0	−1
2		$1^+, 1^-$	
M_L 0	$1^+, -1^+$	$1^+, -1^-$; $1^-, -1^+$	$1^-, -1^-$
−2		$-1^+, -1^-$	

Focalizzando l'attenzione sulla riga centrale, abbiamo le tre configurazioni $1^+, -1^+$; $1^+, -1^-$ (o $1^-, -1^+$); e $1^-, -1^-$ che corrispondono a $M_L = 0$ e $M_S = 1,\ 0,\ -1$, ovvero ad uno stato $^3\Sigma$. Quindi rimane

	M_S		
	1	0	−1
2		$1^+,\ 1^-$	
M_L 0		$1^-, -1^+$	
−2		$-1^+, -1^-$	

I due termini rimanenti della colonna ($1^+, 1^-$ e $-1^+, -1^-$) corrispondono a $M_L = 2$ e -2 ($|M_L| = 2$) e $M_S = 0$, ossia ad uno stato $^1\Delta$. Infine si ha il termine ($1^-, -1^+$) corrispondente a $M_L = 0$ e $M_S = 0$ ossia ad uno stato $^1\Sigma$. Troviamo che per B_2 esistono tre stati molecolari possibili, $^1\Delta$, $^3\Sigma$ e $^1\Sigma$. Siccome le regole di Hund si applicano agli stati elettronici molecolari così come agli stati elettronici degli atomi, lo stato fondamentale di B_2 sarà lo stato avente la maggiore molteplicità di spin. Così, prevediamo che lo stato fondamentale di B_2 è uno stato $^3\Sigma$.

ESEMPIO 9.8 Determinare i simboli di termine per lo stato fondamentale di O_2 e O_2^+.

Soluzione
La molecola O_2 ha una configurazione elettronica dello stato fondamentale uguale a (si veda l'esempio 9–5) $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^1(1\pi_g)^1$. I soli elettroni che dobbiamo considerare nella determinazione dei simboli di termine molecolari sono i due che occupano gli orbitali $1\pi_g$. Questo è identico a ciò che abbiamo appena discusso riguardo alla molecola B_2. Quindi, sappiamo che per la regola di Hund, il simbolo di termine dello stato fondamentale di O_2 è $^3\Sigma$.

La configurazione elettronica dello stato fondamentale di O_2^+ è

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^1.$$

L'unico elettrone che dobbiamo considerare per determinare il simbolo di termine è il solo elettrone che si trova nell'orbitale $1\pi_g$. I valori permessi di m_l e m_s per un elettrone in un orbitale $1\pi_g$ sono $m_l = \pm 1$ e $m_s = \pm 1/2$. Tali valori corrispondono a $|M_L| = 1$ e $M_S = 1/2$, cioè al simbolo di termine $^2\Pi$.

9.15. I simboli di termine molecolari definiscono le proprietà di simmetria delle funzioni d'onda molecolari

I simboli di termine vengono utilizzati anche per indicare le proprietà di simmetria di una funzione d'onda molecolare. (Nel capitolo 12 studieremo in dettaglio le proprietà di simmetria delle molecole.) Nelle molecole biatomiche omonucleari, l'inversione rispetto al punto medio tra i due nuclei lascia inalterata la configurazione nucleare della molecola. Tuttavia, non c'è bisogno che questo valga anche per la funzione d'onda molecolare. La tabella 9.3 riassume questo comportamento di simmetria degli orbitali molecolari per tutti gli orbitali biatomici omonucleari trattati in questo capitolo.

Siccome una funzione d'onda elettronica molecolare è un prodotto di orbitali molecolari, la simmetria della funzione d'onda elettronica molecolare di una molecola biatomica omonucleare deve essere *gerade* (g) oppure *ungerade* (u). Si consideri il caso più semplice in cui si ha il prodotto di due orbitali molecolari. Se entrambi gli orbitali sono *gerade*, il prodotto è *gerade*. Se entrambi gli orbitali sono *ungerade*, il prodotto è ancora *gerade*, perché il prodotto di due funzioni dispari è una funzione pari. Nel caso in cui i due orbitali possiedono simmetria opposta, il prodotto è *ungerade*. La simmetria risultante viene indicata ponendo in basso a destra del simbolo di termine molecolare un indice g oppure un indice u. Per esempio, la configurazione elettronica dello stato fondamentale di O_2 è $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^1(1\pi_g)^1$. Come al solito, possiamo ignorare gli orbitali completi e concentrarci su $(1\pi_g)^1(1\pi_g)^1$. Per la tabella 9.3 (o le figure 9.11 e 9.12), la simmetria di $(1\pi_g)^1(1\pi_g)^1$ è $g \cdot g = g$, perciò il simbolo di termine molecolare per lo stato fondamentale elettronico di O_2 è $^3\Sigma_g$. Allo stesso modo, quello per O_2^+ è $^2\Pi_g$.

ESEMPIO 9.9 Si determini l'indicatore di simmetria (g o u) per il simbolo di termine della configurazione elettronica dello stato fondamentale di B_2.

Soluzione
La configurazione elettronica dello stato fondamentale è

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1,$$

corrispondente al simbolo di termine $^3\Sigma$. Possiamo ignorare gli orbitali completamente pieni, così il prodotto della simmetria degli orbitali molecolari occupati dai due elettroni disaccoppiati è $u \cdot u = g$, perciò il simbolo di termine è $^3\Sigma_g$.

Infine, gli stati elettronici Σ ($M_L = 0$) sono etichettati con un + o un − in alto a destra per indicare il comportamento della funzione d'onda molecolare quando essa è riflessa rispetto ad un piano contenente i nuclei. Dal momento che gli orbitali σ sono simmetrici rispetto all'asse internucleare, essi non cambiano segno per riflessione rispetto ad un piano contenente i due nuclei. La figura 9.21 mostra che uno degli orbitali π_u doppiamente degeneri cambia segno, mentre l'altro no. Similmente, uno degli orbitali π_g doppiamente degeneri cambia segno a differenza dell'altro (si veda la figura 9.12). Facendo uso di queste osservazioni, possiamo determinare se uno stato elettronico Σ sia indicato con un indice + o −.

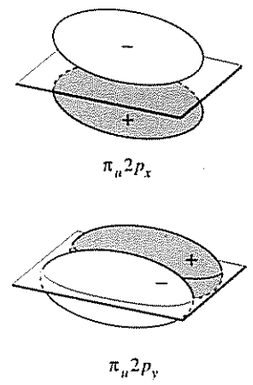


Figura 9.21
Il comportamento dei due orbitali $1\pi_u$ rispetto ad un piano contenente i due nuclei, che in modo arbitrario noi sciegliamo essere il piano y-z. (Si veda la figura 9.12.)

ESEMPIO 9.10 Determinare il simbolo di termine molecolare completo dello stato fondamentale di O_2.

Soluzione
Secondo l'esempio 9–8, il simbolo di termine molecolare di O_2 senza la denominazione $\pm$ è $^3\Sigma_g$. La configurazione elettronica è (orbitali completi)$(1\pi_g 2p_x)^1\ (1\pi_g 2p_y)^1$, perciò la simmetria rispetto ad una riflessione attorno all'asse x-z è $(+)(-) = (-)$. Quindi, il simbolo di termine molecolare completo di O_2 è $^3\Sigma_g^-$.

ESEMPIO 9.11 Si determini l'indicatore del segno (+) o (−) per la configurazione elettronica dello stato fondamentale di He_2^+.

Soluzione
La configurazione elettronica dello stato fondamentale di He_2^+ è $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$, corrispondente al simbolo di termine $^1\Sigma_u$. Siccome le funzioni d'onda $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$ rimangono invariate per riflessione rispetto ad un piano contenente i due nuclei, l'orbitale molecolare totale rimane invariato. Come risultato, il simbolo di termine completo dello stato fondamentale di He_2^+ è $^2\Sigma_u^+$.

La tabella 9.6 elenca i simboli di termine degli stati fondamentali di un certo numero di molecole biatomiche omonucleari, mentre l'esercizio 9–30 richiede di determinare questi simboli di termine.

9.16. La maggior parte delle molecole possiede stati elettronici eccitati

Finora abbiamo preso in considerazione solamente gli stati elettronici fondamentali delle molecole biatomiche. In questo paragrafo tratteremo alcuni degli stati elettronici eccitati dell'idrogeno molecolare. Come abbiamo visto nel paragrafo 9–8, la configurazione elettronica dello stato fondamentale di H_2 è $(1\sigma_g)^2$, il cui simbolo di termine molecolare è $^1\Sigma_g^+$. Il primo stato eccitato possiede la configurazione

Tabella 9.6
Configurazioni elettroniche dello stato fondamentale e simboli di termine per le molecole biatomiche omonucleari della prima e della seconda riga della tavola periodica.

Molecola	Configurazione elettronica	Simbolo di termine
H_2^+	$(1\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$
H_2	$(1\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
He_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$	$^2\Sigma_u^+$
Li_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
B_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^1(1\pi_u)^1$	$^3\Sigma_g^-$
C_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2$	$^1\Sigma_g^+$
N_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^1$	$^2\Sigma_g^+$
N_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(3\sigma_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$
O_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^1$	$^2\Pi_g$
O_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^1(1\pi_g)^1$	$^3\Sigma_g^-$
F_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^2(1\pi_u)^2(1\pi_g)^2(1\pi_g)^2$	$^1\Sigma_g^+$

elettronica $(1\sigma_g)^1(1\sigma_u)^1$, la quale, come illustra l'esempio che segue, dà origine ai simboli di termine $^1\Sigma_u^+$ e $^3\Sigma_u^+$.

ESEMPIO 9.12 Si faccia vedere che la configurazione elettronica $(1\sigma_g)^1(1\sigma_u)^1$ dà origine ai simboli di termine $^1\Sigma_u^+$ e $^3\Sigma_u^+$.

Soluzione
I valori di m_l sono 0 per entrambi gli elettroni, quindi $M_L = 0$. I valori possibili di m_{s1} e m_{s2} sono rispettivamente $m_{s1} = \pm 1/2$ e $m_{s2} = \pm 1/2$, perciò $M_s = 1,\ 0,\ -1$. Ora costruiamo una tabella con tutte le combinazioni possibili di $(m_{l1},\ m_{s1})$ e $(m_{l2},\ m_{s2})$ che corrispondono a tutti i valori possibili di M_L e M_s.

		M_s		
		1	0	−1
M_L	0	$0^+,0^+$	$0^+,0^-;0^-,0^+$	$0^-,0^-$

Guardando la riga di mezzo, vediamo che gli elementi $0^+,0^+$; $0^+,0^-$ (o $0^-,0^+$) e $0^-,0^-$ corrispondono a $M_L = 0$ e $M_s = 1,\ 0,-1$, ovvero ad uno stato $^3\Sigma$. L'elemento rimanente $0^-,0^+$ (o $0^+,0^-$) corrisponde a $M_L = 0$ e $M_s = 0$, cioè ad uno stato $^1\Sigma$.

Il prodotto $1\sigma_g \times 1\sigma_u$ conduce ad uno stato u, cosicché abbiamo gli stati $^3\Sigma_u$ e $^1\Sigma_u$. Inoltre, entrambi gli orbitali σ_g e σ_u sono simmetrici per riflessione rispetto ad un piano contenente i due nuclei, quindi i simboli di termine molecolari completi sono $^3\Sigma_u^+$ e $^1\Sigma_u^+$.

Per la regola di Hund, lo stato eccitato $^3\Sigma_u^+$ possiede un'energia minore dello stato eccitato $^1\Sigma_u^+$. La figura 9.22 illustra le curve di energia potenziale dello stato fondamentale e due degli stati elettronici eccitati di H_2.

Si noti che lo stato di tripletto corrispondente alla configurazione elettronica $(1\sigma_g)^1(1\sigma_u)^1$ (uno stato $^3\Sigma_u^+$) è sempre repulsivo. Il secondo stato eccitato mostrato nella figura 9.22 corrisponde alla configurazione elettronica $(1\sigma_g)^1(2\sigma_g)^1$, cioè ad un simbolo di termine uguale a $^1\Sigma_g^+$. Come lo stato fondamentale della molecola H_2, questo stato eccitato possiede un ordine di legame pari ad uno. Comunque, poiché l'orbitale $2\sigma_g$ è più esteso dell'orbitale $1\sigma_g$, noi prevediamo che la lunghezza di legame di H_2 è più lunga nel suo stato eccitato rispetto allo stato fondamentale.

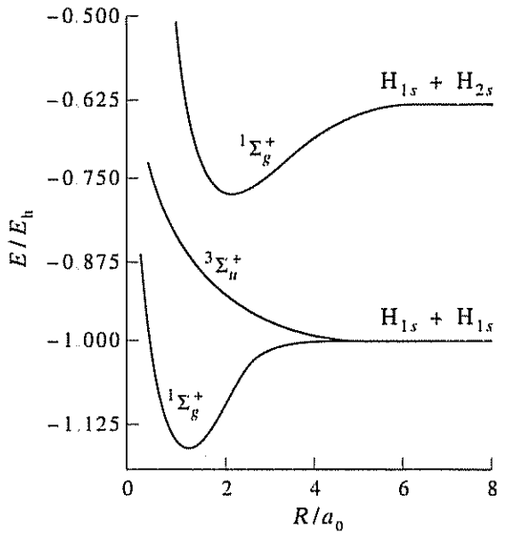


Figura 9.22
Curve di energia potenziale internucleare dello stato fondamentale e di due stati elettronici eccitati di H_2. Notare che le due curve inferiori tendono a $-1.0E_h$ per grandi distanze, segno che si hanno due atomi di idrogeno isolati nello stato fondamentale. (Lo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno è $-\frac{1}{2}E_h$.) L'altro stato eccitato si dissocia in un atomo di idrogeno nello stato fondamentale ed un atomo di idrogeno eccitato avente il suo elettrone nell'orbitale atomico 2s.

Le misure sperimentali confermano questa previsione; la lunghezza di legame nello stato eccitato $^1\Sigma_g^+$ è approssimativamente il 35% più lunga di quanto lo sia nello stato fondamentale.

Esercizi

9–1. Si esprima in unità atomiche l'operatore hamiltoniano della molecola di idrogeno.

9–2. Si disegni in un grafico il prodotto $1s_A1s_B$ lungo l'asse internucleare per vari valori di R.

9–3. L'integrale di sovrapposizione, equazione 9.10, assieme ad altri integrali che emergono in sistemi a due centri come H_2 si chiamano *integrali a due centri*. Il più delle volte gli integrali a due centri si calcolano facilmente facendo uso di un sistema di coordinate chiamato *coordinate ellittiche*. In questo sistema di coordinate (figura 9.23), vi sono due punti fissi separati da una distanza R. Un punto P viene dato per mezzo delle tre coordinate

$$\lambda = \frac{r_A + r_B}{R}$$

$$\mu = \frac{r_A - r_B}{R}$$

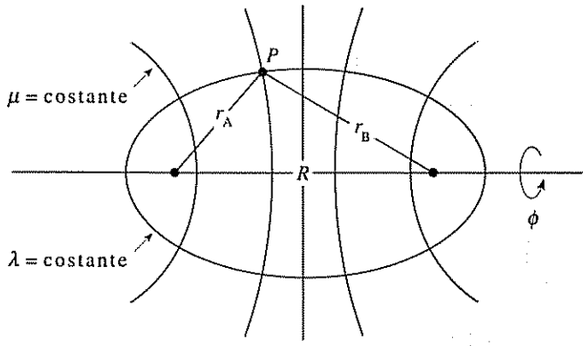


Figura 9.23
Le coordinate ellittiche sono le coordinate naturali per calcolare gli integrali a due centri come l'integrale di sovrapposizione, equazione 9.10.

e l'angolo ϕ, che è l'angolo descritto dal triangolo (r_A, r_B, R) attorno all'asse interfocale. L'elemento differenziale di volume in coordinate ellittiche è

$$d\tau = \frac{R^3}{8}(\lambda^2 - \mu^2)d\lambda d\mu d\phi$$

Date le precedenti definizioni di λ, μ e ϕ, si dimostri che

$$1 \leq \lambda < \infty$$

$$-1 \leq \mu \leq 1$$

e

$$0 \leq \phi \leq 2\pi$$

Ora si usino le coordinate ellittiche per calcolare l'integrale di sovrapposizione, equazione 9.10,

$$\begin{aligned} S &= \int d\tau 1s_A 1s_B \\ &= \frac{Z^3}{\pi}\int d\tau e^{-Zr_A}e^{-Zr_B} \end{aligned}$$

9–4. Determinare la funzione d'onda normalizzata di $\psi_- = c_1(1s_A - 1s_B)$.

9–5. Si ripeta il calcolo del paragrafo 9–3 con $\psi_- = (1s_A - 1s_B)$.

9–6. Usare il sistema di coordinate ellittiche dell'esercizio 9–3 per ricavare le espressioni analitiche di S, J e K per la semplice trattazione con orbitali molecolari di H_2^+.

9–7. Disegnare in un grafico ψ_b e ψ_a date nelle equazioni 9.27 e 9.28 per vari valori di R lungo l'asse internucleare.

9–8. Far vedere che

$$H_{AA} = H_{BB} = -\frac{1}{2} + J$$

e che

$$H_{AB} = -\frac{S}{2} + K$$

nella semplice trattazione con orbitali molecolari di H_2^+. Le grandezze J e K sono date rispettivamente nelle equazioni 9.23 e 9.24.

9–9. Si mostri in modo esplicito che un orbitale s di un atomo di idrogeno ed un orbitale p_x di un altro, hanno sovrapposizione nulla. Si usino le funzioni d'onda $2s$ e $2p_x$ fornite nella tabella 6.6 per sviluppare l'integrale di sovrapposizione. Si prenda l'asse z in modo tale che esso giaccia lungo l'asse internucleare.

Suggerimento: Non è necessario calcolarsi ogni integrale, ma si mostri semplicemente che si può separare l'integrale di sovrapposizione in due parti che si annullano esattamente l'una con l'altra.

9–10. Si dimostri che $\Delta E_- = (J - K)/(1 - S)$ per l'orbitale di antilegame ψ_- di H_2^+.

9–11. Dimostrare che la ψ data nell'equazione 9.29 è un'autofunzione di $\hat{S}_z = \hat{S}_{z1} + \hat{S}_{z2}$ con $S_z = 0$.

9–12. Fare uso della teoria degli orbitali molecolari per spiegare perché l'energia di dissociazione di N_2 è maggiore di quella di N_2^+, mentre l'energia di dissociazione di O_2^+ è maggiore di quella di O_2.

9–13. Discutere le proprietà di legame di F_2 e F_2^+ usando la teoria degli orbitali molecolari.

9–14. Si preveda la stabilità relativa delle specie N_2, N_2^+ e N_2^-.

9–15. Prevedere l'energia e la lunghezza di legame del carbonio biatomico, C_2 e del suo ione negativo, C_2^-.

9–16. Scrivete le configurazioni elettroniche dello stato fondamentale per mezzo degli orbitali molecolari per le molecole che vanno da Na_2 a Ar_2. Prevedete una molecola Mg_2 stabile?

9–17. Determinare le configurazioni elettroniche dello stato fondamentale di NO^+ e NO. Fare un confronto tra gli ordini di legame di queste due specie.

9–18. Si determini l'ordine di legame dello ione cianuro.

9–19. Nella tabella che segue sono elencate le costanti di forza delle molecole biatomiche da B_2 a F_2. Sono dell'ordine di grandezza che vi aspettate? Spiegate.

Molecola biatomica	k/N·m^{-1}
B_2	350
C_2	930
N_2	2260
O_2	1140
F_2	450

9–20. Nel paragrafo 9–7, abbiamo costruito orbitali molecolari per le molecole biatomiche omonucleari usando gli orbitali atomici con $n = 2$ di ognuno degli atomi legati. In questo esercizio prendiamo in considerazione gli orbitali molecolari che si possono creare a partire dagli orbitali atomici con $n = 3$. Questi orbitali sono importanti per descrivere le molecole biatomiche della prima riga dei metalli di transizione. Ancora una volta facciamo in modo che l'asse z giaccia lungo il legame molecolare. Quali sono le denominazioni degli orbitali molecolari $3s_A \pm 3s_B$ e $3p_A \pm 3p_B$? Lo strato elettronico $n = 3$ contiene inoltre un insieme di cinque orbitali $3d$. (Nella figura 6.7 sono illustrate le forme degli orbitali atomici $3d$.) Dato che gli orbitali molecolari con due piani nodali che contengono l'asse internucleare si chiamano orbitali δ, si dimostri che i dieci orbitali molecolari $3d_A \pm 3d_B$ consistono di un orbitale di legame σ, una coppia di orbitali di legame π, una coppia di orbitali di legame δ e dei loro rispettivi orbitali di antilegame.

9–21. Determinare il massimo ordine di legame per una molecola biatomica omonucleare della prima riga dei metalli di transizione (si veda l'esercizio 9–20).

9–22. Nella figura 9.19 è disegnata una rappresentazione schematica delle energie degli orbitali molecolari di HF. In cosa differisce il diagramma dei livelli energetici del radicale OH da quello di HF? Qual è il più alto orbitale molecolare occupato di OH?

9–23. Una sorgente di luce comunemente usata in spettroscopia fotoelettronica è una scarica nell'elio, che genera una luce di 58.4 nm. Uno spettrometro fotoelettronico misura l'energia cinetica degli elettroni ionizzati quando la molecola assorbe questa luce. Qual è la massima energia di legame elettronico che può essere misurata facendo uso di questa sorgente di radiazione? Si spieghi come una misura dell'energia cinetica degli elettroni ionizzati possa essere usata per determinare l'energia degli orbitali molecolari occupati di una molecola. *Suggerimento*: Va riportato alla mente l'effetto fotoelettrico discusso nel capitolo 1.

9–24. Usando la figura 9.19, si scopre che il più alto orbitale molecolare occupato di HF è un orbitale atomico $2p$ del fluoro. L'energia di ionizzazione di un elettrone misurata a partire da questo orbitale molecolare di non legame di HF è 1550 kJ·mol^{-1}. Tuttavia, l'energia di ionizzazione di un elettrone $2p$ da un atomo di fluoro è 1795 kJ·mol^{-1}. Perché l'energia di ionizzazione di un elettrone che si trova su un orbitale atomico $2p$ di un atomo di fluoro è maggiore nel caso del fluoro atomico piuttosto che nel caso di una molecola di HF?

9–25. In questo esercizio, consideriamo la molecola biatomica eteronucleare CO. Le energie di ionizzazione degli elettroni a partire dagli orbitali atomici di valenza dell'atomo di carbonio e dell'atomo di ossigeno sono elencate qui sotto.

Atomo	Orbitale di valenza	Energia di ionizzazione/MJ·mol^{-1}
O	$2s$	3.116
	$2p$	1.524
C	$2s$	1.872
	$2p$	1.023

Si sfruttino questi dati per costruire il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari di CO. Quali sono gli indicatori di simmetria degli orbitali molecolari di CO? Qual è la configurazione elettronica dello stato fondamentale di CO? Qual è il suo l'ordine di legame? La molecola CO è paramagnetica o diamagnetica?

9–26. La molecola BF è isoelettronica rispetto a CO. Tuttavia, gli orbitali molecolari di BF sono diversi da quelli di CO. A differenza del monossido di carbonio, la differenza di energia tra gli orbitali $2s$ del boro e del fluoro è così grande che l'orbitale $2s$ del boro si combina con un orbitale $2p$ del fluoro per generare un orbitale molecolare. Gli altri orbitali $2p$ del fluoro si combinano con due degli orbitali $2p$ di B per dare origine ad orbitali π. Il terzo orbitale $2p$ del boro è di non legame. L'ordinamento energetico degli orbitali molecolari è $\psi(2s_B + 2p_F) < \psi(2p_B - 2p_F) < \psi(2s_B - 2p_F) < \psi(2p_B + 2p_F) < \psi(2p_B)$. Quali sono gli indicatori di simmetria degli orbitali molecolari di BF? Qual è la configurazione elettronica dello stato fondamentale di BF? Qual è il suo ordine di legame? La molecola BF è paramagnetica o diamagnetica? Come si confrontano le risposte a queste due ultime domande con quelle ottenute per CO (esercizio 9–25)?

9–27. Lo spettro fotoelettronico di O_2 manifesta due bande di 52.398 MJ·mol^{-1} e di 52.311 MJ·mol^{-1}, le quali corrispondono alla ionizzazione di un elettrone $1s$ dell'ossigeno. Si spieghi la natura di questa osservazione.

9–28. Le energie di ionizzazione sperimentali di un elettrone $1s$ a partire da HF e da F_2 sono 66.981 e 67.217 MJ·mol^{-1}. Spiegare perché queste energie di ionizzazione sono diverse anche se gli elettroni $1s$ del fluoro non sono coinvolti nel legame chimico.

9–29. Si mostri che nella determinazione dei simboli di termine molecolari si possono ignorare gli orbitali completi.

9–30. Dedurre il simbolo di termine dello stato fondamentale per tutte le molecole biatomiche elencate nella tabella 9 6.

9–31. Determinare il simbolo di termine molecolare dello stato fondamentale per O_2, N_2, N_2^+ e O_2^+.

9–32. I più energetici orbitali molecolari occupati della configurazione elettronica di uno stato eccitato in una molecola di ossigeno sono

$$(1\pi_g)^1(3\sigma_u)^1$$

Determinare i simboli di termine molecolari per l'ossigeno in questa configurazione elettronica

9–33. Determinare i valori delle energie degli atomi di idrogeno separati mostrati nella figura 9.22. Determinare la differenza di energia nel limite di dissociazione.

9–34. Dato un insieme di cariche puntiformi Z_ie giacente lungo una linea, definiamo il momento di dipolo (μ) di una distribuzione di cariche per mezzo della formula

$$\mu = e\sum Z_i x_i$$

dove e è la carica del protone e x_i è la distanza della carica Z_ie dall'origine. Considerate la molecola LiH. Un calcolo basato sugli orbitali molecolari rivela che la lunghezza di legame di questa molecola biatomica è 159 pm e che esiste una carica netta di $+0.76e$ sull'atomo di litio e una carica netta di $-0.76e$ sull'atomo di idrogeno. Per prima cosa determinate la posizione del centro di massa della molecola LiH. Ponete il centro di massa come origine dell'asse x e determinate il momento di dipolo della molecola. Come risulta il vostro valore in confronto col valore sperimentale di 19.62×10^{-30} C·m?

9–35. Si dimostri che il valore del momento di dipolo μ definito nell'esercizio 9–34 non dipende dal punto in cui mettiamo l'origine dell'asse x, purché la carica totale della molecola sia nulla. Si ricalcoli il momento di dipolo di LiH ponendo l'origine in corrispondenza dell'atomo di idrogeno e si confronti il risultato con quello ottenuto nell'esercizio 9–34.

9–36. Quale sarebbe il valore del momento di dipolo di LiH se il suo legame fosse puramente ionico? Si stimi la quantità di carattere ionico in LiH. (Si veda l'esercizio 9–34).

9–37. In realtà il momento di dipolo è una grandezza vettoriale definita da

$$\boldsymbol{\mu} = e\sum_i Z_i \mathbf{r}_i$$

dove $\mathbf{r}_i$ è un vettore che va da una qualche origine alla carica Z_ie. Si faccia vedere che $\boldsymbol{\mu}$ è independente dal punto in cui scegliamo l'origine se la carica totale è nulla.

9–38. Il momento di dipolo di HCl è 3.697×10^{-30} C·m. La lunghezza di legame di HCl è 127.5 pm. Assumendo per HCl un modello costituito da due cariche puntiformi separate dalla lunghezza di legame, quali sono le cariche nette sugli atomi H e Cl?

9–39. Usate i dati della tabella che segue per calcolare le frazioni di carica sull'atomo di idrogeno e sull'atomo di alogeno per gli alogenuri di idrogeno. Ciò che trovate è in accordo con la sequenza delle elettronegatività degli alogeni, cioè F > Cl > Br > I?

	R_e/pm	$\mu/10^{-30}$ C·m
HF	91.7	6.37
HCl	127.5	3.44
HBr	141.4	2.64
HI	160.9	1.40

9–40. Quando abbiamo costruito gli orbitali molecolari delle molecole biatomiche, abbiamo combinato quegli orbitali che possiedono la stessa energia perché abbiamo detto che soltanto quelli con energie simili hanno la tendenza a mescolarsi bene. Questo esercizio si propone di illustrare questo concetto. Si considerino due orbitali atomici χ_A e χ_B. Si mostri che una combinazione lineare di questi orbitali conduce al determinante secolare

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & S\alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

dove

$$\alpha_A = \int \chi_A h^{\text{eff}} \chi_A d\tau$$

$$\alpha_B = \int \chi_B h^{\text{eff}} \chi_B d\tau$$

$$\beta = \int \chi_B h^{\text{eff}} \chi_A d\tau = \int \chi_A h^{\text{eff}} \chi_B d\tau$$

$$S = \int \chi_A \chi_B d\tau$$

dove h^{eff} è un qualche operatore hamiltoniano effettivo ad un corpo per l'elettrone che occupa l'orbitale molecolare ϕ. Si faccia vedere che questo determinante secolare si sviluppa per dare

$$(1 - S^2)E^2 + [2\beta S - \alpha_A - \alpha_B]E + \alpha_A\alpha_B - \beta^2 = 0$$

Di solito, trascurare S è una prima approssimazione soddisfacente. Così facendo, si mostri che

$$E_{\pm} = \frac{\alpha_A + \alpha_B \pm [(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2]^{1/2}}{2}$$

Se ora χ_A e χ_B hanno la medesima energia, si verifichi che $\alpha_A = \alpha_B = \alpha$ e che

$$E_{\pm} = \alpha \pm \beta$$

producendo un livello che si trova a β unità al di sotto di α ed un livello che si trova a β unità al di sopra di α; cioè, un livello più stabile per una quantità β rispetto all'energia dell'orbitale isolato ed un livello meno stabile per una quantità β.

Ora si esamini il caso in cui $\alpha_A \neq \alpha_B$, diciamo $\alpha_A > \alpha_B$. Si dimostri che

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{\alpha_A - \alpha_B}{2}\left[1 + \frac{4\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)^2}\right]^{1/2} \\ &= \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{\alpha_A - \alpha_B}{2}\left[1 + \frac{2\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)^2} - \frac{2\beta^4}{(\alpha_A - \alpha_B)^4} + \cdots\right] \\ E_{\pm} &= \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} \pm \frac{\alpha_A - \alpha_B}{2} \pm \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B} + \cdots \end{aligned}$$

in cui abbiamo assunto che $\beta^2 < (\alpha_A - \alpha_B)^2$ e abbiamo utilizzato lo sviluppo

$$(+x)^{1/2} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \cdots$$

Si mostri che

$$E_+ = \alpha_A + \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B} + \cdots$$

$$E_- = \alpha_B - \frac{\beta^2}{\alpha_A - \alpha_B} + \cdots$$

Sfruttando questo risultato, si discuta la stabilità-instabilità di α_A e α_B rispetto al caso precedente in cui $\alpha_A = \alpha_B$. Per semplicità si assuma che $\alpha_A - \alpha_B$ sia grande.

9–41. Nell'approssimazione di Born-Oppenheimer, assumiamo che siccome i nuclei sono molto più massivi degli elettroni, questi ultimi si possono adattare praticamente all'istante ad ogni movimento dei nuclei, quindi abbiamo un'unica energia ben definita, $E(R)$, per ogni distanza internucleare R. Sotto questa approssimazione, $E(R)$ è il potenziale internucleare, cioè il campo di potenziale in cui i nuclei vibrano. Si supponga allora che, nell'approssimazione di Born-Oppenheimer, la costante di forza sia indipendente dalla sostituzione isotopica. Sfruttando i concetti precedenti e dato che l'energia di dissociazione di H_2 è $D_0 = 432.1$ kJ mol^{-1} e che la frequenza di vibrazione fondamentale ν è 1.319×10^{14} s^{-1}, si calcolino D_0 e ν nel caso del deuterio, D_2. Bisogna considerare che l'energia di dissociazione osservata è data dalla formula

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2}h\nu$$

dove D_e è il valore di $E(R)$ in R_e.

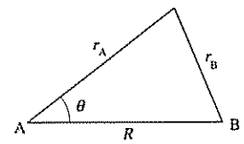
9–42. In questo esercizio, calcoliamo l'integrale di sovrapposizione (equazione 9.10) facendo uso delle coordinate sferiche centrate sull'atomo A. L'integrale da calcolare è (esercizio 9–3)

$$\begin{aligned} S(R) &= \frac{1}{\pi}\int d\tau_A e^{-r_A} e^{-r_B} \\ &= \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} dr_A e^{-r_A} r_A^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \sin\theta e^{-r_B} \end{aligned}$$

dove r_A, r_B e θ sono illustrati nella figura disegnata a margine.

Per valutare questo integrale, dobbiamo esprimere r_B in termini di r_A, θ e ϕ. Possiamo fare ciò utilizzando la legge dei coseni

$$r_B = (r_A^2 + R^2 - 2r_A R\cos\theta)^{1/2}$$



Così il primo integrale da considerare è

$$I_\theta = \int_0^{\pi} e^{-(r_A^2 + R^2 - 2r_A R\cos\theta)^{1/2}} \sin\theta d\theta$$

Ponendo $\cos\theta = x$ si ottiene

$$\int_{-1}^{1} e^{-(r_A^2 + R^2 - 2r_A Rx)^{1/2}} dx$$

Si ponga ora $u = (r_A^2 + R^2 - 2r_A Rx)^{1/2}$ e si dimostri che

$$dx = -\frac{udu}{r_A R}$$

Si mostri che gli estremi dell'integrazione su u sono $u = r_A + R$, quindi $x = -1$ e $u = |R - r_A|$ quando $x = 1$. Poi si dimostri che

$$\begin{aligned} I_\theta &= \frac{1}{r_A R}\left[e^{-(R - r_A)}(R + 1 - r_A) - e^{-(R + r_A)}(R + 1 + r_A)\right] \qquad r_A < R \\ &= \frac{1}{r_A R}\left[e^{-(r_A - R)}(r_A - R + 1) - e^{-(R + r_A)}(R + 1 + r_A)\right] \qquad r_A > R \end{aligned}$$

Ora si sostituisca questo risultato nella precedente espressione di $S(R)$ per avere

$$S(R) = e^{-R}\left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right)$$

Si confronti la laboriosità di questo esercizio con quella dell'esercizio 9–3.

9–43. Facciamo uso del metodo che abbiamo sviluppato nell'esercizio 9–42 per calcolare l'integrale di Coulomb, J, dato nell'equazione 9.19. Sia

$$\begin{aligned} I &= -\int \frac{dr 1s_A^* 1s_A}{r_B} = -\frac{1}{\pi}\int d\tau \frac{e^{-2r_A}}{(r_A^2 + R^2 - 2r_A R\cos\theta)^{1/2}} \\ &= -\frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} dr_A r_A^2 e^{-2r_A} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \frac{d\theta \sin\theta}{(r_A^2 + R^2 - 2r_A R\cos\theta)^{1/2}} \end{aligned}$$

Sfruttando il metodo dell'esercizio 9–42, ponete $\cos\theta = x$ e $u = (r_A^2 + R^2 - 2r_A Rx)^{1/2}$ per far vedere che

$$\begin{aligned} I &= \frac{2}{R}\int_0^{\infty} dr_A r_A e^{-2r_A} \int_{R + r_A}^{|R - r_A|} du = \frac{2}{R}\int_0^{\infty} dr_A r_A e^{-2r_A}[|R - r_A| - (R + r_A)] \\ &= e^{-2R}\left(1 + \frac{1}{R}\right) - \frac{1}{R} \end{aligned}$$

e che l'integrale di Coulomb, J, è dato da

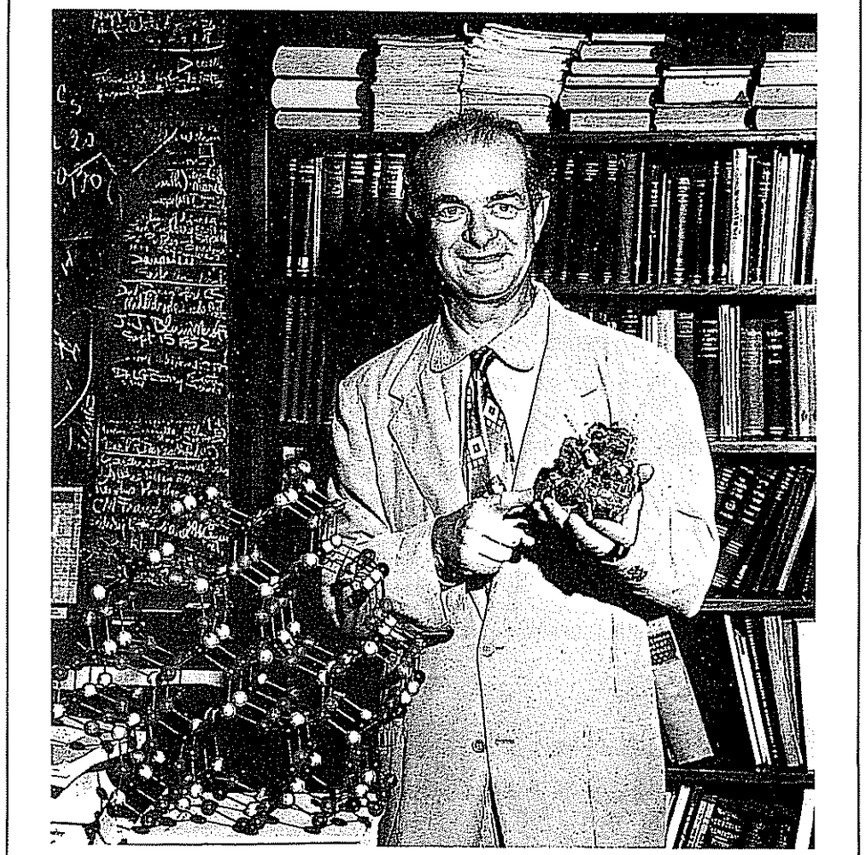
$$J = e^{-2R}\left(1 + \frac{1}{R}\right)$$

Suggerimento: Avete bisogno di usare gli integrali

$$\int xe^{ax}dx = e^{ax}\left(\frac{x}{a} - \frac{1}{a^2}\right)$$

e

$$\int x^2 a^{ax}dx = e^{ax}\left(\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3}\right)$$



Linus Pauling nacque a Portland, nell'Oregon, il 28 febbraio 1901, ed è morto nel 1994. Ricevette il Ph.D in chimica nel 1925 dal California Institute of Technology per la sua tesi sulla cristallografia a raggi X dei composti organici e della struttura dei cristalli. Dopo aver trascorso un anno studiando all'Università di Monaco, entrò a far parte del corpo docente al California Institute of Technology, dove rimase per quasi 40 anni. Pauling fu uno dei primi ad applicare la meccanica quantistica alla chimica. Il suo libro *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, 1939) è uno dei testi di chimica più autorevoli del XX secolo. Negli anni Trenta, egli si interessò alle molecole biologiche e sviluppò una teoria strutturale delle proteine, lavoro che portò a comprendere che l'anemia falciforme è causata da una struttura difettosa dell'emoglobina. Nei primi anni Cinquanta, propose l'α-elica come struttura delle proteine. A Pauling fu assegnato il premio Nobel per la chimica nel 1954 "grazie alla sua ricerca sulla natura del legame chimico e relative applicazioni per la comprensione delle strutture complesse". Nel corso degli anni Cinquanta, Pauling fu in prima linea nella lotta contro gli esperimenti nucleari, cosa per la quale nel 1963 fu insignito del premio Nobel per la pace. Dai primi anni Ottanta fino alla sua morte, fu coinvolto in un dibattito in cui sosteneva l'uso della vitamina C nella protezione contro il raffreddore comune e altre gravi malattie come il cancro.

Capitolo 10

Il legame nelle molecole poliatomiche

Nel capitolo 9, abbiamo sviluppato la teoria degli orbitali molecolari per descrivere il legame nelle molecole biatomiche. Abbiamo mostrato che gli elettroni all'interno delle molecole occupano orbitali molecolari in accordo con il principio di esclusione di Pauli. Questi orbitali molecolari vengono costruiti formando combinazioni lineari degli orbitali atomici di singoli atomi legati. Nel presente capitolo, queste idee vengono estese alle molecole poliatomiche. Vedremo che si può sfruttare con successo la teoria degli orbitali molecolari per descrivere il legame in grandi molecole. Diamo inizio alla discussione introducendo gli orbitali di legame localizzati in termini di orbitali ibridi. A ciò segue una discussione sul legame nelle piccole molecole come l'acqua e il metano. Successivamente discuteremo la teoria degli orbitali molecolari di Hückel, che è una teoria abbastanza semplice, ma utile per descrivere gli orbitali molecolari π degli idrocarburi coniugati e aromatici come il benzene

10.1. Gli orbitali ibridi spiegano la forma molecolare

La configurazione elettronica dello stato fondamentale dell'atomo di carbonio, $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, non sembra condurre al legame tetraedrico che si ha nel metano e in altri idrocarburi saturi. Infatti, la configurazione elettronica sembra implicare che il carbonio sia bivalente anziché tetravalente. Comunque, è probabile che in chimica generale e in chimica organica abbiate imparato che si può spiegare la tetravalenza del carbonio promuovendo uno degli elettroni $2s$ nell'orbitale $2p_z$, dando origine alla configurazione elettronica $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ e poi combinando i quattro orbitali singolarmente occupati per formare quattro *orbitali ibridi* sp^3 equivalenti, ognuno dei quali è diretto verso uno spigolo di un tetraedro. In questo paragrafo, discuteremo l'ibridizzazione dal punto di vista quantomeccanico.

Per prima cosa, si consideri la molecola lineare dell'idruro di berillio, BeH_2. I due legami Be–H contenuti in BeH_2 sono equivalenti e l'angolo di legame tra loro è di 180°. La configurazione elettronica dello stato fondamentale dell'atomo di berillio è $1s^2 2s^2$. L'interrogativo che emerge è come possiamo spiegare la direzione dei due legami usando gli orbitali atomici dell'atomo di berillio. Nella costruzione degli orbitali molecolari, si sviluppano combinazioni lineari di orbitali atomici che

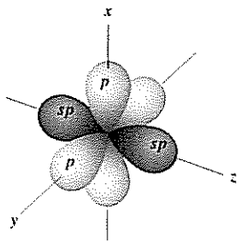


Figura 10.1
Illustrazione degli orbitali ibridi *sp*. I due orbitali ibridi *sp* sono equivalenti e sono diretti con un angolo di 180° l'uno rispetto all'altro. I due orbitali $2p$ rimanenti sono perpendicolari tra loro e con la linea formata dagli orbitali *sp*

possiedono energie simili. Gli orbitali $2s$ e $2p$ di ogni atomo sono simili in energia e come risultato dovremmo considerare la possibilità che più di un orbitale atomico proveniente da un dato atomo possa contribuire all'orbitale molecolare. Nel caso particolare di BeH_2, gli orbitali risultanti sull'atomo di berillio devono puntare in direzioni opposte per giustificare la struttura lineare della molecola. Mentre l'orbitale occupato $2s$ è a simmetria sferica, la geometria desiderata è simile all'orientazione spaziale dell'orbitale atomico $2p$ diretto lungo l'asse internucleare. Perciò, per descrivere gli orbitali molecolari che si formano tra l'atomo di berillio e gli atomi di idrogeno, è ragionevole fare uso della seguente combinazione lineare:

$$\psi_{Be-H} = c_1\psi_{Be(2s)} + c_2\psi_{Be(2p)} + c_3\psi_{H(1s)} \tag{10.1}$$

Il fatto che questi orbitali molecolari corrispondano a orbitali di legame o di antilegame dipende dal segno dei coefficienti. I primi due termini dell'equazione 10.1 possono essere pensati come rappresentativi di un nuovo "orbitale" del berillio, descritto da $c_1\psi_{Be(2s)} + c_2\psi_{Be(2p)}$. Le combinazioni lineari di orbitali atomici dello stesso atomo si chiamano *orbitali ibridi*. La combinazione lineare di due orbitali atomici produce due orbitali ibridi. Siccome questi orbitali ibridi sono costituiti da un orbitale $2s$ e da un orbitale $2p$, essi vengono denominati *orbitali ibridi sp*.

I due orbitali ibridi *sp* sono equivalenti e formano un angolo di 180° l'uno rispetto all'altro. Gli orbitali ibridi *sp* normalizzati sono dati da

$$\psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s \pm 2p_z) \tag{10.2}$$

in cui l'asse z è arbitrariamente definito come giacente lungo i legami H–Be–H. La figura 10.1 illustra gli orbitali ibridi *sp*. Gli altri due orbitali $2p$ sono perpendicolari agli orbitali ibridi *sp*. Mentre ciascun orbitale $2p$ consiste di due lobi che puntano in direzioni opposte, ciascun orbitale ibrido *sp* concentra la densità elettronica in una direzione (figura 10.2). Questo è comprensibile dal momento che il segno della funzione d'onda $2p$ è diverso nelle due direzioni ($\pm z$), mentre il segno della funzione d'onda $2s$ è ovunque positivo. Esaminando l'equazione 10.2, osserviamo che la combinazione lineare $c_1\psi_{Be(2s)} + c_2\psi_{Be(2p)}$ accumula costruttivamente densità elettronica lungo la direzione $+z$; la combinazione lineare $c_1\psi_{Be(2s)} - c_2\psi_{Be(2p)}$ accumula costruttivamente densità elettronica lungo la direzione $-z$. Gli orbitali di legame berillio-idrogeno derivano da una combinazione lineare di ciascun orbitale ibrido *sp* con un orbitale $1s$ dell'idrogeno, come nell'equazione 10.1. Il legame di BeH_2 può essere rappresentato come in figura 10.3.

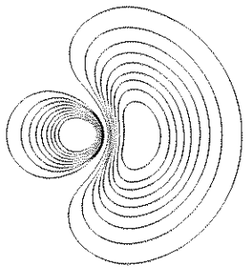


Figura 10.2
Diagramma dei contorni di uno degli orbitali ibridi *sp*. I due orbitali ibridi *sp* sono equivalenti e sono diretti con un angolo di 180° l'uno rispetto all'altro.

Questo metodo si può estendere a molecole più complesse. Si prenda in considerazione la molecola BH_3. I tre legami B–H sono equivalenti, giacciono in un piano e sono diretti a 120° l'uno rispetto all'altro. La configurazione elettronica dello stato fondamentale dell'atomo di boro è $1s^22s^22p^1$. Ancora una volta, necessitiamo di un insieme di orbitali equivalenti dell'atomo di boro centrale in grado di descrivere il legame osservato. Dal momento che abbiamo bisogno di tre orbitali ibridi equivalenti, consideriamo orbitali ibridi che sono combinazioni lineari di tre orbitali atomici del boro. La configurazione elettronica del boro suggerisce che gli orbitali ibridi appropriati vadano costruiti a partire dall'orbitale $2s$ e da due orbitali $2p$; tali orbitali si chiamano *orbitali ibridi* sp^2. La figura 10.4 illustra la geometria associata agli orbitali ibridi sp^2. Il diagramma dei contorni di un orbitale ibrido sp^2 assomiglia a quello mostrato nella figura 10.2 per un orbitale *sp*. Gli orbitali ibridi sp^2 normalizzati sono dati dalle seguenti combinazioni lineari

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}2s + \sqrt{\frac{2}{3}}2p_z \tag{10.3}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}2s - \frac{1}{\sqrt{6}}2p_z + \frac{1}{\sqrt{2}}2p_x \tag{10.4}$$

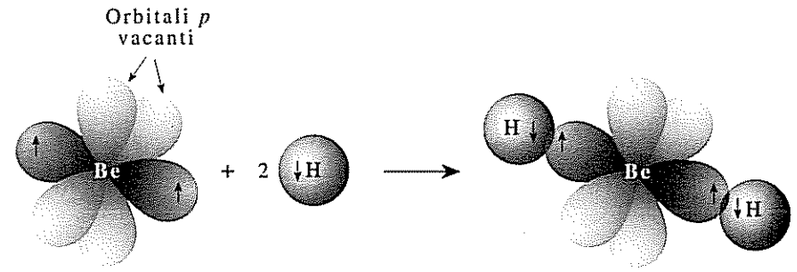


Figura 10.3
La formazione di due orbitali di legame equivalenti localizzati nella molecola BeH_2. Ciascun orbitale di legame è composto dalla sovrapposizione di un orbitale *sp* del berillio ed un orbitale $1s$ dell'idrogeno. Esistono quattro eletroni di valenza in BeH_2, due provenienti dall'atomo di berillio ed uno da ciascun atomo di idrogeno. I quattro elettroni di valenza occupano i due orbitali di legame localizzati, formando i due legami localizzati berillio-idrogeno presenti in BeH_2

e

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}2s - \frac{1}{\sqrt{6}}2p_z - \frac{1}{\sqrt{2}}2p_x \tag{10.5}$$

Si noti che, nell'insieme degli orbitali ibridi, la somma dei quadrati dei coefficienti di ogni singolo orbitale atomico è uno. Ad esempio, per l'orbitale atomico $2s$ si ha

$$\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = 1$$

Va osservato che il numero degli orbitali ibridi è uguale al numero degli orbitali atomici da cui siamo partiti

ESEMPIO 10.1 Verificare che i tre orbitali ibridi sp^2 sono ortogonali tra loro.

Soluzione
Quando due orbitali, ψ_1 e ψ_2, sono ortogonali, si ha

$$\int d\tau\psi_1^*\psi_2 = 0$$

La sostituzione dei primi due orbitali ibridi sp^2 (equazioni 10.3 e 10.4) all'interno di questo integrale di ortogonalità produce

$$\int d\tau\psi_1^*\psi_2 = \int d\tau\left(\frac{1}{\sqrt{3}}2s^* + \sqrt{\frac{2}{3}}2p_z^*\right)\left(\frac{1}{\sqrt{3}}2s - \frac{1}{\sqrt{6}}2p_z + \frac{1}{\sqrt{2}}2p_x\right)$$

Sviluppando il prodotto che compare nell'integrale si ha

$$\begin{aligned}\int d\tau\psi_1^*\psi_2 = {} & \frac{1}{3}\int d\tau 2s^*2s + \frac{\sqrt{2}}{3}\int d\tau 2p_z^*2s - \frac{1}{\sqrt{18}}\int d\tau 2s^*2p_z \\ & -\frac{1}{3}\int d\tau 2p_z^*2p_z + \frac{1}{\sqrt{6}}\int d\tau 2s^*2p_x + \frac{1}{\sqrt{3}}\int d\tau 2p_z^*2p_x\end{aligned}$$

Poiché gli orbitali atomici sono ortogonali, questa espressione si semplifica in

$$\int d\tau\psi_1^*\psi_2 = \frac{1}{3}\int d\tau 2s^*2s - \frac{1}{3}\int d\tau 2p_z^*2p_z$$

Ciascun integrale del membro di destra della precedente equazione è uguale ad uno perché gli orbitali atomici sono normalizzati. Così, otteniamo

$$\int d\tau\psi_1^*\psi_2 = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} = 0$$

che dimostra che ψ_1 e ψ_2 sono ortogonali. Allo stesso modo si ha $\int d\tau\psi_1^*\psi_3 = 0$ e $\int d\tau\psi_2^*\psi_3 = 0$, provando con ciò che i tre orbitali sp^2 sono mutuamente ortogonali.

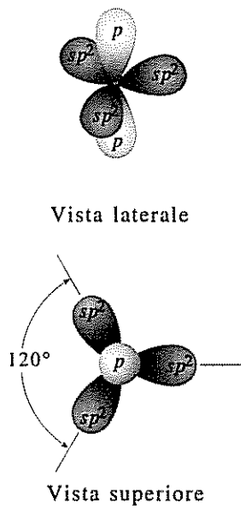


Figura 10.4
La geometria associata agli orbitali ibridi sp^2. I tre orbitali sp^2 giacciono in un piano e puntano verso i vertici di un triangolo equilatero. Il rimanente orbitale $2p$ è perpendicolare al piano descritto dai tre orbitali sp^2.

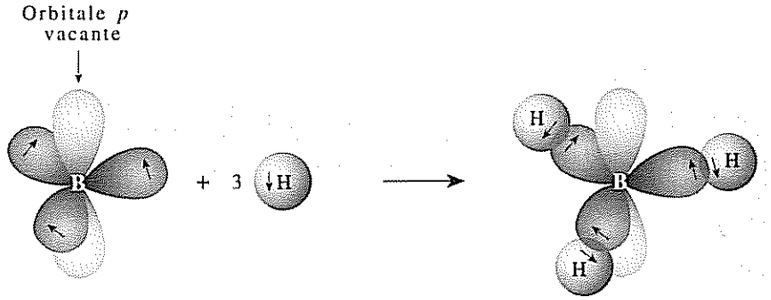


Figura 10.5
Illustrazione schematica del legame in BH_3. ognuno dei tre orbitali di legame boro-idrogeno è costituito dalla sovrapposizione di un orbitale sp^2 del boro ed un orbitale $1s$ dell'idrogeno. I sei elettroni di valenza della molecola BH_3 occupano i tre orbitali di legame per formare i tre legami boro-idrogeno.

I tre orbitali ibridi sp^2 sono in grado di rendere conto del legame planare e degli angoli di legame che si osservano in BH_3, come mostra schematicamente la figura 10.5. Nel costruire gli orbitali ibridi delle equazioni che vanno dalla 10.3 alla 10.5, abbiamo arbitariamente scelto che la molecola giaccia nel piano x-z. In principio, si possono usare due qualsiasi orbitali p per costruire gli orbitali ibridi sp^2.

L'esempio finale che consideriamo è la molecola tetraedrica del metano, CH_4. Come precisato all'inizio di questo paragrafo, il legame molecolare osservato non si descrive semplicemente in termini della configurazione elettronica dello stato fondamentale dell'atomo di carbonio centrale. Tuttavia, seguendo il procedimento utilizzato in precedenza, possiamo costruire quattro orbitali ibridi equivalenti diretti lungo i vertici di un tetraedro. I quattro orbitali ibridi sono costituiti dalle combinazioni lineari di quattro orbitali atomici. Per il carbonio, ciò coinvolge l'orbitale $2s$ e i tre orbitali $2p$, generando così *orbitali ibridi* sp^3. Gli orbitali ibridi sp^3 normalizzati sono dati da

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z) \qquad (10.6)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z) \qquad (10.7)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z) \qquad (10.8)$$

e

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z) \qquad (10.9)$$

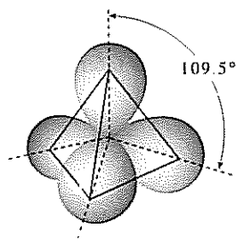


Figura 10.6
La geometria associata agli orbitali ibridi sp^3. I quattro orbitali ibridi sp^3 puntano in direzione dei vertici di un tetraedro. In questa struttura, l'angolo tra le linee centrali di ogni coppia di orbitali ibridi sp^3 è 109.5° (esercizi 10–7 e 10–9)

La figura 10.6 illustra la geometria associata agli orbitali ibridi sp^3.

Gli orbitali ibridi sp^3 dell'atomo di carbonio vengono utilizzati per descrivere il legame negli idrocarburi saturi. La figura 10.7 mostra ciò presentando una illustrazione del legame nell'etano, C_2H_6.

In questo paragrafo, abbiamo mostrato che usando gli orbitali atomici ibridi si può descrivere la forma delle molecole. Non abbiamo illustrato i dettagli matematici per mezzo dei quali dalle combinazioni lineari di orbitali atomici si generano orbitali ibridi equivalenti. L'esercizio 10–6 richiede di fornire questi dettagli per gli orbitali ibridi sp, mentre l'esercizio 10–10 è indirizzato agli orbitali ibridi sp^3. La scelta delle combinazioni lineari è largamente semplificata dalla considerazione della simmetria molecolare, un argomento che esploreremo nel capitolo 12.

ESEMPIO 10.2 Quali orbitali atomici dell'atomo di zolfo sono coinvolti negli orbitali ibridi responsabili del legame nella molecola SF_6?

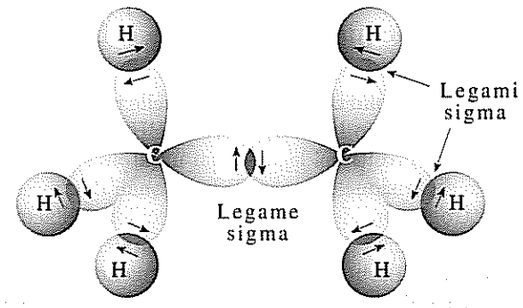


Figura 10.7
Rappresentazione schematica del legame nell'etano, CH_3CH_3. Sei dei sette orbitali di legame dell'etano risultano dalla sovrapposizione di orbitali sp^3 dell'atomo di carbonio e orbitali $1s$ dell'atomo di idrogeno. Il settimo orbitale di legame contiene la sovrapposizione di un orbitale sp^3 di ciascun atomo di carbonio. Nell'etano esistono 14 elettroni di valenza. Ognuno di questi sette orbitali di legame è occupato da due elettroni di valenza con spin opposti. Nel disegno, gli elettroni sono raffigurati per mezzo di frecce.

Soluzione
SF_6 è una molecola ottaedrica, nella quale i sei legami S–F sono equivalenti e gli angoli di legame sono tutti di 90°. Noi assumiamo che i legami S–F giacciano lungo gli assi x, y e z, con l'origine del sistema di coordinate centrato sull'atomo di zolfo. Per descrivere questo legame, richiediamo sei orbitali ibridi equivalenti che puntano in direzioni coerenti con la struttura molecolare conosciuta. La configurazione elettronica dello stato fondamentale dell'atomo di zolfo è $[Ne]3s^23p^4$. Il fare uso dell'orbitale $3s$ e di tre orbitali $3p$ ci limiterebbe ad un totale di quattro orbitali ibridi, cioè solo a quattro legami S–F. Tuttavia gli orbitali $3d$ sono anch'essi energeticamente simili ai $3s$ e ai $3p$. Per costruire i sei orbitali ibridi dell'atomo di zolfo, consideriamo combinazioni lineari di due orbitali $3d$, dell'orbitale $3s$ e dei tre orbitali $3p$. Questi sei orbitali atomici danno origine a sei orbitali ibridi, i quali vengono denominati *orbitali ibridi* d^2sp^3. Se consideriamo che i sei atomi di fluoro giacciano lungo gli assi x, y e z, i due orbitali d, di cui si è fatto uso per costruire gli orbitali ibridi, sono gli orbitali d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ (figura 10.8)

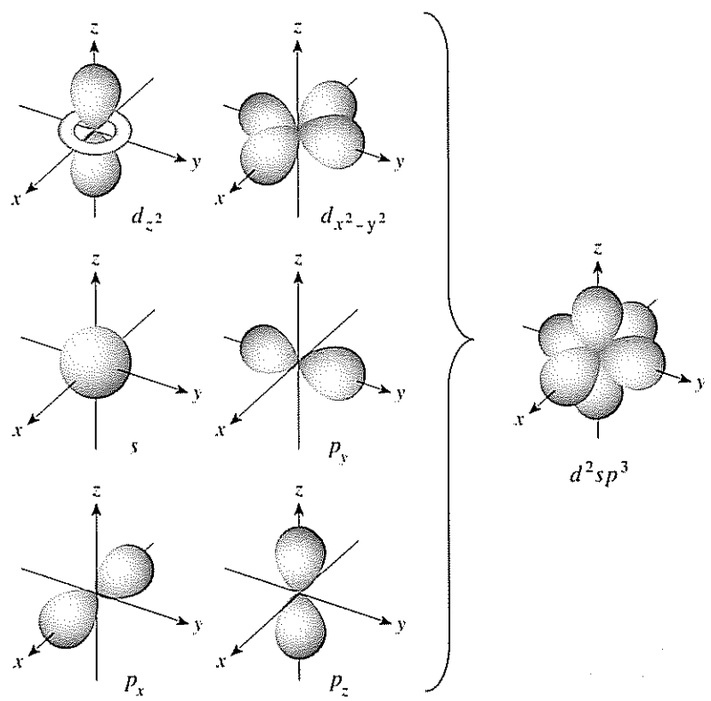


Figura 10.8
I sei orbitali ibridi d^2sp^3 puntano lungo gli assi x, y e z, e sono costituiti da combinazioni lineari di un orbitale ns, dei tre orbitali np e degli orbitali nd_{z^2} e $nd_{x^2-y^2}$

10.2. Per gli elettroni di legame e la coppia solitaria di elettroni dell'acqua si impiegano orbitali ibridi diversi

Gli elettroni di valenza negli atomi centrali presenti nelle molecole di cui si è discusso nel paragrafo precedente (berillio in BeH_2, boro in BH_3 e carbonio in CH_4) occupano tutti orbitali ibridi coinvolti nel legame con un atomo di idrogeno. In questo paragrafo, trattiamo la descrizione di molecole nelle quali l'atomo centrale possiede coppie solitarie di elettroni, considerando il caso specifico dell'acqua (H_2O).

La configurazione elettronica dello stato fondamentale dell'atomo di ossigeno è $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Siccome gli orbitali $2p_y$ e $2p_z$ contengono solamente un elettrone, essi possono formare legami chimici con l'elettrone $1s$ dell'idrogeno. Potremmo generare due orbitali di legame concependo le seguenti combinazioni lineari

$$\begin{aligned} \phi_1 &= c_1 1s_{H_A} + c_2 2p_{yO} \\ \phi_2 &= c_3 1s_{H_B} + c_4 2p_{zO} \end{aligned} \tag{10.10}$$

Comunque, tale modello prevede che l'angolo di legame dell'acqua sia di 90°, da confrontarsi con l'angolo di legame osservato di 104.5°. Anche se l'atomo di ossigeno contiene, in orbitali atomici semicompleti, gli elettroni necessari per rendere conto del numero di legami chimici nell'acqua, la geometria della molecola richiede la considerazione di orbitali ibridi sull'atomo di ossigeno centrale. L'angolo di legame dell'acqua (104.5°) si trova tra quello previsto usando gli orbitali ibridi sp^2 (120°) e gli orbitali $2p$ (90°). Questo risultato non deve sorprendere. Nel caso di BH_3, tutti gli elettroni di valenza dell'atomo di boro sono coinvolti nei tre legami equivalenti B–H, quindi gli angoli tra i legami sono equivalenti. Nell'acqua, due degli elettroni di valenza dell'atomo di ossigeno sono coinvolti nei legami con atomi di idrogeno, mentre quattro rimangono sull'atomo di ossigeno sotto forma di due coppie solitarie di elettroni. Ci aspettiamo che gli orbitali che formano la coppia di legame siano equivalenti e che i due orbitali che ospitano le coppie solitarie siano altrettanto equivalenti, ma non vi è ragione per aspettarsi che gli orbitali di legame siano equivalenti a quelli delle coppie solitarie. Procedendo in maniera simile al paragrafo precedente, la forma generale degli orbitali ibridi dell'atomo di ossigeno è data da

$$\psi = c_1 2s + c_2 2p_y + c_3 2p_z \tag{10.11}$$

Dobbiamo determinare i coefficienti c_1, c_2 e c_3 in maniera tale per cui due orbitali ortogonali formino un angolo di 104.5°. I dettagli di questo calcolo vengono lasciati come esercizio (esercizio 10–12). Il risultato per i due orbitali ibridi di legame, ψ_1 e ψ_2, è

$$\psi_1 = 0.45 \cdot 2s + 0.71 \cdot 2p_y + 0.55 \cdot 2p_z \tag{10.12}$$

e

$$\psi_2 = 0.45 \cdot 2s - 0.71 \cdot 2p_y + 0.55 \cdot 2p_z \tag{10.13}$$

ESEMPIO 10.3 Verificare che i due orbitali molecolari ψ_1 e ψ_2 dati nelle equazioni 10.12 e 10.13 sono ortogonali.

Soluzione
I due orbitali ψ_1 e ψ_2, sono ortogonali se

$$\int d\tau \psi_1^* \psi_2 = 0$$

Sostituendovi le equazioni 10.12 e 10.13 si ha

$$\begin{aligned} \int d\tau \psi_1^* \psi_2 = \int d\tau (0.45 \cdot 2s^* + 0.71 \cdot 2p_y^* + 0.55 \cdot 2p_z^*) \\ \times (0.45 \cdot 2s - 0.71 \cdot 2p_y + 0.55 \cdot 2p_z) \end{aligned}$$

L'esecuzione del prodotto dà

$$\begin{aligned} \int d\tau \psi_1^* \psi_2 = &\int d\tau (0.45)^2 2s^* 2s + \int d\tau (0.45)(0.55) 2s^* 2p_z \\ &- \int d\tau (0.45)(0.71) 2s^* 2p_y + \int d\tau (0.55)(0.45) 2p_z^* 2s \\ &+ \int d\tau (0.55)^2 2p_z^* 2p_z - \int d\tau (0.55)(0.71) 2p_z^* 2p_y \\ &+ \int d\tau (0.71)(0.45) 2p_y^* 2s + \int d\tau (0.71)(0.55) 2p_y^* 2p_z \\ &- \int d\tau (0.71)^2 2p_y^* 2p_y \end{aligned}$$

Siccome gli orbitali atomici $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ sono mutuamente ortogonali, la precedente somma si semplifica in

$$\int d\tau \psi_1^* \psi_2 = \int d\tau (0.55)^2 2p_z^* 2p_z - \int d\tau (0.71)^2 2p_y^* 2p_y + \int d\tau (0.45)^2 2s^* 2s$$

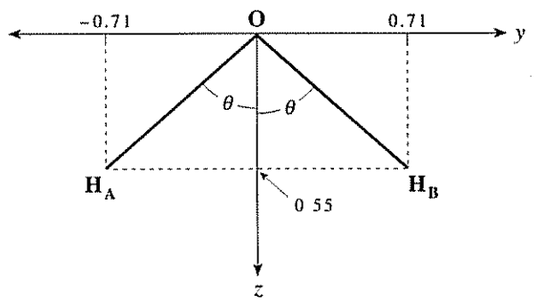
Gli orbitali atomici sono normalizzati, e forniscono

$$\int d\tau \psi_1^* \psi_2 = (0.55)^2 - (0.71)^2 + (0.45)^2 = 0$$

Perciò, i due orbitali ibridi sono ortogonali.

ESEMPIO 10.4 Si faccia vedere che gli orbitali ibridi ψ_1 e ψ_2 dati nelle equazioni 10.12 e 10.13 sono diretti con un angolo di 104.5° l'uno rispetto all'altro.

Soluzione
Dal momento che l'orbitale $2s$ è a simmetria sferica, le direzioni di ψ_1 e di ψ_2 sono determinate dai contributi relativi di $2p_y$ e $2p_z$. La figura seguente illustra queste direzioni.



Si noti che ψ_1 e ψ_2 possono essere rappresentati da vettori le cui componenti sono i coefficienti di $2p_y$ e $2p_z$; gli orbitali atomici $2p_y$ e $2p_z$ sono i vettori unitari (ortonormali). L'angolo θ che appare nella figura è dato da

$$\tan\theta = \frac{0.71}{0.55} = 1.29$$

ovvero $\theta = 52\ 24°$. Quindi, l'angolo di legame è 2θ, ossia 104.5°

Gli orbitali ibridi forniti dalle equazioni 10.12 e 10.13 sono normalizzati. Siccome gli orbitali $2s$, $2p_y$ e $2p_z$ sono ortonormali, la condizione di normalizzazione dice che $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$. Possiamo dare un'interpretazione fisica a questo risultato affermando che c_1^2, il quadrato del coefficiente dell'orbitale $2s$ che è contenuto nell'orbitale ibrido, è la porzione di carattere s dell'orbitale ibrido, con un'interpretazione corrispondente per c_2^2 e c_3^2. Quindi, possiamo affermare che nell'acqua gli orbitali ibridi dell'ossigeno possiedono un carattere s pari a 0.20 (0.45^2) ed un carattere p pari a 0.81 ($0.55^2 + 0.71^2$). Notare che gli orbitali sp^2 costruiti nel caso di BH_3 hanno un carattere s uguale a 0.333 ed un carattere p di 0.667, diversi da quelli dell'acqua. Il contributo quantitativo degli orbitali s e p ad un particolare tipo di orbitali ibridi atomici è una funzione dell'angolo di legame e del numero degli elettroni di valenza dell'atomo centrale.

I due orbitali ibridi di legame che abbiamo creato sono formati dagli orbitali $2s$, $2p_y$ e $2p_z$ dell'ossigeno. Dal momento che stiamo utilizzando tre orbitali atomici, dovrà esserci un terzo orbitale ibrido ψ_3. Così, abbiamo un insolito orbitale ibrido ed un insolito orbitale $2p_x$ per sistemare le due coppie solitarie di elettroni sull'atomo di ossigeno. Siccome richiediamo che gli orbitali delle due coppie solitarie siano equivalenti, costruiamo questi due orbitali prendendo combinazioni lineari di ψ_3 e dell'orbitale $2p_x$ dell'ossigeno (esercizio 10–13).

10.3. Perché BeH_2 è lineare mentre H_2O è piegata?

Abbiamo visto che la molecola BeH_2 è lineare mentre la molecola H_2O è piegata. Anche se l'introduzione degli orbitali ibridi può fornire una chiarificazione della geometria osservata, rimane da spiegare l'origine fisica di questa differenza nella struttura molecolare. La differenza più evidente tra BeH_2 e H_2O è il numero di elettroni di valenza dell'atomo centrale (il berillio ha due elettroni di valenza, mentre l'ossigeno ne ha sei). Si può capire quantitativamente l'effetto del numero degli elettroni di valenza sulla struttura molcolare in termini della forma e dell'occupazione degli orbitali molecolari.

Sia gli orbitali molecolari di BeH_2 sia quelli di H_2O contengono combinazioni lineari degli orbitali di valenza dell'atomo centrale ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$) e degli orbitali $1s$ dei due atomi di idrogeno. Utilizzando questi sei orbitali atomici, scriviamo la funzione d'onda LCAO-MO tramite la formula generale

$$\psi = c_1 1s_{H_a} + c_2 1s_{H_b} + c_3 2s_A + c_4 2p_{xA} + c_5 2p_{yA} + c_6 2p_{zA} \qquad (10.14)$$

dove l'indice A è usato per indicare l'atomo centrale della molecola di diidruro. Questa specifica funzione d'onda LCAO-MO contiene sei orbitali atomici, quindi deve generare sei orbitali molecolari. Ancora una volta le energie e i coefficienti di questi sei orbitali molecolari si ottengono risolvendo un'equazione secolare. Le energie calcolate e le corrispondenti funzioni d'onda dipendono chiaramente dalla geometria molecolare perché l'operatore hamiltoniano dipende esplicitamente da quest'ultima. Ora, esaminiamo dapprima i sei orbitali molecolari che si ricavano dalle combinazioni lineari degli orbitali atomici dati nell'equazione 10.14 per una molecola lineare AH_2. Poi, esamineremo come cambiano questi orbitali molecolari quando la molecola si piega.

La figura 10.9 illustra i sei orbitali molecolari della molecola lineare AH_2 che emergono dall'equazione 10.14. L'orbitale occupato $1s$, $1\sigma_g$, dell'atomo A è un

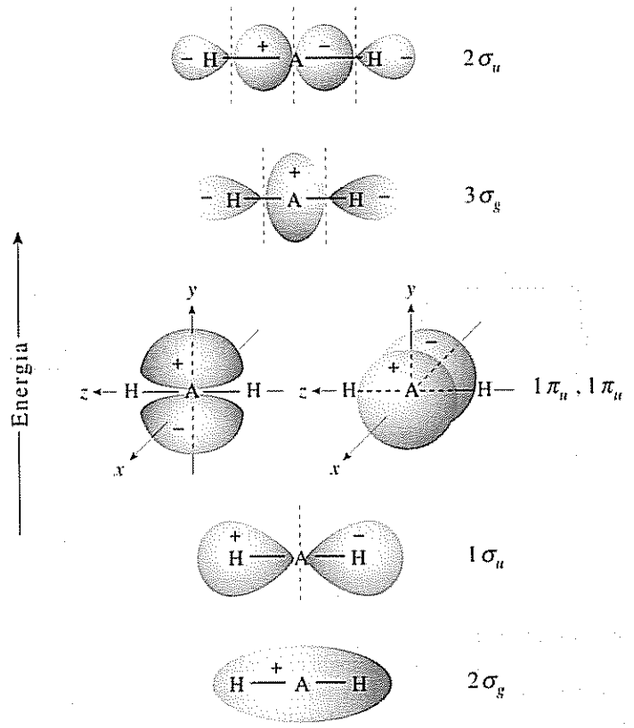


Figura 10.9
I sei orbitali molecolari di una molecola lineare AH_2, costruiti a partire dalla combinazione lineare degli orbitali atomici dati dall'equazione 10.14.

orbitale di non legame e non viene mostrato nella figura. (Faremo uso della notazione degli orbitali molecolari introdotta nel paragrafo 9–13.) La funzione d'onda LCAO-MO data nell'equazione 10.14 genera due orbitali di legame ($2\sigma_g$, $1\sigma_u$), due orbitali di antilegame ($3\sigma_g$, $2\sigma_u$) ed un insieme doppiamente degenere di orbitali di non legame ($1\pi_u$). Come illustra la figura 10.9, i due orbitali di legame $2\sigma_g$ e $1\sigma_u$ concentrano la densità elettronica tra l'atomo centrale A e gli atomi di idrogeno. I due orbitali $3\sigma_g$ e $2\sigma_u$ possiedono nodi tra l'atomo centrale A e gli atomi di idrogeno e per questo sono orbitali di antilegame. Gli orbitali doppiamente degeneri $1\pi_u$ sono gli orbitali p_x e p_y dell'atomo centrale e così sono orbitali di non legame. Gli orbitali $2\sigma_g$ e $3\sigma_g$ risultano da combinazioni lineari dell'orbitale $2s$ dell'atomo centrale con gli orbitali $1s$ dei due atomi di idrogeno, mentre gli orbitali $1\sigma_u$ e $2\sigma_u$ risultano da combinazioni lineari dell'orbitale $2p_z$ dell'atomo centrale (l'asse z è definito come l'asse internucleare) con gli orbitali $1s$ dei due atomi di idrogeno. Nella figura 10.10 viene mostrato il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari per BeH_2. L'ordinamento delle energie di questi sei orbitali molecolari è $2\sigma_g < 1\sigma_u < 1\pi_u = 1\pi_u < 3\sigma_g < 2\sigma_u$. Questo ordinamento è indipendente dal numero di elettroni di valenza dell'atomo centrale A presente nella molecola lineare AH_2.

Ora esaminiamo ciò che accade a questi orbitali molecolari all'incurvarsi della molecola. Di sicuro le energie e gli orbitali molecolari dipendono dalla forma della molecola. Per esempio, in una molecola lineare AH_2 non vi è una netta sovrapposizione tra gli orbitali $1s$ degli atomi di idrogeno e gli orbitali $2p_x$ e $2p_y$ dell'atomo centrale (figura 10.11). Comunque, per una molecola piegata, questo non vale più. Se la molecola forma un angolo nel piano y–z, come risultato si ha una netta so-

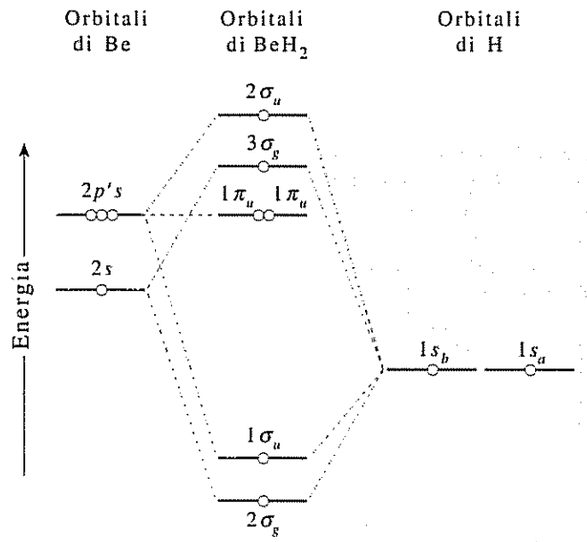


Figura 10.10
Diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari per gli elettroni di valenza nella molecola lineare BeH_2. Notare che gli orbitali doppiamente degeneri $1\pi_u$ sono di non legame.

vrapposizione (avente carattere di legame) con l'orbitale $2p_y$, come mostrato nella figura 10.11. La sovrapposizione tra gli orbitali $1s$ dell'idrogeno e l'orbitale $2p_x$ dell'atomo centrale è tuttavia ancora nulla. Siccome esiste una sovrapposizione degli orbitali $1s$ con uno solo degli orbitali $2p$, la degenerazione degli orbitali π viene rimossa dal piegamento. Quello che prima era l'orbitale di non legame della molecola lineare diventa ora un orbitale di legame della molecola piegata.

Gli orbitali molecolari di una molecola triatomica piegata saranno rappresentati da combinazioni lineari degli orbitali atomici diverse rispetto a quelle che si trovano per una struttura lineare. Ricavando l'energia in funzione di tutti gli angoli di legame tra una struttura lineare e una struttura a 90°, possiamo determinare come gli orbitali molecolari della molecola lineare evolvono in quelli che caratterizzano la forma a 90°. Il grafico dell'energia di un orbitale molecolare in funzione della variazione sistematica della geometria molecolare si chiama *diagramma di correlazione di Walsh*. La figura 10.12 illustra il diagramma di correlazione di Walsh per una molecola triatomica, AH_2, per la quale sono graficate in funzione dell'angolo di legame le energie di tutti e sei gli orbitali molecolari mostrati nella figura 10.9. Si noti che le indicazioni degli orbitali per la struttura a 90° sono diverse da quelle utilizzate per la molecola lineare. Per definizione, si possono usare le indicazioni σ e π solamente per descrivere una molecola lineare. Le indicazioni per una molecola

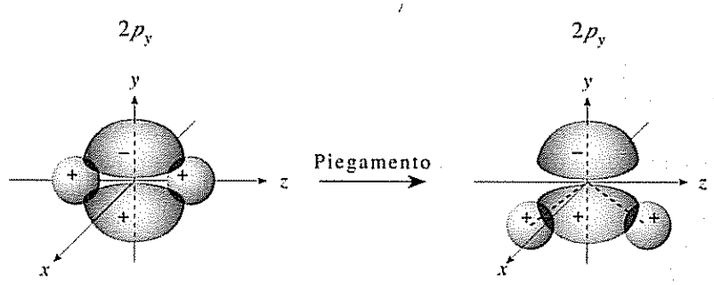


Figura 10.11
In una molecola lineare, la sovrapposizione netta degli orbitali $1s$ dell'idrogeno con un orbitale $2p_y$ dell'atomo centrale è nulla. Tuttavia, se la molecola è piegata si ha una sovrapposizione non nulla tra l'orbitale $2p_y$ dell'atomo centrale A e gli orbitali $1s$ dei due atomi di idrogeno.

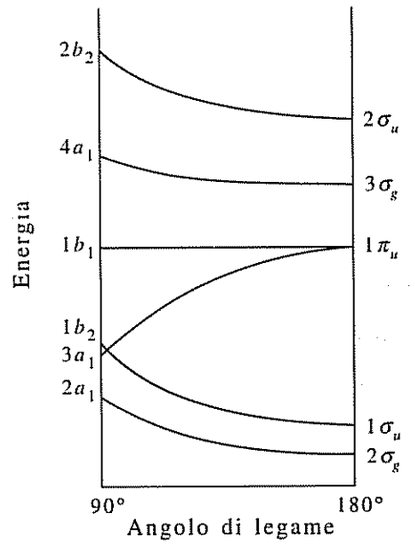


Figura 10.12
Diagramma di correlazione di Walsh degli elettroni di valenza di una molecola AH_2. Nella parte destra del diagramma viene fornito l'ordinamento delle energie degli orbitali molecolari per un angolo di legame H–A–H di 180°. A sinistra si ha l'ordinamento delle energie degli orbitali molecolari per un angolo di legame H–A–H di 90°. Le curve continue ci dicono come le energie degli orbitali molecolari dipendono dall'angolo di legame H–A–H, nell'intervallo compreso tra 90° e 180°

piegata, a_1, b_1 e b_2, rispecchiano specifiche proprietà di simmetria della molecola e verranno trattate nel capitolo 12. Ora facciamo uso di esse semplicemente come notazione abbreviata degli orbitali molecolari della molecola piegata.

La geometria lineare o piegata (ad un certo angolo) di una molecola dipende dal tipo di struttura cui compete minore energia; tale struttura può essere determinata facendo uso del diagramma di correlazione di Walsh. I dati presentati nella figura 10.12 mostrano che il piegamento di una molecola influenza in maniera differente l'energia dei sei orbitali molecolari. La geometria molecolare dipenderà quindi da quali orbitali sono occupati. Il diagramma di correlazione di Walsh mostra che gli orbitali di legame $2\sigma_g$ e $1\sigma_u$ vengono destabilizzati dal piegamento. Il piegamento rimuove la degenerazione degli orbitali $1\pi_u$ della struttura lineare, stabilizzando il $3a_1$ (si veda la figura 10.12), mentre non modifica l'energia dell'orbitale $1b_1$. Per grandi angoli di piegamento, l'energia dell'orbitale $3a_1$ si pone al di sotto dell'energia dell'orbitale $1b_2$.

Questo diagramma di correlazione può essere sfruttato per prevedere le caratteristiche generali della geometria molecolare. Ad esempio, si consideri la molecola BeH_2, la quale possiede in totale quattro elettroni di valenza. In una struttura lineare, questo corrisponderebbe alla configurazione elettronica $(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$. Una struttura ad angolo possiederebbe una configurazione elettronica $(2a_1)^2(1b_2)^2$ o $(2a_1)^2(3a_1)^2$, a seconda dell'angolo di legame. Siccome il legame destabilizza l'energia dei due orbitali molecolari più bassi, la configurazione elettronica $(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$ possiede un'energia minore sia rispetto a $(2a_1)^2(1b_2)^2$ sia rispetto a $(2a)^2(3a_1)^2$. Il diagramma di correlazione di Walsh prevede correttamente che BeH_2 è lineare.

ESEMPIO 10.5 Si preveda la geometria dello stato fondamentale di BH_2.

Soluzione
La molecola BH_2 possiede cinque elettroni di valenza. Una struttura lineare avrebbe una configurazione elettronica $(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^1$. Una struttura angolata potrebbe essere caratterizzata dalla configurazione elettronica $(2a_1)^2(3a_1)^2(1b_2)^1$ o $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1$, a seconda dell'angolo H–B–H. La figura 10.12 illustra che la diminuzione di energia degli orbitali $3a_1$ ha un maggior peso dell'incremento di

energia della somma degli orbitali $2a_1$ e $1b_2$ all'incurvarsi della molecola a partire da 180°. Quindi ci aspettiamo che la molecola sia piegata. Tuttavia, la destabilizzazione energetica di tutti i quattro elettroni situati negli orbitali $2a_1$ e $1b_2$ che accompagna il piegamento, sovrasta rapidamente la stabilizzazione energetica dovuta al solo elettrone situato nell'orbitale $3a_1$. Perciò, l'angolo di legame dovrebbe stare in un qualche punto del diagramma vicino al punto medio tra 180° e 90°, e dovremmo prevedere una configurazione elettronica dello stato fondamentale pari a $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1$. Questa configurazione si trova in accordo con l'angolo di legame di 131° determinato sperimentalmente in BH_2.

Ora si consideri la molecola dell'acqua, che possiede otto elettroni di valenza. Nel diagramma di Walsh, ognuno dei quattro orbitali molecolari di energia più bassa sarà popolato da due elettroni. Una struttura lineare corrisponderebbe ad una configurazione elettronica $(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$. Una struttura angolata avrebbe una configurazione elettronica $(2a_1)^2(3a_1)^2(1b_2)^2(1b_1)^2$ o $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$, secondo l'angolo di legame H–O–H. L'energia dell'orbitale $1b_1$ nella struttura angolata è uguale a quella di $1\pi_u$ nella struttura lineare, quindi il contributo di questi elettroni all'energia totale è indipendente dalla geometria molecolare. La questione importante da considerare è come si confronta la stabilizzazione dell'energia di uno degli orbitali $1\pi_u$ per effetto del piegamento (corrispondente all'orbitale $3a_1$ nella molecola piegata) rispetto alla destabilizzazione energetica che accompagna la generazione della configurazione elettronica $(2a_1)^2(1b_2)^2$ a partire dalla configurazione elettronica $(2\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$ della molecola lineare.

Come abbiamo scoperto nell'esempio 10–5 per BH_2, la stabilizzazione dell'orbitale $3a_1$ è maggiore della destabilizzazione associata alla formazione della configurazione elettronica $(2a_1)^2(1b_2)^2$ per piccoli angoli di piegamento. Perciò, il diagramma di correlazione di Walsh prevede che l'acqua sia una molecola piegata, in accordo con le misure sperimentali. Si può calcolare il valore esatto dell'angolo di legame H–O–H (104.5°) facendo uso delle tecniche di calcolo discusse nel prossimo capitolo. Il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari nel caso di H_2O è illustrato nella figura 10.13. L'acqua possiede otto elettroni di valenza, quindi la figura 10.13 dimostra che la configurazione elettronica dello stato fondamentale di H_2O è $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$.

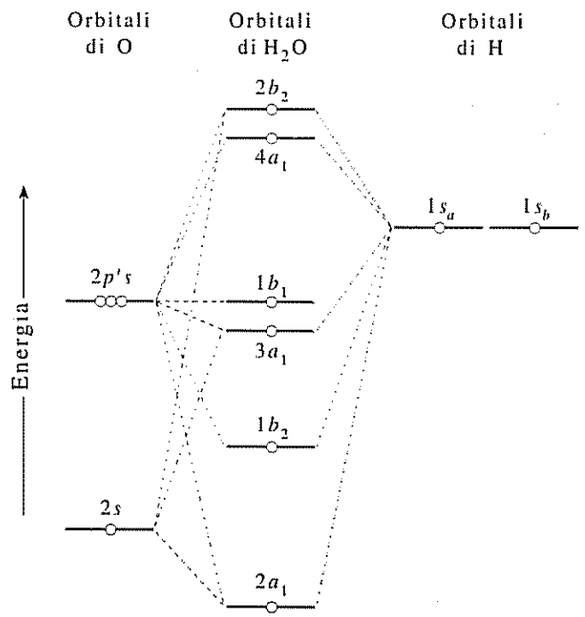


Figura 10.13
Diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari per gli elettroni di valenza in H_2O. (L'angolo di legame è 104.5°, il valore di equilibrio.) Notare che l'orbitale $1b_1$ è di non legame.

10.4. Per studiare gli orbitali molecolari si può usare la spettroscopia fotoelettronica

Abbiamo discusso la spettroscopia fotoelettronica nel capitolo 9, in cui abbiamo illustrato gli spettri fotoelettronici di N_2 e CO. La spettroscopia fotoelettronica può essere utilizzata anche per lo studio delle molecole poliatomiche. La figura 10.14 illustra lo spettro fotoelettronico del vapore di H_2O. La configurazione elettronica $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$ suggerisce che verrà osservata la ionizzazione da ognuno di questi orbitali occupati, e le tre bande mostrate nella figura 10.14 corrispondono alla ionizzazione di elettroni situati negli orbitali molecolari $1b_1$, $3a_1$ e $1b_2$. (La ionizzazione del livello $2a_1$ è al di fuori della scala della figura.) La struttura evidente delle bande $3a_1$ e $1b_2$ rispecchia la ionizzazione a partire da diversi livelli vibrazionali associati a ciascuno stato. Quindi, si può sfruttare l'analisi dello spettro fotoelettronico per determinare la separazione di energia tra i livelli vibrazionali associati a vari stati elettronici.

La figura 10.15 illustra il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari di CH_4. Il metano possiede otto elettroni di valenza, quindi la sua configurazione elettronica dello stato fondamentale è $(2a_1)^2(1t_2)^6$ (la simbologia degli orbitali molecolari verrà esplicata nel capitolo 12). Così, per gli elettroni di valenza, prevediamo che si osservino solamente due bande nello spettro fotoelettronico di CH_4, come confermato nella figura 10.16. L'orbitale $1a_1$, che corrisponde all'orbitale più interno del carbonio $1s$, si trova al di fuori della scala del grafico. Ancora una volta, osserviamo che la struttura vibrazionale si sovrappone alle bande.

Come esempio finale, mostriamo nella figura 10.17 il diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari degli elettroni di valenza nell'etene, C_2H_4. Nella figura 10.18 viene mostrato lo spettro fotoelettronico dell'etene. L'etene possiede dodici elettroni di valenza, perciò la configurazione degli elettroni di valenza nello stato fondamentale è $(2a_g)^2(2b_{1u})^2(1b_{2u})^2(1b_{3g})^2(3a_g)^2(1b_{3u})^2$. (Ancora una volta,

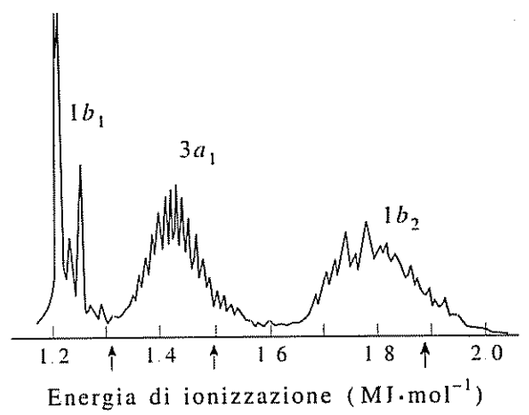


Figura 10.14
Spettro fotoelettronico dell'acqua. Le tre bande mostrate corrispondono alla ionizzazione partendo dai tre orbitali molecolari occupati aventi energie maggiori. La struttura fine su ciascuna banda rispecchia la ionizzazione da diversi livelli vibrazionali. Le frecce indicano i calcoli delle energie di ionizzazione partendo dagli stati vibrazionali $v = 0$ (si veda il capitolo 11).

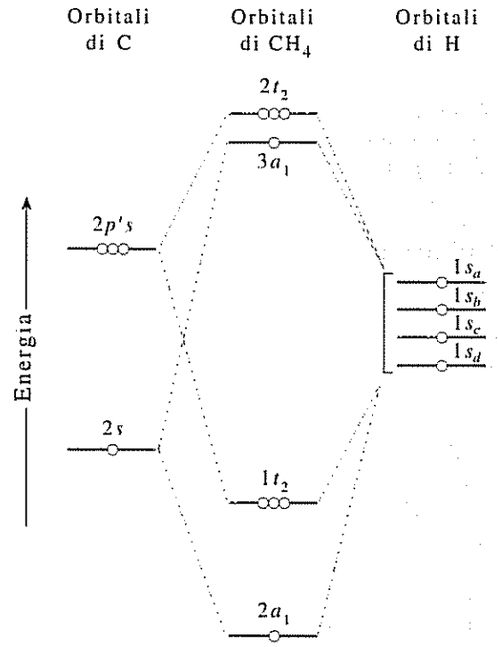


Figura 10.15
Diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari per gli elettroni di valenza in CH_4.

consideriamo semplicemente $2a_g$, $2b_{1u}$, e così via, come notazione abbreviata degli orbitali molecolari.) Sebbene non sia evidente attraverso la notazione, i cinque stati ad energia minore della figura 10.17 sono associati ad orbitali σ, mentre il sesto stato, l'orbitale molecolare occupato con energia maggiore, è associato ad un orbitale π. La figura 10.17 mostra che la differenza di energia tra gli orbitali π di legame e π di antilegame è minore della differenza tra gli orbitali σ di legame e σ di antilegame, facendo pensare che gli idrocarburi insaturi come l'etene dovrebbero assorbire luce a lunghezze d'onda più lunghe (minore energia) rispetto agli idrocarburi saturi. L'etene, per esempio, risulta avere un picco di assorbimento nell'ultravioletto a 58 500 cm^{-1}, mentre l'etano (privo di orbitali π) non inizia ad assorbire intensamente fino a 62 500 cm^{-1}. Quindi, tramite gli orbitali

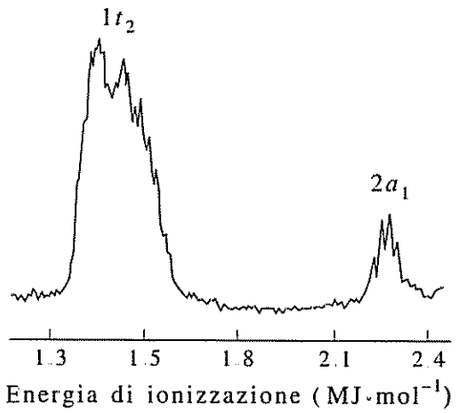


Figura 10.16
Lo spettro fotoelettronico del metano. Le due righe che si osservano nello spettro fotoelettronico sono una ripercussione della ionizzazione degli elettroni a partire dagli orbitali $1t_2$ e $2a_1$. La differenza di energia tra queste due righe corrisponde alla differenza di energia tra gli orbitali molecolari $1t_2$ e $2a_1$ (si veda la figura 10.15). Le righe sono allargate perché la ionizzazione avviene a partire da diversi livelli vibrazionali delle molecole.

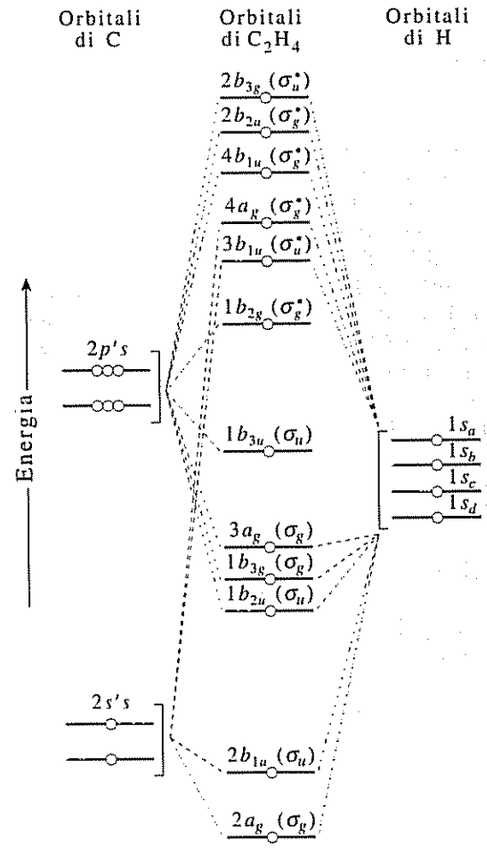


Figura 10.17
Diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari per C_2H_4. I primi cinque orbitali sono orbitali σ, il sesto è un orbitale π, il successivo è un orbitale π^* e gli altri cinque sono orbitali σ^*.

molecolari possiamo sviluppare una trattazione semplificata degli idrocarburi insaturi che includa soltanto gli orbitali π. In questa approssimazione, il diagramma relativamente complicato dei livelli energetici mostrato nella figura 10.17 consiste semplicemente di due orbitali molecolari, un orbitale π di legame ed un orbitale π di antilegame (si dia un'occhiata alla figura 10.20). Affronteremo la discussione di questa semplice teoria degli orbitali molecolari nei prossimi paragrafi.

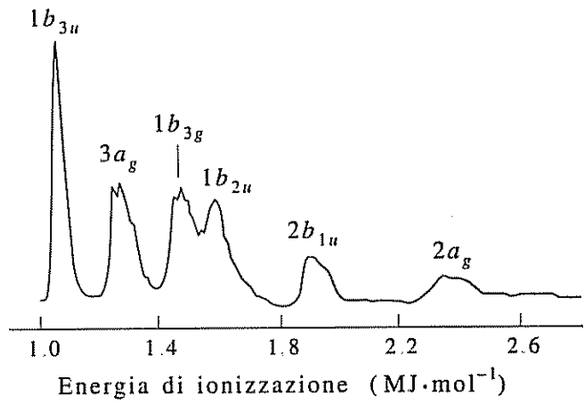


Figura 10.18
Lo spettro fotoelettronico dell'etene. Le righe dello spettro fotoelettronico corrispondono alla ionizzazione di elettroni a partire da differenti orbitali della molecola. Le energie delle righe dello spettro fotoelettronico nella figura 10.17 possono essere utilizzate per determinare le separazioni energetiche tra i sei orbitali molecolari più bassi.

10.5. Gli idrocarburi coniugati e gli idrocarburi aromatici si possono trattare per mezzo dell'approssimazione di elettrone π

In questo paragrafo, discuteremo una ben nota teoria del legame negli idrocarburi insaturi. L'idrocarburo insaturo più semplice è l'etene, C_2H_4. L'etene è un idrocarburo insaturo planare, i cui angoli di legame sono tutti approssimativamente di 120°. Possiamo descrivere la struttura dell'etene dicendo che gli atomi di carbonio formano orbitali ibridi sp^2 e che ciascun legame C–H è il risultato di una sovrapposizione dell'orbitale $1s$ dell'idrogeno con un orbitale ibrido sp^2 di ciascun atomo di carbonio. Parte del legame C–C presente nell'etene deriva dalla sovrapposizione di un orbitale ibrido sp^2 proveniente da ciascun atomo di carbonio. Tutti i cinque legami sono di tipo σ e vengono denominati collettivamente *struttura del legame* σ della molecola di etilene (figura 10.19).

Se questa struttura del legame σ giace nel piano x–y, significando così che gli orbitali $2p_x$ e $2p_y$ sono stati usati per costruire gli orbitali ibridi, allora l'orbitale $2p_z$ di ciascun atomo di carbonio è ancora disponibile per il legame. La distribuzione di carica che deriva dalla sovrapposizione degli orbitali $2p_z$ produce un legame π tra gli atomi di carbonio. Quindi, il quadro che stiamo ora sviluppando assume che gli idrocarburi insaturi abbiano sia legami σ sia legami π. In chimica organica avete imparato che in grandi sistemi, come i polieni coniugati e il benzene, gli orbitali π possono essere delocalizzati sull'intera molecola. In questi casi, potremmo considerare gli elettroni π che si muovono in un qualche potenziale elettrostatico effettivo fisso, dovuto agli elettroni della struttura σ. Questa viene detta *approssimazione di elettrone* π. L'approssimazione di elettrone π può essere sviluppata formalmente partendo dall'equazione di Schrödinger, ma in questa sede la assumeremo semplicemente come un approccio fisicamente intuitivo allo studio del legame negli idrocarburi insaturi.

Ora volgiamo la nostra attenzione alla descrizione degli orbitali molecolari delocalizzati occupati da questi elettroni π. Bisogna rendersi conto che l'operatore hamiltoniano che stiamo considerando contiene un potenziale effettivo dovuto alla presenza degli elettroni nella struttura σ e che, nella nostra trattazione, la forma esplicita di questo operatore hamiltoniano effettivo non è stata ancora specificata. Avendo ciò in mente, ritorniamo all'etene. Qui, ciascun atomo di carbonio contribuisce con un orbitale $2p_z$ all'orbitale delocalizzato π, e facendo uso dello stesso metodo utilizzato per descrivere il legame σ della funzione d'onda di H_2, vorremmo scrivere la funzione d'onda dell'orbitale π dell'etilene, ψ_π, nella maniera seguente

$$\psi_\pi = c_1 2p_{z\mathrm{A}} + c_2 2p_{z\mathrm{B}} \tag{10.15}$$

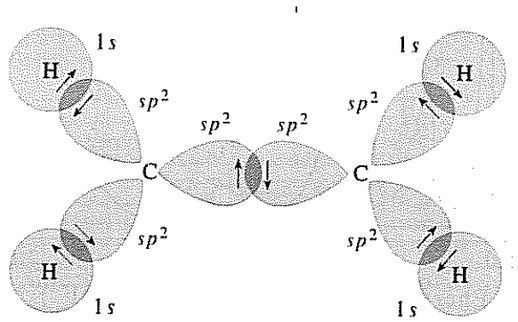


Figura 10.19
La struttura del legame σ di una molecola di etene.

Il determinante secolare associato a questa funzione d'onda è

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \tag{10.16}$$

dove gli H_{ij} sono integrali contenenti l'operatore hamiltoniano effettivo e gli S_{ij} sono gli integrali di sovrapposizione contenenti gli orbitali atomici $2p_z$. Dal momento che nell'etene gli atomi di carbonio sono equivalenti, si avrà $H_{11} = H_{22}$. Gli elementi diagonali dell'operatore hamiltoniano nel determinante secolare si chiamano *integrali di Coulomb*. Gli elementi dell'operatore hamiltoniano che stanno al di fuori della diagonale si chiamano *integrali di risonanza* o *integrali di scambio*. Si noti che l'integrale di risonanza contiene due centri atomici perché esso riceve un contributo da parte di orbitali atomici situati su due atomi di carbonio differenti. Per determinare le energie e gli orbitali molecolari associati, abbiamo bisogno di specificare l'operatore hamiltoniano effettivo o, in alternativa, proponiamo approssimazioni per calcolare i vari elementi del determinante secolare. Qui prendiamo in esame una approssimazione proposta da Erich Hückel nel 1930, la quale, assieme a varie estensioni e modificazioni, è stata largamente utilizzata in chimica organica. Esistono tre semplici asserzioni della *teoria degli orbitali molecolari di Hückel*. Primo, gli integrali di sovrapposizione, S_{ij}, vengono posti uguali a zero a meno che $i = j$, nel qual caso si ha $S_{ii} = 1$. Secondo, si assume che tutti gli integrali di Coulomb (gli elementi diagonali dell'operatore hamiltoniano nel determinante secolare) siano gli stessi per tutti gli atomi di carbonio e vengono comunemente indicati con α. Terzo, si assume che gli integrali di risonanza che coinvolgono atomi di carbonio adiacenti siano uguali e vengono indicati con β; i rimanenti integrali di risonanza si pongono uguali a zero. Così, il determinante secolare di Hückel per l'etene (equazione 10.16) è dato da

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \tag{10.17}$$

Le due soluzioni di questo determinante secolare sono $E = \alpha \pm \beta$.

Per determinare quantitativamente l'energia, avremmo bisogno di conoscere l'operatore hamiltoniano effettivo. Fortunatamente, nella teoria di Hückel, non abbiamo bisogno di preoccuparci di ciò, perché α e β sono valori assegnati la cui determinazione va affidata alle misure sperimentali. Dal momento che α approssima l'energia di un elettrone in un orbitale $2p_z$ isolato, la si può utilizzare come punto di riferimento per lo zero dell'energia. La grandezza β è stata determinata grazie alla considerazione di una varietà di dati sperimentali e viene fornito un valore di circa -75 kJ mol^{-1}. Le approssimazioni di Hückel ci permettono di determinare le energie (in termini di α e di β) e le funzioni d'onda degli orbitali molecolari π senza precisare esplicitamente l'operatore hamiltoniano.

Nell'etene esistono due elettroni π, i quali, nello stato fondamentale, occupano entrambi l'orbitale di minima energia. Siccome β è negativa, l'energia più bassa è $E = \alpha + \beta$. L'energia degli elettroni π dell'etilene è $E_\pi = 2\alpha + 2\beta$. La figura 10.20 illustra il diagramma dei livelli energetici degli elettroni π dell'etene (cf. la figura 10.17). Dato che α viene usata per fissare lo zero dell'energia, le due energie che si ricavano dal determinante secolare, $E = \alpha \pm \beta$, devono corrispondere agli orbitali di legame e di antilegame.

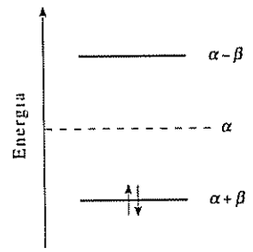


Figura 10.20
La configurazione elettronica dello stato fondamentale degli elettroni π nell'etene

ESEMPIO 10.6 Si ricavino gli orbitali molecolari di legame di Hückel per l'etene.

Soluzione
Va ricordato dal paragrafo 7–2 che l'equazione secolare dell'equazione 10.16 ha origine dalla seguente coppia di equazioni algebriche lineari in c_1 e c_2:

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0$$

e

$$c_1(H_{12} - ES_{12}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0$$

Facendo uso delle approssimazioni di Hückel, riscriviamo queste equazioni nella seguente forma

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0$$

e

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) = 0$$

Per trovare i valori di c_1 e c_2 associati a ciascun valore di E, andiamo a sostituire un valore permesso di E e risolviamo rispetto ai coefficienti. Per $E = \alpha + \beta$, entrambe le equazioni danno $c_1 = c_2$. Quindi,

$$\psi_\pi = c_1(2p_{z,A} + 2p_{z,B})$$

Il valore di c_1 può essere ricavato richiedendo che la funzione d'onda sia normalizzata. La condizione di normalizzazione di ψ_π dà

$$c_1^2(1 + 2S + 1) = 1$$

Usando l'assunzione di Hückel $S = 0$, scopriamo che $c_1 = 1/\sqrt{2}$. L'esercizio 10–24 richiede la determinazione della funzione d'onda per $E = \alpha - \beta$.

10.6. Il butadiene è stabilizzato grazie ad un'energia di delocalizzazione

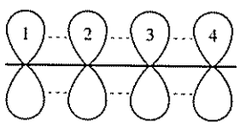


Figura 10.21
Rappresentazione schematica degli orbitali $2p_z$ di ogni atomo di carbonio presente nella molecola di butadiene

Il caso del butadiene è più interessante di quello dell'etene. Ignoreremo il fatto che il butadiene esiste nelle configurazioni *cis* e *trans*, e rappresenteremo la molecola semplicemente come una sequenza lineare di quattro atomi di carbonio, ciascuno dei quali contribuisce con un orbitale $2p_z$ all'orbitale di elettrone π (figura 10.21). Dal momento che stiamo considerando una combinazione lineare di quattro orbitali atomici, la dimensione del determinante secolare sarà 4×4 e darà origine a quattro energie differenti e quattro orbitali molecolari π differenti. Possiamo esprimere tutti gli orbitali molecolari, ψ_i, per mezzo della singola espressione

$$\psi_i = \sum_{j=1}^{4} c_{ij} 2p_{zj} \qquad (10.18)$$

dove i c_{ij} sono i coefficienti dell'orbitale atomico $2p_z$ dell'atomo j-esimo ($2p_{zj}$) nell'orbitale molecolare i-esimo. L'equazione secolare per la molecola del butadiene è (esercizio 10–26)

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{13} - ES_{13} & H_{23} - ES_{23} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{14} - ES_{14} & H_{24} - ES_{24} & H_{34} - ES_{34} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0 \qquad (10.19)$$

Usando le approssimazioni di Hückel, si ha $H_{jj} = \alpha$, $S_{jj} = 1$, $S_{ij} = 0$ se $i \neq j$ e $H_{ij} = \beta$ per atomi di carbonio adiacenti, mentre vale $H_{ij} = 0$ per atomi di carbonio distanti. Quindi, si ha $H_{12} = H_{23} = H_{34} = \beta$ e $H_{13} = H_{14} = H_{24} = 0$, perciò il determinante secolare diventa

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (10.20)$$

Se in ciascuna colonna raccogliamo a fattore β e poniamo $x = (\alpha - E)/\beta$, allora possiamo riscrivere questa equazione secolare nella maniera seguente

$$\beta^4 \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad (10.21)$$

Sviluppando questo determinante (appendice E), l'equazione secolare è

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0 \qquad (10.22)$$

Possiamo risolvere questa equazione rispetto a x^2 per ottenetre

$$x^2 = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} \qquad (10.23)$$

da cui ricaviamo le quattro radici $x = \pm 1.618,\ \pm 0.618$.

Ricordando che $x = (\alpha - E)/\beta$ e che β è una grandezza negativa, possiamo costruire il diagramma di Hückel dei livelli energetici per il butadiene, come illustrato nella figura 10.22. Nel butadiene esistono quattro elettroni π e, nello stato fondamentale, essi vanno ad occupare i due orbitali con energia più bassa (figura 10.22). L'energia totale degli elettroni π del butadiene è

$$\begin{aligned} E_\pi &= 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) \\ &= 4\alpha + 4.472\beta \end{aligned} \qquad (10.24)$$

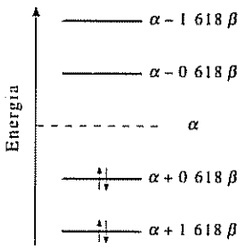


Figura 10.22
La configurazione elettronica dello stato fondamentale degli elettroni π del butadiene

Possiamo fare un'interessante confronto tra l'energia data nell'equazione 10.24 e quella prevista per una struttura localizzata in cui due elettroni π sono situati rispettivamente tra gli atomi di carbonio 1 e 2 e tra gli atomi di carbonio 3 e 4. Questa struttura localizzata è equivalente a due molecole isolate di etene. Abbiamo ricavato che l'energia dell'orbitale π dell'etene è $2\alpha + 2\beta$. Confrontando l'energia delle due molecole di etene con quella ottenuta per gli orbitali delocalizzati del butadiene, osserviamo che esiste una stabilizzazione energetica che risulta dalla delocalizzazione, E_{deloc}:

$$E_{\text{deloc}} = E_\pi(\text{butadiene}) - 2E_\pi(\text{etene}) = 0.472\beta < 0 \qquad (10.25)$$

Se utilizziamo il valore -75 kJ mol^{-1} per β, l'energia di delocalizzazione del butadiene è dell'ordine di 35 kJ mol^{-1}. Questa è l'energia con la quale il butadiene si stabilizza rispetto ai due doppi legami isolati, ossia la stabilità che il butadiene ottiene grazie al fatto che i suoi elettroni π sono delocalizzati sull'intera lunghezza della molecola anziché essere localizzati sui legami alle estremità.

Associato a ciascuna delle quattro energie del butadiene che abbiamo ricavato vi è un orbitale molecolare. Per specificare questi orbitali molecolari, abbiamo bisogno di determinare i coefficienti c_{ij} dell'equazione 10.18. Il metodo è lo stesso di quello

che abbiamo adottato nell'esempio 10–6, ma l'algebra è un po' più laboriosa (si veda l'esercizio 10–28) Le funzioni d'onda che risultano sono

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= 0.3717 \cdot 2p_{z1} + 0.6015 \cdot 2p_{z2} + 0.6015 \cdot 2p_{z3} + 0.3717 \cdot 2p_{z4} \\
&\qquad E_1 = \alpha + 1.618\beta \\
\psi_2 &= 0.6015 \cdot 2p_{z1} + 0.3717 \cdot 2p_{z2} - 0.3717 \cdot 2p_{z3} - 0.6015 \cdot 2p_{z4} \\
&\qquad E_2 = \alpha + 0.618\beta \\
\psi_3 &= 0.6015 \cdot 2p_{z1} - 0.3717 \cdot 2p_{z2} - 0.3717 \cdot 2p_{z3} + 0.6015 \cdot 2p_{z4} \\
&\qquad E_3 = \alpha - 0.618\beta \\
\psi_4 &= 0.3717 \cdot 2p_{z1} - 0.6015 \cdot 2p_{z2} + 0.6015 \cdot 2p_{z3} - 0.3717 \cdot 2p_{z4} \\
&\qquad E_4 = \alpha - 1.618\beta
\end{aligned} \tag{10.26}$$

e questi orbitali molecolari sono illustrati schematicamente nella figura 10.23. Si noti che aumentando l'energia dell'orbitale molecolare aumenta anche il numero dei nodi. Questo è un risultato generale valido per gli orbitali molecolari π.

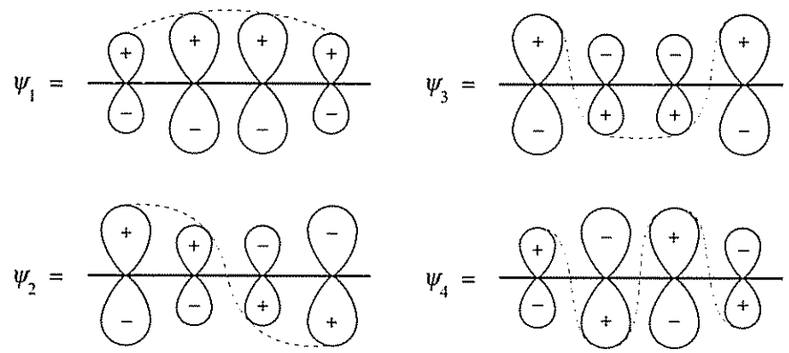


Figura 10.23
Rappresentazione schematica degli orbitali molecolari π del butadiene Notare che l'energia corrispondente aumenta col numero dei nodi

ESEMPIO 10.7 Si verifichi che la ψ_1 che appare nell'equazione 10.26 è normalizzata ed è ortogonale a ψ_2.

Soluzione
Per prima cosa, vogliamo dimostrare che

$$\int d\tau \psi_1^* \psi_1 = 1$$

Usando il fatto che la teoria di Hückel (nella forma in cui l'abbiamo discussa) pone tutti gli integrali di sovrapposizione uguali a zero, abbiamo

$$\int d\tau \psi_1^* \psi_1 = (0.3717)^2 + (0.6015)^2 + (0.6015)^2 + (0.3717)^2 = 1.000$$

Per dimostrare che ψ_1 è ortogonale a ψ_2, dobbiamo far vedere che

$$\int d\tau \psi_1^* \psi_2 = 0$$

Ancora una volta, siccome tutti gli integrali di sovrapposizione sono nulli, abbiamo

$$\begin{aligned}
\int d\tau \psi_1^* \psi_2 &= (0.3717)(0.6015) + (0.6015)(0.3717) \\
&\quad -(0.6015)(0.3717) - (0.3717)(0.6015) = 0
\end{aligned}$$

È immediato dimostrare che tutti e quattro gli orbitali molecolari dell'equazione 10.26 sono normalizzati e mutuamente ortogonali.

Come esempio finale, prendiamo in considerazione il benzene. Ora affrontiamo questo problema facendo uso dei principi base della teoria di Hückel delineata in precedenza. Nel capitolo 12, impareremo che considerando le proprietà di simmetria della molecola, si possono ottenere gli stessi risultati senza eseguire molta algebra noiosa. Il benzene possiede sei atomi di carbonio, ciascuno dei quali fornisce un orbitale $2p_z$, con cui costruire gli orbitali molecolari π. Siccome stiamo considerando combinazioni lineari di sei orbitali atomici, la dimensione del determinante secolare sarà 6×6 e darà origine a sei diverse energie e sei differenti orbitali molecolari π. L'equazione secolare di Hückel per il benzene è data da (esercizio 10–29)

$$\begin{vmatrix}
\alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\
\beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\
0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\
0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\
0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\
\beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E
\end{vmatrix} = 0 \tag{10.27}$$

Questo determinante secolare 6×6 conduce ad un polinomio si sesto grado in E. Sfruttando lo stesso metodo utilizzato per il butadiene, poniamo $x = (\alpha - E)/\beta$. Il determinante secolare che risulta si può sviluppare ottenendo

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0 \tag{10.28}$$

Le sei soluzioni di questa equazione sono $x = \pm 1$, ± 1, e ± 2, fornendo, per i sei orbitali molecolari, le seguenti energie:

$$\begin{aligned}
E_1 &= \alpha + 2\beta \\
E_2 &= E_3 = \alpha + \beta \\
E_4 &= E_5 = \alpha - \beta \\
E_6 &= \alpha - 2\beta
\end{aligned} \tag{10.29}$$

Nella figura 10.24 viene dato il diagramma dei livelli energetici di Hückel per il benzene. I sei elettroni π sono situati nei tre orbitali molecolari di energia più bassa L'energia totale degli elettroni π nel benzene è data da

$$E_\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta \tag{10.30}$$

Confrontata con l'energia degli elettroni π di tre molecole di etene, l'energia di delocalizzazione (o risonanza) nel benzene è 2β. Quindi, la teoria degli orbitali molecolari di Hückel prevede che il benzene sia reso stabile grazie a circa 150 kJ·mol^{-1}.

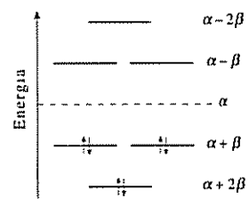


Figura 10.24
Configurazione elettronica degli elettroni π nello stato fondamentale del benzene

Le risultanti funzioni d'onda per i sei orbitali molecolari π del benzene sono date da

$$\psi_1 = \tfrac{1}{\sqrt{6}}(2p_{z1} + 2p_{z2} + 2p_{z3} + 2p_{z4} + 2p_{z5} + 2p_{z6}) \qquad E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\psi_2 = \tfrac{1}{\sqrt{4}}(2p_{z2} + 2p_{z3} - 2p_{z5} - 2p_{z6}) \qquad E_2 = \alpha + \beta$$

$$\psi_3 = \tfrac{1}{\sqrt{3}}(2p_{z1} + \tfrac{1}{2}2p_{z2} - \tfrac{1}{2}2p_{z3} - 2p_{z4} - \tfrac{1}{2}2p_{z5} + \tfrac{1}{2}2p_{z6}) \qquad E_3 = \alpha + \beta$$

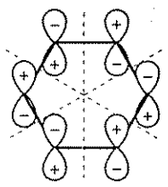
$$\psi_4 = \tfrac{1}{\sqrt{4}}(2p_{z2} - 2p_{z3} + 2p_{z5} - 2p_{z6}) \qquad E_4 = \alpha - \beta$$

$$\psi_5 = \tfrac{1}{\sqrt{3}}(2p_{z1} - \tfrac{1}{2}2p_{z2} - \tfrac{1}{2}2p_{z3} + 2p_{z4} - \tfrac{1}{2}2p_{z5} - \tfrac{1}{2}2p_{z6}) \qquad E_5 = \alpha - \beta$$

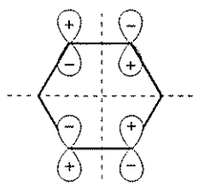
$$\psi_6 = \tfrac{1}{\sqrt{6}}(2p_{z1} - 2p_{z2} + 2p_{z3} - 2p_{z4} + 2p_{z5} - 2p_{z6}) \qquad E_6 = \alpha - 2\beta \qquad (10.31)$$

ESEMPIO 10.8 Si disegnino gli orbitali molecolari π del benzene e si indichino i piani nodali.

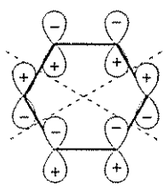
Soluzione



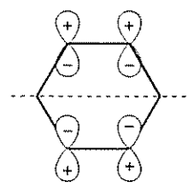
ψ_6 $\qquad E = \alpha - 2\beta$



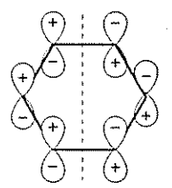
ψ_4 $\qquad E = \alpha - \beta$



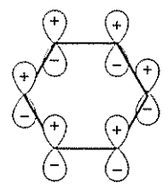
ψ_5 $\qquad E = \alpha - \beta$



ψ_2 $\qquad E = \alpha + \beta$



ψ_3 $\qquad E = \alpha + \beta$



ψ_1 $\qquad E = \alpha + 2\beta$

Si noti che, così come abbiamo visto per l'etene e il butadiene, l'energia cresce col numero dei piani nodali.

Esercizi

10–1. Si verifichi che $\psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s \pm 2p_z)$ è normalizzata.

10–2. Si verifichi che i tre orbitali ibridi sp^2 dati nelle equazioni dalla 10.3 alla 10.5 sono normalizzati.

10–3. Provare che i tre orbitali ibridi sp^2 dati nelle equazioni dalla 10.3 alla 10.5 sono diretti ad angoli di 120° l'uno rispetto all'altro. (Si veda l'esempio 10–4)

10–4. Rappresentare i tre orbitali ibridi dati nelle equazioni che vanno dalla 10.3 alla 10.5 in forma vettoriale, dove il coefficiente di $2p_x$ è la componente x e il coefficiente di $2p_z$ è la componente z. Ora determinare gli angoli tra gli orbitali ibridi usando la formula del prodotto scalare di due vettori. (Non va incluso l'orbitale $2s$ perché è a simmetria sferica, perciò non possiede direzionalità)

10–5. I tre seguenti orbitali sono equivalenti ai tre orbitali ibridi sp^2 dati nelle equazioni dalla 10.3 alla 10.5

$$\phi_1 = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} 2s - \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} 2p_x + \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} 2p_z$$

$$\phi_2 = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} 2s + \frac{1}{2}(1 + 3^{-1/2})2p_x + \frac{1}{2}(1 - 3^{-1/2})2p_z$$

$$\phi_3 = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} 2s + \frac{1}{2}(-1 + 3^{-1/2})2p_x - \frac{1}{2}(1 + 3^{-1/2})2p_z$$

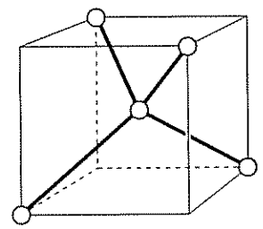
Per prima cosa si verifichi che questi orbitali sono normalizzati Ora si utilizzi il metodo introdotto nell'esercizio 10–4 per mostrare che gli angoli tra questi orbitali sono di 120°. (Questi sono gli stessi orbitali scritti nelle equazioni dalla 10.3 alla 10.5 ruotati di 45°)

10–6. Dato il seguente orbitale ibrido sp

$$\xi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s + 2p_z)$$

costruirne un secondo imponendo che esso sia normalizzato ed ortogonale a ξ_1.

10–7. Nella seguente figura è illustrata la relazione tra un tetraedro ed un cubo:



Si faccia uso di questa figura per dimostrare che gli angoli di legame di un tetraedro regolare sono di 109 47°. (*Suggerimento*: Se si pone la lunghezza del lato del cubo uguale ad a, allora, per il teorema di Pitagora, la diagonale di una faccia del cubo possiede una lunghezza pari a $\sqrt{2}\,a$. La distanza di una faccia dal centro del cubo è uguale ad $a/2$. Facendo uso di questa informazione, si determini l'angolo del tetraedro.)

10–8. Verificare che gli orbitali ibridi sp^3 dati nelle equazioni dalla 10.6 alla 10.9 sono ortonormali.

10–9. Utilizzando l'approccio vettoriale descritto nell'esercizio 10–4, dimostrare che il coseno dell'angolo formato dagli orbitali ibridi sp^3 dati nelle equazioni dalla 10.6 alla 10.9 è $-1/3$. Quanto vale l'angolo?

10–10. Gli orbitali ibridi sp^3 forniti nelle equazioni dalla 10.6 alla 10.9 sono simmetrici ma non unici. In questo esercizio costruiamo un insieme equivalente. Possiamo scrivere i quattro orbitali ibridi sp^3 dell'atomo di carbonio nella maniera seguente

$$\begin{aligned}\xi_1 &= a_1 2s + b_1 2p_x + c_1 p_y + d_1 2p_z\\ \xi_2 &= a_2 2s + b_2 2p_x + c_2 p_y + d_2 2p_z\\ \xi_3 &= a_3 2s + b_3 2p_x + c_3 p_y + d_3 2p_z\\ \xi_4 &= a_4 2s + b_4 2p_x + c_4 p_y + d_4 2p_z\end{aligned} \qquad (1)$$

Con la richiesta che questi quattro orbitali ibridi siano equivalenti, abbiamo che $a_1 = a_2 = a_3 = a_4$. Dal momento che c'è un orbitale $2s$ distribuito tra i quattro orbitali ibridi equivalenti, diciamo inoltre che $a_1^2+a_2^2+a_3^2+a_4^2 = 1$. Perciò abbiamo che $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 1/\sqrt{4}$. Senza perdita di generalità, assumiamo che uno degli orbitali ibridi sia diretto lungo l'asse z positivo. Siccome gli orbitali $2p_x$ e $2p_y$ sono diretti rispettivamente soltanto lungo gli assi x e y, allora in questo orbitale b e c sono nulli. Se poniamo che questo orbitale sia ξ_1, allora si ha

$$\xi_1 = \frac{1}{\sqrt{4}}2s + d_1 2p_z$$

Richiedendo che ξ_1 sia normalizzato, mostrare che

$$\xi_1 = \frac{1}{\sqrt{4}}2s + \sqrt{\frac{3}{4}}2p_z \qquad (2)$$

L'equazione 2 è il primo dei nostri quattro orbitali ibridi sp^3.

Senza alcuna perdita di generalità, si assuma che il secondo orbitale ibrido giaccia sul piano x-z, cosicché

$$\xi_2 = \frac{1}{\sqrt{4}}2s + b_2 2p_x + d_2 2p_z \qquad (3)$$

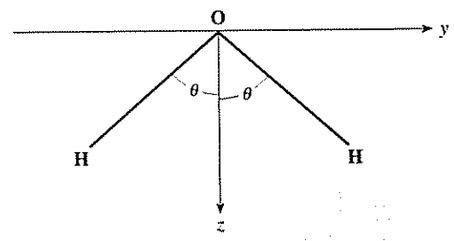
Si faccia vedere che richiedendo che ξ_2 sia normalizzato e ortogonale a ξ_1, allora si ottiene

$$\xi_2 = \frac{1}{\sqrt{4}}2s + \sqrt{\frac{2}{3}}2p_x - \frac{1}{\sqrt{12}}2p_z$$

Dimostrare che l'angolo tra ξ_1 e ξ_2 è di 109.47°. Ora si ricavi ξ_3 in maniera tale che esso sia normalizzato ed ortogonale a ξ_1 e ξ_2. Infine, si determini ξ_4.

10–11. Calcolare l'angolo di legame tra ψ_1 e ψ_2 che appaiono nell'esempio 10–4 usando l'approccio vettoriale descritto nell'esercizio 10–4. (Ricordarsi di non usare la parte $2s$ di ψ_1 e di ψ_2.)

10–12. Facendo uso del sistema di coordinate mostrato qui sotto nel caso di una molecola d'acqua,



mostrare che possiamo scrivere i due orbitali molecolari ibridi di legame sull'atomo di ossigeno nella maniera seguente

$$\psi_1 = N[\gamma 2s + (\sin\theta)2p_y + (\cos\theta)2p_z]$$

e

$$\psi_2 = N[\gamma 2s - (\sin\theta)2p_y + (\cos\theta)2p_z]$$

dove γ è una costante e N è una costante di normalizzazione. Ora si sfrutti il fatto che questi orbitali devono essere ortogonali per dimostrare che

$$\cos^2\theta - \sin^2\theta = \cos 2\theta = -\gamma^2$$

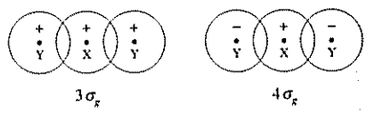
Infine, dato che l'angolo di legame H–O–H dell'acqua è 104.5°, determinare gli orbitali ibridi ortonormali ψ_1 e ψ_2 (vedere le equazioni 10.12 e 10.13)

10–13. Nell'esercizio 10–12, avete ricavato due orbitali ibridi di legame per l'atomo di ossigeno della molecola dell'acqua. In questo esercizio, determineremo i due orbitali equivalenti delle coppie solitarie. Cominciando dai risultati dell'esercizio 10–12, mostrare che il terzo orbitale ibrido sp^2 è dato dall'espressione

$$\psi_3 = 0.77 \cdot 2s - 0.64 \cdot 2p_z$$

A questo punto, gli orbitali delle coppie solitarie sono dati da ψ_3 e dall'orbitale $2p_x$ dell'ossigeno. Costruite due orbitali equivalenti di coppie solitarie creando le opportune combinazioni lineari di ψ_3 e dell'orbitale $2p_x$. Quale coppia di orbitali, ψ_3 e $2p_x$, oppure il vostro insieme di orbitali equivalenti, è la descrizione corretta degli orbitali delle coppie solitarie per la molecola dell'acqua? Date una spiegazione dei vostri ragionamenti.

10–14. La figura 10.9 illustra una rappresentazione schematica dei vari orbitali molecolari di una molecola lineare AH_2. Potremmo tracciare disegni simili per gli orbitali molecolari di una molecola lineare XY_2. Ad esempio, gli orbitali molecolari $3\sigma_g$ e $4\sigma_g$ si possono rappresentare nella maniera seguente:



Disegnare una rappresentazione schematica degli orbitali $2\sigma_u$, $1\pi_u$, $2\pi_u$ e $1\pi_g$.

10–15. Spiegare perché le energie degli orbitali $3\sigma_g$ e $2\sigma_u$ per una molecola XY_2 sono insensibili a piccole variazioni dell'angolo di legame.

10–16. Si spieghi perché gli orbitali doppiamente degeneri $1\pi_u$ di una molecola lineare XY_2 non rimangono degeneri quando la molecola viene piegata.

10–17. Spiegare perché l'orbitale molecolare $3\sigma_u$ di una molecola lineare XY_2 aumenta di energia all'incurvarsi della molecola. (*Suggerimento*: L'orbitale molecolare $3\sigma_u$ è una combinazione lineare degli orbitali $2p_z$ provenienti da ciascun atomo.)

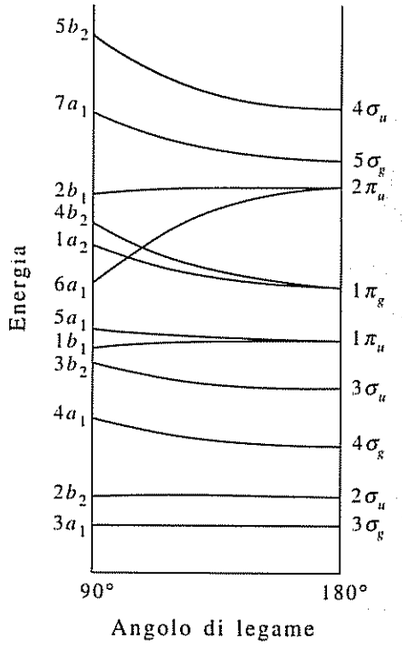


Figura 10.25
Il diagramma di correlazione di Walsh per gli elettroni di valenza di una molecola XY_2. La parte destra del diagramma fornisce l'ordinamento energetico degli orbitali molecolari per un angolo di legame Y–X–Y di 180°. La parte sinistra dà l'ordinamento energetico degli orbitali molecolari per un angolo di legame Y–X–Y di 90°. Le linee continue ci dicono che le energie degli orbitali molecolari dipendono dagli angoli di legame Y–X–Y che stanno tra 90° e 180°. Gli orbitali $1\sigma_g$, $2\sigma_g$ e $1\sigma_u$ corrispondono agli elettroni interni $1s$ degli atomi legati e nella figura non vengono mostrati.

10–18. Si faccia uso della figura 10.25 per prevedere se le seguenti molecole sono lineari o piegate:

a. CO_2 b. CO_2^+ c. CF_2

10–19. Si faccia uso della figura 10.25 per prevedere se le seguenti molecole sono lineari o piegate:

a. OF_2 b. NO_2^+ c. CN_2

10–20. I diagrammi di correlazione di Walsh possono essere usati per prevedere la forma delle molecole poliatomiche che contengono più di tre atomi. In questo e nei successivi tre esercizi prendiamo in considerazione molecole dotate della formula generale XH_3. Limiteremo la nostra discussione alle molecole XH_3 in cui tutti gli angoli di legame H–X–H sono uguali. Se la molecola è planare, allora l'angolo di legame H–X–H è di 120°. Una molecola non planare XH_3, quindi, possiede un angolo di legame H–X–H che è minore di 120°. La figura 10.26 illustra il diagramma di correlazione di Walsh che descrive come cambiano le energie degli orbitali molecolari di una molecola XH_3 in funzione dell'angolo di legame H–X–H. Notare che siccome XH_3 non è lineare, i simboli utilizzati per descrivere gli orbitali sui due lati del diagramma di correlazione non sono σ e π. Osserviamo che l'orbitale molecolare con la minima energia non dipende dall'angolo di legame H–X–H. Quali orbitali atomici contribuiscono alla formazione dell'orbitale molecolare di minima energia? Spiegare perché l'energia del succitato orbitale molecolare non dipende dalle variazioni dell'angolo di legame H–X–H.

10–21. Si consideri il diagramma di correlazione di Walsh fornito nella figura 10.26. L'orbitale molecolare $2a_1'$ della molecola planare XH_3 è una combinazione lineare dell'orbitale $2p$ di X giacente nel piano molecolare e dell'orbitale $1s$ di ciascun atomo di idrogeno. Perché l'energia di questo orbitale molecolare cresce al diminuire dell'angolo di legame H–X–H da 120° a 90°?

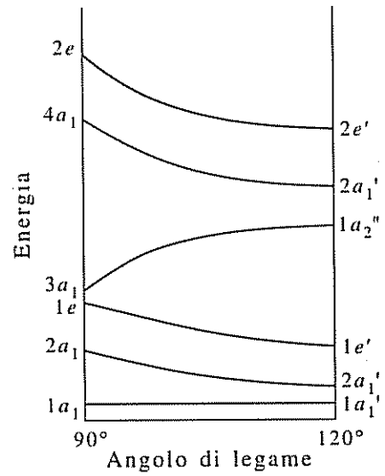


Figura 10.26
Diagramma di correlazione di Walsh per le molecole XH_3. La parte destra del diagramma fornisce l'ordinamento energetico degli orbitali molecolari per un angolo di legame H–X–H di 120°. La parte sinistra dà l'ordinamento energetico degli orbitali molecolari per un angolo di legame H–X–H di 90°. Le curve continue ci dicono come le energie degli orbitali molecolari dipendono dagli angoli di legame H–X–H compresi tra 90° e 120°.

10–22. Gli orbitali indicati con la lettera "e" in un diagramma di correlazione di Walsh sono doppiamente degeneri. Quali orbitali atomici possono contribuire agli orbitali molecolari $1e'$ della molecola planare XH_3?

10–23. Si utilizzi il diagramma di correlazione di Walsh della figura 10.26 per determinare quale delle seguenti molecole è planare: (a) BH_3, (b) CH_3, (c) CH_3^- e (d) NH_3. (Gli orbitali designati con la lettera "e" sono doppiamente degeneri.)

10–24. Dimostrare che l'orbitale molecolare π corrispondente all'energia $E = \alpha - \beta$ dell'etene è $\psi_\pi = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_{z\mathrm{A}} - 2p_{z\mathrm{B}})$.

10–25. Generalizzare la trattazione che abbiamo presentato sulla teoria degli orbitali molecolari di Hückel per l'etene, al fine di includere la sovrapposizione di $2p_{z\mathrm{A}}$ e $2p_{z\mathrm{B}}$. Determinare le energie e le funzioni d'onda.

10–26. Far vedere che i quattro orbitali molecolari del butadiene (equazione 10.18),

$$\psi_i = \sum_{j=1}^{4} c_{ij} 2p_{zj}$$

conducono al determinante secolare dato nell'equazione 10.19.

10–27. Dimostrare che

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

dà l'equazione algebrica

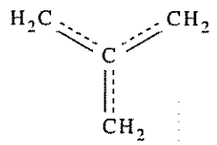
$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

10–28. Si dimostri che i quattro orbitali molecolari π del butadiene sono dati dall'equazione 10.26.

10–29. Si ottenga il determinante secolare della teoria di Hückel per il benzene (si veda l'equazione 10.27).

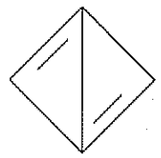
10–30. Calcolate le energie dell'elettrone π di Hückel del ciclobutadiene. Cosa dicono le regole di Hund riguardo allo stato fondamentale del ciclobutadiene? Confrontate la stabilità del ciclobutadiene con quella di due molecole di etilene isolate.

10–31. Calcolare l'energia dell'elettrone π di Hückel del trimetilenmetano:



Si confronti l'energia dell'elettrone π del trimetilenmetano con quella di due molecole isolate di etilene.

10–32. Calcolare i livelli energetici e l'energia totale dell'elettrone π del biciclobutadiene:



10–33. Verificare che gli orbitali molecolari di Hückel del benzene dati nelle equazioni 10.31 sono ortonormali.

10–34. Impostate, ma non tentate di risolvere, l'equazione secolare della teoria degli orbitali molecolari di Hückel per la naftalina, $C_{10}H_8$.

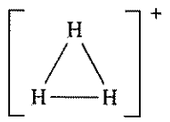
10–35. Il calcolo di Hückel della naftalina, $C_{10}H_8$, fornisce i livelli energetici degli orbitali molecolari $E_i = \alpha + m_i\beta$, in cui i 10 valori di m_i sono 2.3028, 1.6180, 1.3029, 1.0000, 0.6180, -0.6180, -1.0000, -1.3029, -1.6180 e -2.3028. Si calcoli l'energia dello stato fondamentale dell'elettrone π della naftalina.

10–36. L'energia totale dell'elettrone π della naftalina (esercizio 10–35) è

$$E_n = 10\alpha + 13.68\beta$$

Si calcoli l'energia di delocalizzazione della naftalina.

10–37. Usando la teoria degli orbitali molecolari di Hückel, determinare se lo stato più stabile di H_3^+ è quello lineare (H–H–H^+) o quello triangolare



Ripetere il calcolo per H_3 e per H_3^-.

10–38. Si imposti il determinante secolare della teoria di Hückel per la piridina.

10–39. I coefficienti della teoria degli orbitali molecolari di Hückel possono essere utilizzati per calcolare la distribuzione di carica e gli ordini di legame. Come esempio concreto, useremo il butadiene. Gli orbitali molecolari del butadiene si possono esprimere come

$$\psi_i = \sum_{j=1}^{4} c_{ij} 2p_{zj}$$

dove i c_{ij} vengono determinati per mezzo dell'insieme di equazioni lineari algebriche che portano all'equazione secolare. I risultanti orbitali molecolari del butadiene sono dati dalle equazioni 10.26:

$$\psi_1 = 0.3717\ 2p_{z1} + 0.6015\ 2p_{z2} + 0.6015\ 2p_{z3} + 0.3717\ 2p_{z4}$$

$$\psi_2 = 0.6015\ 2p_{z1} + 0.3717\ 2p_{z2} - 0.3717\ 2p_{z3} - 0.6015\ 2p_{z4}$$

$$\psi_3 = 0.6015\ 2p_{z1} - 0.3717\ 2p_{z2} - 0.3717\ 2p_{z3} + 0.6015\ 2p_{z4}$$

$$\psi_4 = 0.3717\ 2p_{z1} - 0.6015\ 2p_{z2} + 0.6015\ 2p_{z3} - 0.3717\ 2p_{z4}$$

Questi orbitali molecolari sono presentati schematicamente nella figura 10.23. Siccome nell'equazione 10.20 abbiamo posto $S_{ij} = \delta_{ij}$, abbiamo in effetti assunto che i $2p_z$ siano ortonormali. Sfruttando questo fatto, si mostri che i c_{ij} soddisfano

$$\sum_{j=1}^{4} c_{ij}^2 = 1 \qquad i = 1,\ 2,\ 3,\ 4 \tag{1}$$

L'equazione 1 ci permette di interpretare c_{ij}^2 come la frazione di carica dell'elettrone π sull'atomo j-esimo di carbonio dovuta ad un elettrone nell'orbitale molecolare i-esimo. Quindi, la carica totale dell'elettrone π sull'atomo j-esimo di carbonio è

$$q_j = \sum_i n_i c_{ij}^2 \tag{2}$$

dove n_i è il numero di elettroni nell'orbitale molecolare i-esimo. Mostrare che per il butadiene si ha

$$\begin{aligned} q_1 &= 2c_{11}^2 + 2c_{21}^2 + 0c_{31}^2 + 0c_{41}^2 \\ &= 2(0.3717)^2 + 2(0.6015)^2 \\ &= 1.000 \end{aligned}$$

Far vedere che anche le altre q sono uguali ad uno, indicando che gli elettroni π del butadiene sono uniformemente distribuiti sulla molecola.

10–40. Un'altra grandezza interessante che si può definire in termini dei c_{ij} dell'esercizio 10–39 è l'ordine di legame π. Possiamo interpretare il prodotto $c_{ir}c_{is}$ come la carica dell'elettrone π nell'orbitale molecolare i-esimo tra gli atomi di carbonio adiacenti r e s. Definiamo l'ordine di legame π tra gli atomi di carbonio adiacenti r e s tramite l'espressione

$$P_{rs}^{\pi} = \sum_i n_i c_{ir} c_{is} \tag{1}$$

dove n_i è il numero di elettroni π che si trovano nell'orbitale molecolare i-esimo. Mostrare che per il butadiene di ha

$$P_{12}^{\pi} = 0.8942$$

e

$$P_{23}^{\pi} = 0.4473$$

Chiaramante, per simmetria vale $P_{12}^{\pi} = P_{34}^{\pi}$. Se rammentiamo che vi è un legame σ tra ciascun atomo di carbonio, allora possiamo definire un ordine di legame totale

$$P_{rs}^{\text{totale}} = 1 + P_{rs}^{\pi} \tag{2}$$

dove il primo termine del membro di destra è dovuto al legame σ tra gli atomi r e s. Per il butadiene, si dimostri che

$$\begin{aligned} P_{12}^{\text{totale}} &= P_{34}^{\text{total}} = 1.894 \\ P_{23}^{\text{totale}} &= 1.447 \end{aligned} \tag{3}$$

Le equazioni 3 sono in ottimo accordo con le osservazioni sperimentali concernenti la reattività di tali legami nel butadiene.

10–41. Si calcoli l'energia di delocalizzazione, la carica su ciascun atomo di carbonio e l'ordine di legame del radicale, del catione e dell'anione allilici. Si disegni un abbozzo degli orbitali molecolari del sistema allilico.

10–42. Per il benzene, si calcoli la carica dell'elettrone π su ciascun atomo di carbonio e l'ordine di legame totale. Si commenti il risultato.

10–43. Grazie alla simmetria insita nei determinanti secolari della teoria di Hückel per i polieni coniugati lineari e ciclici, possiamo scrivere le formule matematiche dei livelli energetici per un numero arbitrario di atomi di carbonio del sistema (per ciò che ci proponiamo di fare, consideriamo soltanto polieni ciclici con un numero pari di atomi di carbonio). La formula per le catene lineari è

$$E_n = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi n}{N+1} \qquad n = 1,\ 2,\ \ldots,\ N$$

e la formula per le catene cicliche con N pari è

$$E_n = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi n}{N} \qquad n = 0,\ \pm 1,\ \ldots,\ \pm\left(\frac{N}{2} - 1\right),\ \frac{N}{2}$$

dove α e β sono definiti come nel testo e N è il numero degli atomi di carbonio nel sistema π coniugato.

(a) Si usino queste formule per verificare i risultati forniti nel capitolo per il butadiene e il benzene.

(b) Ora si faccia uso di queste formule per prevedere i livelli energetici dell'esatriene (C_6H_8) e dell'ottatetraene (C_8H_{10}) lineari. Come varia l'energia di delocalizzazione per atomo di carbonio di queste molecole al crescere della lunghezza delle catene?

(c) Si confrontino i risultati per l'esatriene ed il benzene. Quale molecola possiede una maggiore energia di delocalizzazione? Perché?

10–44. Il problema di un poliene coniugato lineare di N atomi di carbonio può essere risolto in generale. Le energie E_j e i coefficienti degli orbitali atomici nell'orbitale molecolare j-esimo sono dati da

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{N+1} \qquad j = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ N$$

e

$$c_{jk} = \left(\frac{2}{N+1}\right)^{1/2} \sin \frac{jk\pi}{N+1} \qquad k = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ N$$

Utilizzando queste formule, ricavare i livelli energetici e le funzioni d'onda del butadiene.

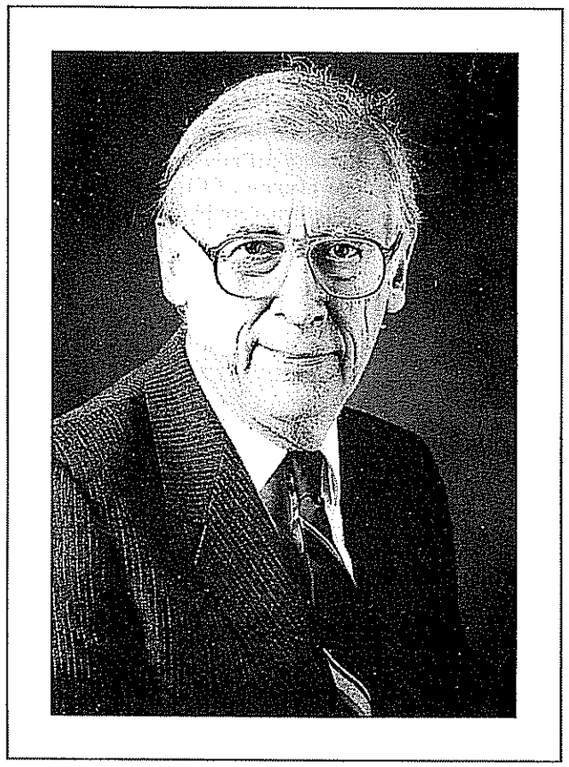
10–45. Possiamo calcolare gli stati elettronici di un ipotetico solido unidimensionale assumendo per quest'ultimo un modello costituito da una successione unidimensionale di atomi con un orbitale su ciascuno di essi e facendo uso della teoria di Hückel per calcolare le energie permesse. Si usi la formula E_j dell'esercizio 10–44 per dimostrare che le energie formeranno essenzialmente una banda continua di larghezza 4β.
Suggerimento: Si calcoli $E_1 - E_N$ e si ponga N molto grande in modo tale da poter utilizzare lo sviluppo $\cos x \approx 1 - x^2/2 + \cdots$.

10–46. Nella banda di energie atomiche che abbiamo calcolato nell'esercizio 10–45 si possono sistemare N coppie di elettroni di spin opposto, ovvero un totale di $2N$ elettroni. Se ciascun atomo fornisce un elettrone (come nel caso di un poliene), allora la banda è occupata da un totale di N elettroni. Utilizzando alcuni concetti appresi in chimica generale, ci si aspetta che tale sistema sia un conduttore o un isolante?

10–47. Il momento di dipolo di una molecola poliatomica è definito nel modo seguente

$$\boldsymbol{\mu} = e \sum_j z_j \mathbf{r}_j$$

dove $z_j e$ è il modulo della carica localizzata nel punto $\mathbf{r}_j$. Dimostrare che il valore di $\boldsymbol{\mu}$ è indipendente dall'origine scelta per $\mathbf{r}_j$ se la carica netta è nulla. Dimostrare che $\boldsymbol{\mu} = 0$ per SO_3 (triangolare planare), CCl_4 (tetraedrica), SF_6 (ottaedrica), XeF_4 (quadrata planare) e PF_5 (triangolare bipiramidale).



John Pople nacque a Somerset, in Inghilterra, il 31 ottobre 1925. Conseguì il Ph.D. in matematica all'Università di Cambridge nel 1951. Là rimase fino al 1958, poi emigrò negli Stati Uniti nel 1964 presso il Carnegie Institute of Technology (ora Carnegie Mellon University). Successivamente entrò a far parte del corpo docente della Northwestern University nel 1993, dove è tuttora in piena attività. In questo capitolo vedremo che gran parte della chimica quantistica computazionale moderna fa uso di orbitali gaussiani come funzioni di base. Sebbene Pople non fosse stata la prima persona a proporre l'uso degli orbitali gaussiani, egli notò subito il vantaggio che possono dare in fase di calcolo e per un certo numero di anni sviluppò algoritmi, per i calcoli *ab initio* delle proprietà molecolari, basati sugli orbitali gaussiani. I programmi per calcolatore sviluppati da Pople e dai suoi numerosi collaboratori sono stati raccolti in un programma disponibile commercialmente, chiamato *Gaussian 94*, che viene costantemente aggiornato ed esteso da programmatori impiegati nel settore privato e anche il quello accademico. Esistono altri programmi commerciali di chimica quantistica computazionale, ma *Gaussian 94* è probabilmente il più usato. La disponibilità di tali programmi ha reso gli studenti di chimica in grado di poter calcolare quantità come le energie e le strutture molecolari, le energie di legame, i momenti di dipolo, le frequenze vibrazionali, le proprietà termochimiche e i cammini di reazione.

Capitolo 11

La chimica quantistica computazionale

Un tempo, i calcoli di chimica quantistica erano il dominio di chimici quantistici professionisti che facevano uso di grandi e potenti unità di elaborazione. Tuttavia, col passare degli anni, i programmi per i calcolatori sono diventati facilmente disponibili al punto che essi possono essere utilizzati da non esperti per calcolare valori attendibili delle proprietà molecolari, come la geometria e l'energia. Grazie ai recenti sviluppi della tecnologia dei computer, è ora possibile eseguire calcoli su molecole relativamente grandi senza dover essere un chimico quantistico o un mago del computer.

Molti di questi programmi esprimono gli orbitali atomici che compongono un orbitale molecolare in termini di combinazioni lineari di funzioni gaussiane. In questo capitolo vedremo che le funzioni gaussiane sono particolarmente convenienti dal punto di vista computazionale. La nostra discussione sulle funzioni gaussiane ci porterà ad utilizzare denominazioni come STO-6G, 6-31G**, e altri misteriosi codici che sono diventati parte del vocabolario non solo dei chimici fisici computazionali, ma anche dei chimici fisici sperimentali, dei chimici inorganici, dei chimici organici e dei biochimici.

Nell'ultimo paragrafo di questo capitolo, tratteremo GAUSSIAN 94, uno dei programmi per calcolatore di chimica quantistica più diffusi di cui si possa oggi disporre. GAUSSIAN 94 fu sviluppato dal Prof. John Pople e dai suoi colleghi alla Università Carnegie-Mellon nel corso di molti anni. Come lascia intendere il nome GAUSSIAN 94, l'ultima versione di questo programma fu rilasciata nel 1994, mentre le nuove versioni sono in corso di sviluppo.

11.1. Nella chimica computazionale moderna si usano spesso le basi gaussiane

Nella teoria contemporanea degli orbitali molecolari, i calcoli delle proprietà delle molecole poliatomiche si eseguono con l'ausilio dei calcolatori. Esamineremo sia il modo in cui tali calcoli vengono eseguiti, sia l'accuratezza dei metodi utilizzati per la previsione delle proprietà molecolari. In analogia con la trattazione sugli atomi

polielettronici del capitolo 8, la funzione d'onda di una molecola con N elettroni (N deve essere un numero pari) ed avente gli strati elettronici completi è data dalla funzione d'onda determinantale di Slater

$$\psi(1,2,\ldots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \cdots & \psi_{N/2}(1)\alpha(1) & \psi_{N/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \cdots & \psi_{N/2}(2)\alpha(2) & \psi_{N/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(N)\alpha(N) & \psi_1(N)\beta(N) & \cdots & \psi_{N/2}(N)\alpha(N) & \psi_{N/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix} \quad (11.1)$$

dove i singoli elementi sono prodotti di orbitali molecolari (ad un elettrone) e funzioni di spin. Per portare a termine un calcolo con la teoria degli orbitali molecolari, abbiamo bisogno di determinare ogni orbitale molecolare, ψ_i, così come di calcolare l'energia associata a questa funzione d'onda totale. Il metodo standard per determinare gli orbitali molecolari e le energie a loro associate, consiste nell'esprimere gli orbitali molecolari come combinazioni lineari di orbitali atomici (LCAO-MO) e successivamente determinare i coefficienti che appaiono nella combinazione lineare per mezzo di un calcolo di campo autocoerente (SCF-LCAO-MO). Il metodo di Hartree-Fock, che abbiamo introdotto nel paragrafo 8–7 per calcolare gli orbitali degli atomi polielettronici, è un procedimento sistematico per mettere ciò in atto. Nel paragrafo 9–13 abbiamo brevemente discusso l'estensione di Roothaan del metodo di Hartree-Fock al calcolo degli orbitali molecolari nell'approssimazione LCAO-MO. Le equazioni che si ottengono per i coefficienti secondo il metodo LCAO-MO vengono chiamate equazioni di Roothaan-Hartree-Fock

La famiglia di funzioni atomiche utilizzate per costruire le combinazioni lineari LCAO-MO è chiamata *base*. Nel caso delle molecole biatomiche trattate nel paragrafo 9–7, la base è formata dagli orbitali idrogenoidi. Ad esempio, $1s_{H_A}$ e $1s_{H_B}$ costituiscono la base dell'orbitale molecolare $\sigma 1s$. La prima base utilizzata in studi computazionali su vasta scala delle molecole poliatomiche era formata dagli orbitali atomici di Slater, in breve STO,

$$S_{nlm}(r,\theta,\phi) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta,\phi) \quad (11.2)$$

introdotti nel capitolo 8. La differenza tra gli STO e gli orbitali atomici idrogenoidi è che gli orbitali di Slater non hanno nodi e l'*esponente orbitale*, ζ (zeta), non è necessariamente uguale a Z/n. In principio, gli esponenti orbitali dovrebbero essere scelti in modo da minimizzare l'energia, ma questa selezione è ancora un arduo compito anche con i calcolatori moderni. In pratica, si è scelto un insieme ottimale di esponenti orbitali che risulta essere il più attendibile in numerosi calcoli molecolari. La tabella 11.1 elenca questi esponenti per gli atomi delle prime due righe della tavola periodica. Notare che il valore dell'esponente orbitale è lo stesso per gli orbitali $2s$ e $2p$ di Slater. Si noti anche che ζ cresce col numero atomico, manifestando la contrazione degli orbitali all'aumentare della carica nucleare.

Sebbene si sia fatto uso per molti anni degli orbitali di Slater, essi non vengono più utilizzati direttamente perché gli integrali che appaiono nei determinanti secolari che si ottengono sono difficili da valutare. In particolare, gli integrali contenenti più di un centro nucleare, chiamati *integrali a molti centri*, sono scomodi da calcolare facendo uso degli orbitali di Slater. Tuttavia, se usiamo le funzioni gaussiane anziché gli orbitali di Slater, il calcolo degli integrali a molti centri si semplifica (esercizio 11–9). Perciò, sembrerebbe desiderabile utilizzare orbitali gaussiani della forma

$$G_{nlm}(r,\theta,\phi) = N_n r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta,\phi) \quad (11.3)$$

Atomo	ζ_{1s}	$\zeta_{2s} = \zeta_{2p}$
H	1.24	
He	1.69	
Li	2.69	0.80
Be	3.68	1.15
B	4.68	1.50
C	5.67	1.72
N	6.67	1.95
O	7.66	2.25
F	8.56	2.55
Ne	9.64	2.88

Tabella 11.1
Esponenti orbitali, ζ, per gli orbitali di Slater degli atomi delle prime due righe della tavola periodica.

come base nei calcoli degli orbitali molecolari. Il problema che sorge con questa idea è che gli orbitali di Slater e quelli gaussiani presentano comportamenti molto diversi per piccoli valori di r. La figura 11.1 mette a confronto un orbitale di Slater normalizzato $S_{100} = \phi_{1s}^{STO}$ (equazione 11.2) con un orbitale gaussiano normalizzato $G_{100} = \phi_{1s}^{GF}$ (equazione 11.3) per un atomo di idrogeno, con esponenti orbitali $\zeta = 1.24$ e $\alpha = 0.4166$ rispettivamente in ϕ_{1s}^{STO} e in ϕ_{1s}^{GF}. [Questo valore di α è stato scelto al fine di massimizzare la sovrapposizione tra l'orbitale ϕ_{1s}^{STO} e l'orbitale ϕ_{1s}^{GF} (cf. l'esercizio 11–10).] Per eseguire il nostro calcolo, usiamo allora

$$\phi_{1s}(r) = \phi_{1s}^{STO}(r, 1.24) \quad (11.4)$$

oppure

$$\phi_{1s}(r) = \phi_{1s}^{GF}(r, 0.4166) \quad (11.5)$$

a seconda che stiamo utilizzando gli orbitali di Slater (STO) o le funzioni gaussiane (GF) come base. L'orbitale $1s$ in ciascuna di queste basi è

$$\phi_{1s}^{STO}(r,\zeta) = S_{100}(r,\zeta) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta r} \quad (11.6)$$

e

$$\phi_{1s}^{GF}(r,\alpha) = G_{100}(r,\alpha) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (11.7)$$

Notare che l'orbitale di Slater illustrato nella figura 11.1 presenta una cuspide in $r = 0$, mentre la derivata dell'orbitale gaussiano è nulla in questo punto.

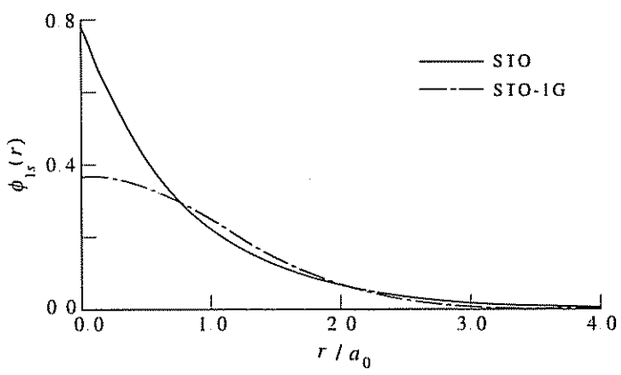


Figura 11.1
Confronto tra l'orbitale di Slater normalizzato $S_{100} = \phi_{1s}^{STO}$ (equazione 11.6) e l'orbitale gaussiano $G_{100} = \phi_{1s}^{GF}$ (equazione 11.7), aventi rispettivamente esponenti orbitali $\zeta = 1.24$ e $\alpha = 0.4166$

ESEMPIO 11.1 Far vedere che vale $\phi_{1s} = \phi_{1s}^{\mathrm{STO}}(0, 1.24) = 0.779$ e che $\phi_{1s} = \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(0, 0.4166) = 0.370$, come illustrato nella figura 11.1

Soluzione
Dall'equazione 11.6,

$$\phi_{1s}^{\mathrm{STO}}(r, \zeta) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta r}$$

Ponendo $r = 0$ e $\zeta = 1.24$ si ha

$$\phi_{1s}^{\mathrm{STO}}(0, 1.24) = 0.779$$

Dall'equazione 11.7 con $\alpha = 0.4166$

$$\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 0.4166) = \left(\frac{(2)(0.4166)}{\pi}\right)^{3/4} e^{-0.4166 r^2}$$

e in $r = 0$

$$\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(0, 0.4166) = 0.370$$

L'orbitale gaussiano compie un lavoro ragionevolmente buono nel descrivere l'orbitale di Slater per valori di r maggiori di a_0, ma sottostima la sua ampiezza per valori di r minori di a_0. Queste discrepanze risultano essere molto significative nei calcoli molecolari. Per superare questa difficoltà, un certo numero di ricercatori di chimica quantistica ha adattato gli orbitali di Slater a somme di funzioni gaussiane; in questo caso l'adattamento migliora con N, il numero di funzioni gaussiane utilizzate, come mostra la figura 11.2. Per esempio, per $N = 3$, l'orbitale di Slater $\phi_{1s}^{\mathrm{STO}}(r, 1.24) = 0.779e^{-1.24r}$ è espresso da

$$\begin{aligned}\phi_{1s}^{\mathrm{STO}}(r) &= \sum_{i=1}^{3} d_{1si}\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, \alpha_{1si}) \\ &= 0.4446\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 0.1688) + 0.5353\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 0.6239) + 0.1543\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 3.425)\end{aligned} \tag{11.8}$$

Dal momento che stiamo facendo uso di una somma di tre funzioni gaussiane per rappresentare un orbitale di Slater, questa somma viene denominata *base STO-3G*.

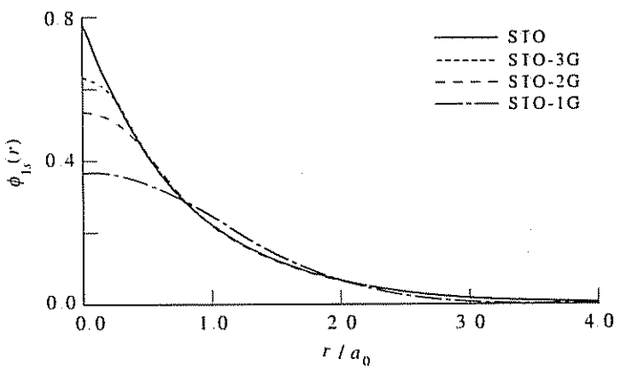


Figura 11.2
L'orbitale di Slater ϕ_{1s}^{STO} viene messo a confronto con $\phi_{1s}(r)$ rappresentata da somme di un diverso numero di funzioni gaussiane

d_{1si}	α_{1si}
0.1303	0.1000
0.4165	0.2431
0.3706	0.6260
0.1685	1.8222
0.0494	6.5131
0.0092	35.5231

Tabella 11.2
Valori dei coefficienti di sviluppo d_{1si} e degli esponenti α_{1si} di un orbitale di Slater $1s$ con $\zeta = 1.24$, nella base STO-6G. Questi valori sono ottenuti tramite un adattamento "ottimale" di una combinazione lineare di sei funzioni gaussiane ad un orbitale di Slater $1s$ con $\zeta = 1.24$

Nella base STO-3G, tutti gli orbitali atomici sono descritti da somme di tre funzioni gaussiane. Nonostante il fatto che questo procedimento porti ad una proliferazione di integrali da calcolare, ognuno è relativamente facile, così la procedura nella sua totalità è abbastanza efficiente.

ESEMPIO 11.2 Far vedere che l'equazione 11.8 dà il valore 0.628 in $r = 0$, come indicato nella figura 11.2.

Soluzione
Sfruttando l'equazione 11.7, abbiamo

$$\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 0.1688) = \left[\frac{(2)(0.1688)}{\pi}\right]^{3/4} e^{-0.1688 r^2} = 0.1877e^{-0.1688 r^2}$$

$$\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 0.6239) = 0.5003\, e^{-0.6239 r^2}$$

$$\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 3.425) = 1.7943\, e^{-3.425 r^2}$$

Quindi,

$$\begin{aligned}\phi_{1s}(r = 0) &= (0.4446)(0.1877) + (0.5353)(0.5003) + (0.1543)(1.7943) \\ &= 0.6281\end{aligned}$$

ESEMPIO 11.3 Qual è la forma generale di un orbitale atomico nella base STO-6G? Si usino i dati della tabella 11.2 per scrivere l'espressione di un orbitale di Slater $1s$ nella base STO-6G.

Soluzione
La base STO-6G è tale per cui ogni orbitale di Slater viene descritto da una somma di sei funzioni gaussiane. Quindi, per un orbitale $1s$, abbiamo

$$\phi_{1s}^{\mathrm{STO}}(r) = \sum_{i=1}^{6} d_{1si}\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, \alpha_{1si})$$

dove d_{1si} è il coefficiente di ciascuna delle funzioni gaussiane che contribuiscono nell'espressione e dove $\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, \alpha_{1si})$ è definita nell'equazione 11.7. Usando i dati della tabella 11.2, osserviamo che l'orbitale $1s$ nella base STO-6G è dato dalla seguente espressione:

$$\begin{aligned}\phi_{1s}^{\mathrm{STO}}(r) &= 0.1303\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 0.1000) + 0.4165\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 0.2431) \\ &\quad + 0.3706\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 0.6260) + 0.1685\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 1.8222) \\ &\quad + 0.0494\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 6.5131) + 0.0092\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 35.5231)\end{aligned}$$

In $r = 0$, la rappresentazione STO-6G dell'orbitale $1s$ dà $\phi_{1s}(0) = 0\ 733$. Il valore dell'orbitale STO $1s$ in $r = 0$ è $0\ 779$. Il confronto tra gli esempi 11–2 e 11–3 mostra che la base STO-6G fornisce una migliore rappresentazione dell'orbitale $1s$ rispetto alla base STO-3G per piccoli valori di r.

Ciascun orbitale atomico della base è ora espresso come una somma di funzioni gaussiane. Se indichiamo gli orbitali atomici con ϕ_k, allora l'orbitale molecolare i-esimo è

$$\psi_i = \sum_{k=1}^{M} c_{ki}\phi_k \tag{11.9}$$

dove M è il numero di orbitali atomici utilizzati per costruire gli orbitali molecolari, o in altre parole, M è il numero di orbitali atomici della base. Va considerato che ciascun orbitale atomico ϕ_k dell'equazione 11.9 è una somma di funzioni gaussiane, come nell'equazione 11.8. Ora il nostro compito è quello di determinare nell'equazione 11.9 i c_{ki} che minimizzano l'energia della molecola. Questa condizione porta ad un insieme di equazioni algebriche per i coefficienti note come equazioni di Roothaan; l'insieme di equazioni si può scrivere nella seguente maniera

$$\sum_{j=1}^{M}(F_{ij} - E_i S_{ij})c_{ji} = 0 \tag{11.10}$$

Le equazioni di Roothaan sono un'estensione delle equazioni di Hartree-Fock alle molecole poliatomiche. La quantità F_{ij} è l'elemento di matrice ij dell'operatore di Fock e S_{ij} è l'integrale di sovrapposizione tra le funzioni di base ϕ_i e ϕ_j. L'equazione 11.10 possiederà una soluzione non banale soltanto se

$$|F_{ij} - E_i S_{ij}| = 0 \tag{11.11}$$

Qui, come per le molecole biatomiche (paragrafo 9–13), l'operatore di Fock dipende dai coefficienti dello sviluppo dell'orbitale molecolare, equazione 11.9, perciò l'equazione 11.11 deve essere risolta in maniera autocoerente. Come abbiamo menzionato nell'introduzione di questo capitolo, per risolvere l'equazione 11.11 si può fare uso di un certo numero di facili programmi per calcolatore, al fine di determinare le proprietà molecolari ad un alto grado di accuratezza. Molti di questi programmi esprimono gli orbitali atomici dell'equazione 11.9 in termini di funzioni gaussiane.

11.2. Le basi estese descrivono accuratamente la grandezza e la forma delle distribuzioni di carica molecolari

Sebbene le basi STO-NG ($N = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$) fossero molto popolari negli anni ottanta, oggi esse non vengono molto utilizzate. Usare una somma finita di funzioni gaussiane per descrivere un orbitale atomico ha come effetto l'insorgere di inadeguatezze che influscono sulla precisione dei calcoli. Ora consideriamo una delle maggiori limitazioni, poi impareremo come si possa aggirare questo problema modificando la combinazione lineare delle funzioni gaussiane usate per rappresentare un orbitale atomico.

Dal momento che gli orbitali atomici nella base STO-NG fanno uso di esponenti fissi, α_{ki}, tutti gli orbitali di un dato tipo sono di uguale grandezza. Per esempio, gli orbitali atomici p_x, p_y e p_z possiedono tutti la stessa funzione radiale, $r\exp(-\alpha r^2)$ (equazione 11.3) e quindi sono identici. Tuttavia, in generale ciò non fornisce una rappresentazione adeguata della densità elettronica per un particolare atomo

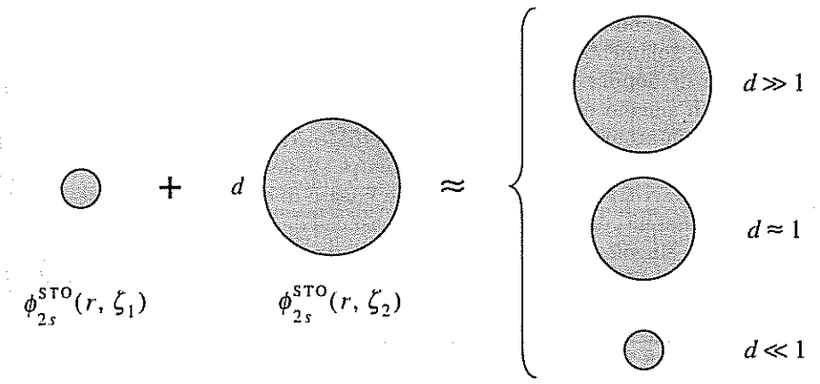


Figura 11.3
Una combinazione lineare di due orbitali di Slater dello stesso tipo (ϕ_{2s}^{STO} nel caso mostrato), ma aventi diversi esponenti orbitali ζ_1 e ζ_2 può generare un orbitale atomico di grandezza regolabile variando la costante d.

all'interno di una molecola. Si consideri la molecola traitomica lineare HCN, dove assumiamo che i legami giacciano lungo la direzione z. In HCN, gli orbitali p_z sugli atomi di carbonio e di azoto formano un orbitale σ, mentre gli orbitali p_x e p_y formano orbitali π. Nei capitoli 9 e 10 abbiamo appreso che gli orbitali π sono più diffusi rispetto agli orbitali σ; quindi ci aspettiamo che la funzione radiale dell'orbitale p_z abbia un picco ad un valore di r minore rispetto a quello della funzione radiale dell'orbitale p_x o p_y. Tale descrizione richiede un valore dell'esponente orbitale per l'orbitale $2p_z$ ed un differente valore per gli orbitali $2p_x$ e $2p_y$. Inoltre, ci si attende che tali effetti siano dipendenti dal tipo di molecola, comportando valori differenti degli esponenti orbitali per diverse molecole.

Un problema simile emerge dall'incapacità della base STO-NG di riprodurre le distribuzioni di carica anisotrope di molte molecole di idrocarburi. Possiamo visualizzare questo problema confrontando il metano e l'etino. Nel metano, le densità elettroniche dei quattro orbitali ibridi sp^3 sono equivalenti. Perciò è ragionevole esprimere i tre orbitali $2p$ per mezzo di funzioni che hanno il medesimo esponente orbitale. Tuttavia, nel caso dell'etino la densità elettronica lungo la direzione del legame è molto meno diffusa che lungo l'asse perpendicolare al legame. Questo conduce ad una distribuzione anisotropa della densità elettronica, un effetto che non si può descrivere con la base STO-NG, perché tutti i tre orbitali $2p$ hanno la stessa dipendenza da r.

Fare tabelle con funzioni matematiche separate per descrivere gli orbitali atomici di ogni molecola è ovviamente una cosa impraticabile. Abbiamo bisogno di un metodo generale che consenta di ottimizzare, come parte del calcolo di Hartree-Fock, la grandezza dell'orbitale. Questo si può fare se la base consiste di funzioni che possano regolare la forma dell'orbitale atomico. I chimici computazionali hanno risolto questo problema esprimendo ciascun orbitale atomico come una somma di due orbitali di Slater che differiscono soltanto nel valore del loro esponente ζ. Per esempio, l'orbitale $2s$ è scritto nella maniera seguente

$$\phi_{2s}(r) = \phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_1) + d\phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_2) \tag{11.12}$$

Ci si può rendere conto del vantaggio di questo metodo nel modo seguente. Gli orbitali di Slater $\phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_1)$ e $\phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_2)$ rappresentano orbitali $2s$ di diversa grandezza. Usando una combinazione lineare di queste due funzioni, possiamo costruire un orbitale atomico la cui grandezza può variare tra quella indicata da $\phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_1)$ e $\phi_{2s}^{STO}(r, \zeta_2)$ variando la costante d, come mostrato nella figura 11.3. Siccome entrambe le funzioni sono dello stesso tipo (ϕ_{2s}^{STO} in questo caso), la combinazione lineare mantiene la simmetria dell'orbitale atomico desiderata. Le basi generate da una somma di due orbitali di Slater con esponenti orbitali differenti si chiamano

basi di doppia zeta perché ogni orbitale della base è la somma di due orbitali di Slater che differiscono soltanto nel valore dell'esponente orbitale, ζ (zeta).

In generale, solamente gli orbitali di valenza si esprimono per mezzo della rappresentazione di doppia zeta. Gli elettroni degli strati interni vengono ancora descritti da un singolo orbitale di Slater. Per esempio, gli elettroni nell'orbitale atomico $1s$ su un atomo di carbonio verrebbero descritti da un singolo orbitale di Slater ϕ_{1s}^{STO} con ζ dato nella tabella 11.1, mentre gli elettroni dell'orbitale atomico $2s$ verrebbero descritti da una combinazione lineare di due orbitali di Slater ϕ_{2s}^{STO} aventi valori differenti dell'esponente ζ. Le basi che descrivono gli elettroni interni per mezzo di un singolo orbitale di Slater e gli elettroni di valenza per mezzo di una somma di orbitali di Slater sono comunemente chiamate *basi di valenza separata*.

ESEMPIO 11.4 Descrivere come una base di doppia zeta possa essere utilizzata per aggirare i problemi incontrati nella rappresentazione degli orbitali $2p$ dell'atomo di carbonio in HCN usando soltanto una base STO-3G

Soluzione
Gli orbitali (normalizzati) di Slater per gli orbitali $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ sono dati da

$$\phi_{2p_x}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta) = \left(\frac{\zeta^5}{\pi}\right)^{1/2} x e^{-\zeta r}$$

$$\phi_{2p_y}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta) = \left(\frac{\zeta^5}{\pi}\right)^{1/2} y e^{-\zeta r}$$

$$\phi_{2p_z}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta) = \left(\frac{\zeta^5}{\pi}\right)^{1/2} z e^{-\zeta r}$$

I tre orbitali $2p$ di Slater hanno la stessa dipendenza da r e lo stesso valore di ζ. La funzione gaussiana corrispondente in una base STO-3G possiede anch'essa la medesima dipendenza da r, quindi non può rendere conto delle differenze tra gli orbitali $2p$ contenuti negli orbitali σ e negli orbitali π di HCN. Si consideri, per esempio, una combinazione lineare di due orbitali di Slater $\phi_{2p_x}^{\mathrm{STO}}$ con diversi esponenti orbitali, ζ_1 e ζ_2 (a fini illstrativi, assumiamo, $\zeta_1 > \zeta_2$):

$$\phi_{2p_x}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_1) + d\phi_{2p_x}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_2)$$

Siccome $\zeta_1 > \zeta_2$, $\phi_{2p_x}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_2)$ sarà più grande (o più diffuso) di $\phi_{2p_x}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_1)$. A seconda della nostra scelta di d, possiamo variare la grandezza dell'orbitale $2p_x$ tra quelle individuate dalle due singole funzioni $\phi_{2p_x}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_1)$ e $\phi_{2p_x}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_2)$. La stessa procedura ci permette di variare la grandezza degli orbitali $2p_y$ e $2p_z$.

Dal momento che gli orbitali π sono più diffusi del σ, gli orbitali $2p_x$ e $2p_y$ degli atomi di carbonio e di azoto devono essere più grandi dell'orbitale $2p_z$. Si può tenere conto di questa differenza di estensione con una scelta appropriata dei coefficienti d di ciascun orbitale. Gli orbitali di Slater più grandi ($\phi_{2p_i}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_2)$, $i = x$, y, o z), daranno un maggior contributo agli orbitali $2p_x$ e $2p_y$ piuttosto che all'orbitale $2p_z$. L'orbitale di Slater più piccolo $\phi_{2p_z}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_1)$ contribuirà maggiormente all'orbitale $2p_z$ piuttosto che agli orbitali $2p_x$ e $2p_y$.

Quanto sono differenti ζ_1 e ζ_2 nella base di doppia zeta? Gli esponenti orbitali ottimali per $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ dell'atomo di carbonio di HCN sono rispettivamente 1.51, 1.51 e 2.08. (L'asse z giace lungo i legami.) L'esponente orbitale standard nell'insieme di dati STO-NG per l'orbitale $2p$ di un atomo di carbonio è 1.72 (tabella 11.1). Quindi, la contrazione degli orbitali $2p_z$ e l'espansione degli orbitali $2p_x$ e $2p_y$ sull'atomo di carbonio di una molecola HCN corrisponde, a grandi linee,

ad una variazione del 20% del valore di ζ. Per descrivere gli orbitali $2p$ sull'atomo di carbonio di HCN si potrebbe usare una combinazione lineare di un orbitale $2p_z$ più piccolo ($\zeta_1 \approx 2.08$) e di orbitali $2p_x$ e $2p_y$ più estesi ($\zeta_2 \approx 1.51$).

Ancora una volta, per facilitare il calcolo del determinante secolare, ogni orbitale di Slater nella base di valenza separata è espresso in termini di funzioni gaussiane. Perciò, ognuno dei due orbitali di Slater, $\phi_{2s}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_1)$ e $\phi_{2s}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_2)$, che appaiono nell'equazione 11.12 è una combinazione lineare di funzioni gaussiane. In principio, si può usare un numero qualsiasi di funzioni gaussiane per descrivere $\phi_{2s}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_1)$ e $\phi_{2s}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_2)$, dando origine ad un numero infinito di basi possibili. Necessitiamo di una notazione abbreviata che ci dica il numero di funzioni gaussiane impiegate nella descrizione del vari orbitali atomici di Slater in una base di valenza separata. Faremo uso della notazione N-MPG, dove N è il numero di funzioni gaussiane usate per descrivere gli orbitali degli strati interni; il trattino indica che abbiamo una base di valenza separata; mentre M e P designano il numero di funzioni gaussiane impiegate per simulare rispettivamente $\phi_{2s}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_1)$ e $\phi_{2s}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_2)$. Siccome $\zeta_1 > \zeta_2$ (per convenzione), M corrisponde al numero di funzioni gaussiane utilizzate per esprimere l'orbitale di Slater più piccolo e P corrisponde al numero di funzioni gaussiane utilizzate per esprimere l'orbitale di Slater più grande. La G ci dice semplicemente che stiamo usando funzioni gaussiane.

Per esempio, una base di valenza separata largamente utilizzata in chimica computazionale è la base 6-31G. Si prenda in considerazione un atomo di carbonio in una base 6-31G. Il 6 ci dice che l'orbitale $1s$ dell'atomo di carbonio (l'orbitale dello strato elettronico interno) è dato da una somma di 6 funzioni gaussiane. Il trattino sta ad indicare una base di valenza separata, rivelandoci che gli orbitali di valenza $2s$ e $2p$ sono entrambi rappresentati da una coppia di orbitali di Slater. Uno di questi orbitali di Slater, il più piccolo, è rappresentato da una somma di tre funzioni gaussiane (quindi il 3), mentre l'orbitale più grande è rappresentato da una singola funzione gaussiana (quindi il numero 1). Il tempo richiesto per il calcolo degli elementi del determinante secolare dipende dal numero di funzioni utilizzate. I chimici computazionali devono usare il tempo macchina in maniera efficiente, così una delle decisioni più importanti nell'esecuzione di un qualsiasi calcolo riguarda la scelta della base. Esploreremo con maggiore dettaglio questo tema nei due paragrafi finali. Comunque, per prima cosa abbiamo la necessità di costruire alcune delle più note basi gaussiane che si ricavano da una rappresentazione di valenza separata degli orbitali atomici.

ESEMPIO 11.5 Si descriva la procedura generale per costruire le forme funzionali degli orbitali $1s$ e $2s$ per un atomo di carbonio nella base 5-31G. (Si veda la tabella 11.3.)

Soluzione
L'etichetta 5-31G ci informa che stiamo utilizzando una base gaussiana per cui gli orbitali interni ($1s$) sono descritti da una somma di cinque funzioni gaussiane e gli orbitali di valenza sono descritti da una rappresentazione di doppia zeta dove un orbitale di Slater (il più piccolo) è rappresentato da una combinazione lineare di tre funzioni gaussiane, mentre l'altro orbitale di Slater (il più grande) è rappresentato da una singola funzione gaussiana. L'orbitale $1s$ nella base 5-31G è dato dal migliore adattamento di una somma di cinque funzioni gaussiane ad un solo orbitale di Slater ϕ_{1s}^{STO} usando $\zeta = 5.67$, secondo la tabella 11.1. Quindi,

$$\phi_{1s}^{\mathrm{STO}}(r, 5.67) = \sum_{i=1}^{5} d_{1si}\phi_{1si}^{\mathrm{GF}}(r,\alpha_{1si})$$

dove i valori di d_{1si} e α_{1si} per l'atomo di carbonio nella base 5-31G sono forniti dalla tabella 11.3.

Tabella 11.3
Coefficienti ed esponenti orbitali delle cinque funzioni gaussiane dello stato fondamentale dell'atomo di carbonio nella base 5-31G Questi valori sono determinati per mezzo di un adattamento "ottimale" di una combinazione lineare di cinque funzioni gaussiane ad un orbitale di Slater avente $\zeta = 5.67$.

α_{1si}	d_{1si}	$\alpha_{2si} = \alpha_{2pi}$	d_{2si}	α'_{2s}
1 264250	5.473496	7.942731	−1.207731	1.585120
1 901443	4.079115	1.907238	−1.697932	
4.312859	1.812203	5.535774	1.149812	
1.194438	4.634825			
3.651485	4.524712			

L'orbitale $2s$ è descritto da una base di doppia zeta, ossia una combinazione lineare di due orbitali di Slater ϕ_{2s}^{STO}, $\phi_{2s}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_1)$ e $\phi_{2s}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_2)$, con diversi esponenti orbitali, $\zeta_1 > \zeta_2$. L'orbitale di Slater più piccolo, $\phi_{2s}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_1)$, è descritto da una combinazione lineare di tre funzioni gaussiane, mentre l'orbitale di Slater più grande, $\phi_{2s}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_2)$, è descritto da una singola funzione gaussiana. Perciò, abbiamo

$$\phi_{2s}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_1) = \sum_{i=1}^{3} d_{2si}\phi_{2s}^{\mathrm{GF}}(r,\alpha_{2si})$$
$$\phi_{2s}^{\mathrm{STO}}(r,\zeta_2) = \phi_{2s}^{\mathrm{GF}}(r,\alpha'_{2s})$$

così l'orbitale $2s$ nella base 5-31G è dato da

$$\phi_{2s}(r) = \sum_{i=1}^{3} d_{2si}\phi_{2s}^{\mathrm{GF}}(r,\alpha_{2si}) + d'_{2s}\phi_{2s}^{\mathrm{GF}}(r,\alpha'_{2s})$$

dove i valori dei d_{2si}, degli α_{2si} e degli α'_{2s} sono dati nella tabella 11 3. Il valore del coefficiente d'_{2s} è ottimizzato come parte della procedura di Roothaan-Hartree-Fock. I tre orbitali $2p$ sono forniti grazie ad una procedura simile.

11.3. Nella denominazione di una base, gli asterischi indicano termini di polarizzazione orbitale

Si consideri la formazione di un semplice orbitale molecolare $\sigma 1s$ in H_2. Questo orbitale è costituito da un orbitale $1s$ su ciascun atomo di idrogeno. Tuttavia, è certo che la distribuzione elettronica attorno a ciascun atomo di idrogeno non rimane sfericamente simmetrica quando i due atomi si avvicinano. Possiamo tenere conto di questo effetto nella maniera seguente. Se assumiamo che l'asse internucleare coincida con l'asse z, possiamo costruire l'orbitale molecolare a partire da una combinazione lineare di un orbitale $1s$ ed un orbitale $2p_z$ su ciascun atomo di idrogeno, anziché dal solo orbitale $1s$. In questo modo, possiamo generalmente tenere conto del fatto che gli orbitali atomici si distorcono quando gli atomi vengono posti in vicinanza. Tale effetto è chiamato *effetto di polarizzazione*. Possiamo descrivere la polarizzazione aggiungendo orbitali con un maggiore numero quantico del momento angolare, l, all'espressione matematica di un dato orbitale atomico, proprio come abbiamo fatto prima aggiungendo un orbitale $2p_z$ ad un orbitale $1s$ dell'idrogeno. Per esempio, si può aggiungere un carattere d alla descrizione degli elettroni di valenza negli orbitali $2p$, fornendo con ciò una rappresentazione della forma asimmetrica della densità elettronica lungo i legami chimici che coinvolgono orbitali $2p$. L'aggiunta di orbitali $3d$ agli orbitali $2p$ degli atomi degli elementi della seconda riga della tavola periodica è indicata con un asterisco, *, ad esempio, 6-31G*. Un doppio asterisco, **, indica che si è tenuto conto della polarizzazione

Tabella 11.4
Varie basi gaussiane di valenza separata per gli atomi della prima e della seconda riga della tavola periodica

			Numero di funzioni gaussiane contribuenti		
				Strato di valenza	
Base[a]	Atomo	Orbitale atomico	Strato interno	Più piccolo	Più grande
3-21G	H	$1s$	–	2	1
	Li–Ne	$1s$	3	–	–
		$2s,\ 2p$	–	2	1
5-31G	H	$1s$	–	3	1
	Li–Ne	$1s$	5	–	–
		$2s,\ 2p$	–	3	1
6-31G	H	$1s$	–	3	1
	Li–Ne	$1s$	6	–	–
		$2s,\ 2p$	–	3	1

[a] L'aggiunta dell'indice * (ad esempio, 6-31G*) indica che, alla descrizione per mezzo della base di valenza separata di ciascun atomo che non sia di idrogeno, è stato aggiunto un singolo insieme di funzioni gaussiane $3d$. L'indice ** (ad esempio, 6-31G**) indica che, alla descrizione per mezzo della base di valenza separata di ciascun atomo di idrogeno, è stato aggiunto anche un singolo insieme di funzioni gaussiane $2p$.

anche per le descrizioni orbitali degli atomi di idrogeno aggiungendo orbitali $2p$ agli orbitali $1s$ dell'idrogeno. In particolare, la base 6-31G** viene utilizzata in sistemi in cui si hanno legami a idrogeno. Come potrete aver sospettato, nella chimica computazionale moderna si fa uso di un gran numero di basi (tabella 11.4).

ESEMPIO 11.6 La tabella 11 8 fornisce i risultati del calcolo 6–31G** per la molecola dell'acqua. Descrivere cosa si è voluto indicare con questa notazione.

Soluzione

Si prenda come riferimento la tabella 11.4. Il "6" in 6–31G** ci dice che l'orbitale $1s$ (l'orbitale interno) dell'atomo di ossigeno è rappresentato da una combinazione lineare di sei funzioni gaussiane, le quali descrivono un orbitale di Slater $1s$ con $\zeta = 7.66$ (si veda la tabella 11.1) I numeri "31" in 6–31G** ci rivelano che l'orbitale $1s$ dell'idrogeno e gli orbitali $2s$ e $2p$ sull'atomo di ossigeno sono rappresentati da una base di doppia zeta, avente gli orbitali più piccoli rappresentati da una combinazione lineare di tre funzioni gaussiane e gli orbitali più grandi rappresentati da una singola funzione gaussiana Il simbolo "**", che fa parte di 6–31G**, ci dice due cose Primo, agli orbitali $2p$ dell'ossigeno viene aggiunto un carattere orbitale d, rappresentato da un singolo insieme di funzioni gaussiane $3d$ e, inoltre, agli orbitali $1s$ dell'idrogeno viene aggiunto un carattere orbitale p, rappresentato da un singolo insieme di funzioni gaussiane $2p$, per tenere conto in ciascun caso dell'effetto di polarizzazione.

La tabella 11.5 elenca i coefficienti d_{ki} e gli esponenti α_{ki} per le funzioni della base di valenza separata 6-31G per gli atomi di carbonio, azoto e ossigeno. È possibile trovare valori tabulati per molti atomi L'esempio 11–7 dimostra che è facile scrivere le funzioni di base per vari orbitali atomici, a partire da queste tabelle.

Anche le basi più sofisticate che abbiamo trattato, 6-31G* e 6-31G**, presentano carenze che limitano il loro uso definitivo. I chimici quantistici stanno correntemente esplorando basi di tripla zeta e di quadrupla zeta (somme più estese di orbitali di tipo Slater). Con i progressi nella velocità e negli algoritmi dei

Tabella 11.5
Esponenti gaussiani e coefficienti dello sviluppo per gli orbitali aventi $n = 1$ ($1s$) e $n = 2$ ($2s$, $2p$) dell'atomo di carbonio, azoto e ossigeno nella base 6-31G.

Atomo	α_{1si}	d_{1si}	$\alpha_{2si} = \alpha_{2pi}$	d_{2si}	d_{2pi}	$\alpha'_{2s} = \alpha'_{2p}$
C	3.0475	1.8347	7.8683	−1.1933	6.8999	1.5599
	4.5737	1.4037	1.8813	−1.6085	3.1642	
	1.0395	6.8843	5.4425	1.1435	7.4431	
	2.9210	2.3218				
	9.2867	4.6794				
	3.1639	3.6312				
N	4.1735	1.8348	1.1862	−1.1496	6.7579	2.2077
	6.2746	1.3995	2.7714	−1.6912	3.2391	
	1.4290	6.8587	7.8790	1.1458	7.4089	
	4.0234	2.3224				
	1.2820	4.6907				
	4.3904	3.6046				
O	5.4847	1.8107	1.5855	−1.1078	7.0874	2.8114
	8.2523	1.3950	3.6760	−1.4803	3.3975	
	1.8805	6.8445	1.0343	1.1308	7.2716	
	5.2965	2.3271				
	1.6898	4.7019				
	5.7996	3.5852				

calcolatori, diventeranno realizzabili calcoli che fanno uso di basi più estese e più accurate.

ESEMPIO 11.7 Facendo uso dei dati della tabella 11.5, si determinino le formule matematiche per gli orbitali $1s$, $2s$ e $2p$ di un atomo di carbonio nella base 6-31G.

Soluzione
Usando i dati della tabella 11.5, possiamo ottenere le forme funzionali degli orbitali $1s$, $2s$ e $2p$ dell'atomo di carbonio nella base 6-31G.

$$\begin{aligned}\phi_{1s}(r) &= \sum_{i=1}^{6} d_{1si}\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r,\alpha_{1si}) \\ &= 1.8347\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r,3.0475) + 1.4037\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r,4.5737) \\ &\quad + 6.8843\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r,1.0395) + 2.3218\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r,2.9210) \\ &\quad + 4.6794\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r,9.2867) + 3.6312\ \phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r,3.1639)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi_{2s}(r) &= \sum_{i=1}^{3} d_{2si}\phi_{2s}^{\mathrm{GF}}(r,\alpha_{2si}) + d'_{2s}\phi_{2s}^{\mathrm{GF}}(r,\alpha'_{2s}) \\ &= -1.1933\ \phi_{2s}^{\mathrm{GF}}(r,7.8683) - 1.6085\ \phi_{2s}^{\mathrm{GF}}(r,1.8813) \\ &\quad + 1.1435\ \phi_{2s}^{\mathrm{GF}}(r,5.4425) + d'_{2s}\phi_{2s}^{\mathrm{GF}}(r,1.5599)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi_{2p}(r) &= \sum_{i=1}^{3} d_{2pi}\phi_{2p}^{\mathrm{GF}}(r,\alpha_{2pi}) + d'_{2p}\phi_{2p}^{\mathrm{GF}}(r,\alpha'_{2p}) \\ &= 6.8999\ \phi_{2p}^{\mathrm{GF}}(r,7.8683) + 3.1642\ \phi_{2p}^{\mathrm{GF}}(r,1.8813) \\ &\quad + 7.4431\ \phi_{2p}^{\mathrm{GF}}(r,5.4425) + d'_{2p}\phi_{2p}^{\mathrm{GF}}(r,1.5599)\end{aligned}$$

I valori di d'_{2s} e d'_{2p} sono ottimizzati come parte della procedura di Hartree-Fock.

11.4. L'energia dello stato fondamentale di H_2 può essere calcolata in modo praticamente esatto

Per il nostro primo calcolo, ritorniamo alla discussione della più semplice molecola biatomica, H_2. Nel capitolo 9, usando il metodo LCAO-MO sono stati generati gli orbitali molecolari di H_2. Quando si usano soltanto gli orbitali $1s$ sui due atomi legati per generare l'orbitale molecolare $1\sigma_g$, si ottiene un'energia di $-1.099\ E_h$. Comunque, alla luce di quello che abbiamo imparato in questo capitolo, limitare la base per questo orbitale molecolare alla somma di due soli orbitali atomici è chiaramente una forte approssimazione. Vale la pena ricercare quali energie si ottengono per l'orbitale molecolare di H_2 con energia più bassa quando vengono utilizzate diverse basi. I calcoli dell'energia totale e della lunghezza di legame di equilibrio di H_2, eseguiti con GAUSSIAN 94, usando le diverse basi considerate nel paragrafo precedente, sono dati dalle prime sei righe della tabella 11.6.

Per tutte le basi utilizzate, l'energia calcolata è maggiore del valore sperimentale, in accordo col principio variazionale. La base 6-31G** offre la massima flessibilità nella determinazione degli orbitali molecolari di H_2, eppure l'energia totale calcolata differisce dal valore sperimentale di un 3.6% e la lunghezza di legame calcolata è più corta di 1.0 pm. Per avere fiducia nell'accuratezza delle energie e delle geometrie calcolate per le molecole poliatomiche, dovremmo essere in grado di determinare l'energia e la lunghezza di legame di H_2 in modo praticamente esatto.

Sappiamo dal capitolo 8 che la differenza tra l'energia calcolata nella teoria di Hartree-Fock e l'energia esatta si chiama energia di correlazione. Nei calcoli che usano la base 6-31G**, l'energia di correlazione di H_2 è $-0.043E_h$. Tale energia ha origine dalla correlazione tra elettroni di spin opposto e viene ignorata dagli orbitali ad un elettrone usati nel metodo di Hartree-Fock.

Possiamo utilizzare la semplice funzione d'onda degli orbitali molecolari di H_2, data nell'equazione 9.30, per discutere le limitazioni della procedura di Hartree-Fock. Ignorando la costante di normalizzazione, l'equazione 9.30 dà

$$\psi_{\mathrm{MO}} = 1s_A(1)1s_B(2) + 1s_A(2)1s_B(1) + 1s_A(1)1s_A(2) + 1s_B(1)1s_B(2) \qquad (11.13)$$

Possiamo interpretare i quattro termini che appaiono in questa funzione d'onda. I primi due termini rappresentano un elettrone su ciascun nucleo; ci sono due termini a causa della indistinguibilità dei due elettroni. Questi due termini descrivono una molecola di idrogeno con legame puramente covalente, data dalla formula di Lewis H–H. Gli ultimi due termini dell'equazione 11.13 rappresentano la presenza di entrambi gli elettroni sul nucleo A o sul nucleo B. Questi due termini descrivono strutture puramente ioniche per H_2, date dalle formule di Lewis:

$$\mathrm{H_A:}\quad \mathrm{H_B} \qquad \mathrm{H_A}\quad \mathrm{:H_B}$$

Quindi, secondo l'equazione 11.13, i termini ionici [$1s_A(1)1s_A(2)$ e $1s_B(1)1s_B(2)$] hanno lo stesso peso dei termini covalenti [$1s_A(1)1s_B(2)$ e $1s_B(1)1s_A(2)$]. Perciò,

Tabella 11.6
Calcoli dell'energia e della lunghezza di legame di H_2 per diverse basi.

Descrizione della funzione d'onda	Energia totale/E_h	R_e/pm
Orbitale molecolare ($1s_A + 1s_B$)	−1.099	85.0
STO-3G	−1.117	71.2
STO-6G	−1.124	71.1
3-21G	−1.123	73.5
6-31G	−1.127	73.0
6-31G**	−1.131	73.2
Migliore interazione delle configurazioni	−1.174	74.2
Sperimentale	−1.174	74.2

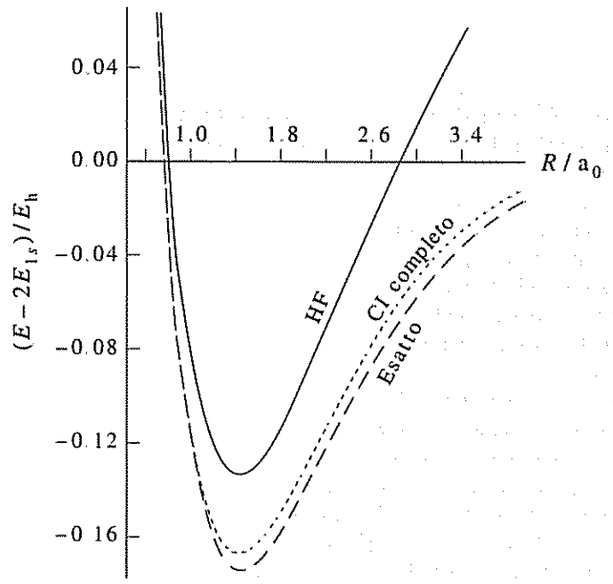


Figura 11.4
L'energia di H_2 viene espressa in funzione della distanza internucleare per un calcolo di Hartree-Fock (HF) che fa uso della base 6-31G** con e senza interazione delle configurazioni. Questi calcoli sono confrontati con il risultato esatto pubblicato da Kolos e Wolniewicz nel 1968. Il calcolo che comprende l'interazione delle configurazioni è quasi identico al risultato esatto.

nella dissociazione di H_2 la produzione degli ioni H^+ e H^- è equiprobabile alla produzione di atomi neutri di idrogeno. Questa previsione ovviamente non è corretta. Comunque, tale risultato si riflette nella figura 11.4, in cui sono tracciate le curve di energia potenziale in funzione della distanza per un calcolo di Hartree-Fock che fa uso della base 6-31G**.

Osserviamo che il calcolo di Hartree-Fock (base 6-31G**) dà un'energia che supera quella di due atomi neutri di idrogeno per distanze maggiori di $\approx 3a_0$. Inoltre, l'energia potenziale calcolata sottostima l'energia di legame a tutte le distanze. Questo risultato deriva dal fatto che la singola funzione d'onda determinantale (equazione 11.1) sopravvaluta la configurazione ionica (H^+H^-). Questi risultati mostrano che una descrizione accurata del legame molecolare non può essere conseguita usando una singola funzione d'onda determinantale di Slater. Per migliorare i calcoli di Hartree-Fock si utilizzano parecchi metodi. Un metodo si serve di combinazioni lineari di determinanti di Slater contenenti stati elettronici eccitati della molecola, anziché usare solamente un singolo determinante di Slater contenente gli orbitali di energia minima per la costruzione della funzione d'onda molecolare. Questo metodo si chiama *interazione delle configurazioni* e, per una data base, è il trattamento della struttura elettronica più completo possibile. Fornire i dettagli dell'interazione delle configurazioni è oltre gli scopi di questo libro, ma bisogna essere consapevoli della sua esistenza perché molti calcoli oggi riportati fanno uso di essa. La tabella 11.6 elenca le energie calcolate per H_2, che si ottengono usando la teoria di Hartree-Fock con l'interazione delle configurazioni. Nella figura 11.4 viene tracciata inoltre la curva di energia potenziale calcolata usando la base 6-31G** assieme all'interazione delle configurazioni. La curva ottenuta è quasi identica al risultato estremamente accurato, conseguito successivamente da Kolos e Wolniewicz nel 1968 usando una funzione di prova variazionale contenente più di 100 parametri. Questo esempio dimostra la potenza dei calcoli quantistici moderni. Fortunatamente, molti programmi di chimica quantistica disponibili commercialmente possiedono procedure per l'inclusione dell'interazione delle configurazioni, cosicché i calcoli per andare oltre l'approssimazione di Hartree-Fock si possono eseguire senza problemi.

Tabella 11.7
Un file di entrata del programma GAUSSIAN 94 per una molecola d'acqua.

```
Line #
     1  %chk=water
     2  #rhf/6-31G* geom=coord opt
     3
     4  Restricted Hartree Fock Calculation of Water with the
        6-31G* basis set
     5
     6  0   1
     7  H    0.754565   0.000000    0.4587771
     8  O    0.000000   0.000000   -0.1146943
     9  H   -0.754565   0.000000    0.4587771
    10
```

11.5. I calcoli eseguiti con GAUSSIAN 94 forniscono accurate informazioni sulle molecole

Abbiamo detto che per calcolare le proprietà molecolari esiste una certa quantità di programmi disponibili commercialmente che può essere usata da non esperti. Tra i più largamente utilizzati vi sono GAUSSIAN 94, GAMESS e SPARTAN. In questo paragrafo, discuteremo GAUSSIAN 94 ed esamineremo alcuni file di entrata e di uscita effettivi di questo programma usando, come esempi, l'acqua e l'ammoniaca. Per eseguire un calcolo con GAUSSIAN 94, bisogna fornire tre frammenti di informazione: il metodo ed il livello di calcolo da utilizzare, la carica totale e la molteplicità di spin della molecola in considerazione e la posizione iniziale (coordinate x, y e z) di ciascun atomo della molecola.

Nella tabella 11.7 è illustrato un modello di file di entrata per una molecola d'acqua. La linea 1 specifica il nome del file (water) che verrà utilizzato per immagazzinare i risultati del calcolo. La linea 2 contiene una stringa di parole di controllo precedute dal carattere #. Queste parole informano GAUSSIAN 94 su vari dettagli riguardo al calcolo che si desidera compiere. In questo esempio, il livello di teoria è un calcolo RHF (Hartree-Fock ristretto) usando la base 6-31G*. Il termine "ristretto" significa che la funzione d'onda è scritta nella forma data dall'equazione 11.1; cioè, tutti gli orbitali sono doppiamente occupati, e quindi tutti gli spin sono accoppiati. La seconda sequenza di controllo "geom=coord" dice al programma come viene indicata la geometria iniziale della molecola nel file di entrata; in questo caso, "coord" è una notazione abbreviata che sta per coordinate cartesiane. La parola di controllo finale "opt" dice al programma di ottimizzare la geometria molecolare come parte del calcolo. Se si cancellasse questa frase, gli atomi sarebbero costretti a restare nelle posizioni indicate nel file di entrata e l'energia della molecola verrebbe minimizzata dalla procedura di Hartree-Fock tenendo fissa questa geometria. La terza linea del file di entrata viene lasciata vuota per indicare la fine della sequenza di parole di controllo. La linea 4 è riservata al titolo del calcolo. Qui abbiamo fatto uso di un titolo descrittivo in modo da conoscere la molecola, il livello di calcolo e la base utilizzata. La linea 5 viene lasciata vuota per indicare la fine del titolo. La linea 6 contiene la carica totale e la molteplicità di spin dell'acqua. L'acqua è una molecola neutra, perciò la carica totale è nulla. Va ricordato che la configurazione elettronica di valenza dell'acqua è $(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$ (si veda la figura 10.13), quindi essa possiede uno spin netto pari $s = 0$, che corrisponde ad una moteplicità di spin totale $S = 2s + 1$, ovvero $S = 1$, uno stato di singoletto. Le linee dalla 7 alla 9 specificano il tipo di atomo e le coordinate cartesiane (x, y, z) di ciascun atomo della molecola. Le coordinate sono espresse in unità di Ångstrom (10^{-10} m o 10^2 pm). La linea 10 viene lasciata vuota per indicare la fine del file di entrata.

ESEMPIO 11.8 Si allestisca un file di entrata che lanci un calcolo di Hartree-Fock ristretto con geometria ottimizzata usando la base 6-31G** per una molecola di ammoniaca.

Soluzione

```
Line #
     1  %chk=ammonia
     2  #rhf/6-31G** geom=coord opt
     3
     4  Restricted Hartree Fock Calculation of
        Ammonia with the 6-31G** basis set
     5
     6  0   1
     7  N    0.000000    0.000000    0.000000
     8  H    0.962752    0.000000   -0.373049
     9  H   -0.450719   -0.803397   -0.466363
    10  H   -0.440104    0.826195   -0.435709
    11
```

Le coordinate (in Ångstrom) fornite per i quattro atomi sono la nostra stima iniziale. È sufficiente una stima grossolana, perché la geometria molecolare verrà ottimizzata (la parola di controllo "opt" è specificata nella linea 2) come parte del calcolo.

La tabella 11 8 fornisce le energie, la geometria, le cariche atomiche nette e il momento di dipolo della molecola dell'acqua che risultano da un calcolo che fa uso del file di entrata della tabella 11.7.

Tabella 11.8
Risultati del calcolo per l'acqua usando il file di entrata della tabella 11.7.

Restricted Hartree Fock Calculation of Water with the 6-31G* basis set

Molecular orbital energies

Orbital	Energy/mJ · mol^{-1}	Experimental energy/mJ · mol^{-1}
1a1	-53.9	
2a1	-3.53	
1b2	-1.87	
3a1	-1.49	
1b1	-1.31	
Total	-199.70	-200.78

Bond lengths

Bond	Calculated length/pm	Experimental value/pm
O--H	94.7	95.8
H--H	150.8	

Bond angle

Angle	Calculated	Experimental
H-O-H	105.5°	104.5°

Net atomic charges

Atom	Net charge
H	+0.41
O	-0.82
H	+0.41

Dipole moment/D

Calculated	2.3
Experimental	1.85

Tabella 11.9
Risultati del calcolo per una molecola di ammoniaca usando il file di ingresso dell'esempio 11-8.

Restricted Hartree Fock Calculation of Ammonia with the 6-31G* basis set

Molecular orbital energies

Orbital	Energy/mJ · mol^{-1}
1a1	-40.79
2a1	-2.99
e	-1.65
e	-1.65
3a1	-1.10
Total	-147.53

Bond lengths

Bond	Calculated length/pm	Experimental value/pm
N-H	100.0	101.2
H-H	160.9	

Bond angle

Angle	Calculated	Experimental
H-N-H	107.1°	106.7°

Net atomic charges

Atom	Net charge
N	-1.11
H	+0.37

Dipole moment/D

Calculated	2.0
Experimental	1.5

Secondo l'approssimazione di Koopmans (paragrafo 8–7), le energie degli orbitali ad un elettrone prese col segno opposto corrispondono alle energie di ionizzazione. Possiamo quindi verificare l'accuratezza delle energie calcolate per gli orbitali molecolari confrontando i valori ottenuti con i picchi presenti nello spettro fotoelettronico (figura 10.14). I valori calcolati sono indicati lungo l'asse delle energie della figura 10.14. Scopriamo che esiste un eccellente accordo tra i valori calcolati e quelli sperimentali per quanto riguarda le energie degli orbitali molecolari $1b_2$, $3a_1$ e $1b_1$. Si trova un ottimo accordo anche tra le geometrie molecolari calcolate e sperimentali. Il momento di dipolo calcolato dell'acqua differisce da quello sperimentale di circa il 20% (esercizio 11–30). Questa differenza può essere ridotta significativamente usando l'interazione delle configurazioni, ma essa richiede un tempo macchina maggiore per eseguire il calcolo. La tabella 11.9 fornisce i risultati di un calcolo RHF/6-31G* applicato all'ammoniaca. La figura 11.5 illustra lo spettro fotoelettronico dell'ammoniaca. Analogamente al caso dell'acqua, come

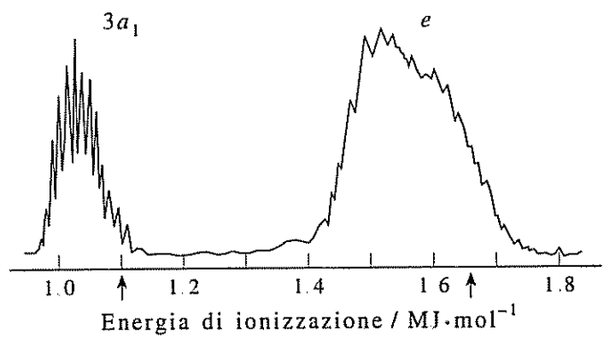


Figura 11.5
Lo spettro fotoelettronico dell'ammoniaca questo intervallo corrisponde alla ionizzazione a partire dai due orbitali molecolari più energetici, e e $3a_1$. La struttura fine di ciascuna banda corrisponde alla ionizzazione da diversi stati vibrazionali. Le frecce indicano le energie di ionizzazione calcolate dagli stati vibrazionali $v = 0$ al livello HF/6-31G* (tabella 11.9) usando l'approssimazione di Koopmans.

Tabella 11.10
Valori calcolati e sperimentali delle lunghezze di legame (pm) e degli angoli di legame (gradi) di piccole molecole per diverse basi.

Molecole	Parametro geometrico	STO-3G	3-21G	3-21G*	6-31G*	6-31G**	Sper.
H_2	r(HH)	71.2	73.5	73.5	73.0	73.2	74.2
LiH	r(LiH)	151.0	164.0	164.0	163.6	162.3	159.6
CH_4	r(CH)	108.3	108.3	108.3	108.4	108.4	109.2
NH_3	r(NH)	103.3	100.3	100.3	100.2	100.1	101.2
	∠(HNH)	104.2	112.4	112.4	107.2	107.6	106.7
H_2O	r(OH)	99.0	96.7	96.7	94.7	94.3	95.8
	∠(HOH)	100.0	107.6	107.6	105.5	105.9	104.5
HF	r(FH)	95.6	93.7	93.7	91.1	90.1	91.7
NaH	r(NaH)	165.4	192.6	193.0	191.4	191.2	188.7
SiH_4	r(SiH)	142.2	148.7	147.5	147.5	147.6	148.1
PH_3	r(PH)	137.8	142.3	140.2	140.3	140.5	142.0
	∠(HPH)	95.0	96.1	95.2	95.4	95.6	93.3
H_2S	r(SH)	132.9	135.0	132.7	132.6	132.7	133.6
	∠(HSH)	92.5	95.8	94.4	94.4	94.4	92.1
HCl	r(HCl)	131.3	129.3	126.7	126.7	126.6	127.5

discusso nel capitolo 10, le bande dello spettro fotoelettronico sono ampie a causa della ionizzazione a partire da differenti livelli vibrazionali della molecola. Per le energie orbitali i valori calcolati usando l'approssimazione di Koopmans sono, ancora una volta, in eccellente accordo con i valori sperimentali. Come per l'acqua, la geometria calcolata e quella sperimentale dell'ammoniaca sono anch'esse in ottimo accordo. Il momento di dipolo differisce di circa il 30% (esercizio 11–31) e come per l'acqua, il valore calcolato è troppo grande. Usando l'interazione delle configurazioni si può ottenere un valore più accurato.

Sono stati eseguiti calcoli di Hartree-Fock su un grande numero di molecole e spesso si è riscontrato un accordo eccellente tra la teoria e l'esperimento. Nella tabella 11.10, sono elencate informazioni strutturali ottimizzate per varie molecole usando basi differenti. Per confronto vengono forniti anche i valori sperimentali.

Tabella 11.11
Valori calcolati e sperimentali delle lunghezze di legame molecolari.

Tipo di legame	Molecola	Lunghezza di legame/pm STO-3G	3-21G	3-21G*	6-31G*	Sper.
C≡C	Acetilene	116.8	118.8	118.8	118.5	120.3
	Propino	117.0	118.8	118.8	118.7	120.6
C=C	Ciclopropene	127.7	128.2	228.2	127.6	130.0
	Allene	128.8	129.2	129.2	129.6	130.8
	Ciclobutene	131.4	132.6	132.6	132.2	133.2
	Etene	130.6	131.5	131.5	131.7	133.9
	Ciclopentadiene	131.9	132.9	132.9	132.9	134.5
C–C	Acetonitrile	148.8	145.7	145.7		145.8
	Acetaldeide	153.7	150.7	150.7	150.4	150.1
	Ciclopentadiene	152.2	151.9	151.9	150.7	150.6
	Ciclobutano	155.4	157.1	157.1	154.8	154.8
C≡N	Cianuro di idrogeno	115.3	113.7	113.7	113.3	115.3
	Acetonitrile	115.4	113.9	113.9	113.3	115.7
	Isocianuro di idrogeno	117.0	116.0	116.0	115.4	116.9
C=O	Biossido di carbonio	118.8	115.6	115.6	114.3	116.2
	Formaldeide	121.7	120.7	120.7	118.4	120.8
	Acetone	121.9	121.1	121.1		122.2
C–S	Metantiolo	179.8	189.5	182.3	181.7	181.9
C–Cl	Clorometano	180.2	189.2	180.6	178.5	178.1
N=N	Diazene	126.7	123.9	123.9	121.6	125.2
O–O	Ozono	128.5	130.8	130.8	120.4	127.8
	Perossido di idrogeno	139.6	147.3	147.3	139.3	145.2

Tabella 11.12
Valori calcolati e sperimentali delle lunghezze di legame molecolari

Angoli	Molecola	Angolo/gradi STO-3G	3-21G	3-21G*	Expt.
C=C–C	Acroleina	122.4	120.5	120.5	119.8
	Isobutene	122.4	122.6	122.6	122.4
	Propene	125.1	124.7	124.7	124.3
C–C–C	Isobutano	110.9	110.4	110.4	110.8
	Propano	112.4	111.6	111.6	112.4
C–C=O	Acetone	122.4	122.5	122.5	121.4
	Acido acetico	126.8	127.4	127.4	126.6
C–O–C	Dimetiletere	108.7	114.0	114.0	111.7
N–C=O	Formammide	124.3	125.3	125.3	124.7
O–O–O	Ozono	116.2	117.0	117.0	116.8
Cl–O–Cl	Bicloruro di ossigeno	109.3	112.0	113.2	110.9

Le tabelle 11.11 e 11.12 presentano i valori delle lunghezze e degli angoli di legame calcolati e sperimentali per la struttura ottimizzata delle grandi molecole. Sebbene vi siano piccole discrepanze tra i valori calcolati e sperimentali, questi risultati mostrano chiaramente che la tecnologia computazionale discussa in questo paragrafo non è limitata alle piccole molecole. Nella gran parte dei casi, l'accordo si migliora utilizzando metodi avanzati che tengano conto della correlazione elettronica. I dati forniti nelle tabelle dalla 11.10 alla 11.12 rivelano la potenza e l'accuratezza delle moderne tecniche di calcolo.

Esercizi

11–1. Mostrare che una funzione gaussiana tridimensionale centrata in $\mathbf{r}_0 = x_0\mathbf{i} + y_0\mathbf{j} + z_0\mathbf{k}$ è il prodotto di tre funzioni gaussiane unidimensionali centrate in x_0, y_0 e z_0.

11–2. Dimostrare che

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x-x_0)^2}dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}dx = 2\int_0^{\infty} e^{-x^2}dx = \pi^{1/2}$$

11–3. L'integrale gaussiano

$$I_0 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2}dx$$

può essere calcolato con un artificio. Per prima cosa, scrivere

$$I_0^2 = \int_0^{\infty} dx e^{-ax^2}\int_0^{\infty} dy e^{-ay^2} = \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} dx dy e^{-a(x^2+y^2)}$$

Ora trasformare le variabili di integrazione dalle coordinate cartesiane alle coordinate polari e dimostrare che

$$I_0 = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

11–4. Si faccia vedere che l'integrale

$$I_{2n} = \int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx$$

si può ottenere da I_0 dell'esercizio 11–3 derivando n volte rispetto ad a. Sfruttando il risultato dell'esercizio 11–3, dimostrare che

$$I_{2n} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2(2a)^n} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

11–5. Verificare che la funzione gaussiana

$$\phi(r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2}$$

è normalizzata.

11–6. Si dimostri che il prodotto di una funzione gaussiana (non normalizzata) centrata in $\mathbf{R}_A$ ed una centrata in $\mathbf{R}_B$, cioè

$$\phi_1 = e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2} \qquad \text{e} \qquad \phi_2 = e^{-\beta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|^2}$$

è una funzione gaussiana centrata in

$$\mathbf{R}_p = \frac{\alpha\mathbf{R}_A + \beta\mathbf{R}_B}{\alpha+\beta}$$

Per semplicità, si lavori in una dimensione e si faccia riferimento all'esercizio 11–1 per sostenere che ciò è valido in tre dimensioni

11–7. Si dimostri esplicitamente che se

$$\phi_{1s}(\alpha, \mathbf{r}-\mathbf{R}_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2}$$

e

$$\phi_{1s}(\beta, \mathbf{r}-\mathbf{R}_B) = \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\beta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|^2}$$

sono funzioni gaussiane $1s$ normalizzate, allora si ha

$$\phi_{1s}(\alpha, \mathbf{r}-\mathbf{R}_A)\phi_{1s}(\beta, \mathbf{r}-\mathbf{R}_B) = K_{AB}\phi_{1s}(p, \mathbf{r}-\mathbf{R}_p)$$

dove $p = \alpha+\beta$, $\mathbf{R}_p = (\alpha\mathbf{R}_A + \beta\mathbf{R}_B)/(\alpha+\beta)$ (si veda l'esercizio 11–6) e

$$K_{AB} = \left[\frac{2\alpha\beta}{(\alpha+\beta)\pi}\right]^{3/4} e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}|\mathbf{R}_A-\mathbf{R}_B|^2}$$

11–8. Si disegni un grafico del prodotto delle due funzioni gaussiane (non normalizzate)

$$\phi_1 = e^{-2(x-1)^2} \qquad \text{e} \qquad \phi_2 = e^{-3(x-2)^2}$$

Interpretare il risultato.

11–9. Sfruttando il risultato dell'esercizio 11–7, si faccia vedere che l'integrale di sovrapposizione delle due funzioni gaussiane normalizzate

$$\phi_{1s} = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2} \quad \text{e} \quad \phi_{1s} = \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\beta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|^2}$$

è

$$S(|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|) = \left[\frac{4\alpha\beta}{(\alpha+\beta)^2}\right]^{3/4} e^{-\frac{\alpha\beta|\mathbf{R}_A-\mathbf{R}_B|^2}{\alpha+\beta}}$$

Si faccia un grafico del risultato in funzione di $|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$.

11–10. Un criterio per il miglior "adattamento" (*fit*) possibile di una funzione gaussiana ad un orbitale di Slater è quello che minimizza l'integrale del quadrato della loro differenza. Per esempio, possiamo trovare il valore ottimale di α in $\phi_{1s}^{GF}(r,\alpha)$ minimizzando

$$I = \int dr[\phi_{1s}^{STO}(r, 1.00) - \phi_{1s}^{GF}(r,\alpha)]^2$$

rispetto ad α. Se le due funzioni $\phi_{1s}^{STO}(r, 1\,00)$ e $\phi_{1s}^{GF}(r,\alpha)$ sono normalizzate, si dimostri che la minimizzazione di I è equivalente alla massimizzazione dell'integrale di sovrapposizione di $\phi_{1s}^{STO}(r, 1\,00)$ e $\phi_{1s}^{GF}(r,\alpha)$:

$$S = \int dr\phi_{1s}^{STO}(r, 1.00)\phi_{1s}^{GF}(r,\alpha)$$

11–11. Mostrare che S dell'esercizio 11–10 è dato da

$$S = 4\pi^{1/2}\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \int_0^\infty r^2 e^{-r} e^{-\alpha r^2} dr$$

Usando un programma di integrazione numerica per calcolatore come Mathematica o MathCad, verificare che i seguenti risultati sono corretti:

α	S
0.10	0 8642
0 15	0.9367
0 20	0.9673
0 25	0 9776
0 30	0 9772
0.35	0.9706
0 40	0 9606

Questi numeri dimostrano che il massimo si trova attorno ad $\alpha = 0.25$. Un calcolo più dettagliato mostrerebbe che in realtà il massimo si trova in $\alpha = 0.27095$. Quindi, la funzione gaussiana $1s$ normalizzata $\phi_{1s}^{GF}(r, 0.2709)$ è un adattamento ottimale all'orbitale $1s$ di Slater $\phi_{1s}^{STO}(r, 1.00)$.

11–12. Confrontare graficamente $\phi_{1s}^{STO}(r, 1.00)$ con $\phi_{1s}^{GF}(r, 0.27095)$, disegnandoli nello stesso grafico.

11–13. Negli esercizi 11–11 e 11–12, abbiamo discusso l'adattamento di un termine gaussiano ad un orbitale $1s$ di Slater $\phi_{1s}^{STO}(r, 1.00)$ Possiamo usare il risultato dell'esercizio 11–11 per trovare l'adattamento gaussiano ottimale ad un orbitale $1s$ con diversi esponenti orbitali, $\phi_{1s}^{GF}(r,\zeta)$? La risposta è "sì". Per vedere come, iniziamo con l'integrale di sovrapposizione di $\phi_{1s}^{STO}(r,\zeta)$ e $\phi_{1s}^{GF}(r,\beta)$:

$$S = 4\pi^{1/2}\left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{3/4} \zeta^{3/2} \int_0^\infty r^2 e^{-\zeta r} e^{-\beta r^2} dr$$

Ora si ponga $u = \zeta r$ per ottenere

$$S = 4\pi^{1/2}\left(\frac{2\beta/\zeta^2}{\pi}\right)^{3/4} \int_0^\infty u^2 e^{-u} e^{-(\beta/\zeta^2)u^2} du$$

Si stabilisca un confronto tra questo risultato e la S dell'esercizio 11–11 per mostrare che $\beta = \alpha\zeta^2$ ossia, in una notazione più dettagliata,

$$\alpha(\zeta = \zeta) = \alpha(\zeta = 1.00) \times \zeta^2$$

11–14. Si usi il risultato dell'esercizio 11–13 per verificare il valore di α utilizzato nell'equazione 11.5 e nella figura 11 1

11–15. Grazie alla legge di riscalamento sviluppata nell'esercizio 11–13, gli adattamenti gaussiani si fanno generalmente rispetto ad un orbitale di Slater avente $\zeta = 1.00$ e poi i vari esponenti gaussiani vengono riscalati secondo $\alpha(\zeta = \zeta) = \alpha(\zeta = 1.00) \times \zeta^2$. Dato il seguente adattamento

$$\begin{aligned}\phi_{1s}^{\mathrm{STO-3G}}(r, 1.0000) &= 0.4446\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 0.10982) \\ &\quad + 0.5353\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 0.40578) \\ &\quad + 0.1543\phi_{1s}^{\mathrm{GF}}(r, 2.2277)\end{aligned}$$

si verifichi l'equazione 11.8.

11–16. Gli esponenti delle funzioni gaussiane e i coefficienti di sviluppo per gli orbitali di valenza del cloro sono i seguenti:

$\alpha_{3si} = \alpha_{3pi}$	d_{3si}	$\alpha'_{3s} = \alpha'_{3p}$	d_{3p}
3.18649	−2.51830	1.42657	−1.42993
1.19427	6.15890		3.23572
4.20377	1.06018		7.43507

Scrivere le espressioni delle funzioni gaussiane corrispondenti agli orbitali atomici $3s$ e $3p$ del cloro. Disegnare un grafico della funzione per l'orbitale $3s$ per alcuni valori del coefficiente di sviluppo del termine α'_{3s}.

11–17. Il file di ingresso di un programma di calcolo di chimica quantistica deve specificare le coordinate degli atomi che compongono la molecola. Determinare un insieme di coordinate per gli atomi della molecola CH_4. L'angolo di legame HCH è di 109.5° e la lunghezza del legame C–H è 109.1 pm. (*Suggerimento*: Fare uso della figura dell'esercizio 10–7.)

11–18. Il file di ingresso di un programma di calcolo di chimica quantistica deve specificare le coordinate per gli atomi della molecola. Determinare un insieme di coordinate per gli atomi della molecola CH_3Cl. L'angolo di legame HCH è di 110.0° e le lunghezzze dei legami C–H e C–Cl sono rispettivamente 109.6 e 178.1 pm. (*Suggerimento*: porre l'origine sull'atomo di carbonio.)

11–19. Qui sotto sono elencati i valori calcolati delle frequenze vibrazionali e delle lunghezze di legame per tre molecole biatomiche.

	Valori calcolati (6-31G*)	
Molecola	Frequenza/cm^{-1}	R_e/pm
H_2	4647	73.2
CO	2438	111.4
N_2	2763	107.9

Determinate le costanti di forza che corrispondono a queste frequenze vibrazionali. Come si confrontano questi valori con i dati della tabella 5.1? Come si confrontano le lunghezze di legame calcolate con i valori sperimentali (anch'essi nella tabella 5.1)? Per quale ragione si pensa che i calcoli della lunghezza di legame presentino una maggiore accuratezza rispetto ai calcoli della frequenza vibrazionale?

11–20. Normalizzare le seguenti funzioni gaussiane

a) $\phi(r) = xe^{-\alpha r^2}$ **b)** $\phi(r) = x^2e^{-\alpha r^2}$

11–21. Quale orbitale dell'atomo di idrogeno corrisponde al seguente orbitale gaussiano normalizzato?

$$G(x, y, z; \alpha) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} ye^{-\alpha r^2}$$

Quanti nodi spaziali e angolari possiede questa funzione? Questo risultato è ciò che vi aspettereste per la funzione dell'orbitale atomico dell'idrogeno corrispondente?

11–22. Usando le equazioni 6.62 per le componenti delle armoniche sferiche di ϕ_{2p_z} e ϕ_{2p_y}, dimostrare che gli orbitali di Slater per gli orbitali $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ sono dati dalle formule nell'esempio 11–4. Va rammentato che gli orbitali $2p_x$ e $2p_y$ sono dati dalle equazioni 6.62.

11–23. Si considerino le seguenti funzioni normalizzate

$$G_1(x, y, z; \alpha) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{1/4} x^2e^{-\alpha r^2}$$

$$G_2(x, y, z; \alpha) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{1/4} y^2e^{-\alpha r^2}$$

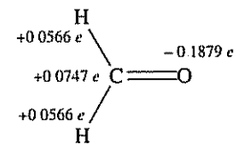
$$G_3(x, y, z; \alpha) = \left(\frac{2048\alpha^7}{9\pi^3}\right)^{1/4} z^2e^{-\alpha r^2}$$

Alla combinazione lineare $G_1(x, y, z; \alpha) - G_2(x, y, z; \alpha)$, quale orbitale dell'atomo di idrogeno corrisponde?

11–24. Cosa si intende con l'espressione "base di tripla zeta"?

11–25. Parte dell'uscita di molti programmi di calcolo consiste in una lista di numeri che formano quella che viene chiamata analisi della popolazione di Mulliken. Questa lista assegna una carica netta a ciascun atomo della molecola. Il valore di questa carica è la differenza tra la carica dell'atomo isolato, Z, e la carica calcolata sull'atomo legato, q. Quindi se $Z - q > 0$, all'atomo viene assegnata una carica netta positiva mentre se $Z - q < 0$, all'atomo viene assegnata una carica netta negativa. Quale sarebbe la somma delle popolazioni di Mulliken per le molecole H_2CO, CO_3^{2-} e NH_4^+?

11–26. In questo esercizio, mostriamo che le popolazioni di Mulliken (esercizio 11–25) possono essere utilizzate per calcolare il momento di dipolo molecolare. Considerate la molecola della formaldeide, H_2CO. Le lunghezze calcolate dei legami CO e CH sono rispettivamente 121.7 pm e 110.0 pm, mentre si è trovato che l'angolo di legame H–C–H ottimizzato è di 114.5°. Usate queste informazioni assieme all'analisi della popolazione di Mulliken mostrata a margine per calcolare il momento di dipolo della formaldeide. I valori determinati sperimentalmente per le lunghezze di legame e per gli angoli di legame sono $R_{CO} = 120.8$ pm, $R_{CH} = 111.6$ pm e $\angle(HCH) = 116.5°$. Qual è il valore del momento di dipolo se combinate la geometria ottenuta sperimentalmente con i calcoli delle popolazioni di Mulliken? Come si confrontano i vostri calcoli del momento di dipolo col valore sperimentale di 7.8×10^{-30} C·m?



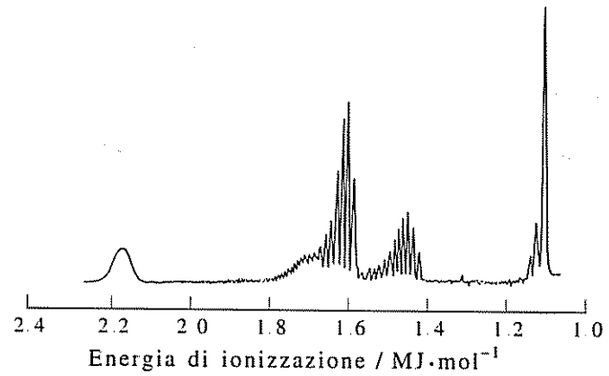
11–27. Il valore del momento di dipolo di CO determinato sperimentalmente è 3.66×10^{-31} C·m, con l'atomo di ossigeno carico positivamente. Le popolazioni di Mulliken che hanno origine dai calcoli di Hartree-Fock usando la base STO-3G o la 6-31G* prevedono rispettivamente un momento di dipolo di 5.67×10^{-31} C·m e 1.30×10^{-30} C·m e puntano nella direzione opposta rispetto ai risultati sperimentali. Le lunghezze di legame sperimentali e le due calcolate sono rispettivamente 112.8 pm, 114.6 pm e 111.4 pm. Per quale ragione pensate che il calcolo della lunghezza di legame sia significativamente più accurato del calcolo del momento di dipolo?

11–28. Le energie orbitali calcolate per la formaldeide usando le basi STO-3G e 3-21G

sono fornite qui sotto.

Orbitale	STO-3G Energia/E_h	3-21G Energia/E_h
$1a_1$	−20.3127	−20.4856
$2a_1$	−11.1250	−11.2866
$3a_1$	−1.3373	−1.4117
$4a_1$	−0.8079	−0.8661
$1b_2$	−0.6329	−0.6924
$5a_1$	−0.5455	−0.6345
$1b_1$	−0.4431	−0.5234
$2b_2$	−0.3545	−0.4330
$2b_1$	0.2819	0.1486
$6a_1$	0.6291	0.2718
$3b_2$	0.7346	0.3653
$7a_1$	0.9126	0.4512

Determinare la configurazione elettronica dello stato fondamentale della formaldeide. Di seguito viene mostrato lo spettro fotoelettronico della formaldeide.



Assegnare le bande. Quale insieme di energie calcolate presenta il miglior accordo con lo spettro fotoelettronico? Perché esiste una separazione energetica così ampia tra gli orbitali $1a_1$ e $2a_1$? Si faccia una previsione dell'energia di ionizzazione e dell'affinità elettronica della formaldeide per ogni insieme calcolato di livelli energetici. Si confrontino i risultati con i valori sperimentali.

11–29. L'unità del momento di dipolo data da Gaussian 94 si chiama debye (D), dal nome del chimico danese-americano, Peter Debye, che fu insignito del Premio Nobel per la chimica nel 1936 per il suo lavoro sui momenti di dipolo. Un debye è uguale a 10^{-18} ues cm dove ues (*u*nità *e*lettrostatica) è un'unità della carica elettrica che non appartiene al SI. Dato che la carica del protone è 4.803×10^{-10} ues, si mostri che il fattore di conversione tra debye e C · m (coulomb · metro) è $1\ D = 3.33 \times 10^{-30}$ C · m.

11–30. Facendo uso della geometria e delle cariche fornite nella tabella 11.8, si verifichi il valore del momento di dipolo dell'acqua.

11–31. Facendo uso della geometria e delle cariche fornite nella tabella 11.9, si verifichi il valore del momento di dipolo dell'ammoniaca.

Appendice F

Le matrici

Molte operazioni fisiche come l'ingrandimento, la rotazione e la riflessione rispetto ad un piano possono essere rappresentate matematicamente per mezzo di quantià chiamate matrici. Una matrice è semplicemente un ordinamento bidimensionale di elementi che obbedisce ad un certo insieme di regole chiamato algebra delle matrici. Anche se per voi le matrici sono un agomento completamente nuovo, esse sono così utili che vale la pena apprendere alcune delle loro proprietà più semplici.

Si consideri il vettore che si trova più in basso nella figura F.1. Le componenti x e y del vettore sono date da $x_1 = r\cos\alpha$ e $y_1 = r\sin\alpha$, in cui r è la lunghezza di $\mathbf{r}_1$. Ora ruotiamo il vettore in senso antiorario di un angolo θ, cosicché $x_2 = r\cos(\alpha+\theta)$ e $y_2 = r\sin(\alpha+\theta)$ (si veda la figura F.1). Usando le formule trigonometriche, possiamo scrivere

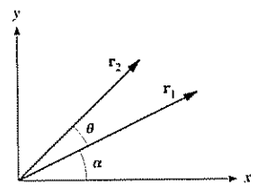


Figura F.1
Illustrazione della rotazione di un vettore $\mathbf{r}_1$ attraverso un angolo θ.

$$\begin{aligned} x_2 &= r\cos(\alpha+\theta) = r\cos\alpha\cos\theta - r\sin\alpha\sin\theta \\ y_2 &= r\sin(\alpha+\theta) = r\cos\alpha\sin\theta + r\sin\alpha\cos\theta \end{aligned}$$

ovvero

$$\begin{aligned} x_2 &= x_1\cos\theta - y_1\sin\theta \\ y_2 &= x_1\sin\theta + y_1\cos\theta \end{aligned} \qquad \text{(F.1)}$$

Possiamo disporre i coefficienti di x_1 e y_1 nella forma

$$\mathsf{R} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \qquad \text{(F.2)}$$

Abbiamo espresso R in forma di *matrice*, la quale è un ordinamento di numeri (o funzioni in questo caso) che obbedisce ad un certo insieme di regole, chiamato algebra delle matrici. Indicheremo le matrici per mezzo di simboli *sans serif*, cioè, A, B, ecc. Diversamente dai determinanti (Appendice E), le matrici non devono essere necessariamente quadrate. Inoltre, sempre diversamente dai determinanti, le matrici non possono essere ridotte ad un singolo numero. La matrice R che appare nell'equazione F.2 corrisponde ad una rotazione di un angolo θ.

Gli oggetti che costituiscono una martice A si chiamano *elementi di matrice* e sono indicati con a_{ij}, dove, come nel caso dei determinanti, i indica la riga e

j indica la colonna. Due matrici, A e B, sono uguali se e solo se esse sono della stessa dimensione e $a_{ij} = b_{ij}$ per ogni i e j. In altre parole, le matrici uguali sono identiche. Le matrici si possono sommare o sottrarre solo se esse possiedono lo stesso numero di righe e di colonne, in tal caso gli elementi della matrice risultante sono dati da $a_{ij} + b_{ij}$. Quindi, se

$$\mathsf{A} = \begin{pmatrix} -3 & 6 & 4 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \mathsf{B} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ -6 & 4 & 3 \end{pmatrix}$$

allora

$$\mathsf{C} = \mathsf{A} + \mathsf{B} = \begin{pmatrix} -1 & 7 & 5 \\ -5 & 4 & 5 \end{pmatrix}$$

Se scriviamo

$$\mathsf{A} + \mathsf{A} = 2\mathsf{A} = \begin{pmatrix} -6 & 12 & 8 \\ 2 & 0 & 4 \end{pmatrix}$$

vediamo che la moltiplicazione di una matrice per uno scalare significa che ciascun elemento va moltiplicato per lo scalare. Perciò, si ha

$$c\mathsf{M} = \begin{pmatrix} cM_{11} & cM_{12} \\ cM_{21} & cM_{22} \end{pmatrix} \tag{F.3}$$

ESEMPIO F.1 Utilizzando le matrici A e B fornite sopra, si costruisca la matrice $\mathsf{D} = 3\mathsf{A} - 2\mathsf{B}$.

Soluzione

$$\begin{aligned} \mathsf{D} &= 3\begin{pmatrix} -3 & 6 & 4 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix} - 2\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ -6 & 4 & 3 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -9 & 18 & 12 \\ 3 & 0 & 6 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 4 & 2 & 2 \\ -12 & 8 & 6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -13 & 16 & 10 \\ 15 & -8 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Uno degli aspetti più importanti delle matrici è la loro moltiplicazione. Per semplicità, discuteremo prima la moltiplicazione di matrici quadrate. Si prenda in considerazione una qualche trasformazione lineare di (x_1, y_1) in (x_2, y_2):

$$\begin{aligned} x_2 &= a_{11}x_1 + a_{12}y_1 \\ y_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}y_1 \end{aligned} \tag{F.4}$$

rappresentata dalla matrice

$$\mathsf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \tag{F.5}$$

Ora trasformiamo (x_2, y_2) in (x_3, y_3):

$$\begin{aligned} x_3 &= b_{11}x_2 + b_{12}y_2 \\ y_3 &= b_{21}x_2 + b_{22}y_2 \end{aligned} \tag{F.6}$$

la quale è rappresentata dalla matrice

$$\mathsf{B} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} \tag{F.7}$$

La trasformazione diretta di (x_1, y_1) in (x_3, y_3) sia data da

$$\begin{aligned} x_3 &= c_{11}x_1 + c_{12}y_1 \\ y_3 &= c_{21}x_1 + c_{22}y_1 \end{aligned} \tag{F.8}$$

rappresentata dalla matrice

$$\mathsf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix} \tag{F.9}$$

Simbolicamente, possiamo scrivere che

$$\mathsf{C} = \mathsf{BA}$$

perché C risulta da una trasformazione di (x_1, y_1) in (x_2, y_2) per mezzo di A seguita dalla trasformazione di (x_2, y_2) in (x_3, y_3) per mezzo di B. Calcoliamo ora la relazione tra gli elementi di C e quelli di A e B. Sostituendo l'equazione F.4 nella F.6 si ottiene

$$\begin{aligned} x_3 &= b_{11}(a_{11}x_1 + a_{12}y_1) + b_{12}(a_{21}x_1 + a_{22}y_1) \\ y_3 &= b_{21}(a_{11}x_1 + a_{12}y_1) + b_{22}(a_{21}x_1 + a_{22}y_1) \end{aligned} \tag{F.10}$$

ossia

$$\begin{aligned} x_3 &= (b_{11}a_{11} + b_{12}a_{21})x_1 + (b_{11}a_{12} + b_{12}a_{22})y_1 \\ y_3 &= (b_{21}a_{11} + b_{22}a_{21})x_1 + (b_{21}a_{12} + b_{22}a_{22})y_1 \end{aligned}$$

Quindi, osserviamo che

$$\mathsf{C} = \mathsf{BA} = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11}a_{11} + b_{12}a_{21} & b_{11}a_{12} + b_{12}a_{22} \\ b_{21}a_{11} + b_{22}a_{21} & b_{21}a_{12} + b_{22}a_{22} \end{pmatrix} \tag{F.11}$$

Questo risultato potrà sembrare complicato, ma esso possiede uno schema interessante che illustreremo in due modi. Matematicamente, l'elemento ij di C è dato dalla formula

$$c_{ij} = \sum_k b_{ik}a_{kj} \tag{F.12}$$

Per esempio,

$$c_{11} = \sum_k b_{1k}a_{k1} = b_{11}a_{11} + b_{12}a_{21}$$

come appare nell'equazione F.11. Un modo più visuale è quello di notare che ciascun elemento di C può essere ottenuto moltiplicando gli elementi di ciascuna riga di B per gli elementi corrispondenti di ciascuna colonna di A, sommandoli, poi ponendoli in C dove la riga e la colonna si intersecano. Ad esempio, c_{11} si ottiene moltiplicando gli elementi della riga 1 di B per gli elementi della colonna 1 di A, ovvero attraverso lo schema

$$\rightarrow \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} \overset{\downarrow}{\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}} = \begin{pmatrix} b_{11}a_{11} + b_{12}a_{21} & \cdot \\ \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

mentre c_{12} per mezzo dello schema

$$\rightarrow \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & \overset{\downarrow}{a_{12}} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cdot & b_{11}a_{12} + b_{12}a_{22} \\ \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

ESEMPIO F.2 Si calcoli C = BA dove

$$B = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad A = \begin{pmatrix} -3 & 0 & -1 \\ 1 & 4 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Soluzione

$$\begin{aligned} C &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -3 & 0 & -1 \\ 1 & 4 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -3+2+1 & 0+8+1 & -1+0+1 \\ -9+0-1 & 0+0-1 & -3+0-1 \\ 3-1+2 & 0-4+2 & 1+0+2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 9 & 0 \\ -10 & -1 & -4 \\ 4 & -2 & 3 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

ESEMPIO F.3 La matrice R data nell'equazione F.2 rappresenta una rotazione di un angolo θ. Si dimostri che R^2 rappresenta una rotazione di un angolo 2θ.

Soluzione

$$\begin{aligned} R^2 &= \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos^2\theta - \sin^2\theta & -2\sin\theta\cos\theta \\ 2\sin\theta\cos\theta & \cos^2\theta - \sin^2\theta \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Facendo uso delle identità trigonomentriche standard, otteniamo

$$R^2 = \begin{pmatrix} \cos 2\theta & -\sin 2\theta \\ \sin 2\theta & \cos 2\theta \end{pmatrix}$$

che rappresenta una rotazione di un angolo 2θ.

Le matrici non devono necessariamente essere quadrate per essere moltiplicate tra loro, ma sia l'equazione F.11, sia il metodo visuale illustrato in precedenza suggeriscono che il numero di colonne di B debba essere uguale al numero di righe di A. Quando ciò si verifica, si dice che A e B sono *compatibili*. Per esempio, le equazioni F.4 possono essere scritte in forma di matrice nel seguente modo

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix} \tag{F.13}$$

Un importante aspetto della moltiplicazione di matrici è che BA non è necessariamente uguale a AB. Ad esempio, se

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad B = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

allora

$$AB = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

mentre

$$BA = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

perciò in questo caso si ha AB = −BA. Se dovesse capitare che AB = BA, allora si dice che A e B *commutano*.

ESEMPIO F.4 Commutano le seguenti matrici A e B?

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad B = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Soluzione

$$AB = \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

mentre

$$BA = \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

perciò esse non commutano.

Un'altra proprietà della moltiplicazione di matrici che differisce dalla moltiplicazione scalare ordinaria è che l'equazione

$$AB = O$$

dove O è la matrice nulla (tutti gli elementi uguali a zero) non implica necessariamente che A o B sia una matrice nulla. Per esempio,

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

La trasformazione che lascia invariato (x_1, y_1) si chiama trasformazione identità e la matrice corrispondente si chiama *matrice identità* o *matrice unità*. Tutti gli elementi della matrice identità sono nulli, eccetto quelli situati lungo la diagonale che sono uguali ad uno:

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix}$$

Gli elementi di I sono δ_{ij}, la delta di Kronecker, che è uguale ad uno quando $i = j$ ed è uguale a zero quando $i \neq j$. La matrice unità possiede la seguente caratteristica

$$IA = AI \tag{F.14}$$

La matrice unità è un esempio di *matrice diagonale*. I soli elementi non nulli di una matrice diagonale si trovano lungo la sua diagonale. Le matrici diagonali sono necessariamente quadrate.

Se vale AB = AB = I, allora si dice che B è l'*inversa* di A e viene indicata con A^{-1}. Quindi, A^{-1} possiede la seguente proprietà

$$AA^{-1} = A^{-1}A = I \tag{F.15}$$

Se A rappresenta una qualche trasformazione, allora A^{-1} annulla tale trasformazione e ristabilisce lo stato originario. Esistono procedure per trovare l'inverso di una matrice, ma noi non abbiamo bisogno di esse (si dia comunque un'occhiata all'esercizio F–9). Tuttavia, dovrebbe essere chiaro su basi fisiche che l'inverso di R che appare nell'equazione F.2 è

$$R^{-1} = R(-\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \tag{F.16}$$

che si ottiene da R sostituendo θ con $-\theta$. In altre parole, se $R(\theta)$ rappresenta una rotazione di un angolo θ, allora $R^{-1} = R(-\theta)$ e rappresenta la rotazione inversa. È facile verificare che R e R^{-1} soddisfano l'equazione F.15. Usando le equazioni F.2 e F.16, abbiamo

$$\begin{aligned} R^{-1}R &= \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos^2\theta + \sin^2\theta & 0 \\ 0 & \cos^2\theta + \sin^2\theta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} RR^{-1} &= \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos^2\theta + \sin^2\theta & 0 \\ 0 & \cos^2\theta + \sin^2\theta \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Ad una matrice quadrata si può associare un determinante scrivendo

$$\det A = |A| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{2n} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

Quindi, il derminante di R è

$$\begin{vmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{vmatrix} = \cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$$

e si ha pure che $\det R^{-1} = 1$. Se $\det A = 0$, allora si dice che A è una *matrice singolare*. Le matrici singolari non hanno inversa.

Una grandezza che emerge nella teoria dei gruppi e che studieremo nel prossimo capitolo, è la somma degli elementi diagonali di una matrice, chiamata *traccia* della matrice. Così, la traccia della matrice

$$B = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 1/2 \end{pmatrix}$$

è 3, che scriviamo come $\mathrm{Tr}\ B = 3$.

Esercizi

F–1. Date le due matrici

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ -1 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad B = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 3 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

si costruiscano le matrici $C = 2A - 3B$ e $D = 6B - A$.

F–2. Date le tre matrici

$$A = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad B = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad C = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

si mostri che $A^2 + B^2 + C^2 = \frac{3}{4}I$, in cui I è la matrice identità. Si faccia vedere inoltre che

$$AB - BA = iC$$
$$BC - CB = iA$$
$$CA - AC = iB$$

F–3. Date le matrici

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad B = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

mostrare che

$$AB - BA = iC$$
$$BC - CB = iA$$
$$CA - AC = iB$$

e

$$A^2 + B^2 + C^2 = 2I$$

dove I è la matrice identità.

F–4. Osservate qualche somiglianza tra i risultati degli esercizi F–2 e F–3 e le relazioni di commutazione che riguardano le componenti del momento angolare?

F–5. Una rotazione tridimensionale attorno all'asse z può essere rappresentata dalla matrice

$$R = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Si mostri che

$$\det R = |R| = 1$$

Si faccia vedere inoltre che

$$R^{-1} = R(-\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

F–6. La *trasposta* di una matrice A, che indichiamo con $\tilde{\mathsf{A}}$, viene costruita sostituendo la prima riga di A con la sua prima colonna, la seconda riga con la seconda colonna, e così via. Si evidenzi che questa procedura è equivalente alla relazione $\tilde{a}_{ij} = a_{ji}$ Si mostri che la trasposta della matrice R, data nell'esercizio F–5, è

$$\tilde{\mathsf{R}} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Bisogna notare che $\tilde{\mathsf{R}} = \mathsf{R}^{-1}$ Quando vale la relazione $\tilde{\mathsf{R}} = \mathsf{R}^{-1}$, si dice che R è *ortogonale*.

F–7. Date le matrici

$$\mathsf{C}_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \qquad \sigma_v = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_v' = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \qquad \sigma_v'' = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

verificare che

$$\sigma_v\mathsf{C}_3 = \sigma_v'' \qquad \mathsf{C}_3\sigma_v = \sigma_v'$$
$$\sigma_v''\sigma_v' = \mathsf{C}_3 \qquad \mathsf{C}_3\sigma_v'' = \sigma_v$$

Calcolare il determinante associato a ciascuna matrice Calcolare la traccia di ciascuna matrice.

F–8. Quali delle matrici che appaiono nell'esercizio F–7 sono ortogonali (si veda l'esercizio F–6)?

F–9. L'inverso di una matrice A può essere calcolato seguendo la procedura:

a. Sostituire ciascun elemento di A col suo complemento algebrico che appare nel corrispondente determinante (per la definizione di complemento algebrico si veda l'appendice E)

b. Prendere la trasposta della matrice ottenuta nel passaggio 1.

c. Dividere ciascun elemento della matrice ricavata nel passaggio 2 per il determinante di A

Come esempio, se

$$\mathsf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}$$

allora det A $= -2$ e

$$\mathsf{A}^{-1} = -\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 4 & -2 \\ -3 & 1 \end{pmatrix}$$

Verificare che $\mathsf{A}\mathsf{A}^{-1} = \mathsf{A}^{-1}\mathsf{A} = \mathsf{I}$. Fare uso della procedura sopra descritta per calcolare l'inversa di

$$\mathsf{A} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \mathsf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 2 & 3 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

F–10. Ricordate che una matrice singolare è una matrice il cui determinante è uguale a zero. Riferendovi alla procedura descritta nel corso dell'esercizio F–9, riuscite a vedere perché una matrice singolare non ha inversa?

F–11. Considerate il sistema di equazioni algebriche

$$\begin{aligned} x + y &= 3 \\ 4x - 3y &= 5 \end{aligned}$$

Fate vedere che questa coppia di equazioni può essere scritta in forma di matrice

$$\mathsf{A}\mathbf{x} = \mathbf{c} \tag{1}$$

dove

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \qquad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} 3 \\ 5 \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad \mathsf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 4 & -3 \end{pmatrix}$$

Ora moltiplicate a sinistra l'equazione per A^{-1} per ottenere

$$\mathbf{x} = \mathsf{A}^{-1}\mathbf{c} \tag{2}$$

Adesso mostrate che

$$\mathsf{A}^{-1} = -\frac{1}{7}\begin{pmatrix} -3 & -1 \\ -4 & 1 \end{pmatrix}$$

e che

$$\mathbf{x} = -\frac{1}{7}\begin{pmatrix} -3 & -1 \\ -4 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 3 \\ 5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

ovvero che $x = 2$ e $y = 1$. Riuscite a vedere come si generalizza questa procedura nel caso di un sistema formato da un qualsiasi numero di equazioni?

F–12. Si risolva il seguente sistema di equazioni per mezzo del metodo della matrice inversa, sviluppato nel corso dell'esercizio F–11:

$$\begin{aligned} x + y - z &= 1 \\ 2x - 2y + z &= 6 \\ x + 3z &= 0 \end{aligned}$$

Per prima cosa si mostri che

$$\mathsf{A}^{-1} = \frac{1}{13}\begin{pmatrix} 6 & 3 & 1 \\ 5 & -4 & 3 \\ -2 & -1 & 4 \end{pmatrix}$$

e si calcoli $\mathbf{x} = \mathsf{A}^{-1}\mathbf{c}$.



Questa fotografia illustra il gruppo di ricercatori che scoprì il buckminsterfullerene (C_{60}), una delle molecole più simmetriche che si conoscano. Il buckminsterfullerene è così simmetrico che tra i suoi 174 modi normali di vibrazione, solo quattro sono attivi nell'infrarosso. In ginocchio da sinistra a destra vi sono Sean O'Brien, Rick Smalley, Harry Kroto e Jim Heath; Bob Curl è in piedi dietro agli altri. A quel tempo (1985), Smalley, Kroto e Curl erano professori di chimica mentre O'Brien e Heath erano studenti di dottorato. Smalley, Kroto e Curl condivisero il premio Nobel per la chimica nel 1996 "per la scoperta dei fullereni."

Richard E. Smalley nacque a Akron, nell'Ohio, il 6 giugno 1943 e ricevette il Ph.D. in chimica all'Università di Princeton nel 1973. Nel 1976, si trasferì all'Università di Rice, dove oggi si trova. La sua linea di ricerca odierna è diretta verso la nanotecnologia.

Robert F. Curl, Jr. nacque ad Alice, in Texas, il 23 agosto 1933, e ottenne il Ph.D. in chimica dall'Università della California a Berkeley nel 1957. Entrò a far parte dell'Università di Rice come docente nel 1958, dove si trova tuttora. Gli interessi di ricerca di Curl riguardano la spettroscopia laser e la cinetica chimica.

Harold Kroto nacque a Wisbech, in Inghilterra il 7 ottobre 1939, e ricevette il Ph.D. in chimica nel 1964 dall'Università di Sheffield. Dopo la ricerca di post-dottorato in Canada e negli Stati Uniti, ritornò in Inghilterra presso l'Università del Sussex a Brighton, dove si trova attualmente. La ricerca di Kroto comprende la spettroscopia delle molecole nello spazio interstellare.

Capitolo 12

La teoria dei gruppi: sfruttamento delle simmetrie

La teoria dei gruppi è forse il miglior esempio di un argomento che sia stato sviluppato nell'ambito della matematica e successivamente si è scoperto avere vaste applicazioni nelle scienze fisiche. Molte molecole possiedono un certo grado di simmetria: il metano è una molecola tetraedrica; il benzene è esagonale; l'esafluoruro di zolfo e molti ioni inorganici sono ottaedrici; e così via. Usando le proprietà dei gruppi, possiamo trarre vantaggio dalle simmetrie molecolari in maniera sistematica per fare previsioni sulle proprietà delle molecole e per semplificare i calcoli molecolari. La teoria dei gruppi può essere utilizzata per sapere se una molecola possiede o meno un momento di dipolo, per ricavare regole di selezione per le transizioni spettroscopiche, per determinare quali orbitali atomici usare nella costruzione di orbitali ibridi, per predire quali vibrazioni molecolari conducono a spettri nell'infrarosso, per accertare quali elementi sono necessariamente nulli nei determinanti secolari, per catalogare e denominare gli orbitali molecolari, e molte altre cose utili. In questo capitolo, svilupperemo alcuni concetti della teoria dei gruppi e illustreremo come la si possa utilizzare per semplificare ed organizzare i calcoli molecolari. Nel prossimo capitolo, applicheremo la teoria dei gruppi alle vibrazioni molecolari e alla spettroscopia dell'infrarosso.

12.1. Si può sfruttare la simmetria di una molecola per semplificare considerevolmente i calcoli numerici

Nel capitolo 10, abbiamo applicato la teoria degli orbitali molecolari di Hückel al benzene. Abbiamo usato gli orbitali $2p_z$ di ciascun atomo di carbonio come nostri orbitali atomici ed abbiamo ricavato il determinante secolare 6×6

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad (12.1)$$

che, una volta sviluppato, dà

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0 \tag{12.2}$$

Questa equazione secolare conclusiva è del sesto ordine e le sue sei radici sono $x = \pm 1$, ± 1 e ± 2. Ora, se anziché utilizzare solo l'orbitale $2p_z$ di ciascun atomo di carbonio per calcolare il determinante secolare, usiamo i sei orbitali molecolari seguenti, che sono combinazioni lineari degli orbitali $2p_z$, dove abbiamo indicato con ψ_j l'orbitale $2p_z$ centrato sul j-esimo atomo di carbonio,

$$\begin{aligned}
\phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 + \psi_6) \\
\phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4 + \psi_5 - \psi_6) \\
\phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - 2\psi_4 - \psi_5 + \psi_6) \\
\phi_4 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(\psi_1 + 2\psi_2 + \psi_3 - \psi_4 - 2\psi_5 - \psi_6) \\
\phi_5 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + 2\psi_4 - \psi_5 - \psi_6) \\
\phi_6 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(-\psi_1 + 2\psi_2 - \psi_3 - \psi_4 + 2\psi_5 - \psi_6)
\end{aligned} \tag{12.3}$$

allora il determinante secolare risulta essere (esercizio 12–2)

$$\left|\begin{array}{c|c|cc|cc}
x+2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\hline
0 & x-2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\hline
0 & 0 & x+1 & \frac{x+1}{2} & 0 & 0 \\
0 & 0 & \frac{x+1}{2} & x+1 & 0 & 0 \\
\hline
0 & 0 & 0 & 0 & x-1 & \frac{1-x}{2} \\
0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-x}{2} & x-1
\end{array}\right| = 0 \tag{12.4}$$

Quando calcoliamo questo determinante, otteniamo

$$(x+2)(x-2)\left|\begin{array}{cc} x+1 & \frac{x+1}{2} \\ \frac{x+1}{2} & x+1 \end{array}\right|\left|\begin{array}{cc} x-1 & \frac{1-x}{2} \\ \frac{1-x}{2} & x-1 \end{array}\right| = 0 \tag{12.5}$$

Si noti che la *forma diagonale a blocchi* del determinante dell'equazione 12.4 si sviluppa nel prodotto di determinanti più piccoli. L'equazione 12.5 dà

$$\frac{9}{16}(x+2)(x-2)(x+1)^2(x-1)^2 = 0 \tag{12.6}$$

le cui sei radici sono ± 1, ± 1 e ± 2, che sono identiche a quelle ricavate dall'equazione 12.2.

Nel caso specifico del benzene, osserviamo che scegliendo l'insieme di orbitali fornito nelle equazioni 12.3, otteniamo un determinante secolare che si trova in una forma diagonale a blocchi e, anziché dover trovare le sei radici di un polinomio di sesto grado (equazione 12.2), terminiamo con l'equazione 12.6. Usando la scelta "giudiziosa" delle combinazioni lineari date nelle equazioni 12.3, abbiamo ridotto enormemente la complessità dell'equazione secolare conclusiva. L'ovvia domanda è "Da dove vengono queste combinazioni lineari?", oppure "Siamo capaci di generarle in maniera automatica?" Ciò che accade è che la simmetria esagonale planare della molecola di benzene conduce in modo naturale alle equazioni 12.3 e, traendo vantaggio da questa simmetria, siamo in grado di costruire in modo diretto i cosiddetti *orbitali di simmetria*. Inoltre, quando impareremo a fare ciò, saremo in grado di dedurre tutti gli elementi di matrice nulli dell'equazione 12.4 anche senza calcolare integrali come

$$\int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau \qquad \text{o} \qquad \int \phi_1 \hat{H} \phi_4 d\tau$$

Saremo capaci di identificare quali elementi di matrice devono essere necessariamente uguali a zero grazie alla simmetria della molecola. Abbiamo scelto il benzene come esempio specifico, ma il risultato è generale. Facendo uso degli orbitali di simmetria come prescritto dalla simmetria molecolare, il determinante secolare ottenuto apparirà in forma diagonale a blocchi, riducendo così in modo significativo la quantità di lavoro numerico.

Il procedimento che utilizzeremo è basato sulla teoria dei gruppi. La sua applicabilità risiede nella sua relazione con le proprietà di simmetria della molecola. Per sviluppare questa relazione, discutiamo prima cosa si intende per proprietà di simmetria delle molecole. Poi metteremo in relazione tali proprietà con ciò che in matematica viene chiamato gruppo.

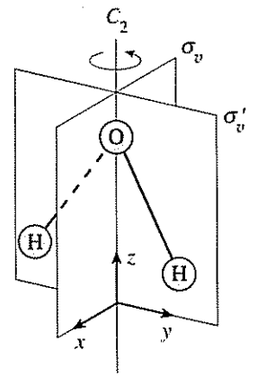


Figura 12.1
Gli elementi di simmetria C_2, σ_v e σ_v' di una molecola d'acqua. La molecola giace nel piano di riflessione σ_v' e σ_v è perpendicolare al piano σ_v'. L'asse C_2 giace lungo l'intersezione dei piani σ_v e σ_v'.

12.2. È possibile descrivere la simmetria delle molecole attraverso un insieme di elementi di simmetria

La simmetria di una molecola può essere descritta in termini dei suoi *elementi di simmetria*. Per esempio, una molecola d'acqua possiede gli elementi di simmetria illustrati nella figura 12.1. L'elemento C_2 è un *asse di simmetria*, mentre σ_v e σ_v' sono *piani di simmetria*, ovvero *piani di riflessione*. Siccome gli atomi di idrogeno sono indistinguibili, una rotazione di 180° attorno all'asse C_2 o una riflessione rispetto al piano σ_v lascia la molecola in una configurazione indistinguibile da quella originale, ossia essenzialmente invariata. Inoltre, siccome la molecola è planare, una riflessione rispetto al piano σ_v' lascia la molecola essenzialmente invariata. L'asse C_2 viene chiamato asse binario. L'indice 2 indica una rotazione di $360°/2$; ovvero due di queste rotazioni ci riportano nella configurazione originale. Un asse C_n viene denominato *asse di simmetria di rotazione n-ario*; cioè una rotazione di $360°/n$ lascia la molecola essenzialmente invariata.

Esistono soltanto cinque tipi di elementi di simmetria che dobbiamo prendere in considerazione ed essi sono elencati nella tabella 12.1. L'elemento identità, che può sembrare piuttosto banale, è stato incluso per realizzare più tardi la connessione con la teoria dei gruppi. Logicamente, tutte le molecole possiedono un elemento identità. La figura 12.1 illustra un asse binario e due piani di simmetria della molecola H_2O. L'esafluoruro di zolfo e il tetrafluoruro di xeno (figura 12.2) sono esempi di molecole aventi un centro di simmetria, i, mentre l'allene e il metano sono esempi di molecole con un asse quaternario di rotazione-riflessione, S_4 (figura 12.3).

Agli elementi di simmetria sono associate *operazioni di simmetria*. L'operazione di simmetria associata ad un asse n-ario, C_n, è una rotazione di $360°/n$ e quella associata con un piano di simmetria è una riflessione rispetto a tale piano. Si noti che nella tabella 12.1 abbiamo fatto distinzione tra elemento di simmetria e operazione di simmetria ponendo un cappello $\hat{}$ sopra il simbolo dell'operazione,

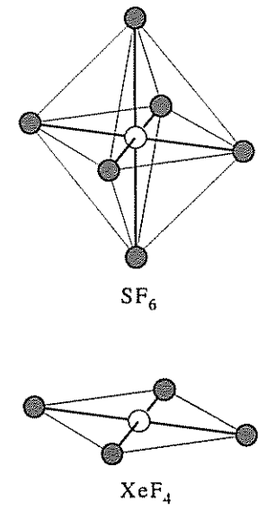


Figura 12.2
L'esafluoruro di zolfo, una molecola ottaedrica, e il tetrafluoruro di xeno, una molecola planare quadrata, sono esempi di molecole con un centro di simmetria.

Tabella 12.1
I cinque elementi di simmetria e gli operatori a loro associati.

Elementi di simmetria		Operazioni di simmetria	
Simbolo	Descrizione	Simbolo	Descrizione
E	Identità	$\hat{E}$	Nessun cambiamento
C_n	Asse di simmetria n-ario	$\hat{C}_n$	Rotazione di $360°/n$ attorno all'asse
σ	Piano di simmetria	$\hat{\sigma}$	Riflessione rispetto al piano
i	Centro di simmetria	$\hat{i}$	Riflessione rispetto al centro
S_n	Asse di simmetria n-ario della rotazione-riflessione, chiamata anche rotazione impropria	$\hat{S}_n$	Rotazione di $360°/n$ attorno all'asse seguita da una riflessione rispetto ad un piano perpendicolare all'asse

così come facciamo con gli operatori. Un elemento di simmetria può ammettere più di un'operazione di simmetria associata ad esso. Per esempio, un asse ternario implica una rotazione di 120° in senso antiorario, e una rotazione di 240° in senso antiorario, che indichiamo rispettivamente come $\hat{C}_3$ e $\hat{C}_3\hat{C}_3 = \hat{C}_3^2$. Allo stesso modo, un asse quaternario implica rotazioni di 90°, 180° e 270°, che denominiamo rispettivamente con $\hat{C}_4$, $\hat{C}_4^2$ e $\hat{C}_4^3$.

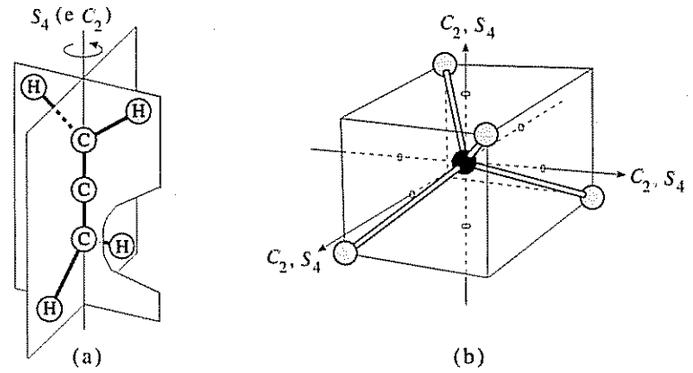


Figura 12.3
Illustrazione dell'asse quaternario di rotazione-riflessione, S_4, (a) nell'allene e (b) nel metano. Osserviamo che per entrambe le molecole l'asse S_4 è anche un asse C_2.

ESEMPIO 12.1 Illustrare i vari elementi di simmetria della molecola dell'ammoniaca e dell'etilene

Soluzione
Gli elementi di simmetria sono mostrati nella figura 12.4.

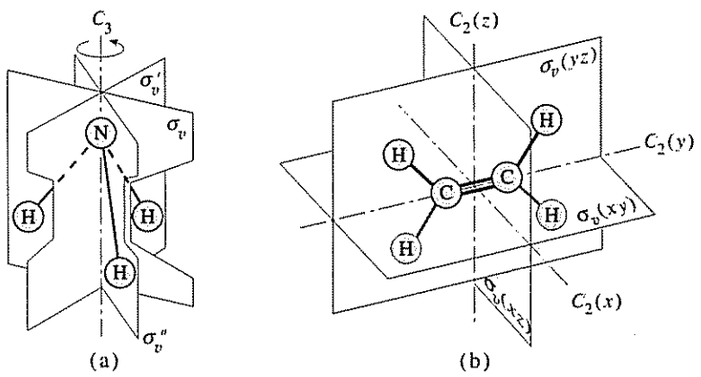


Figura 12.4
(a) Gli elementi di simmetria dell'ammoniaca. Ciascun piano di riflessione contiene un legame N–H e biseca l'angolo di legame H–N–H opposto. I tre piani sono situati ad angoli di 120° l'uno rispetto all'altro. L'asse C_3 giace lungo l'intersezione di tre piani di riflessione. Naturalmente, esiste soltanto un elemento identità. (b) Gli elementi di simmetria dell'etilene. Vi sono tre assi binari mutuamente perpendicolari [$C_2(x)$, $C_2(y)$ e $C_2(z)$], un centro di inversione (i), tre piani di riflessione mutuamente perpendicolari [$\sigma(xy)$, $\sigma(yz)$ e $\sigma(xz)$] e ovviamente l'elemento identità.

Tabella 12.2
Alcuni esempi di comuni gruppi puntuali di interesse per i chimici. Il numero che precede un elemento di simmetria esprime quante volte esso è presente.

Gruppo puntuale	Elementi di simmetria	Esempi di molecole
$\mathbf{C}_{2v}$	E, C_2, $2\sigma_v$	H_2O, CH_2Cl_2, C_6H_5Cl
$\mathbf{C}_{3v}$	E, C_3, $3\sigma_v$	NH_3, CH_3Cl
$\mathbf{C}_{2h}$	E, C_2, i, σ_h	*trans*-HClC=CClH
$\mathbf{D}_{2h}$	E, $3C_2$ (mutuamente perpendicolari), i, $3\sigma_v$ (mutuamente perpendicolari)	C_2H_4 (etene)
$\mathbf{D}_{3h}$	E, C_3, $3C_2$ (perpendicolari all'asse C_3), σ_h, S_3, $3\sigma_v$	SO_3, BF_3
$\mathbf{D}_{4h}$	E, C_4, $4C_2$ (perpendicolari all'asse C_4), i, S_4, σ_h, $2\sigma_v$, $2\sigma_d$	XeF_4
$\mathbf{D}_{6h}$	E, C_6, $3C_2$, $3C_2'$, i, S_6, σ_h, $3\sigma_v$, $3\sigma_d$	C_6H_6 (benzene)
$\mathbf{D}_{2d}$	E, S_4, $3C_2$, $2\sigma_d$	$H_2C{=}C{=}CH_2$ (allene)
$\mathbf{T}_d$	E, $4C_3$, $3C_2$, $3S_4$, $6\sigma_d$	CH_4

L'insieme delle operazioni di simmetria per una data molecola costituisce un *gruppo puntuale*. Per esempio, la molecola dell'acqua possiede gli elementi di simmetria E, C_2, σ_v e σ_v' (figura 12.1). Il gruppo puntuale formato da questi elementi di simmetria viene indicato con $\mathbf{C}_{2v}$. Diciamo che l'ammoniaca appartiene al gruppo puntuale $\mathbf{C}_{3v}$, che consiste di E, C_3 e tre piani di simmetria (figura 12.4a). Per i chimici sono interessanti solamente circa 30 gruppi puntuali e, in questo capitolo, tratteremo soltanto alcuni di essi (elencati nella tabella 12.2). L'uso degli esempi delle molecole descritte da ciascun gruppo puntuale aiuta a visualizzare i loro elementi di simmetria e le corrispondenti operazioni di simmetria.

La tabella 12.2 introduce alcune notazioni che necessitano una spiegazione. Primo, se una molecola contiene vari assi di simmetria, allora quello che possiede il valore di n più grande (se esiste) viene chiamato *asse principale*. Perciò, nel benzene l'asse principale è l'asse C_6. Se un piano di simmetria è parallelo ad un unico asse o all'asse principale, esso viene indicato con σ_v (che sta per *vertical*). Se esso è perpendicolare, viene indicato σ_h (che sta per *horizontal*). Se un piano di simmetria biseca l'angolo tra gli assi binari che sono perpendicolari all'asse principale, viene indicato con σ_d (che sta per *dihedral*). La figura 12.5 mostra i piani diedri di una molecola di benzene. Un piano σ_d è solamente un tipo particolare di piano σ_v. Un gruppo puntuale indicato con $\mathbf{C}_{nv}$ possiede un asse n-ario e n piani di riflessione σ_v. Un gruppo puntuale indicato con $\mathbf{C}_{nh}$ possiede un asse n-ario ed un piano di riflessione perpendicolare all'asse n-ario. I gruppi puntuali che possiedono un asse n-ario e n assi binari perpendicolari ad esso sono denominati $\mathbf{D}_n$. Se esiste solamente un piano di riflessione perpendicolare all'asse n-ario, allora il gruppo puntuale si indica con $\mathbf{D}_{nh}$, un gruppo puntuale che si presenta comunemente per le molecole planari. Un gruppo puntuale che possiede gli elementi di $\mathbf{D}_n$ e n piani diedri di riflessione viene denominato $\mathbf{D}_{nd}$. L'allene (figura 12.3) è un buon esempio di molecola $\mathbf{D}_{2d}$. L'ultimo gruppo puntuale elencato nella tabella 12.2 è $\mathbf{T}_d$, che sta per tetraedrico. Il metano è un classico esempio di molecola tetraedrica.

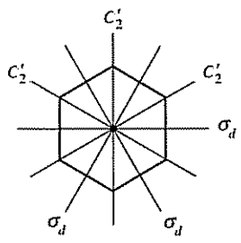


Figura 12.5
Illustrazione dei piani diedri di simmetria (σ_d) della molecola di benzene.

12.3. Le operazioni di simmetria di una molecola formano un gruppo

Un gruppo è un insieme di oggetti che soddisfano certe proprietà. Precisamente, si dice che l'insieme A, B, C, . . forma un gruppo se

1. esiste una regola che consente di combinare due membri qualsiasi del gruppo per ottenere un membro del gruppo stesso. Questa regola di combinazione viene chiamata di solito moltiplicazione e viene indicata con AB, e così via. Il prodotto AB deve essere uno dei membri del gruppo, quindi diciamo che un gruppo deve essere chiuso rispetto alla moltiplicazione.
2. la regola di "moltiplicazione" deve essere associativa; cioè,
$$A(BC) = (AB)C$$
In altre parole, se combiniamo B e C e poi moltiplichiamo per A oppure combiniamo A e B e poi moltiplichiamo il risultato per C non fa differenza.
3. l'insieme di oggetti contiene un elemento identità, E. Qualunque sia la regola di combinazione, deve esistere un elemento tale che
$$EA = AE, \qquad EB = BE, \qquad \text{e così via}$$
4. per ogni elemento del gruppo esiste un inverso che è anch'esso un membro del gruppo. Indicheremo l'inverso di A con A^{-1}, l'inverso di B con B^{-1}, e così via. L'inverso possiede la seguente proprietà
$$AA^{-1} = A^{-1}A = E, \qquad BB^{-1} = B^{-1}B = E, \qquad \text{e così via}$$

Ciò può sembrare matematica astratta (e lo è), ma ora dimostreremo che l'insieme delle operazioni di simmetria di una molecola forma un gruppo.

Come esempio, utilizziamo la molecola dell'acqua. Gli elementi di simmetria di H_2O sono E, C_2, σ_v e σ_v' (figura 12.1) e ad ognuno di questi elementi di simmetria è associata un'operazione di simmetria. Quindi, il gruppo puntuale $\mathbf{C_{2v}}$ possiede quattro operazioni di simmetria. Il numero di operazioni di simmetria di un gruppo si chiama *ordine* del gruppo ed è indicato con h.

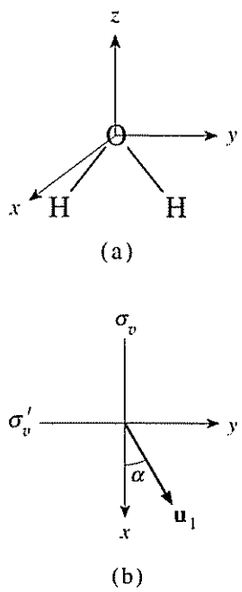
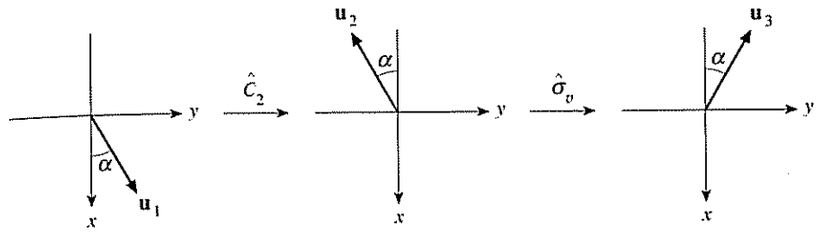


Figura 12.6
(a) Illustrazione del sistema di coordinate applicato all'atomo di ossigeno in una molecola d'acqua. L'asse y giace nel piano della molecola (il piano σ_v'), L'asse x è perpendicolare a quel piano e l'asse z biseca l'angolo di legame H–O–H (b) La visuale guardando nella direzione opposta all'asse z, dove appare il versore arbitrario $\mathbf{u}_1$.

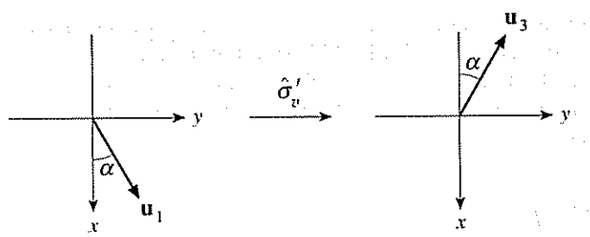
ESEMPIO 12.2 Determinare l'ordine del gruppo puntuale $\mathbf{D_{3h}}$.

Soluzione
Secondo la tabella 12.2, esistono 10 elementi di simmetria in $\mathbf{D_{3h}}$. Comunque, ad ognuno degli elementi C_3 e S_3 sono associate due operazioni di simmetria ($\hat{C}_3$ e $\hat{C}_3^2$, e $\hat{S}_3$ e $\hat{S}_3^2$), così l'ordine di $\mathbf{D_{3h}}$ è uguale a 12.

La regola di moltiplicazione del gruppo è l'applicazione sequenziale delle corrispondenti operazioni di simmetria. Per osservare l'effetto delle varie operazioni di simmetria, consideriamo ancora la molecola dell'acqua. Definiamo un sistema di coordinate la cui origine si trova in corrispondenza dell'atomo di ossigeno (figura 12.6). Ora consideriamo come si trasforma un vettore arbitrario $\mathbf{u}_1$, che punta lontano dall'origine, sotto l'effetto degli operatori di simmetria del gruppo puntuale $\mathbf{C_{2v}}$. Quando vengono applicate le varie operazioni di simmetria, gli elementi di simmetria e gli assi delle coordinate rimangono fissi nello spazio e soltanto il vettore viene trasformato. Siccome l'asse z giace sia lungo l'asse C_2 sia lungo l'intersezione dei piani di riflessione, guarderemo dall'alto in direzione opposta a questo asse per osservare i cambiamenti del vettore. Per esempio, applicando $\hat{C}_2$ a $\mathbf{u}_1$, otteniamo $\mathbf{u}_2$. L'applicazione di $\hat{\sigma}_v$ a $\mathbf{u}_2$ dà $\mathbf{u}_3$.



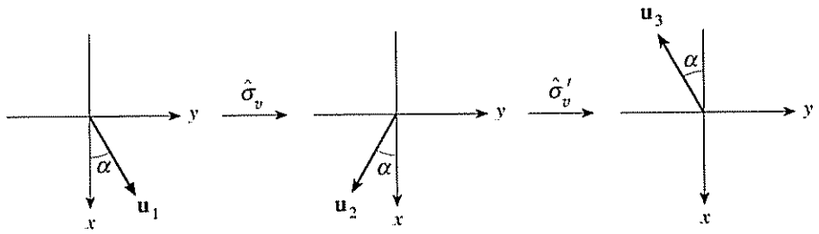
Tuttavia, questo risultato finale è ciò che si ottiene applicando $\hat{\sigma}_v'$ direttamente al vettore originario, $\mathbf{u}_1$.



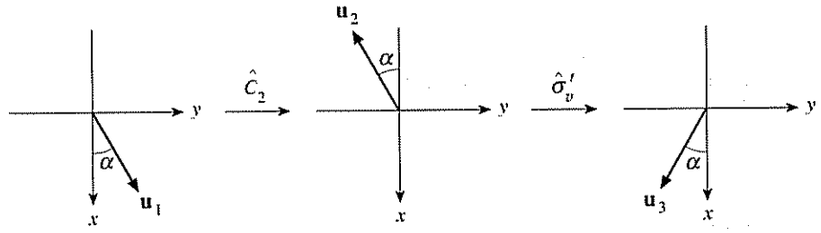
Quindi, osserviamo che $\hat{\sigma}_v\hat{C}_2 = \hat{\sigma}_v'$.

ESEMPIO 12.3 Calcolare i prodotti $\hat{\sigma}_v'\hat{\sigma}_v$ e $\hat{\sigma}_v'\hat{C}_2$ per una molecola d'acqua.

Soluzione
Ancora una volta, nella figura 12.6 guardiamo dall'alto in direzione opposta all'asse z e scriviamo



che è equivalente ad applicare direttamente $\hat{C}_2$ al vettore originario $\mathbf{u}_1$. Perciò, scopriamo che $\hat{\sigma}_v'\hat{\sigma}_v = \hat{C}_2$. Similmente,



che è equivalente ad applicare $\hat{\sigma}_v$ direttamente al vettore originario $\mathbf{u}_1$. Quindi, si ha $\hat{\sigma}_v'\hat{C}_2 = \hat{\sigma}_v$.

Tabella 12.3
La tavola di moltiplicazione del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$

	Prima operazione			
Seconda operazione	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\hat{C}_2$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$
$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$
$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{C}_2$	$\hat{E}$

Possiamo riassumere questi risultati in una *tavola di moltiplicazione del gruppo* (Tabella 12.3), in cui ciascun elemento si ottiene applicando un'operazione della riga superiore, seguita da una operazione della prima colonna. Perciò, il risultato di $\hat{\sigma}'_v\hat{C}_2$ è equivalente all'operazione che si ha all'intersezione della colonna $\hat{C}_2$ con la riga $\hat{\sigma}'_v$, cioè $\hat{\sigma}_v$. Nella tabella 12.3 bisogna notare varie cose. La moltiplicazione è chiusa perché il risultato dell'applicazione sequenziale di due operazioni è sempre equivalente ad una delle operazioni. Ciascuna operazione appare soltanto una volta in ciascuna riga e in ciascuna colonna. Ogni operazione possiede un inverso perché la tavola ci mostra che

$$\hat{E}\hat{E} = \hat{E}, \qquad \hat{C}_2\hat{C}_2 = \hat{E}, \qquad \hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v = \hat{E}, \quad \text{e} \quad \hat{\sigma}'_v\hat{\sigma}'_v = \hat{E}$$

Quindi, in questo caso avviene che ogni operazione è l'inversa di se stessa. L'inverso ha l'effetto di annullare l'operazione.

La moltiplicazione (applicazione successiva di ciascuna operazione) è inoltre associativa e per far vedere questo possiamo fare riferimento alla tavola di moltiplicazione del gruppo. Ora vediamo se vale

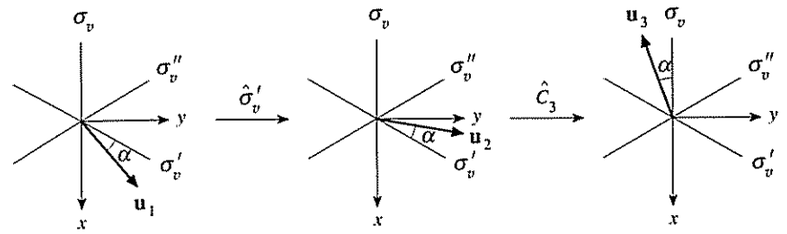
$$\hat{C}_2(\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}'_v) \stackrel{?}{=} (\hat{C}_2\hat{\sigma}_v)\hat{\sigma}'_v$$

Il prodotto che appare a sinistra tra parentesi dà $\hat{C}_2$, mentre quello che sta a destra dà $\hat{\sigma}'_v$. Perciò, abbiamo

$$\hat{C}_2\hat{C}_2 \stackrel{?}{=} \hat{\sigma}'_v\hat{\sigma}'_v$$

ma scopriamo che entrambi valgono $\hat{E}$. Se continuiamo questa indagine, troviamo che la nostra regola di moltiplicazione è associativa in tutti i casi. Quindi, le quattro operazioni di simmetria di $\mathbf{C}_{2v}$ soddisfano le condizioni per essere un gruppo e ci si riferisce collettivamente ad esse come al gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$.

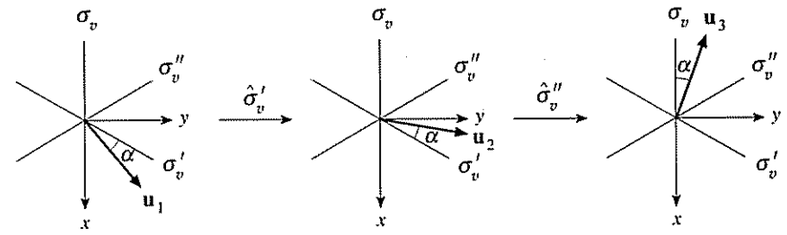
L'altro gruppo puntuale che prenderemo in considerazione è $\mathbf{C}_{3v}$ e useremo NH_3 come esempio di una molecola le cui proprietà di simmetria vengono descritte da questo gruppo puntuale. In questo caso, dobbiamo fare cautamente distinzione tra elemento di simmetria e operazione di simmetria. In principio, sia una rotazione in senso orario sia una in senso antiorario di 120° rispetto all'asse di simmetria C_3 lascia la molecola invariata. Tuttavia, per convenzione si considerano solamente le rotazioni in senso antiorario. Così, l'asse di simmetria C_3 possiede due operazioni di simmetria associate ad esso, una rotazione di 120° ed una di 240° in senso antiorario, che noi indichiamo rispettivamente con $\hat{C}_3$ e $\hat{C}_3^2$. In questo caso la geometria è un po' più complicata che nel caso di H_2O a causa degli angoli di 120°. Per osservare l'effetto delle varie operazioni di gruppo, allestiamo un sistema di coordinate la cui origine è situata sull'atomo di azoto e poi seguiamo l'effetto delle varie operazioni di simmetria su un vettore arbitrario che punta lontano dall'origine. Come prima, gli elementi di simmetria e gli assi delle coordinate rimangono fissi nello spazio, mentre il vettore subisce una trasformazione. Siccome l'asse z giace lungo C_3 e l'intersezione dei piani di riflessione, è più semplice guardare dall'alto lungo l'asse C_3, così come abbiamo fatto con l'asse C_2 nella molecola dell'acqua. Determiniamo il risultato dell'operazione $\hat{C}_3\hat{\sigma}'_v$.



Ora, il risultato finale è equivalente ad una riflessione di $\mathbf{u}_1$ rispetto a $\hat{\sigma}''_v$, quindi vediamo che vale $\hat{C}_3\hat{\sigma}'_v = \hat{\sigma}''_v$.

ESEMPIO 12.4 Si calcoli $\hat{\sigma}''_v\hat{\sigma}'_v$ per il gruppo puntuale $\mathbf{C}_{3v}$.

Soluzione



che è equivalente all'applicazione diretta di $\hat{C}_3$ a $\mathbf{u}_1$.

La tavola di moltiplicazione completa per il gruppo puntuale $\mathbf{C}_{3v}$ è fornita nella tabella 12.4.

Tabella 12.4
La tavola di moltiplicazione del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{3v}$.

	Prima operazione					
Seconda operazione	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}''_v$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}''_v$
$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}''_v$	$\hat{\sigma}_v$
$\hat{C}_3^2$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{\sigma}''_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}''_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{C}_3$
$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}''_v$	$\hat{C}_3$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^2$
$\hat{\sigma}''_v$	$\hat{\sigma}''_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{C}_3$	$\hat{E}$

12.4. Le operazioni di simmetria si possono rappresentare per mezzo di matrici

Consideriamo la molecola H_2O, che abbiamo dimostrato appartenere al gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$. Costruiamo ancora una volta un insieme di coordinate cartesiane centrate sull'atomo di ossigeno (figura 12.6) e seguiamo l'effetto di ciascuna operazione di simmetria su un vettore arbitrario $\mathbf{u}$, dove $\mathbf{u} = u_x\mathbf{i} + u_y\mathbf{j} + u_z\mathbf{k}$. Se il vettore viene fatto ruotare di 180° attorno all'asse z, abbiamo

$$\hat{C}_2u_x = -u_x, \qquad \hat{C}_2u_y = -u_y, \quad \text{e} \quad \hat{C}_2u_z = u_z$$

Possiamo esprimere questo risultato come un'equazione matriciale scrivendo

$$\hat{C}_2 \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} = \mathsf{C}_2 \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix}$$

Questa matrice

$$\mathsf{C}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

rappresenta l'operazione $\hat{C}_2$. Indicheremo una matrice che rappresenta un operatore per mezzo del suo corrispondente simbolo *sans serif*, senza il cappello. Allo stesso modo, $\hat{\sigma}_v$ cambia u_y in $-u_y$ mentre $\hat{\sigma}'_v$ cambia u_x in $-u_x$, così le operazioni di riflessione si possono rappresentare per mezzo di

$$\sigma_\mathsf{v} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \sigma'_\mathsf{v} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

L'operazione identità è rappresentata dalla matrice unità

$$\mathsf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Ora dimostreremo che queste quattro matrici si moltiplicano nello stesso modo indicato dalla tavola di moltiplicazione del gruppo $\mathbf{C}_{2v}$, che appare nella tabella 12.3. Per esempio,

$$\mathsf{C}_2\sigma_\mathsf{v} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \sigma'_\mathsf{v}$$

ESEMPIO 12.5 Far vedere che $\sigma_\mathsf{v}\sigma'_\mathsf{v} = \mathsf{C}_2$.

Soluzione
Usando la rappresentazione matriciale di σ_v e σ'_v, abbiamo

$$\sigma_\mathsf{v}\sigma'_\mathsf{v} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathsf{C}_2$$

Un insieme di matrici che si moltiplicano fra loro nello stesso modo di una tavola di moltiplicazione di un gruppo viene chiamato *rappresentazione* di quel gruppo. Quindi, le quattro matrici precedenti formano una rappresentazione del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$. In particolare, si dice che è una rappresentazione tridimensionale perché consiste di matrici 3×3. Tuttavia, questa non è l'unica rappresentazione. Si consideri l'insieme di matrici 1×1

$$\mathsf{E} = (1), \qquad \mathsf{C}_2 = (1), \qquad \sigma_\mathsf{v} = (1), \quad \text{e} \quad \sigma'_\mathsf{v} = (1)$$

Certamente, queste quattro matrici si moltiplicano secondo la tavola di moltiplicazione data nella tabella 12.3. Ad esempio, $\mathsf{C}_2\sigma_\mathsf{v} = \sigma'_\mathsf{v}$, $\sigma_\mathsf{v}\sigma'_\mathsf{v} = \mathsf{C}_2$, e così via,

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
A_1	(1)	(1)	(1)	(1)
A_2	(1)	(1)	(−1)	(−1)
B_1	(1)	(−1)	(1)	(−1)
B_2	(1)	(−1)	(−1)	(1)

Tabella 12.5
Le rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$.

perciò questo insieme di matrici 1×1 forma anch'esso una rappresentazione del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$. Questa rappresentazione unidimensionale ora può sembrare banale, ma risulta essere una delle rappresentazioni più importanti di ogni gruppo puntuale. Le rappresentazioni non devono essere matrici diagonali. Ad esempio, le matrici 2×2

$$\mathsf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathsf{C}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_\mathsf{v} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{e} \quad \sigma'_\mathsf{v} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

formano una rappresentazione (bidimensionale) che consiste di matrici non diagonali. È un facile esercizio dimostrare che queste quattro matrici si moltiplicano secondo la tabella 12.3. Per esempio,

$$\mathsf{C}_2\sigma_\mathsf{v} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = \sigma'_\mathsf{v}$$

Ci si potrebbe chiedere quante rappresentazioni esistano, e la risposta è un numero infinito. Comunque, alcune di esse sono speciali nel senso che tutte le altre rappresentazioni si possono esprimere in termini di esse. Queste rappresentazioni speciali si chiamano *rappresentazioni irriducibili*, mentre tutte le altre si chiamano *riducibili*. Esistono prescrizioni per determinare le rappresentazioni irriducibili di ogni gruppo puntuale, ma fortunatamente questo procedimento è già stato compiuto per tutti i gruppi puntuali.

Vi sono quattro rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$, tutte unidimensionali. Le rappresentazioni irriducibili unidimensionali sono indicate con A o con B. Se sono simmetriche per rotazioni attorno all'asse principale, vengono indicate con A; se sono antisimmetriche, vengono indicate con B. Notare che nella tabella 12.5 le rappresentazioni irriducibili di tipo A hanno un $+1$ sotto $\hat{C}_2$, mentre quelle di tipo B hanno un -1. Gli indici numerici vengono utilizzati per distinguere le rappresentazioni irriducibili di tipo simile. La rappresentazione totalmente simmetrica è sempre denominata A_1. Le quattro rappresentazioni irriducibili di $\mathbf{C}_{2v}$ sono fornite nella tabella 12.5. Si noti che ognuna segue regole di moltiplicazione in accordo con la tavola di moltiplicazione del gruppo. Tutti i gruppi puntuali possiedono una rappresentazione irriducibile unidimensionale totalmente simmetrica come la A_1 della tabella 12.5.

Esiste un'importante relazione tra le dimensioni delle rappresentazioni irriducibili e l'ordine del gruppo puntuale. Va ricordato che l'ordine è il numero di operazioni di simmetria nel gruppo. Ponendo che la dimensione della rappresentazione irriducibile j-esima sia d_j e l'ordine del gruppo sia h, allora si ha

$$\sum_{j=1}^{N} d_j^2 = h \tag{12.7}$$

dove N è il numero totale di rappresentazioni irriducibili. Dal momento che tutti i gruppi puntuali possiedono una rappresentazione irriducibile totalmente simmetrica, A_1, nell'equazione 12.7 d_1 è sempre uguale ad uno. Quindi, l'unica soluzione dell'equazione 12.7 con $d_1 = 1$ e $h = 4$ è $d_1 = d_2 = d_3 = d_4 = 1$, perciò il gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$ deve possedere quattro rappresentazioni irriducibili unidimensionali.

ESEMPIO 12.6 Si usi l'equazione 12.7 per determinare il numero possibile e le dimensioni delle rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale C_{3v}.

Soluzione
Vi sono sei operazioni di simmetria associate a C_{3v}, perciò l'equazione 12.7 si legge (con $d_1 = 1$) come

$$1 + \sum_{j=2}^{N} d_j^2 = 6$$

Esistono solo due maniere di soddisfare questa relazione. O vi sono sei rappresentazioni irriducibili unidimensionali ($1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 6$) oppure vi sono due rappresentazioni irriducibili unidimensionali ed una bidimensionale ($1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$). Vedremo che il gruppo puntuale C_{3v} è caratterizzato da quest'ultima.

12.5. Il gruppo puntuale C_{3v} possiede una rappresentazione irriducibile bidimensionale

Nella tabella 12.6 sono elencate le rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale C_{3v}. Notare come il numero e le dimensioni di queste rappresentazioni irriducibili soddisfino l'equazione 12.7. Va osservato inoltre che C_{3v} possiede una rappresentazione irriducibile totalmente simmetrica A_1, che può essere dedotta applicando le sei operazioni di C_{3v} alla componente z del vettore che appare nella figura 12.7.

ESEMPIO 12.7 Si faccia uso della rappresentazione irriducibile E della tabella 12.6 per dimostrare che $\hat{\sigma}_v'\hat{\sigma}_v'' = \hat{C}_3^2$, in accordo con la tavola di moltiplicazione del gruppo puntuale C_{3v}.

Soluzione
Abbiamo

$$\sigma_v'\sigma_v'' = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = C_3^2$$

Tabella 12.6
Le rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale C_{3v}.

Le rappresentazioni irriducibili bidimensionali sono indicate dalla lettera E (da non confondersi con l'elemento identità E). Le rappresentazioni irriducibili bidimensionali della tabella 12.6 si possono ricavare applicando le operazioni di simmetria ad un vettore unitario arbitrario $\mathbf{u}_1$, come illustrato nella figura 12.7. Secondo

	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{\sigma}_v''$
A_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
A_2	(1)	(1)	(1)	(−1)	(−1)	(−1)
E	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$

la figura 12.7, si ha $\mathbf{u}_1 = u_{1x}\mathbf{i} + u_{1y}\mathbf{j} = (\cos\alpha)\mathbf{i} + (\sin\alpha)\mathbf{j}$. Quindi, se applichiamo $\hat{C}_3$ a $\mathbf{u}_1$, otteniamo un nuovo vettore $\mathbf{u}_2$

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_2 &= \hat{C}_3\mathbf{u}_1 = \cos(120^\circ + \alpha)\mathbf{i} + \sin(120^\circ + \alpha)\mathbf{j} \\ &= \left(-\frac{1}{2}\cos\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\alpha\right)\mathbf{i} + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\cos\alpha - \frac{1}{2}\sin\alpha\right)\mathbf{j} \\ &= \left(-\frac{1}{2}u_{1x} - \frac{\sqrt{3}}{2}u_{1y}\right)\mathbf{i} + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}u_{1x} - \frac{1}{2}u_{1y}\right)\mathbf{j} \end{aligned}$$

ovvero

$$\begin{aligned} u_{2x} &= -\frac{1}{2}u_{1x} - \frac{\sqrt{3}}{2}u_{1y} \\ u_{2y} &= \frac{\sqrt{3}}{2}u_{1x} - \frac{1}{2}u_{1y} \end{aligned}$$

o in forma di matrice

$$\begin{pmatrix} u_{2x} \\ u_{2y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} u_{1x} \\ u_{1y} \end{pmatrix}$$

Così, la rappresentazione matriciale di $\hat{C}_3$ è

$$C_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

in accordo con la tabella 12.6. Per di più, si noti che nella tabella 12.6 si ha $C_3C_3 = C_3^2$. Si osservi inoltre che C_3 è data dall'equazione F.2 se poniamo $\theta = 120^\circ$.

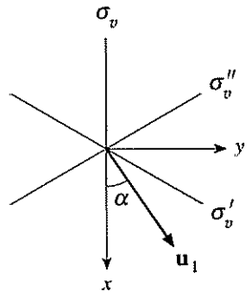


Figura 12.7
Visione dall'alto lungo la direzione z di un insieme di assi cartesiani centrato sull'atomo di azoto in NH_3, una molecola C_{3v}. Il piano x–z giace nel piano di riflessione σ_v (si veda la figura 12.4).

ESEMPIO 12.8 Ricavare la matrice 2×2 corrispondente a $\hat{\sigma}_v''$ nella tabella 12.6.

Soluzione
La geometria è mostrata nella figura 12.8. Scriviamo $\mathbf{u}_1$ come

$$\mathbf{u}_1 = u_{1x}\mathbf{i} + u_{1y}\mathbf{j} = (\cos\alpha)\mathbf{i} + (\sin\alpha)\mathbf{j}$$

La figura 12.8 mostra che una riflessione rispetto a σ_v'' manda α in $240^\circ - \alpha$, così $\mathbf{u}_1$ diventa il vettore $\mathbf{u}_2$, dove

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_2 &= u_{2x}\mathbf{i} + u_{2y}\mathbf{j} = [\cos(240^\circ - \alpha)]\mathbf{i} + [\sin(240^\circ - \alpha)]\mathbf{j} \\ &= \left(-\frac{1}{2}\cos\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\alpha\right)\mathbf{i} + \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\cos\alpha + \frac{1}{2}\sin\alpha\right)\mathbf{j} \end{aligned}$$

ovvero

$$\begin{aligned} u_{2x} &= -\frac{1}{2}u_{1x} - \frac{\sqrt{3}}{2}u_{1y} \\ u_{2y} &= -\frac{\sqrt{3}}{2}u_{1x} + \frac{1}{2}u_{1y} \end{aligned}$$

o in forma di matrice

$$\begin{pmatrix} u_{2x} \\ u_{2y} \end{pmatrix} = \sigma_v''\begin{pmatrix} u_{1x} \\ u_{1y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} u_{1x} \\ u_{1y} \end{pmatrix}$$

in accordo con la tabella 12.6.

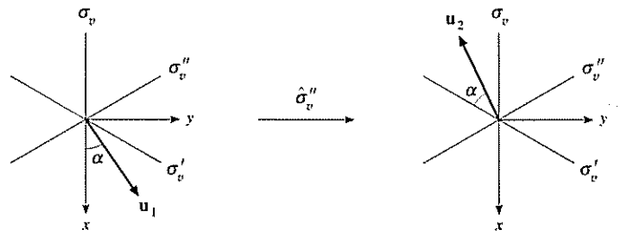


Figura 12.8
Il risultato di una riflessione del vettore unitario $\mathbf{u}_1$ della figura 12 7 rispetto al piano di riflessione $\hat{\sigma}_v''$.

Si noti che la ragione per cui la rappresentazione irriducibile E è bidimensionale è che u_x e u_y si trasformano insieme, in modo tale che l'effetto di una data operazione deve essere scritto come combinazione lineare di u_x e u_y. Si dice che le componenti u_x e u_y formano una *base* di E oppure che appartengono a E. La base di A_1 è semplicemente u_z perché u_z non viene alterato da nessuna operazione del gruppo. Notare che il numero di basi è uguale alla dimensione della rappresentazione irriducibile. (Sebbene non sia ovvio, la base di A_2 è l'insieme dei vettori che rappresentano una rotazione della molecola attorno all'asse z).

ESEMPIO 12.9 Far vedere che la base di B_1 che appare nella tabella 12 5 per il gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$ è u_x.

Soluzione
Facciamo riferimento solamente alla porzione u_x illustrata nelle figure dell'esempio 12–3 e osserviamo che

$$\hat{E}u_x = (+1)u_x, \quad \hat{C}_2u_x = (-1)u_x, \quad \hat{\sigma}_v u_x = (+1)u_x, \text{ e } \hat{\sigma}_v' u_x = (-1)u_x$$

in accordo con B_1 della tabella 12.5.

12.6. La tavola dei caratteri di un gruppo costituisce il riassunto più importante delle sue proprietà

Le tabelle 12.5 e 12.6 illustrano rispettivamente le rappresentazioni irriducibili dei gruppi puntuali $\mathbf{C}_{2v}$ e $\mathbf{C}_{3v}$. Risulta che per quasi tutte le applicazioni della teoria dei gruppi non abbiamo bisogno delle matrici complete, ma soltanto della somma degli elementi diagonali, chiamata *traccia* o, più comunemente nella teoria dei gruppi, *carattere*. Naturalmente, le matrici devono essere quadrate, ma tutte le matrici che incontriamo nella teoria dei gruppi sono quadrate. I caratteri delle rappresentazioni irriducibili di un gruppo puntuale vengono disposti in una *tavola dei caratteri*, come mostrato nelle tabelle 12.7 e 12.8 rispettivamente per $\mathbf{C}_{2v}$ e $\mathbf{C}_{3v}$. Gli elementi numerici che rientrano in queste tavole derivano direttamente

$\mathbf{C}_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

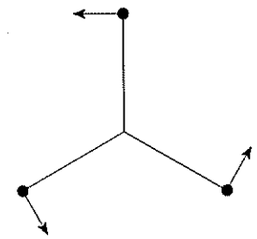
Tabella 12.7
La tavola dei caratteri del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$

$\mathbf{C}_{3v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v'$	$\hat{\sigma}_v''$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	−1	R_z	
E	2	−1	−1	0	0	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2, xy)\ (xz, yz)$

Tabella 12.8
Forma espansa della tavola dei caratteri del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{3v}$.

dalle tabelle 12.5 e 12.6, ma è stata introdotta qualche nuova notazione. Faremo uso della tavola dei caratteri per il resto di questo capitolo, perciò esaminiamo in dettaglio la varie parti delle tabelle 12.7 e 12.8.

Come ci si attende, le rappresentazioni irriducibili di tipo A nelle tabelle 12.7 e 12.8 hanno dei +1 rispettivamente sotto $\hat{C}_2$ e $\hat{C}_3$, mentre le B presentano dei −1. Gli indici numerici servono per fare distinzione tra le rappresentazioni irriducibili di tipo simile. Per convenzione, nelle tabelle 12.7 e 12.8 la rappresentazione irriducibile totalmente simmetrica è denominata A_1. Ora diamo un'occhiata alla prima delle due colonne di destra delle tabelle 12.7 e 12.8. Questa colonna elenca le basi delle varie rappresentazioni irriducibili. In precedenza abbiamo visto che u_x forma una base di B_1 nella tabella 12.7 e che u_x e u_y formano congiuntamente una base della rappresentazione irriducibile bidimensionale E nella tabella 12.8. Gli R_j rappresentano vettori che descrivono le rotazioni attorno agli assi indicati. Prima abbiamo affermato che nella tabella 12.8 la base di A_2 è l'insieme dei vettori che rappresenta una rotazione attorno all'asse principale (z). Guardando dall'alto verso la direzione dell'asse z di una molecola $\mathbf{C}_{3v}$ come l'ammoniaca, si può descrivere una rotazione attorno a tale asse come nella figura disegnata a margine. Per osservare che questi vettori formano una base di A_2, applichiamo a turno ciascuna operazione di simmetria. Le operazioni $\hat{E}$, $\hat{C}_3$ e $\hat{C}_3^2$ non variano le direzioni dei vettori, ma $\hat{\sigma}_v$, $\hat{\sigma}_v'$ e $\hat{\sigma}_v''$ lo fanno. In maniera simbolica, abbiamo

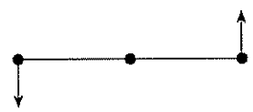


$$\hat{E}(R_z) = R_z \qquad \hat{\sigma}_v(\hat{R}_z) = -R_z$$
$$\hat{C}_3(R_z) = R_z \qquad \hat{\sigma}_v'(\hat{R}_z) = -R_z$$
$$\hat{C}_3^2(R_z) = R_z \qquad \hat{\sigma}_v''(\hat{R}_z) = -R_z$$

Perciò, dalla tabella 12.8 osserviamo che R_z è una base di A_2 perché i caratteri di $\hat{E}$, $\hat{C}_3$ e $\hat{C}_3^2$ sono +1 e i caratteri di $\hat{\sigma}_v$, $\hat{\sigma}_v'$ e $\hat{\sigma}_v''$ sono −1.

ESEMPIO 12.10 Dimostrare che R_z forma una base di A_2 nella tabella 12.7 (il gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$).

Soluzione
Possiamo rappresentare una rotazione attorno all'asse C_2 come segue (guardando lungo l'asse).



Le operazioni $\hat{E}$ e $\hat{C}_2$ non cambiano le direzioni delle frecce, ma $\hat{\sigma}_v$ e $\hat{\sigma}_v'$ lo fanno. Quindi, $\hat{E}R_z = \hat{C}_2R_z = (+1)R_z$ e $\hat{\sigma}_vR_z = \hat{\sigma}_v'R_z = (-1)R_z$. La tabella 12.7 mostra, allora, che R_z è una base di A_2.

Tabella 12.9
La tavola dei caratteri del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{3v}$

$\mathbf{C}_{3v}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{\sigma}_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x,y)\ (R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,xy)\ (xz,yz)$

Tabella 12.10
La tavola dei caratteri del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2h}$. Il *trans*-dicloroetene è un esempio di molecola $\mathbf{C}_{2h}$

$\mathbf{C}_{2h}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{i}$	$\hat{\sigma}_h$		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	−1	1	−1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	−1	1	x, y	

Sfrutteremo l'informazione presente nella prima delle colonne a destra di una tavola dei caratteri quando, nel capitolo 13, applicheremo la teoria dei gruppi allo spettro vibrazionale delle molecole poliatomiche. La colonna finale elenca come si trasformano certi prodotti di x, y e z. Questa colonna viene utilizzata nella trattazione degli orbitali d e nella spettroscopia Raman.

Ora dedichiamoci alla spiegazione del titolo della tabella 12.8, che dice "Forma espansa della tavola dei caratteri del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{3v}$." Se date un'occhiata alla tavola dei caratteri di $\mathbf{C}_{3v}$ in un qualsiasi libro sulla teoria dei gruppi, troverete la tavola fornita nella tabella 12.9. Per spiegare la differenza tra le tabelle 12.8 e 12.9, dobbiamo introdurre il concetto di *classe*. Si noti che le colonne intitolate con $\hat{C}_3$ e $\hat{C}_3^2$ sono le stesse della tabella 12.8. La ragione di ciò è che $\hat{C}_3$ (rotazione antioraria di 120°) e $\hat{C}_3^2$ (rotazione antioraria di 240° = rotazione oraria di 120°) sono essenzialmente la stessa operazione. Se si ruota in senso orario o antiorario di 120° è una cosa piuttosto arbitraria. Perciò, $\hat{C}_3$ e $\hat{C}_3^2$ sono a capo di colonne identiche nella tabella 12.8. In modo simile, i tre piani di riflessione sono essenzialmente equivalenti. La loro indicizzazione è arbitraria, quindi le loro corrispondenti operazioni di simmetria sono fisicamente equivalenti. Si dice che le operazioni di simmetria essenzialmente equivalenti appartengono alla stessa classe. Esiste una definizione più matematica di classe, ma l'argomento fisico che abbiamo appena fornito è tutto ciò che ci necessita.

La tabella 12.9 mostra che vi sono tre classi di operazioni di simmetria in $\mathbf{C}_{3v}$. Si osservi che nelle tabelle 12.7 e dalla 12.9 alla 12.14 il numero di classi è uguale al numero di rappresentazioni irriducibili. Questo è un risultato generale; le tabelle dei caratteri sono quadrate. Notare che la tabella 12.14 possiede rappresentazioni tre volte degeneri, che vengono indicate col la lettera T. Il gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2h}$, che descrive una molecola di *trans*-dicloroetene, possiede un centro di inversione i, e la tavola dei caratteri viene data nella tabella 12.10. Le rappresentazioni irriducibili che sono simmetriche sotto l'effetto di un'inversione portano un indice g (che sta per la parola tedesca *gerade*, che significa pari), mentre quelle che sono antisimmetriche portano un indice u (che sta per la parola tedesca *ungerade*, che

Tabella 12.11
La tavola dei caratteri del gruppo puntuale $\mathbf{D}_{3h}$. Il triossido di zolfo è un esempio di molecola $\mathbf{D}_{3h}$

$\mathbf{D}_{3h}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_h$	$2\hat{S}_3$	$3\hat{\sigma}_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x,y)	(x^2-y^2,xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x,R_y)	(xz,yz)

Tabella 12.12
La tavola dei caratteri del gruppo puntuale $\mathbf{D}_{4h}$. Il tetrafluoruro di xeno è un esempio di molecola $\mathbf{D}_{4h}$

$\mathbf{D}_{4h}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_4$	$\hat{C}_2$	$2\hat{C}_2'$	$2\hat{C}_2''$	$\hat{i}$	$2\hat{S}_4$	$\hat{\sigma}_h$	$2\hat{\sigma}_v$	$2\hat{\sigma}_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x,R_y)	(xz,yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x,y)	

significa dispari). Va ricordato che queste denominazioni sono state usate anche per descrivere le proprietà degli orbitali molecolari delle molecole biatomiche omonucleari sotto l'inversione rispetto al punto medio tra i due atomi legati. Quindi, la prima rappresentazione irriducibile della tabella 12.10 è indicata con A_g perché il carattere sotto l'operatore $\hat{C}_2$ è +1 (per questo si ha A) il carattere sotto l'operatore $\hat{i}$ è +1 (per questo si ha l'indice g).

12.7. I caratteri delle rappresentazioni irriducibili sono presenti in parecchie relazioni matematiche

In questo paragrafo, forniremo senza dimostrazione un certo numero di proprietà matematiche connesse con le tavole dei caratteri. Come abbiamo affermato nel capitolo precedente, le tavole dei caratteri sono quadrate: in altre parole, il numero di rappresentazioni irriducibili è uguale al numero delle classi. Inoltre, siccome l'operazione identità è rappresentata da una matrice unità e il carattere è la somma degli elementi diagonali di questa matrice, il carattere dell'operatore identità è uguale alla dimensione delle rappresentazioni irriducibili. Le tabelle che vanno dalla 12.7 alla 12.14 mostrano che il carattere dell'operatore identità è 1 per le rappresentazioni irriducibili A e B ed è 2 e 3 rispettivamente per le rappresentazioni irriducibili E e T.

In precedenza abbiamo affermato che se d_j è la dimensione della j-esima rappresentazione irriducibile e h è l'ordine del gruppo (paragrafo 12–4), allora vale la

Tabella 12.13
La tavola dei caratteri del gruppo puntuale $\mathbf{D}_{6h}$. Il benzene è un esempio di molecola $\mathbf{D}_{6h}$

$\mathbf{D}_{6h}$	$\hat{E}$	$2\hat{C}_6$	$2\hat{C}_3$	$\hat{C}_2$	$3\hat{C}_2'$	$3\hat{C}_2''$	$\hat{i}$	$2\hat{S}_3$	$2\hat{S}_6$	$\hat{\sigma}_h$	$3\hat{\sigma}_d$	$3\hat{\sigma}_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x,R_y)	(xz,yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2,xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x,y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

Tabella 12.14
La tavola dei caratteri del gruppo puntuale $\mathbf{T}_d$. Il metano è un esempio di molecola $\mathbf{T}_d$

$\mathbf{T}_d$	$\hat{E}$	$8\hat{C}_3$	$3\hat{C}_2$	$6\hat{S}_4$	$6\hat{\sigma}_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

relazione

$$\sum_{j=1}^{N} d_j^2 = h \tag{12.8}$$

in cui N è il numero delle rappresentazioni irriducibili. Possiamo scrivere questa equazione in una notazione differente, però più usuale. Per prima cosa, sia $\hat{R}$ una qualsiasi operazione di simmetria e sia $\chi(\hat{R})$ il carattere di una rappresentazione matriciale di $\hat{R}$. In aggiunta, sia $\chi_j(\hat{R})$ il carattere della j-esima rappresentazione irriducibile di $\hat{R}$. Ora, siccome $\chi_j(\hat{E}) = d_j$, possiamo scrivere l'equazione 12.8 nella forma più comunemente conosciuta

$$\sum_{j=1}^{N} [\chi_j(\hat{E})]^2 = h \tag{12.9}$$

Questa equazione non è valida solamente per le tabelle dalla 12.7 alla 12.14, ma vale per le tavole dei caratteri di tutti i gruppi puntuali.

Una trattazione più accurata della teoria dei gruppi visualizza ogni riga della tavola dei caratteri come un vettore astratto. Dall'appendice C va ricordato che il prodotto scalare di due vettori $\mathbf{u}$ e $\mathbf{v}$ è dato da (equazione C.6)

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = |u||v| \cos\theta \tag{12.10}$$

ovvero da (equazione C.9)

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3 \tag{12.11}$$

dove $|u|$ e $|v|$ sono le lunghezze di $\mathbf{u}$ e $\mathbf{v}$, mentre θ è l'angolo compreso tra essi. Perciò, se $\mathbf{u}$ e $\mathbf{v}$ sono perpendicolari (ortogonali), allora $\cos\theta = 0$ e si ha

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3 = 0 \tag{12.12}$$

Anche se nelle equazioni 12.11 e 12.12 abbiamo scritto $\mathbf{u}$ e $\mathbf{v}$ come vettori tridimensionali, essi possono essere n-dimensionali, nel qual caso l'equazione 12.11 diventa

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \sum_{k=1}^{n} u_k v_k \tag{12.13}$$

Se nell'equazione 12.13 la somma è uguale a zero, diciamo che $\mathbf{u}$ e $\mathbf{v}$ sono *ortogonali*. Naturalmente, se $n > 3$, è difficile visualizzare che $\mathbf{u}$ e $\mathbf{v}$ sono perpendicolari, ma essi lo sono in senso generalizzato. Ora ritorniamo alle righe della tavola dei caratteri di $\mathbf{C}_{2v}$ (tabella 12.7). Ogni riga contiene quattro caratteri e possiamo pensare a ciascuna riga come ad un vettore quadridimensionale, le cui componenti sono $\chi_j(\hat{R})$. Ora prendiamo il prodotto scalare (equazione 12.13) di ogni coppia di righe della tavola dei caratteri. Se facciamo ciò, allora scopriamo che le righe sono infatti ortogonali, ossia che

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = 0 \qquad i \neq j \tag{12.14}$$

Per esempio, nella tabella 12.7 il prodotto scalare di A_1 con B_2 è

$$\chi_{A_1}(\hat{E})\chi_{B_2}(\hat{E}) + \chi_{A_1}(\hat{C}_2)\chi_{B_2}(\hat{C}_2) + \chi_{A_1}(\hat{\sigma}_v)\chi_{B_2}(\hat{\sigma}_v) + \chi_{A_1}(\hat{\sigma}'_v)\chi_{B_2}(\hat{\sigma}'_v)$$

ovvero

$$(1)\times(1) + (1)\times(-1) + (1)\times(-1) + (1)\times(1) = 0$$

ESEMPIO 12.11 Verificare che la riga A_1 è ortogonale alla riga E nel gruppo puntuale $\mathbf{C}_{3v}$ (tabella 12.9). (Va ricordato che le colonne sono nominate dalle classi.)

Soluzione
Il prodotto scalare delle due righe A_1 e E nella tabella 12.8 è

$$(1)\times(2) + \underbrace{(1)\times(-1) + (1)\times(-1)}_{2\hat{C}_3} + \underbrace{(1)\times(0) + (1)\times(0) + (1)\times(0)}_{3\hat{\sigma}_v} = 0$$

Si noti che nell'eseguire la somma sulle operazioni di simmetria, bisogna includere i prodotti $\chi_i(\hat{R})\chi_j(\hat{R})$ per ognuna delle due rotazioni $\hat{C}_3$ e delle tre riflessioni $\hat{\sigma}_v$.

Nell'equazione 12.14 possiamo sommare sulle classi piuttosto che sulle operazioni di simmetria. Se poniamo che $n(\hat{R})$ sia il numero delle operazioni di simmetria nella classe contenente $\hat{R}$, allora l'equazione 12.14 si può scrivere nella maniera seguente

$$\sum_{\text{classi}} n(\hat{R})\chi_i(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = 0 \qquad i \neq j \tag{12.15}$$

Applicando l'equaizione 12.15 all'esempio 12–11 si ha

$$n(\hat{E})\chi_{A_1}(\hat{E})\chi_E(\hat{E}) + n(\hat{C}_3)\chi_{A_1}(\hat{C}_3)\chi_E(\hat{C}_3) + n(\hat{\sigma}_v)\chi_{A_1}(\hat{\sigma}_v)\chi_E(\hat{\sigma}_v)$$

ovvero

$$\underbrace{(1)\times(1)\times(2)}_{1\hat{E}} + \underbrace{(2)\times(1)\times(-1)}_{2\hat{C}_3} + \underbrace{(3)\times(1)\times(0)}_{3\hat{\sigma}_v} = 0$$

Se nell'equazione 12.14 o 12.15 assumiano che i stia per la rappresentazione irriducibile totalmente simmetrica, allora in ciascun termine della somma si ha $\chi_i(\hat{R}) = 1$, perciò l'equazione 12.14 dice che

$$\sum_{\hat{R}} \chi_j(\hat{R}) = \sum_{\text{classi}} n(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = 0 \qquad j \neq A_1 \tag{12.16}$$

In altre parole, la somma dei caratteri in ogni riga (eccetto la prima) è uguale a zero. Si può constatare che questa affermazione è vera per le tabelle che vanno dalla 12.7 alla 12.14.

Il quadrato della lunghezza di un vettore $\mathbf{v}$ è dato da (esempio C–2)

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = v_1^2 + v_2^2 + v_3^2$$

che possiamo agevomente generalizzare ad n dimensioni

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = (\text{lunghezza})^2 = \sum_{k=1}^{n} v_k^2$$

Dal momento che ogni riga di una tavola dei caratteri può essere trattata come un vettore n-dimensionale, questa equazione si può esprimere come la seguente

$$(\text{lunghezza})^2 = \sum_{\hat{R}} [\chi_j(\hat{R})]^2 \tag{12.17}$$

Applicando l'equazione 12.17 ad una qualsiasi riga delle tabelle dalla 12.7 alla 12.14, troviamo che

$$\sum_{\hat{R}} [\chi_j(\hat{R})]^2 = h \tag{12.18}$$

che è un risultato generale. In termini di una somma sulle classi, abbiamo

$$\sum_{\text{classi}} n(\hat{R})[\chi_j(\hat{R})]^2 = h \tag{12.19}$$

L'equazione 12.18 o la 12.19 dice che la lunghezza del vettore corrispondente a ciascuna riga di una tavola dei caratteri è uguale alla radice quadrata dell'ordine del gruppo. L'applicazione dell'equazione 12.19 a A_2 di $\mathbf{C}_{3v}$ (tabella 12.9) dà

$$\sum_{\text{classi}} n(\hat{R})[\chi_j(\hat{R})]^2 = 1 \times (1)^2 + 2 \times (1)^2 + 3 \times (-1)^2 = 6$$

Possiamo combinare le equazioni dalla 12.14 alla 12.19 nella seguente

$$\sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = \sum_{\text{classi}} n(\hat{R})\chi_i(\hat{R})\chi_j(\hat{R}) = h\delta_{ij} \tag{12.20}$$

dove δ_{ij} è la delta di Krönecker. Tutto ciò che è stato discusso in questo paragrafo fino a questo punto può essere riassunto dall'equazione 12.20, la quale dice che le righe di una tavola dei caratteri sono ortogonali e di lunghezza $h^{1/2}$.

Nel fare uso della teoria dei gruppi in un problema fisico come un calcolo degli orbitali molecolari (come nel paragrafo 12–1), ci accingiamo ad applicare le operazioni di simmetria del gruppo puntuale della molecola agli orbitali atomici di ciascun atomo per costruire una certa rappresentazione (di solito riducibile). Successivamente ridurremo questa rappresentazione riducibile nelle sue rappresentazioni irriducibili e poi sfrutteremo questo risultato per costruire gli orbitali di simmetria, ossia le combinazioni lineari degli orbitali atomici che fanno un uso ottimale della simmetria della molecola (si vedano le equazioni 12.3). L'unica questione che rimane, allora, è come ridurre una data rappresentazione riducibile nelle rappresentazioni irriducibili che la compongono. Di solito, lavoreremo con i caratteri delle varie rappresentazioni. La questione matematica che ci proponiamo di risolvere è come determinare gli a_j nell'espressione

$$\chi(\hat{R}) = \sum_j a_j \chi_j(\hat{R}) \tag{12.21}$$

dove $\chi(\hat{R})$ è il carattere dell'operatore di simmetria $\hat{R}$ nella rappresentazione riducibile Γ. Questi coefficienti ci diranno quante volte ciascuna rappresentazione irriducibile è contenuta in Γ. È veramente facile determinare gli a_j facendo uso delle ralazioni di ortogonalità date nell'equazione 12.20. Si moltiplichi l'equazione 12.21 per $\chi_i(\hat{R})$ e si faccia la somma su $\hat{R}$ in entrambi i lati:

$$\sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R})\chi_i(\hat{R}) = \sum_j a_j \sum_{\hat{R}} \chi_i(\hat{R})\chi_j(\hat{R})$$

Ma l'equazione 12.20 dice che nel membro di destra la somma su $\hat{R}$ è $h\delta_{ij}$, così abbiamo

$$\sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R})\chi_i(\hat{R}) = \sum_j h a_j \delta_{ij}$$

L'unico termine che sopravvive nel membro di destra è il termine avente $i = j$ (altrimenti $\delta_{ij} = 0$), quindi abbiamo

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R})\chi_i(\hat{R}) \tag{12.22}$$

Possiamo anche scrivere la 12.22 come una somma sulle classi:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} \chi(\hat{R})\chi_i(\hat{R}) = \frac{1}{h} \sum_{\text{classi}} n(\hat{R})\chi(\hat{R})\chi_i(\hat{R}) \tag{12.23}$$

Ora conosciamo abbastanza la teoria dei gruppi per applicarla ad alcuni calcoli molecolari.

ESEMPIO 12.12 Si supponga che i caratteri di una rappresentazione irriducibile del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$ siano $\chi(\hat{E}) = 4$, $\chi(\hat{C}_2) = 2$, $\chi(\hat{\sigma}_v) = 0$ e $\chi(\hat{\sigma}'_v) = 2$. Solitamente si esprime questo risultato scrivendo $\Gamma = 4\ 2\ 0\ 2$. Si determini quante volte ciascuna rappresentazione irriducibile di $\mathbf{C}_{2v}$ è contenuta in $\Gamma = 4\ 2\ 0\ 2$.

Soluzione
Facciamo uso dell'equazione 12.23 con $h = 4$.

$$a_{A_1} = \frac{1}{4}[(4) \times (1) + (2) \times (1) + (0) \times (1) + (2) \times (1)] = 2$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{4}[(4) \times (1) + (2) \times (1) + (0) \times (-1) + (2) \times (-1)] = 1$$

$$a_{B_1} = \frac{1}{4}[(4) \times (1) + (2) \times (-1) + (0) \times (1) + (2) \times (-1)] = 0$$

$$a_{B_2} = \frac{1}{4}[(4) \times (1) + (2) \times (-1) + (0) \times (-1) + (2) \times (1)] = 1$$

Quindi,

$$\Gamma = 2A_1 + A_2 + B_2$$

ESEMPIO 12.13 Si supponga che $\Gamma = 3\ 0\ -1$ per $\mathbf{C}_{3v}$. Determinare i coefficienti a_i dell'equazione 12.23.

Soluzione
Utilizziamo l'equazione 12.23 come una somma sulle classi, nel qual caso abbiamo

$$a_{A_1} = \frac{1}{6}[(1) \times (3) \times (1) + (2) \times (0) \times (1) + (3) \times (-1) \times (1)] = 0$$

$$a_{A_2} = \frac{1}{6}[(1) \times (3) \times (1) + (2) \times (0) \times (1) + (3) \times (-1) \times (-1)] = 1$$

$$a_E = \frac{1}{6}[(1) \times (3) \times (2) + (2) \times (0) \times (-1) + (3) \times (-1) \times (0)] = 1$$

ovvero $\Gamma = A_2 + E$.

12.8. Per determinare gli elementi nulli di un determinante secolare sfruttiamo argomenti di simmetria

Ricordiamo che nei capitoli 9 e 10 abbiamo incontrato integrali molecolari del tipo

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \quad \text{e} \quad S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \tag{12.24}$$

Ora faremo vedere che tali integrali sono uguali a zero se scegliamo ϕ_i^* e ϕ_j in modo tale che essi appartengano a rappresentazioni irriducibili differenti. Per semplicità, dimostreremo ciò soltanto per rappresentazioni irriducibili unidimensionali, ma il risultato è generale. Iniziamo con l'integrale di sovrapposizione

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \tag{12.25}$$

Questo integrale è semplicemente un numero e il suo valore certamente non può dipendere da come orientiamo la molecola. Un'operazione di simmetria della molecola $\hat{R}$ trasforma ϕ_i e ϕ_j rispettivamente in $\hat{R}\phi_i$ e $\hat{R}\phi_j$. L'integrale di sovrapposizione risultante (trasformato) è

$$\hat{R}S_{ij} = \int \hat{R}\phi_i^* \hat{R}\phi_j d\tau$$

Dal momento che il valore di S_{ij} non può cambiare quando applichiamo un'operazione di simmetria del gruppo puntuale della molecola

$$\hat{R}S_{ij} = \int \hat{R}\phi_i^* \hat{R}\phi_j d\tau = S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \tag{12.26}$$

Supponiamo ora che ϕ_i^* e ϕ_j siano basi delle rappresentazioni irriducibili (unidimensionali) Γ_a e Γ_b. Se così avviene, allora

$$\hat{R}\phi_i^* = \chi_a(\hat{R})\phi_i^* \quad \text{e} \quad \hat{R}\phi_j = \chi_b(\hat{R})\phi_j \tag{12.27}$$

In effetti, le equazioni 12.27 sono esattamente ciò che vogliamo dire quando affermiamo che ϕ_i^* e ϕ_j sono basi delle rappresentazioni irriducibili unidimensionali Γ_a e Γ_b (si veda l'esempio 12–9) Sostituendo le equazioni 12.27 nell'equazione 12.26, otteniamo

$$S_{ij} = \chi_a(\hat{R})\chi_b(\hat{R}) \int \phi_i^* \phi_j d\tau = \chi_a(\hat{R})\chi_b(\hat{R}) S_{ij} \tag{12.28}$$

L'equazione 12.28 impone che

$$\chi_a(\hat{R})\chi_b(\hat{R}) = 1 \qquad \text{per ogni } \hat{R} \tag{12.29}$$

Siccome per una qualsiasi rappresentazione irriducibile unidimensionale $\chi_i(\hat{R})$ vale 1 o -1, l'equazione 12.29 è vera solamente se $\chi_a(\hat{R}) = \chi_b(\hat{R})$, ovvero se Γ_a e Γ_b sono la stessa rappresentazione irriducibile. Se $\chi_a(\hat{R}) \neq \chi_b(\hat{R})$, allora $\chi_a(\hat{R})\chi_b(\hat{R})$ sarà uguale a -1 per una qualche operazione di simmetria $\hat{R}$ e l'unico modo in cui S_{ij} possa essere uguale a $-S_{ij}$ nell'equazione 12.28 è per S_{ij} uguale a zero. Quindi, abbiamo dimostrato (almeno per le rappresentazioni irriducibili unidimensionali) uno dei risultati più utili della teoria dei gruppi; cioè, che S_{ij} deve essere necessariamente uguale a zero se ϕ_i^* e ϕ_j sono basi di rappresentazioni irriducibili differenti.

Applichiamo questo risultato alla molecola H_2O (che giace nel piano y-z, figura 12.6a) e calcoliamo S_{ij} per un orbitale $2p_x$ dell'atomo di ossigeno ($2p_{x\mathrm{O}}$) e per la somma degli orbitali 1s sugli atomi di idrogeno ($1s_{\mathrm{H_A}} + 1s_{\mathrm{H_B}}$). Questa combinazione lineare di orbitali 1s dell'idrogeno è simmetrica sotto tutte quattro le operazioni del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$, perciò si trasforma come A_1. Abbiamo scelto

$1s_{\mathrm{H_A}} + 1s_{\mathrm{H_B}}$ piuttosto che i singoli $1s_{\mathrm{H_A}}$ o $1s_{\mathrm{H_B}}$ proprio per questa ragione. L'orbitale $2p_x$ sull'atomo di ossigeno si trasforma come x, che, secondo la tabella 12.7, si trasforma come B_1. Quindi, possiamo affermare che l'integrale di sovrapposizione di $2p_{x\mathrm{O}}$ e $1s_{\mathrm{H_A}} + 1s_{\mathrm{H_B}}$ è nullo per simmetria. La tabella 12.7 mostra che lo stesso vale per $2p_{y\mathrm{O}}$, ma non per $2p_{z\mathrm{O}}$.

ESEMPIO 12.14 Dimostrare che nella molecola NH_3 ($\mathbf{C}_{3v}$) l'integrale di sovrapposizione contenente $2p_{x\mathrm{N}}$ e $1s_{\mathrm{H_A}} + 1s_{\mathrm{H_B}} + 1s_{\mathrm{H_C}}$ è uguale a zero

Soluzione
La combinazione lineare $1s_{\mathrm{H_A}} + 1s_{\mathrm{H_B}} + 1s_{\mathrm{H_C}}$ appartiene alla rappresentazione irriducibile totalmente simmetrica A_1 e, secondo la tabella 12.9, $2p_{x\mathrm{N}}$ appartiene a E. Perciò, l'integrale di sovrapposizione è nullo.

Gli altri integrali che appaiono in un determinante secolare sono gli H_{ij} dell'equazione 12.24. L'operatore hamiltoniano molecolare è simmetrico per tutte le operazioni del gruppo della molecola, perché essa risulta indistinguibile sotto tutte queste operazioni. Quindi, $\hat{H}$ deve appartenere a A_1. Sfruttando la stessa procedura che abbiamo utilizzato per S_{ij}, abbiamo

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau = \hat{R}H_{ij} = \int (\hat{R}\phi_i^*)(\hat{R}\hat{H})(\hat{R}\phi_j) d\tau \\ &= \chi_a(\hat{R})\chi_{A_1}(\hat{R})\chi_b(\hat{R}) H_{ij} \end{aligned} \tag{12.30}$$

Perciò, siccome H_{ij} è indipendente dall'orientazione della molecola, dobbiamo avere che

$$\chi_a(\hat{R})\chi_{A_1}(\hat{R})\chi_b(\hat{R}) = 1 \qquad \text{per ogni } \hat{R} \tag{12.31}$$

Ma $\chi_{A_1}(\hat{R}) = 1$ per ogni $\hat{R}$, così l'equazione 12.31 è uguale alla 12.29, la quale richiede ancora una volta che ϕ_i^* e ϕ_j appartengano alla stessa rappresentazione irriducibile. Quindi, sia H_{ij} sia S_{ij} dovranno essere per forza nulli a meno che ϕ_i^* e ϕ_j appartengano alla stessa rappresentazione irriducibile. Ciò produce un'enorme semplificazione nel valutare i determinanti secolari tipicamente grandi che si incontrano nei calcoli molecolari.

La tabella 12.13 fornisce la tavola dei caratteri del gruppo puntuale $\mathbf{D}_{6h}$, che descrive il benzene. Ritornando all'equazione 12.3, facciamo vedere che l'orbitale di simmetria ϕ_1 appartiene a A_{2u}. Per fare ciò, dobbiamo dimostrare che ϕ_1 si trasforma secondo i caratteri di ciascuna operazione di simmetria di A_{2u}. Naturalmente, si ha $\hat{E}\phi_1 = \phi_1$. La figura 12.9 illustra alcuni elementi di simmetria della molecola di benzene e la figura 12.10 illustra alcune operazioni di simmetria. Una rotazione antioraria di 60° attorno all'asse principale dà (va ricordato che ψ_j rappresenta un orbitale $2p_z$ sull'atomo di carbonio j)

$$\begin{aligned} \hat{C}_6\phi_1 &= \hat{C}_6\psi_1 + \hat{C}_6\psi_2 + \hat{C}_6\psi_3 + \hat{C}_6\psi_4 + \hat{C}_6\psi_5 + \hat{C}_6\psi_6 \\ &= \psi_6 + \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4 + \psi_5 = \phi_1 \end{aligned}$$

Similmente, (si veda la figura 12.10)

$$\begin{aligned} \hat{C}_2'\phi_1 &= -\psi_1 - \psi_6 - \psi_5 - \psi_4 - \psi_3 - \psi_2 = -\phi_1 \\ \hat{\sigma}_d\phi_1 &= \psi_2 + \psi_1 + \psi_6 + \psi_5 + \psi_4 + \psi_3 = \phi_1 \\ \hat{S}_3\phi_1 &= \hat{\sigma}_h\hat{C}_3\phi_1 = -\psi_5 - \psi_6 - \psi_1 - \psi_2 - \psi_3 - \psi_4 = -\phi_1 \end{aligned}$$

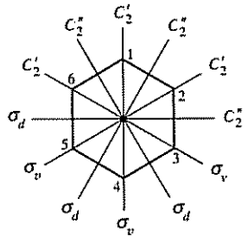
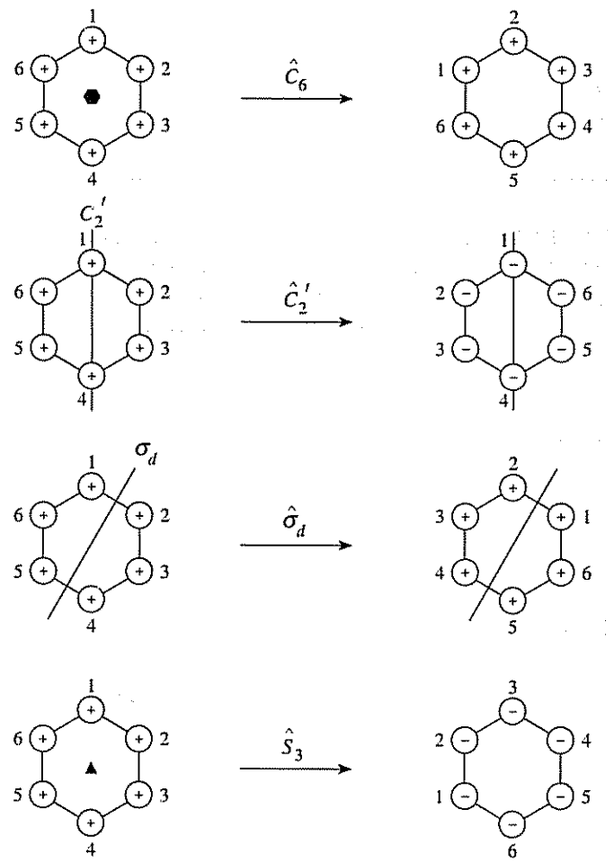


Figura 12.9
Gli elementi di simmetria di una molecola di benzene, i quali appartengono al gruppo puntuale $\mathbf{D}_{6h}$. Gli assi C_6 e S_6 sono perpendicolari al piano, σ_h giace nel piano e i si trova al centro.

Figura 12.10
L'effetto di alcune operazioni di simmetria del gruppo puntuale $\mathbf{D}_{6h}$ sugli orbitali $2p_z$ del carbonio, che vengono utilizzati per costruire orbitali molecolari per il benzene.



e così via. In ciascun caso, ϕ_1 si trasforma secondo i caratteri presenti in A_{2u}. Allo stesso modo, possiamo facilmente mostrare che ϕ_2 appartiene a B_{2g}. Per esempio,

$$\begin{aligned}\hat{C}_2'\phi_2 &= \hat{C}_2'\psi_1 - \hat{C}_2'\psi_2 + \hat{C}_2'\psi_3 - \hat{C}_2'\psi_4 + \hat{C}_2'\psi_5 - \hat{C}_2'\psi_6 \\ &= -\psi_1 + \psi_6 - \psi_5 + \psi_4 - \psi_3 + \psi_2 = -\phi_2\end{aligned}$$

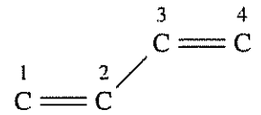
Degli altri quattro orbitali di simmetria che appaiono nell'equazione 12.3, ϕ_3 e ϕ_4 appartengono a E_{1g}, mentre ϕ_5 e ϕ_6 fanno parte di E_{2u}. Dal momento che gli integrali nell'equazione 12.24 si annullano se ϕ_i^* e ϕ_j appartengono a rappresentazioni irriducibili differenti, ora possiamo renderci conto del perché il determinante secolare 6×6 del benzene (equazione 12.1) si fattorizza in due determinanti 1×1 e due determinanti 2×2 quando facciamo uso delle combinazioni lineari dell'equazione 12.3. La questione finale che dobbiamo affrontare è come trovare questi orbitali di simmetria; in altre parole, come trovare le combinazioni lineari degli orbitali atomici che agiscono come basi per le varie rappresentazioni irriducibili. Tale questione è l'argomento del prossimo paragrafo.

12.9. Per ricavare le combinazioni lineari degli orbitali atomici che agiscono come basi per le rappresentazioni irriducibili si usano gli operatori di proiezione

Esiste un procedimento diretto per ottenere le combinazioni lineari degli orbitali atomici che sono basi delle rappresentazioni irriducibili. Esso coinvolge una grandezza chiamata *operatore di proiezione*, di cui forniamo la formula senza dimostrarla. L'operatore di proiezione della rappresentazione irriducibile j-esima è

$$\hat{P}_j = \frac{d_j}{h}\sum_{\hat{R}} \chi_j(\hat{R})\hat{R} \tag{12.32}$$

Si ricordi che d_j è la dimensione della j-esima rappresentazione irriducibile. L'equazione 12.32 può sembrare complicata, ma in realtà è molto facile da usare. Prima di utilizzarla per generare gli orbitali di simmetria del benzene, con la sua tavola dei caratteri $\mathbf{D}_{6h}$ relativamente grande, usiamola per generare gli orbitali di simmetria del butadiene. Va ricordato che nel paragrafo 10–6 abbiamo applicato la teoria degli orbitali molecolari di Hückel al butadiene. La struttura degli elettroni π del butadiene



suggerisce l'uso degli elementi del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2h}$ (tabella 12.10). Se indichiamo con ψ_i l'orbitale $2p_z$ sull'atomo di carbonio i, l'equazione 12.32 dà

$$\begin{aligned}\hat{P}_{A_g}\psi_1 &= \tfrac{1}{4}\textstyle\sum_{\hat{R}} \chi_{A_g}(\hat{R})\hat{R}\psi_1 \\ &= \tfrac{1}{4}[(1)\hat{E}\psi_1 + (1)\hat{C}_2\psi_1 + (1)\hat{\imath}\psi_1 + (1)\hat{\sigma}_h\psi_1] \\ &= \tfrac{1}{4}(\psi_1 + \psi_4 - \psi_4 - \psi_1) = 0 \\ \hat{P}_{A_g}\psi_2 &= \tfrac{1}{4}(\psi_2 + \psi_3 - \psi_3 - \psi_2) = 0\end{aligned}$$

con risultati simili per ψ_3 e ψ_4. In modo simile, usando ψ_1 e ψ_2, otteniamo

$$\begin{aligned}\hat{P}_{B_g}\psi_1 &= \tfrac{1}{4}(\psi_1 - \psi_4 - \psi_4 + \psi_1) \propto \psi_1 - \psi_4 \\ \hat{P}_{B_g}\psi_2 &= \tfrac{1}{4}(\psi_2 - \psi_3 - \psi_3 + \psi_2) \propto \psi_2 - \psi_3 \\ \hat{P}_{A_u}\psi_1 &= \tfrac{1}{4}(\psi_1 + \psi_4 + \psi_4 + \psi_1) \propto \psi_1 + \psi_4 \\ \hat{P}_{A_u}\psi_2 &= \tfrac{1}{4}(\psi_2 + \psi_3 + \psi_3 + \psi_2) \propto \psi_2 + \psi_3 \\ \hat{P}_{B_u}\psi_1 &= \hat{P}_{B_u}\psi_2 = 0\end{aligned} \tag{12.33}$$

Abbiamo ignorato i fattori numerici che precedono i vari orbitali di simmetria perché siamo interessati soltanto alla loro forma funzionale. La loro successiva normalizzazione è un compito semplice.

Le equazioni 12.33 ci danno quattro orbitali di simmetria, due appartenenti alla simmetria B_g e due appartenenti alla simmetria A_u. Usando questi orbitali di simmetria, il determinante secolare del butadiene della teoria degli orbitali molecolari di Hückel si fattorizza in due blocchi 2×2. La forma effettiva è (esercizio 12–28)

$$\left|\begin{array}{cc|cc} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x+1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x-1 \end{array}\right| = 0$$

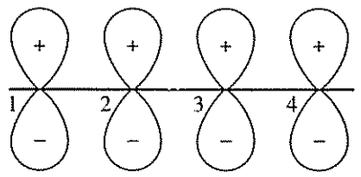


Figura 12.11
Illustrazione schematica dei quattro orbitali $2p_z$ usati per formare gli orbitali molecolari di Hückel per il butadiene.

ovvero

$$(x^2 + x - 1)(x^2 - x - 1) = 0 \tag{12.34}$$

cioè

$$x = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2} \qquad \text{e} \qquad x = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}$$

ossia $x = 0.6180,\ -1.6180,\ 1.6180$ e -0.6180. Questi sono esattamente gli stessi valori che abbiamo ottenuto nel paragrafo 10-6, ma allora abbiamo avuto a che fare con un'equazione quartica in x, perché il determinante secolare non era in forma diagonale a blocchi.

Notare che non vi sono orbitali di simmetria appartenenti a A_g o B_u. In realtà per apprendere ciò non è necessario applicare gli operatori di proiezione di A_g e B_u. Facciamo agire le quattro operazioni del gruppo sui quattro orbitali $2p_z$ della figura 12.11. Per l'operazione identità, abbiamo $\hat{E}\psi_j = \psi_j$ per ogni j. Possiamo scrivere questo risultato in forma matriciale:

$$\hat{E}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}1&0&0&0\\0&1&0&0\\0&0&1&0\\0&0&0&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix}$$

Il carattere di questa matrice è $\chi(\hat{E}) = 4$. Analogamente, $\hat{C}_2\psi_1 = \psi_4$, $\hat{C}_2\psi_2 = \psi_3$, $\hat{C}_2\psi_3 = \psi_2$ e $\hat{C}_2\psi_4 = \psi_1$, ovvero

$$\hat{C}_2\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0&0&0&1\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\1&0&0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix}$$

per $\chi(\hat{C}_2) = 0$. Allo stesso modo,

$$\hat{\imath}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}0&0&0&-1\\0&0&-1&0\\0&-1&0&0\\-1&0&0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix}$$

e

$$\hat{\sigma}_v\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-1&0&0&0\\0&-1&0&0\\0&0&-1&0\\0&0&0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix}$$

per $\chi(\hat{\imath}) = 0$ e $\chi(\hat{\sigma}_v) = -4$. Questi risultati ci dicono che i quattro orbitali $2p_z$ appartengono alla rappresentazione riducibile

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\imath}$	$\hat{\sigma}_v$
Γ	4	0	0	−4

Possiamo anche indicare Γ senza trascrivere tutte le matrici. Si noti che in una rappresentazione è presente un 1 su una diagonale se l'orbitale $2p_z$ rimane invariato, un -1 se permane sull'atomo originario ma cambia direzione e uno 0 se viene spostato su un altro atomo. L'operazione $\hat{E}$ li lascia tutti e quattro invariati; le operazioni $\hat{C}_2$ e $\hat{\imath}$ li spostano tutti su atomi differenti; infine $\hat{\sigma}_v$ cambia la direzione di tutti e quattro senza spostarli.

Possiamo fare uso dell'equazione 12.23 per ridurre Γ in rappresentazioni irriducibili:

$$\begin{aligned}
a_{A_g} &= \tfrac{1}{4}[(4)\times(1) + (0)\times(1) + (0)\times(1) + (-4)\times(1)] = 0\\
a_{B_g} &= \tfrac{1}{4}[(4)\times(1) + (0)\times(-1) + (0)\times(1) + (-4)\times(-1)] = 2\\
a_{A_u} &= \tfrac{1}{4}[(4)\times(1) + (0)\times(1) + (0)\times(-1) + (-4)\times(-1)] = 2\\
a_{B_u} &= \tfrac{1}{4}[(4)\times(1) + (0)\times(-1) + (0)\times(-1) + (-4)\times(1)] = 0
\end{aligned}$$

che scriviamo come $\Gamma = 2B_g + 2A_u$, in accordo con il nostro precedente risultato secondo il quale non vi sono orbitali di simmetria appartenenti a A_g o B_u.

ESEMPIO 12.15 Se eseguissimo un calcolo degli orbitali molecolari di H_2O utilizzando la base minimale di orbitali atomici $1s_{H_A}$, $1s_{H_B}$, $1s_O$, $2s_O$, $2p_{xO}$, $2p_{yO}$ e $2p_{zO}$ senza fare uso della teoria dei gruppi, otterremmo un determinante secolare 7×7. Come appare questo determinante utilizzando la teoria dei gruppi per generare gli orbitali di simmetria?

Soluzione
La molecola d'acqua appartiene a $\mathbf{C_{2v}}$. Si determini dapprima la rappresentazione riducibile dei sette orbitali atomici, come abbiamo fatto in precedenza per il butadiene. Ritraiamo gli orbitali s come sfere su ciascun atomo e gli orbitali $2p$ sull'atomo di ossigeno, in modo molto simile agli assi coordinati della figura 12.6a. Ovviamente si ha $\chi(\hat{E}) = 7$. L'operazione $\hat{C}_2$ muove gli orbitali $1s_H$ su atomi differenti, non altera $1s_O$, $2s_O$ e $2p_{zO}$, mentre cambia la direzione di $2p_{xO}$ e $2p_{yO}$; perciò $\chi(\hat{C}_2) = 3 - 2 = 1$. Similmente, $\hat{\sigma}_v$ sposta gli $1s_H$ su atomi differenti, non altera $1s_O$, $2s_O$, $2p_{xO}$ e $2p_{zO}$ e cambia la direzione di $2p_{yO}$. Quindi, $\chi(\hat{\sigma}_v) = 4 - 1 = 3$. Per ultimo, si ha $\chi(\hat{\sigma}'_v) = 6 - 1 = 5$, per dare

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
Γ	7	1	3	5

Usando l'equazione 12.23, troviamo che

$$\begin{aligned}
a_{A_1} &= \tfrac{1}{4}[(7)\times(1) + (1)\times(1) + (3)\times(1) + (5)\times(1)] = 4\\
a_{A_2} &= \tfrac{1}{4}[(7)\times(1) + (1)\times(1) + (3)\times(-1) + (5)\times(-1)] = 0\\
a_{B_1} &= \tfrac{1}{4}[(7)\times(1) + (1)\times(-1) + (3)\times(1) + (5)\times(-1)] = 1\\
a_{B_2} &= \tfrac{1}{4}[(7)\times(1) + (1)\times(-1) + (3)\times(-1) + (5)\times(1)] = 2
\end{aligned}$$

che scriviamo come $\Gamma = 4A_1 + B_1 + 2B_2$. Così osserviamo che quattro combinazioni appartengono a A_1, nessuna a A_2, una a B_1 e due a B_2. Il determinante secolare 7×7 originale si riduce in blocchi formati da un determinante 1×1, uno 2×2 ed uno 4×4. Le energie ottenute per i determinanti 1×1, 2×2 e 4×4 corrispondono rispettivamente agli orbitali molecolari delle simmetrie B_1, B_2 e A_1. Possiamo agevolmente affermare, usando l'equazione 12.32, che $1s_{H_A} + 1s_{H_B}$, $1s_O$, $2s_O$ e $2p_{zO}$ appartengono a A_1; che $2p_{xO}$ appartiene a B_1; infine, che $2p_{yO}$ e $1s_{H_A} - 1s_{H_B}$ appartengono a B_2.

Come argomento finale di questo capitolo, faremo uso dell'equazione 12.32 per ricavare gli orbitali di simmetria del benzene che sono forniti dalle equazioni 12.3. Per prima cosa deduciamo la rappresentazione riducibile per i sei orbitali $2p_z$ che utilizziamo nella trattazione degli orbitali molecolari di Hückel del benzene. L'effetto dell'applicazione di ciascuna operazione di simmetria ai sei orbitali $2p_z$ è (si veda la figura 12.9)

	$\hat{E}$	$2\hat{C}_6$	$2\hat{C}_3$	$\hat{C}_2$	$3\hat{C}_2'$	$3\hat{C}_2''$	$\hat{\imath}$	$2\hat{S}_3$	$2\hat{S}_6$	$\hat{\sigma}_h$	$3\hat{\sigma}_d$	$3\hat{\sigma}_v$
Γ	6	0	0	0	−2	0	0	0	0	−6	0	2

Notare che le operazioni di simmetria $\hat{C}_6$, $\hat{C}_6^5$, $\hat{C}_3$, $\hat{C}_3^2$, $\hat{C}_2$, $\hat{C}_2''$, i, $\hat{S}_3$, $\hat{S}_3^2$, $\hat{S}_6$, $\hat{S}_6^5$ e $\hat{\sigma}_d$ spostano gli orbitali $2p_z$ su altri atomi; che ogni operazione $\hat{C}_2'$ lascia due orbitali $2p_z$ sui loro atomi originari ma cambia le loro direzioni; che $\hat{\sigma}_h$ inverte la direzione di tutti i sei orbitali $2p_z$; infine, che $\hat{\sigma}_v$ lascia due orbitali $2p_z$ sui loro atomi originari conservando le loro direzioni. L'equazione 12.23 dà (esercizio 12.29)

$$\Gamma = B_{2g} + E_{1g} + A_{2u} + E_{2u}$$

Questo risultato ci dice che il determinante secolare del benzene conterrà due blocchi 1×1 (per gli orbitali di simmetria B_{2g} e A_{2u}) e due blocchi 2×2 (per gli orbitali di simmetria E_{1g} e E_{2u}) (si veda l'equazione 12.4). Possiamo sfruttare l'equazione 12.32 per generare gli orbitali di simmetria. Usando l'equazione 12.32 per A_{2u} si ottiene (si faccia uso delle figure 12.8 e 12.9)

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{A_{2u}}\psi_1 \;=\; & \frac{1}{24}\Big(\underbrace{\psi_1}_{\hat{E}} + \underbrace{\psi_2+\psi_6}_{2\hat{C}_6} + \underbrace{\psi_3+\psi_5}_{2\hat{C}_3} + \underbrace{\psi_4}_{\hat{C}_2} + \underbrace{\psi_1+\psi_3+\psi_5}_{3\hat{C}_2'} + \underbrace{\psi_2+\psi_4+\psi_6}_{3\hat{C}_2''} \\
& + \underbrace{\psi_4}_{\hat{\imath}} + \underbrace{\psi_3+\psi_5}_{2\hat{S}_3} + \underbrace{\psi_2+\psi_6}_{2\hat{S}_6} + \underbrace{\psi_1}_{\hat{\sigma}_h} + \underbrace{\psi_2+\psi_4+\psi_6}_{3\hat{\sigma}_d} + \underbrace{\psi_1+\psi_3+\psi_5}_{3\hat{\sigma}_v}\Big) \\
\approx\; & \psi_1+\psi_2+\psi_3+\psi_4+\psi_5+\psi_6
\end{aligned}$$

Ricaviamo lo stesso risultato ottenuto per $\hat{P}_{A_{2u}}\psi_j$ con j che va da 2 fino a 6, così questo orbitale molecolare è il solo orbitale di simmetria appartenente a A_{2u}. Analogamente, l'unico orbitale di simmetria che fa parte di B_{2g} è

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{B_{2g}}\psi_1 \;\approx\; & \Big(\underbrace{\psi_1}_{\hat{E}} - \underbrace{\psi_2-\psi_6}_{2\hat{C}_6} + \underbrace{\psi_3+\psi_5}_{2\hat{C}_3} - \underbrace{\psi_4}_{\hat{C}_2} + \underbrace{\psi_1+\psi_3+\psi_5}_{3\hat{C}_2'} - \underbrace{\psi_2+\psi_4+\psi_6}_{3\hat{C}_2''} \\
& - \underbrace{\psi_4}_{\hat{\imath}} + \underbrace{\psi_3+\psi_5}_{2\hat{S}_3} - \underbrace{\psi_2-\psi_6}_{2\hat{S}_6} + \underbrace{\psi_1}_{\hat{\sigma}_h} - \underbrace{\psi_2-\psi_4-\psi_6}_{3\hat{\sigma}_d} + \underbrace{\psi_1+\psi_3+\psi_5}_{3\hat{\sigma}_v}\Big) \\
\approx\; & \psi_1-\psi_2+\psi_3-\psi_4+\psi_5-\psi_6
\end{aligned}$$

(Ancora una volta, otteniamo lo stesso orbitale di simmetria calcolando $\hat{P}_{B_{2g}}\psi_1$ per j che va da 2 fino a 6.) Siccome E_{1g} è bidimensionale, a questa rappresentazione irriducibile appartengono due orbitali di simmetria. Per esempio,

$$\hat{P}_{E_{1g}}\psi_1 \approx (2\psi_1+\psi_2-\psi_3-2\psi_4-\psi_5+\psi_6)$$

e

$$\hat{P}_{E_{1g}}\psi_2 \approx (\psi_1+2\psi_2+\psi_3-\psi_4-2\psi_5-\psi_6)$$

Applicando $\hat{P}_{E_{1g}}$ agli altri orbitali $2p_z$ si otterranno diverse combinazioni lineari, ma soltanto due di esse possono essere linearmente indipendenti. Abbiamo la libertà di sceglierne due qualsiasi o anche una qualsiasi combinazione lineare di esse, qualora sia conveniente. (Si veda l'esercizio 12–26.) Per semplicità, per calcolare il determinante secolare delle equazioni 12.3 abbiamo utilizzato le due che sono fornite sopra. Infine, due orbitali di simmetria linearmente indipendenti, che appartengono a E_{2u}, sono

$$\hat{P}_{E_{2u}}\psi_1 \approx (2\psi_1-\psi_2-\psi_3+2\psi_4-\psi_5-\psi_6)$$

e

$$\hat{P}_{E_{2u}}\psi_2 \approx (-\psi_1+2\psi_2-\psi_3-\psi_4+2\psi_5-\psi_6)$$

in accordo con le equazioni 12.3.

Come abbiamo constatato, si può sfruttare la teoria dei gruppi per semplificare i calcoli molecolari. Scegliendo combinazioni lineari di orbitali atomici che appartengono a rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale della molecola, molti degli integrali coinvolti sono necessariamente nulli. Questo offre un enorme vantaggio nei calcoli estesi. La teoria dei gruppi può essere utilizzata anche per classificare le vibrazioni delle molecole poliatomiche. Ancora una volta, sfruttando la simmetria molecolare saremo in grado di asserire quali vibrazioni conducono ad un spettro infrarosso (sono attive nell'infrarosso) e quali no (sono inattive nell'infrarosso). Vedremo come fare ciò nel prossimo capitolo.

Esercizi

12–1. Trascurando la sovrapposizione, mostrare che ϕ_1 e ϕ_2 date nelle equazioni 12.3 sono ortonormali agli altri quattro orbitali molecolari.

12–2. Usando i sei orbitali molecolari dati nelle equazioni 12.3, verificare che $H_{11} = \alpha + 2\beta$, $H_{22} = \alpha - 2\beta$, $H_{12} = H_{13} = H_{14} = H_{15} = H_{16} = 0$ (si veda l'equazione 12.4).

12–3. Si faccia un elenco dei vari elementi di simmetria della molecola triangolare planare SO_3.

12–4. Verificare che la molecola del metano possiede gli elementi di simmetria dati nella tabella 12.2.

12–5. Verificare che la molecola del benzene possiede gli elementi di simmetria dati nella tabella 12.2.

12–6. Verificare che il tetrafluoruro di xeno (planare quadrata) possiede gli elementi di simmetria dati nella tabella 12.2.

12–7. Spiegare perché $\hat{C}_3^3 = \hat{C}_3^{-1}$.

12–8. Si deduca la tavola di moltiplicazione del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$ (si veda la tabella 12.3).

12–9. Determinare l'ordine del gruppo puntuale $\mathbf{D}_{4h}$ (si veda la tabella 12.2).

12–10. Determinare l'ordine del gruppo puntuale $\mathbf{D}_{6h}$ (si veda la tabella 12.2).

12–11. Si calcolino i prodotti $\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v'$, $\hat{C}_2\hat{\sigma}_v$ e $\hat{C}_2\hat{\sigma}_v'$ per un gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$ (si veda la tabella 12.3).

12–12. Si calcolino i prodotti $\hat{C}_3\hat{\sigma}_v$ e $\hat{C}_3\hat{\sigma}_v''$ per un gruppo puntuale $\mathbf{C}_{3v}$ (si veda la tabella 12.4).

12–13. Dimostrare che l'equazione 12.7 è valida per i gruppi puntuali dati nelle tabelle dalla 12.9 alla 12.14.

12–14. Si dimostri che le matrici 2×2 date nella tabella 12.6 sono una rappresentazione del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{3v}$.

12–15. Nel paragrafo 12–4, abbiamo ricavato le rappresentazioni matriciali di vari operatori di simmetria. Partendo da un vettore arbitrario $\mathbf{u}$, in cui $\mathbf{u} = u_x\mathbf{i} + u_y\mathbf{j} + u_z\mathbf{k}$, dimostrare che la rappresentazione matriciale di una rotazione antioraria attorno all'asse z di un angolo α, $\hat{C}_{360/\alpha}$, è data da

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Far vedere che la corrispondente matrice di una rotazione-riflessione $\hat{S}_{360/\alpha}$ attorno all'asse z di un angolo α è

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

12–16. Si dimostri che u_x forma una base della rappresentazione irriducibile B_1 del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$.

12–17. Si dimostri che R_x forma una base della rappresentazione irriducibile B_2 del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$.

12–18. Si dimostri che (u_x, u_y) formano unitamente una base della rappresentazione irriducibile E del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{3v}$.

12–19. Si faccia vedere che le righe della tavola dei caratteri di $\mathbf{C}_{2h}$ soddisfano l'equazione 12.20.

12–20. Si faccia vedere che le righe della tavola dei caratteri di $\mathbf{D}_{3h}$ soddisfano l'equazione 12.20.

12–21. Supponendo che i caratteri di una rappresentazione riducibile del gruppo puntuale $\mathbf{T}_d$ siano $\chi(\hat{E}) = 17$, $\chi(\hat{C}_3) = 2$, $\chi(\hat{C}_2) = 5$, $\chi(\hat{S}_4) = -3$ e $\chi(\hat{\sigma}_d) = -5$, ovvero $\Gamma = 17 \quad 2 \quad 5 \quad -3 \quad -5$. Determinare quante volte ciascuna rappresentazione irriducibile di $\mathbf{T}_d$ è contenuta in Γ.

12–22. Supponendo che i caratteri di una rappresentazione riducibile del gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$ siano $\Gamma = 27 \quad -1 \quad 1 \quad 5$. Determinare quante volte ciascuna rappresentazione irriducibile di $\mathbf{C}_{2v}$ è contenuta in Γ.

12–23. Supponendo che i caratteri di una rappresentazione riducibile del gruppo puntuale $\mathbf{D}_{3h}$ siano $\Gamma = 12 \quad 0 \quad -2 \quad 4 \quad -2 \quad 2$. Determinare quante volte ciascuna rappresentazione irriducibile di $\mathbf{D}_{3h}$ è contenuta in Γ.

12–24. Nell'esempio 12–14, abbiamo fatto vedere che l'integrale di sovrapposizione contenente $2p_{x\mathrm{N}}$ e $1s_{\mathrm{H_A}} + 1s_{\mathrm{H_B}} + 1s_{\mathrm{H_C}}$ nella molecola NH_3 è uguale a zero. Questo è necessariamente vero per gli orbitali $2p_{z\mathrm{N}}$ piuttosto che per gli orbitali $2p_{x\mathrm{N}}$?

12–25. Dimostrare che l'orbitale molecolare ϕ_2 fornito dalle equazioni 12.3 appartiene alla rappresentazione irriducibile B_{2g}.

12–26. Dal momento che gli orbitali molecolari del benzene ϕ_3 e ϕ_4 che appaiono nelle equazioni 12.3 appartengono ad una rappresentazione irriducibile bidimensionale (E_{1g}), essi non sono unici. Due qualsiasi combinazioni lineari di ϕ_3 e ϕ_4 formeranno una base di E_{1g}. Si consideri

$$\phi_3' = \phi_3 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - 2\psi_4 - \psi_5 + \psi_6)$$

e

$$\phi_4' = \frac{1}{2}(\psi_2 + \psi_3 - \psi_5 - \psi_6)$$

Per prima cosa si faccia vedere che

$$\phi_4' = \frac{\sqrt{12}}{6}(2\phi_4 - \phi_3)$$

Ora si mostri che ϕ_4' è normalizzato. (Va tenuto conto che ϕ_3 e ϕ_4 non sono necessariamente ortogonali perché sono degeneri (si veda l'esercizio 4–29)). Si calcoli il blocco 2×2 del determinante secolare corrispondente a E_{1g} e si dimostri che il valore finale dell'energia è uguale a quello fornito nell'equazione 12.4.

12–27. Si dispongano gli orbitali molecolari del benzene, dati nelle equazioni 12.3, ordinandoli secondo il numero di piani nodali perpendicolari al piano della molecola. Si classifichino gli orbitali molecolari secondo la rappresentazione irriducibile (si veda l'esempio 10–8).

12–28. Facendo uso degli orbitali di simmetria del butadiene, forniti nelle equazioni 12.33, si dimostri che il determinante secolare della teoria di Hückel è dato dall'equazione 12.34.

12–29. Dimostrate che se avessimo usato un orbitale $2p_z$ su ciascun atomo di carbonio come base di una rappresentazione (riducibile) del benzene ($\mathbf{D}_{6h}$), allora $\Gamma =$ 6 0 0 0 −2 0 0 0 0 0 −6 0 2. Riducete Γ nelle rappresentazioni irriducibili che la compongono. Che informazione vi dà il vostro risultato riguardo al determinante secolare di Hückel atteso?

12–30. Dimostrate che se avessimo usato un orbitale $2p_z$ su ciascun atomo di carbonio come base di una rappresentazione (riducibile) del ciclobutadiene ($\mathbf{D}_{4h}$), allora $\Gamma = 4\ 0\ 0\ 0\ -2\ 0\ 0\ -4\ 0\ 2$. Riducete Γ nelle rappresentazioni irriducibili che la compongono. Che informazione vi dà il vostro risultato riguardo al determinante secolare di Hückel atteso?

12–31. Considerare l'anione allile, $CH_2CHCH_2^-$, che appartiene al gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2v}$. Far vedere che se si utilizzano ψ_1, ψ_2 e ψ_3 ($2p_z$ su ogni atomo di carbonio) per calcolare il determinante secolare di Hückel, allora si ottiene

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

ossia $x^3 - 2x = 0$, cioè $x = 0, \pm\sqrt{2}$. Dimostrare ora che se si usano gli ψ_j come base della rappresentazione (riducibile) dello ione allile, allora $\Gamma = 3\ \ -1\ \ 1\ \ -3$. Poi, mostrare che $\Gamma = A_2 + 2B_1$. Che cosa dice questo riguardo al determinante secolare di Hückel atteso? Fare ora uso dell'operatore di proiezione, equazione 12.32, per ricavare tre orbitali di simmetria per lo ione allile. Normalizzarli e utilizzarli per calcolare l'equazione determinantale secolare di Hückel e risolvere rispetto alle energie di elettrone π.

12–32. Applicare l'analisi condotta nell'esempio 12–15 ad una base minimale di NH_3.

12–33. Così come abbiamo condizioni di ortogonalità per il caratteri delle rappresentazioni irriducibili, esistono anche condizioni di ortogonalità dei loro elementi di matrice. Per esempio, se $\Gamma_i(\hat{R})_{mn}$ indica l'elemento mn della matrice della i-esima rappresentazione irriducibile, allora

$$\sum_{\hat{R}} \Gamma_i(\hat{R})_{mn} \Gamma_j(\hat{R})_{m'n'} = \frac{h}{d_i} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$$

Questa equazione dall'aspetto piuttosto complicato è chiamata *grande teorema di ortogonalità*. Mostrare come questa equazione si applica agli elementi delle matrici della tabella 12.6.

12–34. **a.** Si ponga $i = j$, $m = n$ e $m' = n'$ nel grande teorema di ortogonalità (esercizio 12–33) e si sommi su n e n' per ricavare l'equazione 12.18.

b. Si ponga $m = n$, $m' = n'$ e si sommi su n e n' per ricavare l'equazione 12.14.

c. Si combinino questi risultati per ricavare l'equazione 12.20.

12–35. Considerare il gruppo puntuale $\mathbf{C}_s$, il quale contiene soltanto gli elementi di simmetria E e σ. Determinare la tavola dei caratteri di $\mathbf{C}_s$. (La molecola NOCl appartiene a questo gruppo puntuale.)

12–36. Si consideri il semplice gruppo puntuale $\mathbf{C}_s$, la cui tavola dei caratteri è

$\mathbf{C}_s$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}$
A'	1	1
A''	1	−1

dove $\hat{\sigma}$ rappresenta la riflessione rispetto all'asse y in un sistema bidimensionale di coordinate cartesiane x, y. Si dimostri che le basi di questo gruppo puntuale sono le funzioni pari e dispari di x su un intervallo simmetrico, $-a \le x \le a$. Ora si faccia uso della teoria dei gruppi per dimostrare che

$$\int_{-a}^{a} f_{\text{pari}}(x) f_{\text{dispari}}(x) dx = 0$$

12–37. Nell'esercizio 10–31 abbiamo calcolato l'energia degli elettroni π di una molecola di trimetilenmetano. Si ricavino gli orbitali di simmetria degli orbitali π applicando l'operatore di proiezione, equazione 12.32, all'orbitale atomico $2p_z$ su ciascun atomo di carbonio. Si identifichi la rappresentazione irriducibile alla quale appartiene ciascun orbitale di simmetria risultante. Si ricavi il determinante secolare di Hückel corrispondente a questi orbitali di simmetria e lo si confronti con quello ottenuto nell'esercizio 10–31. Si confrontino le energie degli elettroni π.

12–38. Nell'esercizio 10–32 abbiamo calcolato l'energia degli elettroni π di una molecola di biciclobutadiene. Usando il gruppo puntuale $\mathbf{C}_{2h}$, si ottengano gli orbitali di simmetria degli orbitali π applicando l'operatore di proiezione, equazione 12.32, all'orbitale atomico $2p_z$ su ciascun atomo di carbonio. Si identifichi la rappresentazione irriducibile alla quale appartiene ciascun orbitale di simmetria risultante. Si ricavi il determinante secolare di Hückel corrispondente a questi orbitali di simmetria e lo si confronti con quello ottenuto nell'esercizio 10–31. Si confrontino le energie degli elettroni π.

12–39. Si faccia uso dell'operatore di proiezione, equazione 12.32, per ricavare gli orbitali di simmetria degli orbitali π del radicale allile (piegato) (C_3H_5) da un insieme di base consistente di un orbitale $2p_z$ su ciascun atomo di carbonio. (Si assuma che i tre atomi di carbonio giacciano nel piano x–y.) Ora si crei un insieme di orbitali molecolari ortonormali a partire da questi orbitali di simmetria. Si faccia uno schizzo di ciascun orbitale. Come appare il risultato in confronto con gli orbitali π previsti dalla teoria di Hückel (si veda l'esercizio 10–47)?

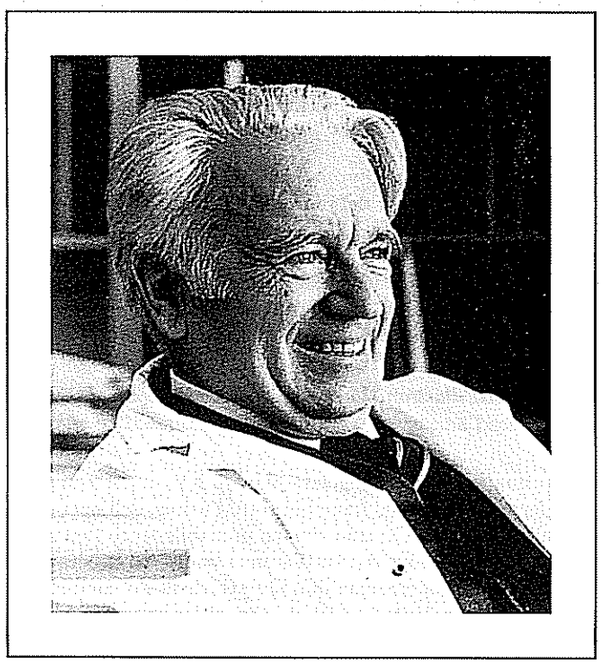
I prossimi quattro esercizi illustrano l'applicazione della teoria dei gruppi alla formazione degli orbitali ibridi.

12–40. Si consideri una molecola triangolare planare XY_3 il cui gruppo puntuale è $\mathbf{D}_{3h}$. Tutti i tre legami rimangono immobili sotto l'azione dell'operazione $\hat{E}$; tutti sono spostati dall'operazione $\hat{C}_3$; uno rimane immobile sotto l'operazione $\hat{C}_2$; tutti si muovono sotto l'operazione $\hat{\sigma}_h$; tutti si muovono sotto l'operazione $\hat{S}_3$; infine uno rimane fermo sotto l'operazione $\hat{\sigma}_v$. Questo risultato conduce alla rappresentazione irriducibile $\Gamma = 3\ \ 0\ \ 1\ \ 3\ \ 0\ \ 1$. Ora si faccia vedere che $\Gamma = A_1' + E'$. Si dimostri ora che questo risultato suggerisce che gli orbitali ibridi con la simmetria $\mathbf{D}_{3h}$ si possono formare a partire da un orbitale s e dagli orbitali p_x e p_y (o $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) per dare origine agli orbitali ibridi sp^2 (o sd^2).

12–41. Considerare una molecola tetraedrica XY_4 il cui gruppo puntuale è $\mathbf{T}_d$. Utilizzando il procedimento dell'esercizio 12–40, far vedere che si ha $\Gamma = 4\ \ 1\ \ 0\ \ 0\ \ 2$, che si riduce a $\Gamma = A_1 + T_2$. Sostenere ora che gli orbitali ibridi con la simmetria $\mathbf{T}_d$ si possono formare a partire da un orbitale s e dagli orbitali p_x, p_y e p_z (oppure d_{xy}, d_{xz} e d_{yz}) per dare origine agli orbitali ibridi sp^3 (o sd^3).

12–42. Si consideri una molecola quadrata planare XY_4 il cui gruppo puntuale è $\mathbf{D}_{4h}$. Utilizzando il procedimento introdotto nell'esercizio 12–40, si faccia vedere che si ha $\Gamma = 4\ \ 0\ \ 0\ \ 2\ \ 0\ \ 0\ \ 0\ \ 4\ \ 2\ \ 0$, che si riduce a $\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + E_u$. Ora si sostenga che gli orbitali ibridi aventi simmetria $\mathbf{D}_{4h}$ si possono formare a partire da un orbitale s, un orbitale $d_{x^2-y^2}$ e dagli orbitali p_x e p_y per dare origine agli orbitali ibridi sdp^2.

12–43. Si consideri una molecola bipiramidale triangolare XY_5 il cui gruppo puntuale è $\mathbf{D}_{3h}$. Utilizzando il procedimento introdotto nell'esercizio 12–40, si faccia vedere che si ha $\Gamma = 5\ \ 2\ \ 1\ \ 3\ \ 0\ \ 3$, e che $\Gamma = 2A_1' + A_2'' + E'$. Ora si sostenga che gli orbitali ibridi con la simmetria $\mathbf{D}_{3h}$ si possono formare a partire da un orbitale s, un orbitale d_{z^2}, un orbitale p_z e dagli orbitali p_x e p_y per dare origine agli orbitali ibridi sdp^3.



Gerhard Herzberg nacque ad Amburgo, in Germania, il 25 dicembre 1904. Si laureò in Ingegneria all'Università Tecnica di Darmstadt nel 1928, pubblicando nel frattempo 12 articoli di fisica atomica e molecolare. Dopo aver trascorso un anno con Max Born e James Franck a Göttingen, Herzberg ritornò a Darmstadt per un periodo durante il quale si concentrò sulla spettroscopia. Nel 1935 fu destituito dalla sua posizione perché sua moglie era ebrea. Rendendosi conto che doveva lasciare la Germania, trovò un incarico all'Università di Saskatchewan come docente ricercatore in fisica. Nel 1945, ricevette un impiego allo Yerkes Observatory all'Università di Chicago. Le ambizioni giovanili di Herzberg erano quelle di diventare un astronomo, ma a quei tempi in Germania i posti finanziati non erano disponibili. Dopo tre anni, la famiglia di Herzberg ritornò in Canada. Il National Research Council del Canada lo invitò a fondare un laboratorio per la ricerca fondamentale in spettroscopia. Sotto la sua direzione, l'istituto NRC divenne tra i leader mondiali nel ramo della spettroscopia. I suoi esaurienti tre volumi, *Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules; II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules; III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, sono libri classici di spettroscopia. Herzberg fu insignito del premio Nobel per la chimica nel 1971 "grazie al suo contributo per la conoscenza della struttura elettronica e della geometria delle molecole, in modo particolare dei radicali liberi."

Capitolo 13

La spettroscopia molecolare

Fino a questo punto, abbiamo principalmente focalizzato la nostra attenzione sulla descrizione teorica degli orbitali atomici e molecolari e sulla struttura delle molecole. La spettroscopia, che studia interazione della radiazione elettromagnetica con gli atomi e le molecole, è una delle più importanti tecniche sperimentali per investigare le strutture atomiche e molecolari. In questo capitolo vedremo che le proprietà delle molecole di assorbire nelle varie regioni dello spettro elettromagnetico svelano importanti informazioni sulla struttura molecolare. Per esempio, la spettroscopia di assorbimento delle microonde viene utilizzata per studiare la rotazione delle molecole e fornisce i valori dei momenti di inerzia e delle lunghezze di legame. La spettroscopia di assorbimento nell'infrarosso viene sfruttata per studiare le vibrazioni delle molecole e fornisce informazioni riguardo alla compattezza o alla rigidità dei legami chimici. Queste informazioni, a loro volta, stabiliscono come varia l'energia potenziale della molecola con il moto vibrazionale degli atomi legati. Abbiamo già discusso le proprietà quantomeccaniche dell'oscillatore armonico (paragrafo 5–4) e del rotatore rigido (paragrafo 5–8), i quali sono semplici modelli per descrivere rispettivamente le vibrazioni e le rotazioni molecolari. Amplieremo questi modelli e confronteremo le previsioni delle estensioni con i dati sperimentali. In questo capitolo, introdurremo le coordinate normali per descrivere gli spettri vibrazionali delle molecole poliatomiche, e questi ultimi ci forniranno i modi vibrazionali normali. In seguito mostreremo come si possa utilizzare la teoria dei gruppi per determinare quali modi normali possono essere studiati tramite la spettroscopia di assorbimento nell'infrarosso. Successivamente discuteremo gli spettri atomici delle molecole biatomiche. Per ultimo, faremo uso della teoria perturbativa dipendente dal tempo per ricavare le varie regole di selezione spettroscopiche utilizzate nel corso di questo capitolo.

13.1. Per studiare differenti processi molecolari ci si serve di regioni differenti dello spettro elettromagnetico

La spettroscopia molecolare è lo studio dell'interazione tra la radiazione elettromagnetica e le molecole. La radiazione elettromagnetica viene abitualmente suddivisa in diverse regioni energetiche, rispecchiando i diversi tipi di processi molecolari

Regione	Microonde	Lontano infrarosso	Infrarosso	Visibile e ultravioletto
Frequenza/Hz	10^9—10^{11}	10^{11}—10^{13}	10^{13}—10^{14}	10^{14}—10^{16}
Lunghezza d'onda/m	3×10^{-1}—3×10^{-3}	3×10^{-3}—3×10^{-5}	3×10^{-5}—6.9×10^{-7}	6.9×10^{-7}—2×10^{-7}
Numero d'onda/cm^{-1}	0.033–3 3	3.3–330	330–14 500	14 500–50 000
Energia/J·molecola^{-1}	6.6×10^{-25}—6.6×10^{-23}	6.6×10^{-23}—6.6×10^{-21}	6.6×10^{-21}—2.9×10^{-19}	2.9×10^{-19}—1.0×10^{-18}
Processo molecolare	Rotazione di molecole poliatomiche	Rotazione di piccole molecole	Vibrazioni di legami flessibili	Transizioni elettroniche

Tabella 13.1
Le regioni dello spettro elettromagnetico e i corrispondenti processi molecolari.

indotti da tale radiazione. Le classificazioni su cui accentreremo l'attenzione in questo capitolo sono riassunte nella tabella 13.1.

L'assorbimento di microonde generalmente causa transizioni tra livelli energetici rotazionali; l'assorbimento di radiazione infrarossa in genere dà luogo a transizioni tra livelli vibrazionali ed è accompagnata da transizioni tra livelli energetici rotazionali; infine l'assorbimento di radiazione visibile e ultravioletta provoca transizioni tra livelli di energia elettronici, accompagnate da simultanee transizioni tra livelli vibrazionali e rotazionali. La frequenza della radiazione assorbita è data da

$$\Delta E = E_u - E_l = h\nu \tag{13.1}$$

dove E_u e E_l sono rispettivamente le energie dello stato superiore ed inferiore.

ESEMPIO 13.1 Calcolare ΔE per una radiazione avente numero d'onda, $\tilde{\nu} = 1.00\ cm^{-1}$. A quale tipo di processo molecolare corrisponde l'assorbimento di questa radiazione?

Soluzione
Va rammentato che il numero d'onda è dato dal reciproco della lunghezza d'onda, cioè

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Quindi, ΔE è legata a $\tilde{\nu}$ per mezzo della formula

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

perciò

$$\begin{aligned} \Delta E &= hc\tilde{\nu} \\ &= (6.626 \times 10^{-34}\ J\,s)(2.998 \times 10^{8}\ m\,s^{-1})(1.00\ cm^{-1})(100\ cm\,m^{-1}) \\ &= 1.99 \times 10^{-23}\ J \end{aligned}$$

Secondo la tabella 13.1, l'assorbimento di questa energia corrisponde ad una transizione rotazionale.

13.2. Le transizioni rotazionali accompagnano le transizioni vibrazionali

Le proprietà quantomeccaniche di un oscillatore armonico biatomico sono state trattate nel paragrafo 5–4. Si ricordi che le energie permesse di un oscillatore armonico sono date da

$$E_v = (v + \tfrac{1}{2})h\nu \qquad v = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{13.2}$$

dove

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \tag{13.3}$$

è la frequenza vibrazionale fondamentale dell'oscillatore. Nell'equazione 13.3, k è la costante di forza e μ è la massa ridotta della molecola.

Le transizioni tra i livelli vibrazionali che hanno luogo dall'assorbimento di radiazione sono soggette ad una regola di selezione che afferma che $\Delta v = \pm 1$ e che il momento di dipolo della molecola deve variare nel corso di una vibrazione. Ricaveremo questa ed altre regole di selezione nei paragrafi dal 13–11 al 13–13. Per ora, faremo uso del risultato secondo il quale nel caso di assorbimento, si ha $\Delta v = +1$ per un oscillatore armonico, pertanto lo spettro consiste di una linea nella regione infrarossa che appare alla frequenza $\nu_{oss} = (k/\mu)^{1/2}/2\pi$.

L'energia vibrazionale di una molecola in numeri d'onda è indicata da $G(v)$, che viene chiamato *termine vibrazionale*. Correntemente, le energie elettroniche e vibrazionali sono indicate in unità di cm^{-1}, così $G(v)$ viene spesso espresso in queste unità. L'introduzione di $G(v)$ nell'equazione 13 2 dà

$$G(v) = \left(v + \tfrac{1}{2}\right)\tilde{\nu} \tag{13.4}$$

dove $G(v) = E_v/hc$ e

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \tag{13.5}$$

La tilde (˜) posta sopra ad un certo simbolo richiama l'attenzione sul fatto che la quantità è espressa in termini di numero d'onda.

Nel paragrafo 5–8 abbiamo discusso le proprietà quantistiche di un rotatore rigido biatomico. Le energie permesse di un rotatore rigido sono date da

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1) \qquad J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{13.6}$$

dove I è il momento di inerzia, μR_e^2, e R_e è la lunghezza di legame. La degenerazione associata all'equazione 13.6 è

$$g_J = 2J + 1 \tag{13.7}$$

L'energia rotazionale di una molecola in numeri d'onda è indicata con $F(J)$, che viene chiamato *termine rotazionale*. Anche in questo caso, $F(J)$ viene comunemente tabulato in unità di cm^{-1}.

Le transizioni tra i vari livelli energetici rotazionali di un rotatore rigido, che risultano dall'assorbimento di radiazione, devono obbedire ad una regola di selezione che afferma che $\Delta J = \pm 1$ e che la molecola deve avere un momento di dipolo permanente. Come abbiamo mostrato nel paragrafo 5–9, lo spettro rotazionale di un rotatore rigido consiste di una serie di righe equispaziate nella regione delle microonde.

ESEMPIO 13.2 Usualmente, l'equazione 13.6 viene scritta nella maniera che segue

$$F(J) = \tilde{B}J(J+1) \tag{13.8}$$

in cui $\tilde{B}$ si chiama *costante rotazionale* della molecola. Si ricavi un'equazione per $\tilde{B}$, che possiede le unità del numero d'onda.

Soluzione
Dall'equazione 13.6,

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I}J(J+1)$$

dove E_J si esprime in joule. La relazione tra l'energia e il termine rotazionale è data da $F(J) = E_J/hc$, perciò

$$\begin{aligned} F(J) &= \frac{E_J}{hc} = \frac{\hbar^2}{2hcI} J(J+1) \\ &= \frac{h}{8\pi^2 cI} J(J+1) \end{aligned}$$

Confrontando questo risultato con l'equazione 13.8, osserviamo che

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 cI} \tag{13.9}$$

I valori tipici di $\tilde{B}$ per le molecole biatomiche sono dell'ordine di 1 cm^{-1} (cf. la tabella 13.2).

Tabella 13.2
Parametri spettroscopici di alcune molecole biatomiche nello stato elettronico fondamentale

Molecola	$\tilde{B}_e/cm^{-1}$	$\tilde{\alpha}_e/cm^{-1}$	$\tilde{D}/cm^{-1}$	$\tilde{\nu}_e/cm^{-1}$	$\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e/cm^{-1}$	$R_e(v=0)/pm$	$D_0/kJ\,mol^{-1}$
H_2	60.8530	3.0622	4.71×10^{-2}	4401.213	121.336	74.14	432.1
$H^{19}F$	20.9557	0.798	2.15×10^{-3}	4138.32	89.88	91.68	566.2
$H^{35}Cl$	10.5934	0.3072	5.319×10^{-4}	2990.946	52.819	127.46	427.8
$H^{79}Br$	8.4649	0.2333	3.458×10^{-4}	2648.975	45.218	141.44	362.6
$H^{127}I$	6.5122	0.1689	2.069×10^{-4}	2309.014	39.644	160.92	294.7
$^{12}C^{16}O$	1.9313	0.0175	6.122×10^{-6}	2169.814	13.288	112.83	1070.2
$^{14}N^{16}O$	1.67195	0.0171	5.4×10^{-6}	1904.20	14.075	115.08	626.8
$^{14}N^{14}N$	1.9982	0.01732	5.76×10^{-6}	2358.57	14.324	109.77	941.6
$^{16}O^{16}O$	1.4456	0.0159	4.84×10^{-6}	1580.19	11.98	120.75	493.6
$^{19}F^{19}F$	0.89019	0.13847	3.3×10^{-6}	916.64	11.236	141.19	154.6
$^{35}Cl^{35}Cl$	0.2440	0.00149	1.86×10^{-7}	559.72	2.675	198.79	239.2
$^{79}Br^{79}Br$	0.0821	0.0003187	2.09×10^{-8}	325.321	1.0774	228.11	190.1
$^{127}I^{127}I$	0.03737	0.0001138	4.25×10^{-9}	214.502	0.6147	266.63	148.8
$^{35}Cl^{19}F$	0.5165	0.004358	8.77×10^{-7}	786.15	6.161	162.83	252.5
$^{23}Na^{23}Na$	0.1547	0.0008736	5.81×10^{-7}	159.125	0.7255	307.89	71.1
$^{39}K^{39}K$	0.05674	0.000165	8.63×10^{-8}	92.021	0.2829	390.51	53.5

Nell'approssimazione del rotatore rigido-oscillatore armonico, l'energia rotazionale e vibrazionale di una molecola biatomica è data dalla somma delle equazioni 13.4 e 13.8

$$\tilde{E}_{v,J} = G(v) + F(J) = (v + \tfrac{1}{2})\tilde{\nu} + \tilde{B}J(J+1) \qquad \begin{matrix} v = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \\ J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \end{matrix} \tag{13.10}$$

in cui $\tilde{\nu}$ e $\tilde{B}$ sono date rispettivamente nelle equazioni 13.5 e 13.9. Valori tipici di $\tilde{\nu}$ e $\tilde{B}$ sono rispettivamente dell'ordine di 10^3 cm^{-1} e 1 cm^{-1}, perciò la spaziatura tra i livelli energetici vibrazionali è circa da 100 a 1000 volte la spaziatura tra i livelli rotazionali. Questo risultato è illustrato schematicamente nella figura 13.1.

Quando una molecola assorbe radiazione infrarossa, la transizione vibrazionale viene accompagnata da una transizione rotazionale. Le regole di selezione per l'assorbimento di radiazione infrarossa nell'approssimazione del rotatore rigido-oscillatore armonico sono

$$\begin{matrix} \Delta v = +1 \\ \Delta J = \pm 1 \end{matrix} \quad \text{(assorbimento)} \tag{13.11}$$

Nel caso $\Delta J = +1$, l'equazione 13.10 dà

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{oss}(\Delta J = +1) &= \tilde{E}_{v+1,J+1} - \tilde{E}_{v,J} \\ &= \left(v + \tfrac{3}{2}\right)\tilde{\nu} + \tilde{B}(J+1)(J+2) - \left(v + \tfrac{1}{2}\right)\tilde{\nu} - \tilde{B}J(J+1) \\ &= \tilde{\nu} + 2\tilde{B}(J+1) \qquad J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \end{aligned} \tag{13.12}$$

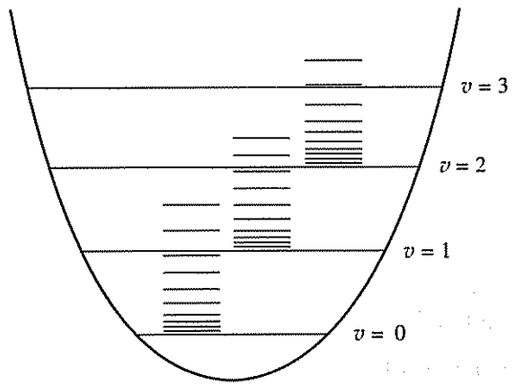


Figura 13.1
Diagramma energetico illustrante i livelli rotazionali associati a ciascuno stato vibrazionale di una molecola biatomica.

e allo stesso modo nel caso $\Delta J = -1$, abbiamo

$$\tilde{\nu}_{oss}(\Delta J = -1) = \tilde{E}_{v+1,J-1} - \tilde{E}_{v,J} = \tilde{\nu} - 2\tilde{B}J \qquad J = 1,\ 2,\ \ldots \tag{13.13}$$

In entrambe le equazioni 13.12 e 13.13, J è il numero quantico rotazionale iniziale. Tipicamente, si ha $\tilde{\nu} \approx 10^3$ cm^{-1} e $\tilde{B} \approx 1$ cm^{-1}, cosicché lo spettro previsto dalle equazioni 13.12 e 13.13 contiene righe a 10^3 $cm^{-1} \pm$ multipli interi di ≈ 1 cm^{-1}. Si noti che non vi è alcuna riga a $\tilde{\nu}$ siccome la transizione $\Delta J = 0$ è proibita. Nella figura 13.2 viene mostrato lo spettro vibro-rotazionale di HBr(g). L'intervallo di energia (*gap*) centrato attorno a 2560 cm^{-1} corrisponde alla riga mancante a $\tilde{\nu}$. Su ciascun lato dell'intervallo vi è una serie di righe la cui distanza è circa 10 cm^{-1}. La serie protesa verso la parte delle alte frequenze si chiama *ramo R* ed è dovuta alle transizioni rotazionali con $\Delta J = +1$. La serie che si trova verso le basse frequenze si chiama *ramo P* ed è dovuta alle transizioni rotazionali aventi $\Delta J = -1$.

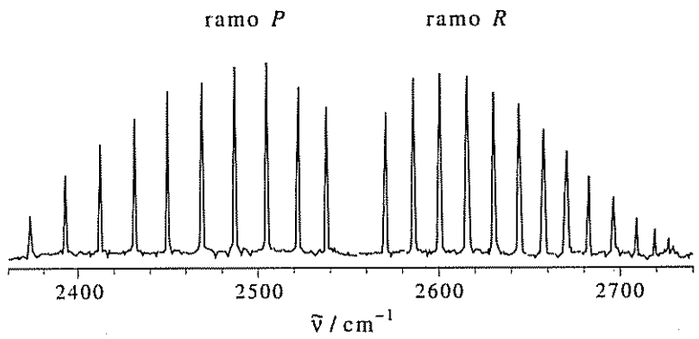


Figura 13.2
Spettro vibro-rotazionale della transizione vibrazionale $0 \rightarrow 1$ di HBr(g). Nella figura sono indicati il ramo R e il ramo P.

ESEMPIO 13.3 La lunghezza di legame in $^{12}C^{14}N$ è 117 pm e la sua costante di forza è 1630 $N\,m^{-1}$. Determinare lo spettro vibro-rotazionale di $^{12}C^{14}N$.

Soluzione
Per prima cosa dobbiamo calcolare la frequenza fondamentale $\tilde{\nu}$ (equazione 13.5) e la costante rotazionale $\tilde{B}$ (equazione 13.9). Entrambe le grandezze richiedono la conoscenza della massa ridotta, che è

$$\mu = \frac{(12.0\text{ uma})(14.0\text{ uma})}{(12.0 + 14.0)\text{ uma}}(1.661 \times 10^{-27}\text{ kg uma}^{-1}) = 1.07 \times 10^{-26}\text{ kg}$$

Usando l'equazione 13.5 per $\tilde{\nu}$,

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= \frac{1}{2\pi c}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} = \frac{1}{2\pi(2.998\times10^{8}\ \text{m})}\left(\frac{1630\ \text{N m}^{-1}}{1.07\times10^{-26}\ \text{kg}}\right)^{1/2}\\ &= 2.07\times10^{5}\ \text{m}^{-1} = 2.07\times10^{3}\ \text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

Facendo uso dell'equazione 13.9 per $\tilde{B}$,

$$\begin{aligned}\tilde{B} &= \frac{h}{8\pi^2 cI} = \frac{h}{8\pi^2 c\mu R_e^2}\\ &= \frac{6.626\times10^{-34}\ \text{J s}}{8\pi^2(2.998\times10^{8}\ \text{m s}^{-1})(1.07\times10^{-26}\ \text{kg})(117\times10^{-12}\ \text{m})^2}\\ &= 191\ \text{m}^{-1} = 1.91\ \text{cm}^{-1}\end{aligned}$$

Lo spettro vibro-rotazionale consisterà di righe a $\tilde{\nu}\pm2\tilde{B}J$ dove $J = 1, 2, 3, \ldots$. Non vi saranno righe a $\tilde{\nu}$ e la separazione tra le righe nei rami P e R sarà $2\tilde{B} = 3.82\ \text{cm}^{-1}$ (cf. la figura 13.2 per HBr).

Se confrontiamo i risultati dell'esempio 13–3 con i dati sperimentali, o guardiamo attentamente la figura 13.2, osserviamo parecchie proprietà che non siamo in grado di spiegare. Un esame accurato mostra che le righe del ramo R si avvicinano tra loro all'aumentare della frequenza e che le righe del ramo P si distanziano al diminuire della frequenza. Nel prossimo paragrafo studieremo la separazione delle righe nei rami R e P.

13.3. L'interazione vibro-rotazionale spiega la spaziatura irregolare delle righe nei rami P e R dello spettro

Le energie di un rotatore rigido-oscillatore armonico sono date da (equazione 13.10)

$$\tilde{E}_{v,J} = G(v) + F(J) = \tilde{\nu}(v+\tfrac{1}{2}) + \tilde{B}J(J+1)$$

dove $\tilde{B} = h/8\pi^2 c\mu R_e^2$. Dal momento che l'ampiezza vibrazionale cresce con lo stato vibrazionale (cf. la figura 13.1), ci attendiamo che R_e debba aumentare leggermente con v, facendo diminuire $\tilde{B}$ all'aumentare di v. Indicheremo la dipendenza di $\tilde{B}$ da v utilizzando $\tilde{B}_v$ al posto di $\tilde{B}$:

$$\tilde{E}_{v,J} = \tilde{\nu}(v+\tfrac{1}{2}) + \tilde{B}_v J(J+1) \tag{13.14}$$

La dipendenza di $\tilde{B}$ da v viene chiamata *interazione vibro-rotazionale*. Se consideriamo una transizione $v = 0 \rightarrow 1$, allora le frequenze dei rami R e P saranno date da (esercizio 13–10)

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_R(\Delta J=+1) &= E_{1,J+1} - E_{0,J}\\ &= \tfrac{3}{2}\tilde{\nu} + \tilde{B}_1(J+1)(J+2) - \tfrac{1}{2}\tilde{\nu} - \tilde{B}_0 J(J+1) \qquad (13.15)\\ &= \tilde{\nu} + 2\tilde{B}_1 + (3\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J + (\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J^2 \quad J = 0, 1, 2, \ldots\end{aligned}$$

e

$$\tilde{\nu}_P(\Delta J=-1) = E_{1,J-1} - E_{0,J} = \tilde{\nu} - (\tilde{B}_1 + \tilde{B}_0)J + (\tilde{B}_1 - \tilde{B}_0)J^2 \quad J = 1, 2, 3, \ldots \tag{13.16}$$

In entrambi i casi, J corrisponde al numero quantico rotazionale iniziale. Si noti che le equazioni 13.15 e 13.16 si riducono alle equazioni 13.12 e 13.13 se $\tilde{B}_1 = \tilde{B}_0$.

Siccome la lunghezza di legame cresce all'aumentare di v, si ha $\tilde{B}_1 < \tilde{B}_0$, quindi la distanza tra le righe del ramo R decresce e la distanza tra le righe del ramo P aumenta con J. La figura 13.2 riflette questo comportamento.

ESEMPIO 13.4 Le righe dei rami R e P vengono solitamente classificate col valore iniziale del numero quantico rotazionale che le origina. Così, le righe date dall'equazione 13.15 sono $R(0)$, $R(1)$, $R(2)$, ..., mentre quelle date dall'equazione 13.16 sono $P(1)$, $P(2)$, ... Forniti i dati seguenti per $^1H^{127}I$

Riga	Frequenza/cm^{-1}
$R(0)$	2242.087
$R(1)$	2254.257
$P(1)$	2216.723
$P(2)$	2203.541

calcolare $\tilde{B}_0$ e $\tilde{B}_1$ oltre a $R_e(v=0)$ e $R_e(v=1)$. Assumere che la massa ridotta della molecola sia 1.660×10^{-27} kg.

Soluzione
Usando l'equazione 13.15 con $J = 0$ e 1 e l'equazione 13.16 con $J = 1$ e 2, abbiamo

$$\left.\begin{aligned}2242.087\ \text{cm}^{-1} &= \tilde{\nu}_0 + 2\tilde{B}_1\\ 2254.257\ \text{cm}^{-1} &= \tilde{\nu}_0 + 6\tilde{B}_1 - 2\tilde{B}_0\end{aligned}\right\}\ \text{ramo } R$$

e

$$\left.\begin{aligned}2216.723\ \text{cm}^{-1} &= \tilde{\nu}_0 - 2\tilde{B}_0\\ 2203.541\ \text{cm}^{-1} &= \tilde{\nu}_0 + 2\tilde{B}_1 - 6\tilde{B}_0\end{aligned}\right\}\ \text{ramo } P$$

Sottraendo la prima riga del ramo P dalla seconda riga del ramo R, troviamo

$$37.534\ \text{cm}^{-1} = 6\tilde{B}_1$$

cioè $\tilde{B}_1 = 6.256\ \text{cm}^{-1}$. Sottraendo la seconda riga del ramo P dalla prima riga del ramo R, troviamo

$$38.546\ \text{cm}^{-1} = 6\tilde{B}_0$$

cioè $\tilde{B}_0 = 6.424\ \text{cm}^{-1}$. Sfruttando il fatto che $\tilde{B}_v = h/8\pi^2 c\mu R_e^2(v)$, otteniamo $R_e(v=0) = 162.0$ pm e $R_e(v=1) = 164.1$ pm.

La dipendenza di $\tilde{B}_v$ da v viene usualmente espressa come

$$\tilde{B}_v = \tilde{B}_e - \tilde{\alpha}_e(v+\tfrac{1}{2}) \tag{13.17}$$

Utilizzando i valori di $\tilde{B}_0$ e $\tilde{B}_1$ dell'esempio precedente, troviamo che $\tilde{B}_e = 6.508\ \text{cm}^{-1}$ e che $\tilde{\alpha}_e = 0.168\ \text{cm}^{-1}$. I valori di $\tilde{B}_e$ e $\tilde{\alpha}_e$ assieme ad altri parametri spettroscopici sono dati nella tabella 13.2.

13.4. Le righe di uno spettro rotazionale puro non sono equispaziate

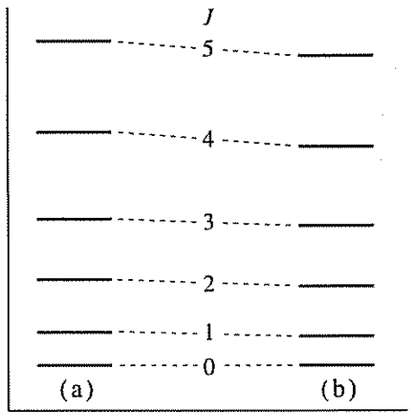
La tabella 13.3 elenca alcune delle righe osservate nello spettro rotazionale puro (nessuna transizione vibrazionale) di $H^{35}Cl$.

Le differenze elencate nella terza colonna mostrano chiaramente che le righe non sono equispaziate come prevede l'approssimazione del rotatore rigido. La discrepanza può essere chiarita considerando che il legame chimico non è realmente

Tabella 13.3
Spettro rotazionale di assorbimento di $H^{35}Cl$.

Transizione	$\tilde{\nu}_{oss}/cm^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{oss}/cm^{-1}$	$\tilde{\nu}_{calc} = 2\tilde{B}(J+1)$ $\tilde{B} = 10.243\ cm^{-1}$	$\tilde{\nu}_{calc} = 2\tilde{B}(J+1) - 4\tilde{D}(J+1)^3$ $\tilde{B} = 10.403\ cm^{-1}$ $\tilde{D} = 0.000\,44\ cm^{-1}$
$3 \rightarrow 4$	83.03		82.72	83.11
		21.07		
$4 \rightarrow 5$	104.10		103.40	103.81
		20.20		
$5 \rightarrow 6$	124.30		124.08	124.46
		20.73		
$6 \rightarrow 7$	145.03		144.76	145.04
		20.48		
$7 \rightarrow 8$	165.51		165.44	165.55
		20.35		
$8 \rightarrow 9$	185.86		186.12	185.97
		20.52		
$9 \rightarrow 10$	206.38		206.80	206.30
		20.12		
$10 \rightarrow 11$	226.50		227.48	226.52

Figura 13.3
Livelli energetici rotazionali (a) di un rotatore rigido e (b) di un rotatore non rigido



rigido. Quando la molecola ruota più energeticamente (incrementando J), la forza centrifuga fa in modo che il legame si distenda leggermente. Questo piccolo effetto può essere trattato in teoria perturbativa e il risultato finale è che l'energia si può scrivere nel modo seguente

$$F(J) = \tilde{B}J(J+1) - \tilde{D}J^2(J+1)^2 \tag{13.18}$$

dove $\tilde{D}$ si chiama *costante di distorsione centrifuga*. Nella figura 13.3 sono disegnati i livelli energetici del rotatore rigido e del rotatore non rigido.

Le frequenze di assorbimento dovute alle transizioni $J \rightarrow J+1$ sono date da

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= F(J+1) - F(J) \\ &= 2\tilde{B}(J+1) - 4\tilde{D}(J+1)^3 \qquad J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \end{aligned} \tag{13.19}$$

Le predizioni di questa equazione sono fornite nella tabella 13.3, in cui otteniamo $\tilde{B} = 10.403\ cm^{-1}$ e $\tilde{D} = 0.000\,44\ cm^{-1}$ per $H^{35}Cl$ facendo coincidere l'equazione 13.19 con i dati sperimentali. Questi valori differiscono leggermente da quelli della tabella 13.2 a causa di effetti di ordine più elevato. L'inclusione della distorsione centrifuga altera il valore che si ricava per $\tilde{B}$ (si veda l'esercizio 13–18).

13.5. Negli spettri vibrazionali si osservano armoniche superiori

Sinora abbiamo trattato il moto vibrazionale di una molecola biatomica per mezzo del modello dell'oscillatore armonico. Comunque, nel paragrafo 5–3 abbiamo visto che l'energia potenziale internucleare non è una semplice parabola, ma è molto più somigliante all'illustrazione della figura 5.5 (cf. anche la figura 13.4). In entrambe le figure, la linea tratteggiata rappresenta un oscillatore armonico. Va ricordato, dall'equazione 5.23, che l'energia potenziale $V(R)$ può essere sviluppata in serie di Taylor attorno a R_e, il valore di R nel minimo di $V(R)$, per ottenere

$$\begin{aligned} V(R) - V(R_e) &= \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R=R_e}(R-R_e)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3V}{dR^3}\right)_{R=R_e}(R-R_e)^3 + \cdots \\ &= \frac{k}{2}x^2 + \frac{\gamma_3}{6}x^3 + \frac{\gamma_4}{24}x^4 + \cdots \end{aligned} \tag{13.20}$$

dove x è lo spostamento dei nuclei dalla loro posizione di equilibrio, k è la costante elastica (della legge di Hooke) e $\gamma_j = (d^jV/dR^j)_{R=R_e}$.

L'approssimazione dell'oscillatore armonico consiste nel tenere solamente il termine quadratico nell'equazione 13.20 ed esso prevede la presenza di una sola riga nello spettro vibrazionale di una molecola biatomica. I dati sperimentali mostrano che infatti vi è una riga dominante (chiamata *fondamentale*), ma vi sono anche righe di intensità minore vicine ai multipli interi della riga fondamentale. Queste righe vengono chiamate *ipertoni* (Tabella 13.4). Se i termini anarmonici dell'equazione 13.20 vengono inclusi nell'operatore hamiltoniano che descrive il moto vibrazionale di una molecola biatomica, si può risolvere l'equazione di Schrödinger con la teoria perturbativa per avere

$$G(v) = \tilde{\nu}_e(v+\tfrac{1}{2}) - \tilde{x}_e\tilde{\nu}_e(v+\tfrac{1}{2})^2 + \cdots \qquad v = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{13.21}$$

in cui $\tilde{x}_e$ si chiama *costante di anarmonicità*. La correzione anarmonica nell'equazione 13.21 è molto più piccola del termine armonico perché $\tilde{x}_e \ll 1$ (cf. la tabella 13.2).

Le figure 13.4 e 13.5 illustrano i livelli forniti dall'equazione 13.21. Si noti che i livelli non sono equispaziati come per l'oscillatore armonico e che, in effetti, la loro separazione diminuisce all'aumentale di v. Questo si riscontra nei numeri riportati nell'ultima colonna della tabella 13.4. Notare dalla figura 13.5 che l'approssimazione dell'oscillatore armonico è migliore per piccoli valori di v, che osserveremo essere i valori più importanti a temperatura ambiente.

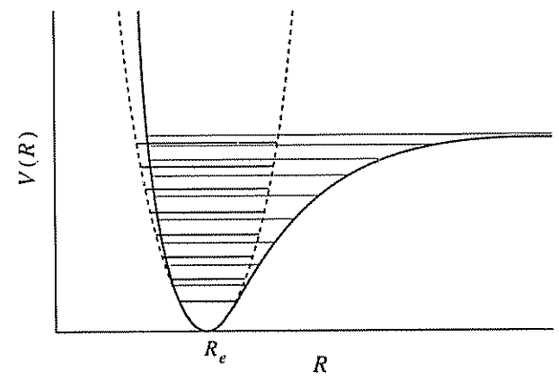


Figura 13.4
Gli stati energetici di un oscillatore armonico (curva tratteggiata) e di un oscillatore anarmonico sovrapposti ad un potenziale di oscillatore armonico e ad un più realistico potenziale internucleare.

		$\tilde{\nu}_{oss}/cm^{-1}$		
		Oscillatore armonico	Oscillatore anarmonico	
Transizione	$\tilde{\nu}_{oss}/cm^{-1}$	$\tilde{\nu} = 2885.90v$	$\tilde{\nu} = 2990.9v - 52.82v(v+1)$	$\tilde{\nu}_{oss}(0 \rightarrow v)/\tilde{\nu}_{oss}(0 \rightarrow 1)$
$0 \rightarrow 1$ (fondamentale)	2885.9	2885.9	2885.3	1.000
$0 \rightarrow 2$ (primo ipertono)	5668.0	5771.8	5665.0	1.964
$0 \rightarrow 3$ (secondo ipertono)	8347.0	8657.7	8339.0	2.892
$0 \rightarrow 4$ (terzo ipertono)	10 923.1	11 543.6	10 907.4	3.785
$0 \rightarrow 5$ (quarto ipertono)	13 396.5	14 429.5	13 370.2	4.642

Tabella 13.4
Lo spettro vibrazionale di $H^{35}Cl$.

La regola di selezione per un oscillatore anarmonico dice che Δv può assumere un qualsiasi numero intero, sebbene le intensità delle transizioni $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \ldots$ siano molto minori rispetto a quelle delle transizioni $\Delta v = \pm 1$. Se riconosciamo che a temperatura ambiente molte molecole biatomiche si trovano nello stato vibrazionale fondamentale, le frequenze delle transizioni osservate $0 \rightarrow v$ saranno date da

$$\tilde{\nu}_{oss} = G(v) - G(0) = \tilde{\nu}_e v - \tilde{x}_e\tilde{\nu}_e v(v+1) \qquad v = 1, 2, \ldots \tag{13.22}$$

L'applicazione dell'equazione 13.22 allo spettro di $H^{35}Cl$ è data nella tabella 13.4. Si può osservare che l'accordo con i dati sperimentali è sostanzialmente migliorato rispetto all'approssimazione dell'oscillatore armonico.

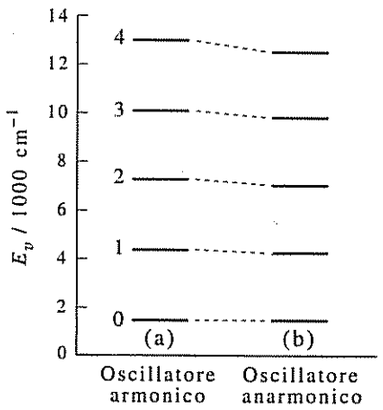


Figura 13.5
Lo stato energetico vibrazionale di $H^{35}Cl(g)$ calcolato (a) nell'approssimazione dell'oscillatore armonico e (b) con una correzione per l'anarmonicità.

ESEMPIO 13.5 Dato che $\tilde{\nu}_e = 536.10\ cm^{-1}$ e $\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e = 3.4\ cm^{-1}$ per $^{23}Na^{19}F(g)$, calcolare le frequenze della prima e della seconda transizione armonica vibrazionale.

Soluzione
Usiamo l'equazione 13.22:

$$\tilde{\nu}_{oss} = \tilde{\nu}_e v - \tilde{x}_e\tilde{\nu}_e v(v+1) \qquad v = 1, 2, \ldots$$

La transizione fondamentale si ottiene ponendo $v = 1$, mentre le prime due armoniche si ottengono ponendo $v = 2$ e 3

Fondamentale: $\tilde{\nu}_{oss} = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e = 529.3\ cm^{-1}$
Primo ipertono: $\tilde{\nu}_{oss} = 2\tilde{\nu}_e - 6\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e = 1051.8\ cm^{-1}$
Secondo ipertono: $\tilde{\nu}_{oss} = 3\tilde{\nu}_e - 12\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e = 1567.5\ cm^{-1}$

Notare che gli ipertoni non sono semplicemente multipli interi della frequenza fondamentale e che quest'ultima è minore rispetto alla frequenza del moto armonico puro.

13.6. Gli spettri elettronici contengono informazioni elettroniche, vibrazionali e rotazionali

Oltre a subire transizioni rotazionali e vibrazionali in conseguenza, rispettivamente, dell'assorbimento di microonde e di radiazione infrarossa, le molecole possono essere sottoposte a transizioni elettroniche. La differenza di energia tra i livelli elettronici di solito è tale per cui la radiazione assorbita cade nelle regioni del visibile o dell'ultravioletto. Così come le transizioni rotazionali accompagnano quelle vibrazionali, assieme alle transizioni elettroniche avvengono sia quelle rotazionali sia quelle vibrazionali. La figura 13.6 illustra alcune curve di energia potenziale elettronica di O_2 con i livelli vibrazionali indicati su ciascuna curva. Ad ogni livello vibrazionale è associato un insieme di livelli rotazionali, ma questi ultimi sono troppo ravvicinati per essere illustrati nella figura.

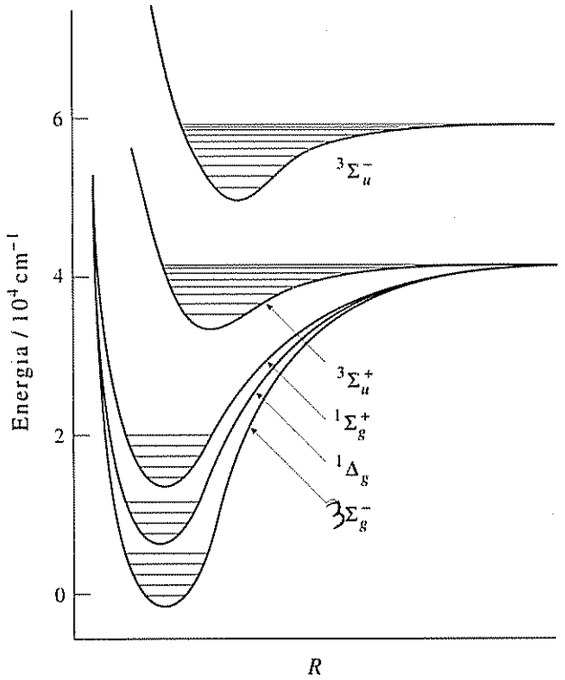


Figura 13.6
Diagramma di energia potenziale di O_2, il quale mostra gli stati vibrazionali associati ai vari stati elettronici.

Secondo l'approssimazione di Born-Oppenheimer (paragrafo 9–1), l'energia elettronica è indipendente dall'energia vibro-rotazionale. Se facciamo uso dell'approssimazione dell'oscillatore anarmonico-rotatore non rigido, l'energia totale di una molecola biatomica, escludendo l'energia traslazionale, è data da

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{totale} &= \tilde{\nu}_{el} + G(v) + F(J) \\ &= \tilde{\nu}_{el} + \tilde{\nu}_e(v+\tfrac{1}{2}) - \tilde{x}_e\tilde{\nu}_e(v+\tfrac{1}{2})^2 + \tilde{B}J(J+1) - \tilde{D}J^2(J+1)^2 \end{aligned} \tag{13.23}$$

© 88-08- 7640

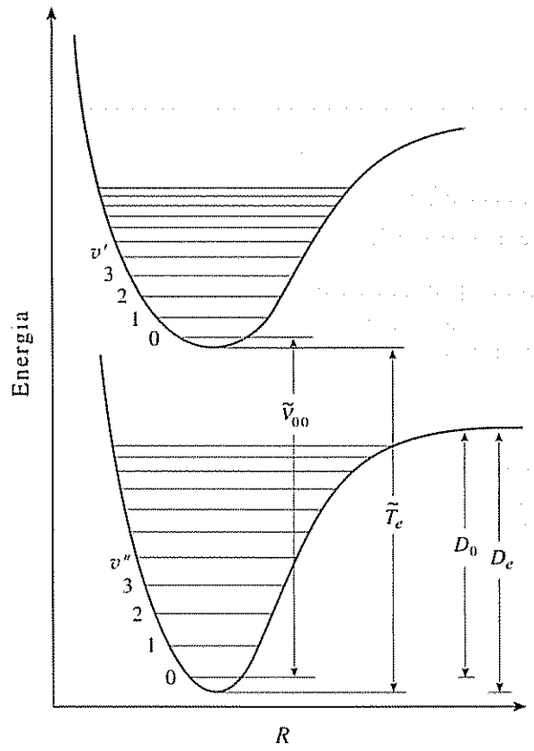


Figura 13.7
Due stati elettronici di una molecola biatomica, con l'illustrazione delle due grandezze $\tilde{T}_e$ e $\tilde{\nu}_{0,0}$.

dove $\tilde{\nu}_{el}$ è l'energia nel minimo della curva di energia potenziale elettronica. La regola di selezione per le *transizioni vibroniche* (transizioni vibrazionali in spettri elettronici) permette che Δv assuma un qualsiasi valore intero. Siccome di solito le energie rotazionali sono minori delle energie vibrazionali, nell'equazione 13.23 ignoreremo i termini rotazionali e studieremo soltanto la sottostruttura vibrazionale degli spettri elettronici.

In spettroscopia di assorbimento elettronico, le transizioni vibroniche hanno origine generalmente dallo stato vibrazionale $v = 0$, dal momento che di solito questo è l'unico stato apprezzabilmente popolato a temperature normali (si veda il paragrafo 18–4). Di conseguenza, le frequenze previste di una transizione elettronica sono date da

$$\tilde{\nu}_{\text{oss}} = \tilde{T}_e + (\tfrac{1}{2}\tilde{\nu}'_e - \tfrac{1}{4}\tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e) - (\tfrac{1}{2}\tilde{\nu}''_e - \tfrac{1}{4}\tilde{x}''_e\tilde{\nu}''_e) + \tilde{\nu}'_e v' - \tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e v'(v'+1) \qquad (13.24)$$

Il termine $\tilde{T}_e$ è la differenza di energia tra i minimi delle due curve di energia potenziale elettronica espressa in numeri d'onda, mentre gli apici ′ e ″ indicano rispettivamente gli stati elettronici superiori ed inferiori. La differenza energetica tra il minimo della curva di energia potenziale e gli atomi dissociati è indicata con D_e. Il simbolo D_0 rappresenta la corrispondente energia di dissociazione a partire dal livello vibrazionale fondamentale del potenziale (si veda la figura 13.7). Quindi, nell'approssimazione dell'oscillatore armonico si ha $D_e = D_0 + \frac{1}{2}h\nu$, mentre nell'approssimazione dell'oscillatore anarmonico si ha $D_e = D_0 + \frac{1}{2}h(\nu_e - \frac{1}{2}x_e\nu_e)$. La tabella 13.2 riporta i valori di D_0 per varie molecole biatomiche. Va considerato che $\tilde{\nu}_e$ e $\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e$ dipendono dalla forma della curva di energia potenziale elettronica nel suo minimo, quindi dovrebbero essere diverse per ciascuno stato elettronico.

I primi due termini tra parentesi nell'equazione 13.24 sono le energie di punto

© 88-08- 7640

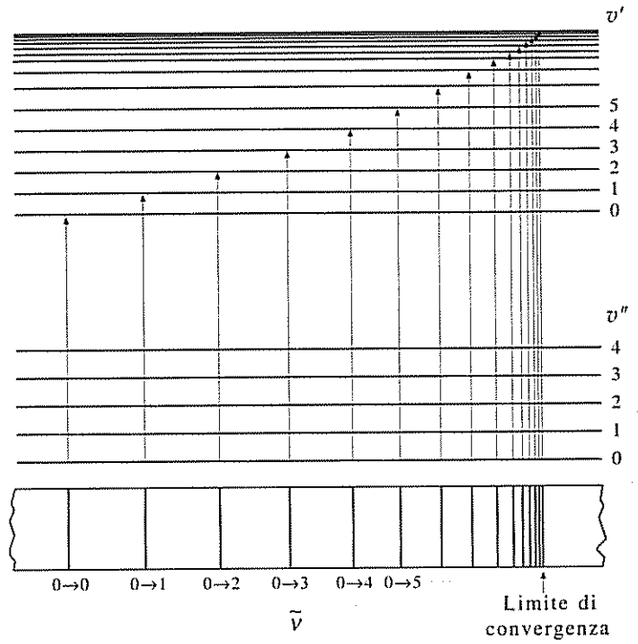


Figura 13.8
Lo spettro elettronico dovuto alle transizioni da $v'' = 0$ a $v' = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$. Tale insieme di transizioni si chiama *progressione* v'.

zero degli stati superiore ed inferiore. Perciò, la grandezza $\tilde{\nu}_{0,0}$ definita da

$$\tilde{\nu}_{0,0} = \tilde{T}_e + (\tfrac{1}{2}\tilde{\nu}'_e - \tfrac{1}{4}\tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e) - (\tfrac{1}{2}\tilde{\nu}''_e - \tfrac{1}{4}\tilde{x}''_e\tilde{\nu}''_e)$$

corrisponde all'energia della transizione vibronica $0 \rightarrow 0$. Introducendo $\tilde{\nu}_{0,0}$ all'interno dell'equazione 13.24, otteniamo

$$\tilde{\nu}_{\text{oss}} = \tilde{\nu}_{0,0} + \tilde{\nu}'_e v' - \tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e v'(v'+1) \qquad v' = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \qquad (13.25)$$

Man mano che v', il numero quantico vibrazionale dello stato superiore, assume valori successivi nell'equazione 13.25, la separazione vibronica diventa progressivamente più piccola finché lo spettro diventa essenzialmente continuo, come illustrato nelle figure 13.8 e 13.9. L'esempio 13–6 illustra come i dati sperimentali come quelli

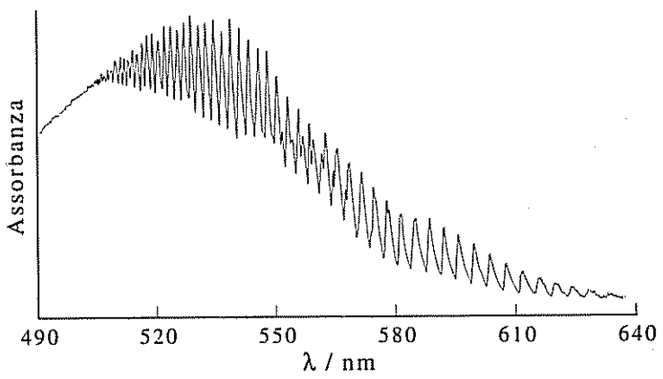


Figura 13.9
Lo spettro di assorbimento di $I_2(g)$ nella regione del visibile. Si tratta di una progressione v'.

della figura 13.9 possono essere analizzati per determinare i parametri vibrazionali degli stati elettronici eccitati. È possibile analizzare gli spettri elettronici anche in maggior dettaglio e raccogliere informazioni riguardo alle proprietà rotazionali di vari stati elettronici, ma non lo faremo in questa sede.

ESEMPIO 13.6 Le frequenze delle prime transizioni vibroniche verso uno stato elettronico eccitato di PN:

Transizione vibronica	$\tilde{\nu}_{oss}/cm^{-1}$
$0 \rightarrow 0$	39 699.10
$0 \rightarrow 1$	40 786.80
$0 \rightarrow 2$	41 858.90

Si faccia uso di questi dati per calcolare $\tilde{\nu}'_e$ e $\tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e$ per lo stato elettronico eccitato di PN.

Soluzione
Usando l'equazione 13.25 con $v' = 0$, 1, e 2, abbiamo

$$39\,699.10 = \tilde{\nu}_{0,0}$$
$$40\,786.80 = \tilde{\nu}_{0,0} + \tilde{\nu}'_e - 2\tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e$$
$$41\,858.90 = \tilde{\nu}_{0,0} + 2\tilde{\nu}'_e - 6\tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e$$

Sottraendo la prima equazione dalla seconda e dalla terza, troviamo

$$1087.70\ cm^{-1} = \tilde{\nu}'_e - 2\tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e$$
$$2159.80\ cm^{-1} = 2\tilde{\nu}'_e - 6\tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e$$

Risolvendo queste due equazioni rispetto a $\tilde{\nu}'_e$ e $\tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e$, troviamo

$$\tilde{\nu}'_e = 1103.3\ cm^{-1} \quad \text{e} \quad \tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e = 7.80\ cm^{-1}$$

L'analisi degli spettri elettronici fornisce informazioni strutturali degli stati eccitati altrimenti difficili da ottenere.

13.7. Il principio di Franck–Condon descrive le intensità relative delle transizioni vibroniche

La figura 13.10 illustra due curve di energia potenziale elettronica aventi gli stati vibrazionali associati a ciascuno stato energetico elettronico indicato. In ogni stato vibrazionale, è disegnata la densità di probabilità dell'oscillatore armonico (cf. la figura 5.8). Si noti che, eccezion fatta per lo stato vibrazionale fondamentale, la separazione internucleare più probabile si trova vicino all'estremo di una vibrazione, chiamato *punto di inversione classico* poiché in quel punto il moto vibrazionale cambia verso. Siccome gli elettroni sono molto meno massivi dei nuclei, il moto degli elettroni è quasi istantaneo in relazione al moto dei nuclei. Conseguentemente, quando un elettrone compie una transizione da uno stato elettronico ad un altro, i nuclei non si muovono apprezzabilmente durante la transizione. Le transizioni elettroniche possono essere quindi rappresentate come linee verticali in un diagramma come quello della figura 13.10. Si può rendere rigoroso questo ragionamento che è conosciuto come *principio di Franck-Condon*. Il principio di Franck-Condon ci

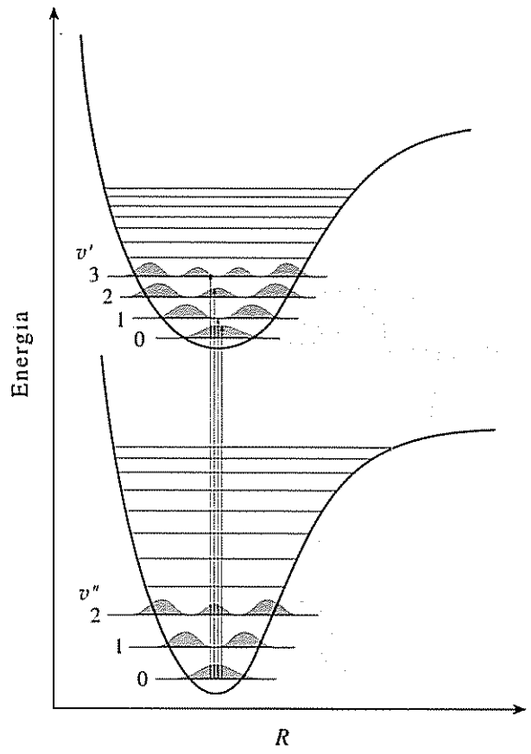


Figura 13.10
Due curve di energia potenziale elettronica, in cui vengono mostrati gli stati vibrazionali associati a ciascuno stato elettronico. Il minimo della curva superiore giace quasi direttamente sopra il minimo della curva inferiore. Le aree ombreggiate rappresentano, per ciascuno stato vibrazionale, le densità di probabilità dell'oscillatore armonico. Le linee verticali rappresentano una serie di transizioni vibroniche $0 \rightarrow v'$.

permette di fare una stima delle intensità relative delle transizioni vibroniche. Nella figura 13.10, i minimi dei due stati elettronici giacciono press'a poco l'uno sulla verticale dell'altro. Risulta che l'intensità relativa di una transizione $0 \rightarrow v'$ è proporzionale al prodotto delle funzioni d'onda dell'oscillatore armonico nei due stati vibrazionali. La figura 13.10 mostra che la sovrapposizione delle funzioni d'onda negli stati vibrazionali superiore ed inferiore varia con v'. Quindi, otteniamo una distribuzione delle intensità come quella illustrata nella figura 13.11a.

La figura 13.12 illustra un altro caso che si presenta comunemente, in cui il minimo della curva di energia potenziale superiore giace ad un valore della distanza internucleare leggermente maggiore rispetto alla curva inferiore. (Si vedano, per esempio, la figura 13.6 e la tabella 13.5 per O_2.) In questo caso, la transizione $0 \rightarrow 0$ non è quella più intensa. Come illustrato nella figura 13.12 la transizione più intensa è la transizione $0 \rightarrow 1$ e la distribuzione delle intensità in tal caso è come quella data nella figura 13.11b. Se la curva del potenziale dello stato eccitato è spo-

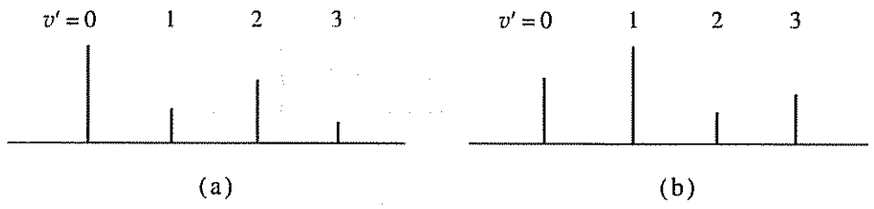


Figura 13.11
La distribuzione delle intensità delle transizioni vibroniche per il caso mostrato (a) nella figura 13.10 e (b) nella figura 13.12.

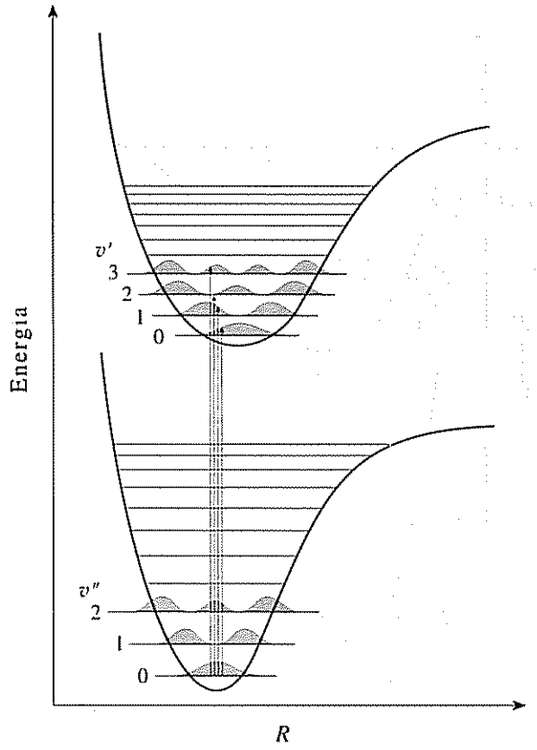


Figura 13.12
Due curve di energia potenziale elettronica in cui sono illustrati gli stati vibrazionali e le densità di probabilità dell'oscillatore armonico come nella figura 13.10. In questo caso, comunque, il minimo della curva superiore si trova ad un valore della distanza internucleare leggermente maggiore rispetto alla curva inferiore. Le linee verticali rappresentano le transizioni vibroniche $0 \rightarrow v'$.

stata ad una distanza internucleare sufficientemente maggiore di quella della curva del potenziale dello stato fondamentale, allora lo spettro di assorbimento può non contenere una riga corrispondente a $\tilde{\nu}_{0,0}$. Lo spettro di assorbimento $^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Pi$ di $I_2(g)$, figura 13.9, è un caso del genere. Per effetto di questa transizione, la lunghezza di legame cresce da 266.6 pm a 302.5 pm. La $0 \rightarrow 0$, alla stregua di parecchie altre transizioni vibroniche di bassa energia, non viene osservata. Eseguendo un'analisi dettagliata delle intensità di tali transizioni vibroniche si ottengono molte informazioni circa la forma delle curve di energia potenziale elettronica.

Le analisi degli spettri elettronici forniscono una visione estremamente ricca della struttura molecolare. Come abbiamo visto, si possono ottenere informazioni sulla struttura degli stati elettronici eccitati, così come per gli stati elettronici fondamentali. Inoltre, le regole di selezione non richiedono che la molecola possieda un momento di dipolo permanente e neppure vi deve essere una variazione del momento di dipolo nel corso della vibrazione. Così, la spettroscopia elettronica

Tabella 13.5
Lunghezze di legame di equilibrio di vari stati elettronici di O_2.

Stato elettronico	$\tilde{T}_e/\text{cm}^{-1}$	R_e/pm
$^3\Sigma_g^-$	0	120.74
$^1\Delta_g$	7 918.1	121.55
$^1\Sigma_g^+$	13 195.2	122.67
$^3\Sigma_u^+$	36 096	142
$^3\Sigma_u^-$	49 802	160

fornisce informazioni riguardo alle molecole omonucleari biatomiche (come $I_2(g)$ nella figura 13.9) che non si possono ottenere nè dalla spettroscopia rotazionale delle microonde, nè dalla spettroscopia di assorbimento vibrazionale nell'infrarosso. Tutti i parametri dati nella tabella 13.2 si possono ricavare dagli spettri elettronici.

13.8. Lo spettro rotazionale di una molecola poliatomica dipende dai suoi momenti principali di inerzia

In questo paragrafo costruiremo il modello di una molecola poliatomica per mezzo di una rete rigida di N atomi. Le proprietà rotazionali di un corpo rigido sono caratterizzate dai suoi *momenti principali di inerzia*, che sono definiti nella maniera seguente. Si scelga un qualsiasi insieme di assi cartesiani avente l'origine nel centro di massa del corpo. I momenti di inerzia rispetto a questi tre assi sono

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \sum_{j=1}^{N} m_j[(y_j - y_{cm})^2 + (z_j - z_{cm})^2] \\ I_{yy} &= \sum_{j=1}^{N} m_j[(x_j - x_{cm})^2 + (z_j - z_{cm})^2] \\ I_{zz} &= \sum_{j=1}^{N} m_j[(x_j - x_{cm})^2 + (y_j - y_{cm})^2] \end{aligned} \tag{13.26}$$

in cui m_j è la massa dell'atomo j-esimo situato nel punto x_j, y_j, z_j e x_{cm}, y_{cm}, z_{cm} sono le coordinate del centro di massa del corpo. Notare che i termini tra parentesi quadre nelle equazioni 13.26 sono i quadrati delle distanze dai rispettivi assi. Oltre a questi tre momenti di inerzia, esistono anche i prodotti di inerzia, come

$$I_{xy} = -\sum_{j=1}^{N} m_j(x_j - x_{cm})(y_j - y_{cm})$$

con equazioni simili per I_{xz} e I_{yz}. A questo punto, esiste un teorema del moto del corpo rigido che afferma che esiste sempre un insieme particolare di coordinate cartesiane X, Y, Z, chiamate *assi principali*, passante per il centro di massa del corpo tale che tutti i prodotti di inerzia (per esempio, I_{xy}) siano nulli. I momenti di inerzia rispetto a questi assi, I_{XX}, I_{YY} e I_{ZZ} si chiamano *momenti principali di inerzia*. Essi vengono solitamente indicati con I_A, I_B e I_C. La convenzione è tale per cui si ha $I_A \leq I_B \leq I_C$.

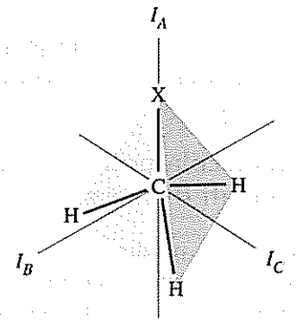
Se la molecola possiede un qualche grado di simmetria, gli assi principali sono facili da rilevare. Ad esempio, se la molecola è planare, uno degli assi principali sarà perpendicolare al piano. In genere accade che un asse di simmetria della molecola sia un asse principale. Il legame C–H di $CHCl_3$ è un asse di simmetria ternario ed è anche un asse principale. Comunque, raramente è necessario calcolare i momenti principali di inerzia, perché in letteratura sono disponibili ampie tabelle di queste grandezze. Esse sono fornite di solito in termini di costanti rotazionali in unità di cm^{-1}, definite da

$$\tilde{A} = \frac{h}{8\pi^2 c I_A}, \qquad \tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}, \quad \text{e} \quad \tilde{C} = \frac{h}{8\pi^2 c I_C} \tag{13.27}$$

Dal momento che si ha $I_A \leq I_B \leq I_C$, le costanti rotazionali soddisferanno sempre la relazione $\tilde{A} \geq \tilde{B} \geq \tilde{C}$.

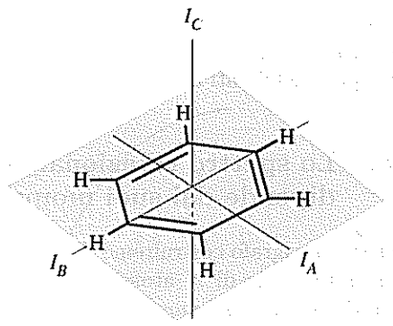
Le intensità relative dei tre momenti principali di inerzia si usano per caratterizzare un corpo rigido. Se tutti e tre sono uguali, il corpo è chiamato *rotatore*

Figura 13.13
(a) Il clorometano è un esempio di rotatore simmetrico prolato, mentre (b) il benzene è un esempio di rotatore simmetrico oblato. Le assegnazioni degli assi sono in accordo con la convenzione secondo la quale $I_A \leq I_B \leq I_C$.



Rotatore simmetrico prolato
$I_A < I_B = I_C$

(a)



Rotatore simmetrico oblato
$I_C > I_A = I_B$

(b)

sferico; se soltando due sono uguali, il corpo si chiama *rotatore simmetrico*; infine se sono tutti differenti, il corpo viene chiamato *rotatore asimmetrico*. Le molecole CH_4 e SF_6 sono esempi di rotatori sferici; NH_3 e C_6H_6 sono esempi di rotatori simmetrici; infine H_2O è un classico esempio di rotatore asimmetrico. Qualsiasi molecola avente un asse di simmetria n-ario, con $n \geq 3$, è per lo meno un rotatore simmetrico.

Il problema quantomeccanico di un rotatore sferico ($\tilde{A} = \tilde{B} = \tilde{C}$) può essere risolto esattamente e i livelli energetici risultano essere

$$F(J) = \tilde{B}J(J+1) \qquad J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{13.28a}$$

(che sono gli stessi di una molecola lineare). Tuttavia, la degenerazione di ciascun livello è

$$g_J = (2J+1)^2 \tag{13.28b}$$

L'alta simmetria delle molecole del rotatore sferico impedisce che abbiano un momento di dipolo permanente, quindi esse non possiedono uno spettro rotazionale puro.

Il problema quantomeccanico di un rotatore simmetrico è anch'esso risolvibile in forma chiusa. Siccome un rotatore simmetrico possiede un solo momento principale di inerzia diverso dagli altri, esistono due tipi di rotatori simmetrici. Quando questo momento di inerzia diverso è maggiore degli altri due uguali, la molecola si chiama *rotatore simmetrico oblato*. Quando il momento di inerzia diverso è minore degli altri due, la molecola si chiama *rotatore simmetrico prolato*. Il benzene è un esempio di rotatore simmetrico oblato, mentre il clorometano è un esempio di rotatore simmetrico prolato (figura 13.13).

Un esempio meno "chimico" di rotatore simmetrico oblato è una guarnizione circolare di gomma, mentre un sigaro è un esempio di rotatore simmetrico prolato.

ESEMPIO 13.7 Classificare BCl_3 e CH_3I come rotatore simmetrico oblato o prolato.

Soluzione
(a) BCl_3 è una molecola planare. Il centro di massa di BCl_3 è situato nell'atomo centrale di boro. Quindi, uno degli assi principali è perpendicolare al piano molecolare; gli altri due giaceranno nel piano della molecola. L'asse solitario è quello perpendicolare al piano della molecola (Chiamiamolo asse z.) Gli atomi di cloro giacciono tutti il più lontano possibile da questo asse, così il momento di inerzia rispetto a tale asse (I_{zz}) sarà più grande rispetto agli altri due. I momenti di inerzia rispetto ai due assi appartenenti al piano della molecola (gli assi x e y) possono essere resi uguali orientandoli opportunamente e, in ogni caso, gli atomi di cloro si troveranno più vicini a ognuno di questi assi che non all'asse z. Quindi, $I_{XX} = I_{YY} < I_{ZZ}$, perciò BCl_3 è un rotatore simmetrico oblato.

(b) CH_3I è una molecola tetraedrica. Il centro di massa di CH_3I si troverà lungo il legame C–I in un qualche sito tra l'atomo di carbonio e l'atomo di iodio, mentre l'asse diverso (chiamiamolo asse z) continene il legame C–I. Al di fuori di esso vi sono solamente tre atomi di idrogeno relativamente leggeri, perciò il momento di inerzia rispetto a questo asse (solitario) deve essere minore dei momenti di inerzia rispetto agli altri due. Inoltre, questi due assi (x e y) si possono orientare in modo tale che $I_{XX} = I_{YY}$. Tutti i cinque atomi giacciono al di fuori di questi due assi, quindi $I_{XX} = I_{YY} > I_{ZZ}$ e CH_3I è un rotatore simmetrico prolato.

I livelli energetici di un rotatore simmetrico oblato sono dati da

$$F(J,K) = \tilde{B}J(J+1) + (\tilde{C} - \tilde{B})K^2 \tag{13.29}$$

con $J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$ e $K = 0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots,\ \pm J$ e con degenerazione $g_{JK} = 2J+1$. Notare che i livelli energetici dipendono da due numeri quantici, J e K. Il numero quantico J è una misura del momento angolare totale di rotazione della molecola, mentre K è una misura della componente del momento angolare di rotazione lungo l'asse solitario del rotatore simmetrico; cioè, l'asse che possiede il momento di inerzia diverso dagli altri.

I livelli energetici di un rotatore simmetrico prolato sono dati da

$$F(J,K) = \tilde{B}J(J+1) + (\tilde{A} - \tilde{B})K^2 \tag{13.30}$$

con $J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots,\ K = 0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots,\ \pm J$ ed una degenerazione $g_{JK} = 2J+1$.

Non tutte le molecole descritte da un rotatore simmetrico possiedono un momento di dipolo (C_6H_6 e XeF_4, ad esempio), ma tra quelle che lo possiedono, molte hanno il momento di dipolo diretto lungo l'asse di simmetria (NH_3 e CH_3CN, ad esempio). Le regole di selezione per tali molecole sono

$$\begin{aligned} &\Delta J = 0, \pm1 \quad \Delta K = 0 \qquad \text{per } K \neq 0 \\ &\Delta J = \pm1 \quad\ \ \Delta K = 0 \qquad \text{per } K = 0 \end{aligned} \tag{13.31}$$

Per le regole di selezione $\Delta J = +1$ (assorbimento) e $\Delta K = 0$, si ha

$$\tilde{\nu} = 2\tilde{B}(J+1) \tag{13.32}$$

che è lo stesso risultato che si riscontra per una molecola lineare.

Tuttavia, è probabile che le molecole poliatomiche siano meno rigide delle molecole biatomiche, perciò gli effetti della distorsione centrifuga sono più pronunciati per le molecole poliatomiche. Se teniamo conto di questi effetti, l'equazione 13.32 diventa

$$\tilde{\nu} = 2\tilde{B}(J+1) - 2\tilde{D}_{JK}K^2(J+1) - 4\tilde{D}_J(J+1)^3 \tag{13.33}$$

dove $\tilde{D}_{JK}$ e $\tilde{D}_J$ sono costanti di distorsione centrifuga. L'equazione 13.33 prevede che ogni transizione rotazionale osservata in alta risoluzione consisterà di una serie di righe corrispondenti ai valori di $K = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$. La figura 13.14 illustra la

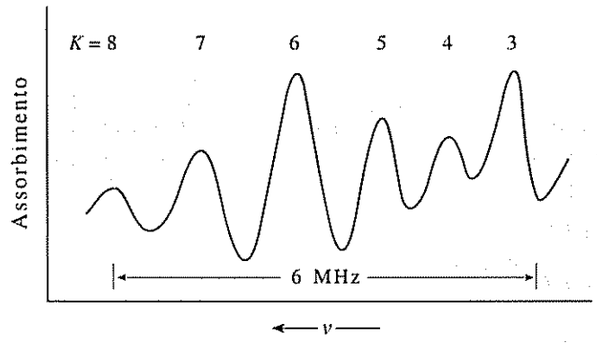


Figura 13.14
Parte della transizione $J = 8 \rightarrow 9$ di CF_3CCH, la quale illustra l'effetto della distorsione centrifuga Si noti che la transizione mostrata nella figura abbraccia soltanto 6 MHz.

dipendenza da K per la transizione $J = 8 \rightarrow 9$ di CF_3CCH. Quindi, sebbene il modello del rotatore rigido simmetrico preveda lo stesso spettro di una molecola lineare, quando si tiene conto della distorsione centrifuga i due spettri differiscono in maniera apprezzabile.

Non esistono espressioni semplici per i livelli energetici di un rotatore asimmetrico, e generalmente, gli spettri rotazionali delle molecole descritte da tali rotatori sono piuttosto complicati e non producono nessun tipo di struttura semplice.

13.9. Le vibrazioni delle molecole poliatomiche vengono rappresentate per mezzo delle coordinate normali

Gli spettri vibrazionali delle molecole poliatomiche possono essere facilmente interpretati mediante l'approssimazione dell'oscillatore armonico. Il punto chiave è l'introduzione delle coordinate normali, che discutiamo in questo paragrafo.

Si consideri una molecola contenente N nuclei. Una determinazione spaziale completa di questa molecola richiede $3N$ coordinate, tre coordinate cartesiane per ciascun nucleo. Diciamo che la molecola N-atomica possiede un totale di $3N$ *gradi di libertà*. Di queste $3N$ coordinate, tre si possono usare per specificare il centro di massa della molecola. Il moto lungo queste tre coordinate corrisponde al moto traslazionale del centro di massa della molecola, per cui chiamiamo queste tre coordinate *gradi di libertà traslazionali*. Sono necessarie due coordinate per determinare l'orientazione di una molecola lineare rispetto al suo centro di massa e tre coordinate per specificare l'orientazione di una molecola non lineare rispetto al suo centro di massa. Siccome il moto lungo queste coordinate corrisponde al moto rotazionale, diciamo che una molecola lineare possiede due *gradi di libertà rotazionali* e che una molecola non lineare ne possiede tre. Le rimanenti coordinate ($3N - 5$ per una molecola lineare e $3N - 6$ per una molecola non lineare) determinano le posizioni relative degli N nuclei. Dal momento che il moto lungo queste coordinate corrisponde al moto vibrazionale, diciamo che una molecola lineare possiede $3N-5$ *gradi di libertà vibrazionali*, mentre una molecola non lineare ne possiede $3N - 6$. Questi risultati sono riassunti nella tabella 13.6.

Tabella 13.6
I gradi di libertà di una molecola poliatomica contenente N atomi.

	Lineare	Non lineare
Gradi di libertà traslazionali	3	3
Gradi di libertà rotazionali	2	3
Gradi di libertà vibrazionali	$3N - 5$	$3N - 6$

ESEMPIO 13.8 Determinare il numero dei vari gradi di libertà di HCl, CO_2, H_2O, NH_3 e CH_4.

Soluzione

	Totali	Traslazionali	Rotazionali	Vibrazionali
HCl	6	3	2	1
CO_2 (lineare)	9	3	2	4
H_2O	9	3	3	3
NH_3	12	3	3	6
CH_4	15	3	3	9

In assenza di campi esterni, l'energia di una molecola non dipende dalla posizione del suo centro di massa o dalla sua orientazione. L'energia potenziale di una molecola poliatomica è quindi una funzione delle sole $3N - 5$ o $3N - 6$ coordinate vibrazionali. Se indichiamo gli spostamenti rispetto ai valori di equilibrio di queste coordinate con $q_1, q_2, \ldots, q_{N_{\text{vib}}}$, dove N_{vib} è il numero di gradi di libertà vibrazionali, allora l'energia potenziale è data dalla generalizzazione multidimensionale del caso unidimensionale fornito nell'equazione 5.23:

$$\begin{aligned}\Delta V &= V(q_1, q_2, \ldots, q_{N_{\text{vib}}}) - V(0, 0, \ldots, 0) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_{\text{vib}}}\sum_{j=1}^{N_{\text{vib}}}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right) q_i q_j + \cdots \\ &= \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_{\text{vib}}}\sum_{j=1}^{N_{\text{vib}}} f_{ij} q_i q_j + \cdots \end{aligned} \tag{13.34}$$

In generale, vi sono altri termini contenenti potenze superiori di q_i, ma questi termini anarmonici vengono qui omessi. La presenza di termini misti nell'equazione 13.34 rende la soluzione della corrispondente equazione di Schrödinger molto difficile da ottenere. Tuttavia, un teorema di meccanica classica ci permette di eliminare tutti i termini misti dall'equazione 13.34. I dettagli sono troppo specialistici per approfondirli in questa sede, ma si può utilizzare una procedura diretta che fa uso dell'algebra delle matrici per trovare un nuovo insieme di coordinate $\{Q_j\}$, tali che

$$\Delta V = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N_{\text{vib}}} F_j Q_j^2 \tag{13.35}$$

Notare la mancanza di termini misti in questa espressione. Queste nuove coordinate vengono chiamate *coordinate normali* o *modi normali*. In termini di coordinate normali, l'operatore hamiltoniano vibrazionale è

$$\hat{H}_{\text{vib}} = -\sum_{j=1}^{N_{\text{vib}}} \frac{\hbar^2}{2\mu_j}\frac{d^2}{dQ_j^2} + \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N_{\text{vib}}} F_j Q_j^2 \tag{13.36}$$

Va ricordato dal paragrafo 3–9 che se un operatore hamiltoniano può essere scritto come somma di termini indipendenti, la funzione d'onda totale è un prodotto di singole funzioni d'onda e l'energia è una somma di energie indipendenti. Applicando questo teorema all'equazione 13.36, abbiamo

$$\hat{H}_{\text{vib}} = \sum_{j=1}^{N_{\text{vib}}} \hat{H}_{\text{vib},j} = \sum_{j=1}^{N_{\text{vib}}}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_j}\frac{d^2}{dQ_j^2} + \frac{1}{2}F_j Q_j^2\right) \tag{13.37}$$

$$\psi_{\text{vib}}(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{\text{vib}}) = \psi_{\text{vib},1}(Q_1)\psi_{\text{vib},2}(Q_2)\cdots\psi_{\text{vib},N_{\text{vib}}}(Q_{N_{\text{vib}}})$$

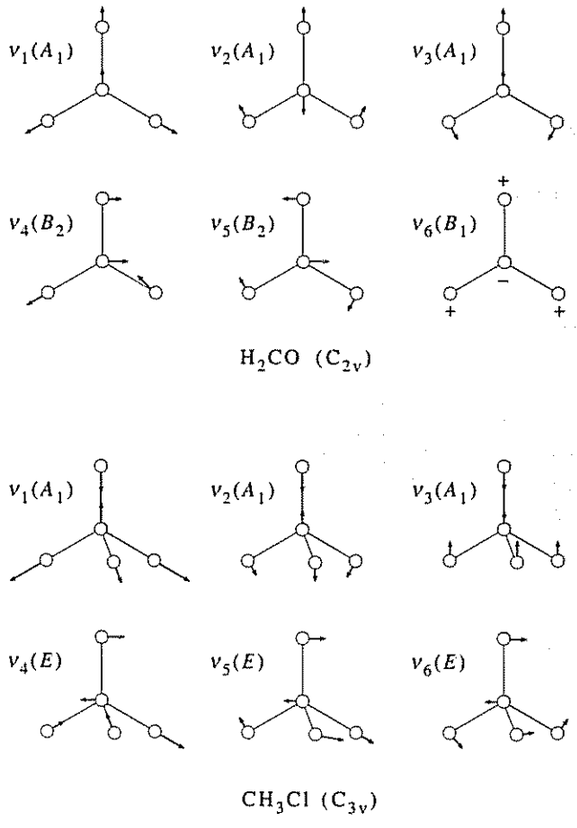


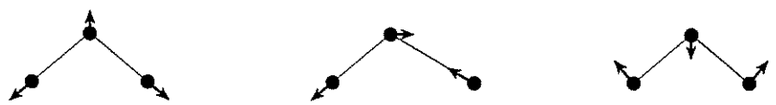
Figura 13.15
I modi normali della formaldeide e del clorometano. Per un dato modo normale, le frecce indicano come gli atomi si muovono. Ciascun atomo oscilla attorno alla sua posizione di equilibrio con la stessa frequenza e fase, ma atomi differenti possiedono differenti ampiezze di oscillazione. Sebbene siano indicate molecole specifiche, i modi normali sono caratteristici della simmetria molecolare e perciò sono più generali. I simboli tra parentesi verranno spiegati nel prossimo paragrafo

e

$$E_{\text{vib}} = \sum_{j=1}^{N_{\text{vib}}} h\nu_j(v_j + \tfrac{1}{2}) \qquad \text{ogni } v_j = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{13.38}$$

La conseguenza pratica delle equazioni che vanno dalla 13.36 alla 13.38 è che, sotto l'approssimazione dell'oscillatore armonico, il moto vibrazionale di una molecola poliatomica appare come N_{vib} oscillatori armonici indipendenti. In assenza di degenerazione, ognuno avrà la sua frequenza fondamentale caratteristica ν_j. I modi normali della formaldeide (H_2CO) e del clorometano (CH_3Cl) sono illustrati nella figura 13.15. Una regola di selezione per la spettroscopia vibrazionale di assorbimento è che il momento di dipolo della molecola deve variare durante il moto del modo normale. Quando ciò avviene, si dice che il modo normale è *attivo nell'infrarosso*. Diversamente, esso è *inattivo nell'infrarosso*.

Qui sotto vengono illustrati i tre modi normali di H_2O.



Stiramento simmetrico
ν_1
3650 cm^{-1}

Stiramento asimmetrico
ν_3
3760 cm^{-1}

Piegamento
ν_2
1600 cm^{-1}

Si noti che il momento di dipolo varia durante il moto di tutti i tre modi normali,

cosicché i tre modi normali di H_2O sono attivi nell'infrarosso. Quindi, H_2O possiede tre bande nel suo spettro dell'infrarosso. Nella molecola CO_2, vi sono quattro modi normali $(3N - 5)$.



Stiramento simmetrico
ν_1
(inattivo nell'infrarosso)

Stiramento asimmetrico
ν_3
2349 cm^{-1}

Piegamenti (doppiamente degeneri)
ν_2
667 cm^{-1}
(attivi nell'infrarosso)

Durante lo stiramento simmetrico di CO_2 non vi è variazione del momento di dipolo, così questo modo è inattivo nell'infrarosso. Gli altri modi sono attivi nell'infrarosso, ma il modo di piegamento è doppiamente degenere, perciò dà luogo ad una sola banda infrarossa.

I due modi normali di CO_2 attivi nell'infrarosso differiscono in un aspetto importante. Nello stiramento asimmetrico, il momento di dipolo oscilla parallelamante all'asse molecolare, mentre nel modo di piegamento esso oscilla perpendicolarmente all'asse molecolare. Questi due modi conducono a spettri vibro-rotazionali abbastanza differenti. Il caso parallelo è simile a quello di una moelcola biatomica. Le regole di selezione,

$$\Delta v = +1 \qquad \text{(assorbimento)}$$
$$\Delta J = \pm 1 \qquad \text{(banda parallela)}$$

sono le stesse cha valgono per una molecola biatomica e danno luogo ad uno spettro vibro-rotazionale composto da un ramo P ed un ramo R, come quello mostrato nella figura 13.2. Tale banda di assorbimento viene chiamata *banda parallela*. Se il momento di dipolo oscilla perpendicolarmente all'asse intermolecolare, le regole di selezione sono

$$\Delta v = +1 \qquad \text{(assorbimento)}$$
$$\Delta J = 0, \pm 1 \qquad \text{(banda perpendicolare)}$$

In questo caso, si presenta una banda dovuta a $\Delta J = 0$, chiamata *ramo* Q, centrato tra i rami P e R, come illustrato nella figura 13.16b per la vibrazione di piegamento di HCN.

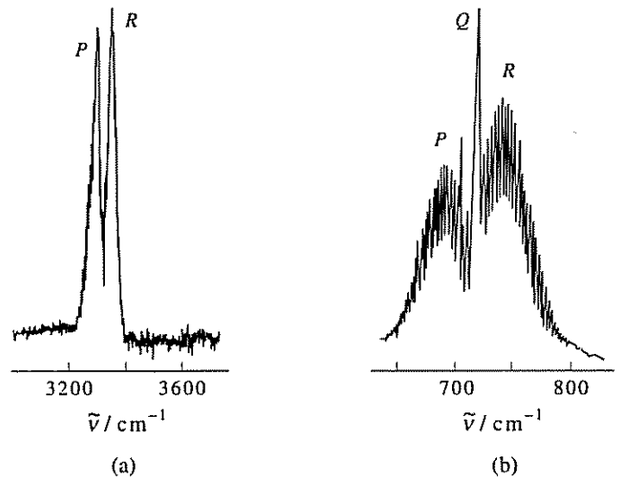
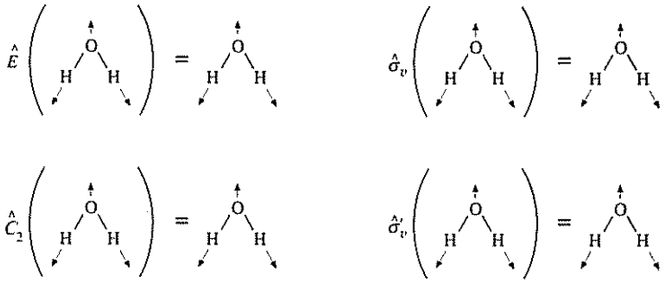


Figura 13.16
Due bande dello spettro infrarosso di HCN. (a) Banda parallela contenente i rami P e R e nessun ramo Q. (b) Banda perpendicolare contenente tutti e tre i rami.

13.10. Le coordinate normali fanno parte delle rappresentazioni irriducibili dei gruppi puntuali molecolari

La teoria dei gruppi può essere sfruttata per caratterizzare le varie coordinate normali appartenenti ad una certa molecola. Questo paragrafo fa uso dei concetti della teoria dei gruppi presentati nel capitolo 12. (Se non avete studiato il capitolo 12, allora potete saltare questo paragrafo e procedere al successivo.)

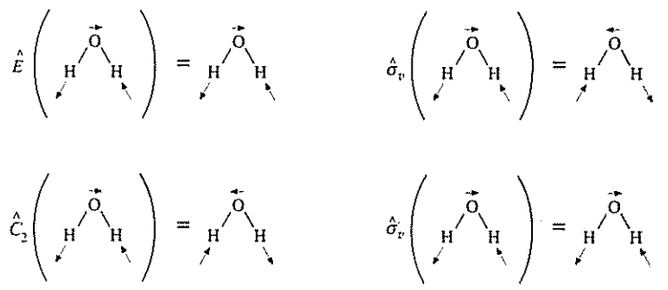
Il fatto che le proprietà vibrazionali di una molecola non possano cambiare sotto una qualche operazione di simmetria della molecola impone alle coordinate normali di trasformarsi come le rappresentazioni irriducibili del gruppo che descrive la molecola. Per esempio, consideriamo le coordinate normali della molecola dell'acqua introdotte nel paragrafo precedente. Va ricordato dal capitolo 12 che H_2O appartiene al gruppo puntuale C_{2v}, la cui tavola dei caratteri è fornita nella tabella 12.7. Se poniamo che Q_{ss} sia la coordinata normale dello stiramento simmetrico, possiamo scrivere (per ricordarsi degli elementi di simmetria del gruppo puntuale C_{2v}, si veda la figura 12.1)



ovvero,

$$\hat{E}Q_{ss} = Q_{ss}, \qquad \hat{C}_2 Q_{ss} = Q_{ss}, \qquad \hat{\sigma}_v Q_{ss} = Q_{ss}, \quad \text{e} \quad \hat{\sigma}'_v Q_{ss} = Q_{ss}$$

che denota che Q_{ss} appartiene alla rappresentazione irriducibile totalmente simmetrica A_1. Similmente, si può dimostrare che il modo di piegamento appartiene a A_1. Tuttavia, per lo stiramento antisimmetrico (Q_{as}) abbiamo



ossia,

$$\hat{E}Q_{as} = Q_{as}, \qquad \hat{C}_2 Q_{as} = -Q_{as}, \qquad \hat{\sigma}_v Q_{as} = -Q_{as}, \quad \text{e} \quad \hat{\sigma}'_v Q_{as} = Q_{as}$$

che dimostra che Q_{as} appartiene a B_2.

ESEMPIO 13.9 I modi normali della figura 13.15 sono classificati secondo le rappresentazioni irriducibili alle quali appartengono. Verificare le assegnazioni per i sei modi normali di H_2CO

Soluzione
Il gruppo puntuale molecolare di H_2CO è C_{2v}, la cui tavola dei caratteri è data nella tabella 12.7. Possiamo esprimere i nostri risultati per mezzo della seguente tabella, le cui entrate sono il risultato dell'azione degli elementi di simmetria di C_{2v} sul modo normale (si veda la figura 12.1).

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
ν_1	1	1	1	1
ν_2	1	1	1	1
ν_3	1	1	1	1
ν_4	1	−1	−1	1
ν_5	1	−1	−1	1
ν_6	1	−1	1	−1

Facendo riferimento alla tabella 12.7, osserviamo che ν_1, ν_2 e ν_3 appartengono a A_1, che ν_4 e ν_5 appartengono a B_2, infine che ν_6 appartiene a B_1.

Possiamo fare uso della teoria dei gruppi per determinare quante coordinate normali appartengono a ciascuna rappresentazione irriducibile. Il procedimento consiste nel porre un vettore (tridimensionale) arbitrario in corrispondenza di ognuno degli N atomi della molecola per costruire una rappresentazione riducibile $3N \times 3N$, che poi ridurremo facendo uso della tavola dei caratteri. Di fatto, tutto ciò di cui abbiamo bisogno sono i caratteri della rappresentazione riducibile $3N \times 3N$, che possiamo ricavare in modo abbastanza semplice. Abbiamo eseguito una simile procedura nel paragrafo 12-9 quando abbiamo ricavato gli orbitali di simmetria per varie molecole e abbiamo imparato alcune semplici regole che ci hanno permesso di scrivere i caratteri di ciascuna operazione del gruppo. Per esempio, se un atomo viene spostato per effetto dell'operazione di simmetria, allora il contributo di quell'atomo al carattere è nullo. Soltanto gli atomi le cui posizioni permangono inalterate contribuiscono al carattere di una qualsiasi operazione del gruppo. Dal momento che l'operazione identità lascia inalterato il vettore (tridimensionale) situato su ognuno degli N atomi, il suo carattere, $\chi(\hat{E})$, è uguale a $3N$. Quando l'operazione $\hat{C}_2$ lascia inalterata la posizione di un atomo, essa contribuisce con un -1 a $\chi(\hat{C}_2)$, perché due assi cambiano segno ed uno no. Quando l'operazione $\hat{\sigma}$ lascia inalterata la posizione di un atomo, essa contribuisce con un $+1$ a $\chi(\hat{\sigma})$, siccome un asse cambia segno e gli altri due no. La tabella 13.7 riassume i contributi ai caratteri che ciascun atomo apporta alla rappresentazione riducibile $3N$-dimensionale. Gli elementi della tabella 13.7 per i vari assi di rotazione si possono dedurre ricordando che la matrice che rappresenta una rotazione di un angolo θ attorno all'asse z è (Appendice F)

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

in cui $\theta = 360°/n$. Per un asse di rotazione-riflessione, l'elemento 1 di questa matrice diventa -1.

Applichiamo questo procedimento a H_2O. Il gruppo puntuale è C_{2v}, la cui tavola dei caratteri è data nella tabella 12.7. Le operazioni $\hat{C}_2$ e $\hat{\sigma}_v$ lasciano inalterato soltanto l'atomo di ossigeno, mentre $\hat{\sigma}'_v$ lascia inalterati tutti i tre atomi. Quindi, la rappresentazione irriducibile in nove dimensioni è

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
Γ_{3N}	9	−1	1	3

Tabella 13.7
Il contributo che ciascun atomo, la cui posizione non viene alterata, apporta al carattere della rappresentazione $3N$-dimensionale ottenuta operando su un vettore (tridimensionale) arbitrario situato su ciascuno degli N atomi della molecola.

Operazione, $\hat{R}$	Contributo a $\chi(\hat{R})$ per atomo inalterato
$\hat{E}$	3
$\hat{\sigma}$	1
$\hat{\imath}$	−3
$\hat{C}_2$	−1
$\hat{C}_3, \hat{C}_3^2$	0
$\hat{C}_4, \hat{C}_4^3$	1
$\hat{C}_6, \hat{C}_6^5$	2
$\hat{S}_2$	−3
$\hat{S}_3, \hat{S}_3^2$	−2
$\hat{S}_4, \hat{S}_4^3$	−1
$\hat{S}_6, \hat{S}_6^5$	0

Possiamo sfruttare l'equazione 12.23 per ridurre Γ_{3N} nelle sue rappresentazioni irriducibili:

$$\begin{aligned} a_{A_1} &= \tfrac{1}{4}[(9)\times(1)+(-1)\times(1)+(1)\times(1)+(3)\times(1)] = 3 \\ a_{A_2} &= \tfrac{1}{4}[(9)\times(1)+(-1)\times(1)+(1)\times(-1)+(3)\times(-1)] = 1 \\ a_{B_1} &= \tfrac{1}{4}[(9)\times(1)+(-1)\times(-1)+(1)\times(1)+(3)\times(-1)] = 2 \\ a_{B_2} &= \tfrac{1}{4}[(9)\times(1)+(-1)\times(-1)+(1)\times(-1)+(3)\times(1)] = 3 \end{aligned}$$

cioè

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$$

Questa somma di rappresentazioni irriducibili rende conto di tutti i gradi di libertà della molecola. Le rappresentazioni irriducibili di x, y e z (B_1, B_2 e A_1) corrispondono ai tre gradi di libertà traslazionali, che indicheremo rispettivamente con T_x, T_y e T_z, mentre quelle di R_x, R_y e R_z (B_2, B_1 e A_2) corrispondono ai tre gradi di libertà rotazionali (si veda la tabella 12.7). Sottraendole da Γ_{3N}, abbiamo

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + B_2$$

in accordo con la nostra conclusione sulle simmetrie delle coordinate normali di H_2O, facendo uso delle loro rappresentazioni grafiche illustrate in precedenza.

ESEMPIO 13.10 Determinare le simmetrie delle coordinate normali di una molecola planare XY_3.

Soluzione
Il gruppo puntuale è $\mathbf{D}_{3h}$, la cui tavola dei caratteri è fornita nella tabella 12.11. Usando la tabella 13.7 per determinare i caratteri della rappresentazione riducibile 12-dimensionale, otteniamo

	$\hat{E}$	$2\hat{C}_3$	$3\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_h$	$2\hat{S}_3$	$3\hat{\sigma}_v$
Γ_{3N}	12	0	−2	4	−2	2

Usando l'equazione 12.23, abbiamo

$$\Gamma_{3N} = A_1' + A_2' + 3E' + 2A_2'' + E''$$

La tavola dei caratteri di $\mathbf{D}_{3h}$ mostra che T_x e T_y appartengono entrambe a E', che R_x e R_y appartengono entrambe a E'', che T_z appartiene a A_2'', infine che R_z appartiene a A_2'.

Sottraendo queste da Γ_{3N} si ha

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1' + 2E' + A_2''$$

Siccome E' è bidimensionale, Γ_{vib} rappresenta i sei modi normali di una molecola $\mathbf{D}_{3h}$ XY_3, come SO_3 o BF_3.

Dopo aver approfondito, nei prossimi tre paragrafi, l'argomento delle regole di selezione ritorneremo alla teoria dei gruppi e mostreremo come la si possa utilizzare per determinare quali coordinate normali sono attive nell'infrarosso e quali non lo sono.

13.11. Le regole di selezione si ricavano con la teoria perturbativa dipendente dal tempo

Le regole di selezione spettroscopiche determinano quali transizioni da uno stato ad un altro siano consentite. La natura propria delle transizioni implica un fenomeno dipendente dal tempo, perciò dobbiamo utilizzare l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo (equazione 4.15)

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{13.39}$$

Nel paragrafo 4–4 abbiamo mostrato che se $\hat{H}$ non dipende esplicitamente dal tempo, allora

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r})e^{-iE_nt/\hbar}$$

dove $\psi_n(\mathbf{r})$ soddisfa l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

$$\hat{H}\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r})$$

Va rammentato che $\psi_n^*\psi_n$ è indipendente dal tempo e che gli stati descritti da ψ_n si chiamano *stati stazionari* (cf. il paragrafo 4–4).

La nozione di stati stazionari si applica ai sistemi isolati. Si consideri ora una molecola interagente con la radiazione elettromagnetica. Il campo elettromagnetico si può approssimativamente esprimere nella maniera seguente

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0\cos 2\pi\nu t \tag{13.40}$$

dove ν è la frequenza della radiazione e $\mathbf{E}_0$ è il vettore campo elettrico. Se $\boldsymbol{\mu}$ è il momento di dipolo della molecola (si veda l'esercizio 10–47 per una rassegna sui momenti di dipolo molecolari), allora l'operatore hamiltoniano che descrive l'interazione del campo elettrico con la molecola è (esercizio 13–49)

$$\hat{H}^{(1)} = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{E} = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{E}_0\cos 2\pi\nu t \tag{13.41}$$

Perciò, dobbiamo risolvere

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{13.42}$$

dove

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} = \hat{H}^{(0)} - \boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{E}_0\cos 2\pi\nu t \tag{13.43}$$

e $\hat{H}^{(0)}$ è l'operatore hamiltoniano della molecola isolata. In seguito vedremo che il termine dipendente dal tempo $\hat{H}^{(1)}$ può causare transizioni da uno stato stazionario all'altro.

Per risolvere l'equazione 13.42, tratteremo il termine dipendente dal tempo $\hat{H}^{(1)}$ come una piccola perturbazione. Il metodo che utilizzeremo si chiama *teoria perturbativa dipendente dal tempo* ed è un'estensione della teoria perturbativa, sviluppata nel capitolo 7, ai fenomeni dipendenti dal tempo. Sebbene una molecola isolata possieda generalmente un numero infinito di stati stazionari, per semplicità di notazione, considereremo soltanto un sistema a due stati. Per un sistema siffatto, in assenza di perturbazioni dipendenti dal tempo

$$\hat{H}^{(0)}\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \tag{13.44}$$

in cui vi sono solamente due stati stazionari, ψ_1 e ψ_2, con

$$\Psi_1(t) = \psi_1 e^{-iE_1t/\hbar} \quad \text{e} \quad \Psi_2(t) = \psi_2 e^{-iE_2t/\hbar} \tag{13.45}$$

ESEMPIO 13.11 Verificare che Ψ_1 e Ψ_2 date dall'equazione 13.45 soddisfano l'equazione 13.44.

Soluzione

Si sostituisca $\Psi_1(t) = \psi_1 e^{-iE_1t/\hbar}$ all'interno dell'equazione 13.44 per ottenere

$$\hat{H}^{(0)}\Psi_1 = \hat{H}^{(0)}\psi_1 e^{-iE_1t/\hbar} = e^{-iE_1t/\hbar}\hat{H}^{(0)}\psi_1 = E_1\psi_1 e^{-iE_1t/\hbar}$$

e

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_1}{\partial t} = i\hbar\psi_1\frac{d}{dt}e^{-iE_1t/\hbar} = E_1\psi_1 e^{-iE_1t/\hbar}$$

Nella prima riga, abbiamo sfruttato il fatto che $\hat{H}^{(0)}$ è indipendente dal tempo, mentre nella seconda riga abbiamo sfruttato il fatto che ψ_1 è indipendente dal tempo e che $\hat{H}^{(0)}\psi_1 = E_1\psi_1$. La dimostrazione che anche Ψ_2 è una soluzione è simile.

Si assuma ora che inizialmente il sistema si trovi nello stato 1. Poniamo che la perturbazione abbia inizio a $t = 0$ e assumiamo che $\Psi(t)$ sia una combinazione lineare di $\Psi_1(t)$ e $\Psi_2(t)$ con coefficienti che dipendono dal tempo. Quindi, scriviamo

$$\Psi(t) = a_1(t)\Psi_1(t) + a_2(t)\Psi_2(t) \tag{13.46}$$

in cui $a_1(t)$ e $a_2(t)$ sono da determinarsi. Va ricordato dal capitolo 4 che per una tale combinazione lineare, $a_i^* a_i$ è la probabilità che la molecola si trovi nello stato i. Sostituiamo l'equazione 13.46 nella 13.42 per ottenere

$$\begin{aligned} &a_1(t)\hat{H}^{(0)}\Psi_1 + a_2(t)\hat{H}^{(0)}\Psi_2 + a_1(t)\hat{H}^{(1)}\Psi_1 + a_2(t)\hat{H}^{(1)}\Psi_2 \\ &\quad = a_1(t)i\hbar\frac{\partial\Psi_1}{dt} + a_2(t)i\hbar\frac{\partial\Psi_2}{dt} + i\hbar\Psi_1\frac{da_1}{dt} + i\hbar\Psi_2\frac{da_2}{dt} \end{aligned} \tag{13.47}$$

Usando il risultato fornito nell'esempio 13–11, possiamo eliminare i primi due termini in entrambi i membri dell'equazione 13.47 avendo

$$a_1(t)\hat{H}^{(1)}\Psi_1 + a_2(t)\hat{H}^{(1)}\Psi_2 = i\hbar\Psi_1\frac{da_1}{dt} + i\hbar\Psi_2\frac{da_2}{dt} \tag{13.48}$$

Ora moltiplichiamo l'equazione 13.48 per ψ_2^* ed integriamo sulle coordinate spaziali per ottenere

$$\begin{aligned} &a_1(t)\int\psi_2^*\hat{H}^{(1)}\Psi_1 d\tau + a_2(t)\int\psi_2^*\hat{H}^{(1)}\Psi_2 d\tau \\ &\quad = i\hbar\frac{da_1}{dt}\int\psi_2^*\Psi_1 d\tau + i\hbar\frac{da_2}{dt}\int\psi_2^*\Psi_2 d\tau \end{aligned} \tag{13.49}$$

Il primo integrale nel lato destro scompare perché $\Psi_1 = \psi_1 e^{-iE_1t/\hbar}$ (equazione 13.45) e perché ψ_2 e ψ_1 sono ortogonali. Analogamente, il secondo integrale del lato destro è uguale a $i\hbar e^{-iE_2t/\hbar}da_2/dt$ perché $\Psi_2 = \psi_2 e^{-iE_2t/\hbar}$ e perché ψ_2 è normalizzata. Risolvendo l'equazione 13.49 rispetto a $i\hbar da_2/dt$ si ha

$$i\hbar\frac{da_2}{dt} = a_1(t)e^{iE_2t/\hbar}\int\psi_2^*\hat{H}^{(1)}\Psi_1 d\tau + a_2(t)e^{iE_2t/\hbar}\int\psi_2^*\hat{H}^{(1)}\Psi_2 d\tau$$

L'utilizzo dell'equazione 13.45 per Ψ_1 e Ψ_2 infine dà

$$i\hbar\frac{da_2}{dt} = a_1(t)\exp\left[\frac{-i(E_1 - E_2)t}{\hbar}\right]\int\psi_2^*\hat{H}^{(1)}\psi_1 d\tau + a_2(t)\int\psi_2^*\hat{H}^{(1)}\psi_2 d\tau \tag{13.50}$$

Dal momento che il sistema è inizialmente nello stato 1,

$$a_1(0) = 1 \quad \text{e} \quad a_2(0) = 0 \tag{13.51}$$

Siccome $\hat{H}^{(1)}$ viene considerata come una piccola perturbazione, non vi sono abbastanza transizioni fuori dallo stato 1 da fare in modo che a_1 e a_2 differiscano apprezzabilmente dai loro valori iniziali. Perciò, come approssimazione, nel membro di destra dell'equazione 13.51 possiamo sostituire $a_1(t)$ e $a_2(t)$ coi loro valori iniziali $[a_1(0) = 1, a_2(0) = 0]$ ottenendo

$$i\hbar\frac{da_2}{dt} = \exp\left[\frac{-i(E_1 - E_2)t}{\hbar}\right]\int\psi_2^*\hat{H}^{(1)}\psi_1 d\tau \tag{13.52}$$

Per sole ragioni di convenienza, assumeremo che il campo elettrico sia diretto lungo z, nel qual caso possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(1)} &= -\mu_z \mathrm{E}_{0z}\cos 2\pi\nu t \\ &= -\frac{\mu_z \mathrm{E}_{0z}}{2}(e^{i2\pi\nu t} + e^{-i2\pi\nu t}) \end{aligned}$$

dove μ_z è la componente z del momento di dipolo molecolare e E_{0z} è l'intensità del campo elettrico lungo l'asse z. Sostituiamo questa espressione di $\hat{H}^{(1)}$ nell'equazione 13.52 ed otteniamo

$$\frac{da_2}{dt} \propto (\mu_z)_{12}\mathrm{E}_{0z}\left\{\exp\left[\frac{i(E_2 - E_1 + h\nu)t}{\hbar}\right] + \exp\left[\frac{i(E_2 - E_1 - h\nu)t}{\hbar}\right]\right\} \tag{13.53}$$

dove abbiamo definito

$$(\mu_z)_{12} = \int\psi_2^*\mu_z\psi_1 d\tau \tag{13.54}$$

La grandezza $(\mu_z)_{12}$ è la componente z del *momento di dipolo di transizione* tra gli stati 1 e 2. Notare che se $(\mu_z)_{12} = 0$, allora $da_2/dt = 0$ e non vi saranno transizioni dallo stato 1 allo stato 2. Il momento di dipolo di transizione è ciò che costituisce il fondamento delle regole di selezione fin qui assunte. Le transizioni avvengono soltanto tra stati per i quali il momento di transizione non è nullo.

Nei prossimi due paragrafi ricaveremo esplicite regole di selezione, ma prima di fare ciò integriamo l'equazione 13.53 tra 0 e t per ottenere

$$\begin{aligned} a_2(t) \quad &\propto \quad (\mu_z)_{12}\mathrm{E}_{0z} \\ &\times\left\{\frac{1 - \exp[i(E_2 - E_1 + h\nu)t/\hbar]}{E_2 - E_1 + h\nu} + \frac{1 - \exp[i(E_2 - E_1 - h\nu)t/\hbar]}{E_2 - E_1 - h\nu}\right\} \end{aligned} \tag{13.55}$$

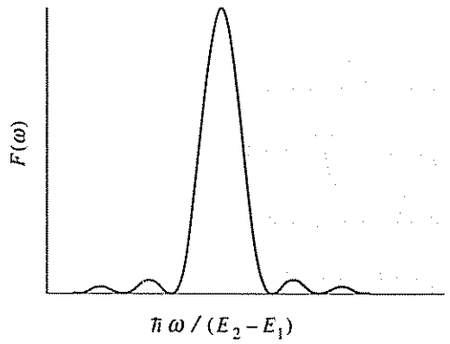


Figura 13.17
La funzione $F(\omega) = \sin^2[(E_2 - E_1 - \hbar\omega)t/2\hbar]/(E_2 - E_1 - \hbar\omega)^2$, che rappresenta la probabilità che avvenga una transizione $1 \rightarrow 2$ nell'intervallo di tempo $[0,t]$, disegnata in funzione della frequenza ω. Notare che questa funzione possiede un picco quando $E_2 - E_1 = \hbar\omega = h\nu$.

Poiché abbiamo assunto $E_2 > E_1$, i cosiddetti *denominatori di risonanza* dell'equazione 13.55 fanno in modo che il secondo termine di questa equazione diventi più grande del primo e sia di maggior importanza nella determinazione di $a_2(t)$ quando

$$E_2 - E_1 \approx h\nu \tag{13.56}$$

Pertanto, in maniera naturale otteniamo la condizione di Bohr sulle frequenze, che abbiamo ripetutamente sfruttato. Quando un sistema compie una transizione da uno stato ad un altro, esso assorbe (o emette) un fotone la cui energia è uguale alla differenza tra le energie dei due stati.

La probabilità di assorbimento o l'intensità di assorbimento è proporzionale alla probabilità di osservare le molecole nello stato 2, che è data da $a_2^*(t)a_2(t)$. Usando soltanto il secondo termine dell'equazione 13.55, otteniamo (esercizio 13–40)

$$a_2^*(t)a_2(t) \propto \frac{\sin^2[(E_2 - E_1 - \hbar\omega)t/2\hbar]}{(E_2 - E_1 - \hbar\omega)^2} \tag{13.57}$$

L'equazione 13.57 è rappresentata nel grafico della figura 13.17. Notare che il grafico indica un forte assorbimento quando $\hbar\omega = h\nu \approx E_2 - E_1$.

13.12. La regola di selezione nell'approssimazione del rotatore rigido è $\Delta J = \pm 1$

Possiamo utilizzare l'equazione 13.54 e le proprietà delle armoniche sferiche per ricavare la regola di selezione di un rotatore rigido. Ricordiamo che le funzioni d'onda del rotatore rigido sono le armoniche sferiche, che abbiamo discusso nel paragrafo 6–2. Ancora una volta, se assumiamo che il campo elettrico giaccia lungo l'asse z, allora il momento di dipolo di transizione tra due stati qualsiasi è, nell'approssimazione del rotatore rigido,

$$(\mu_z)_{I,M;J',M'} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{J'}^{M'}(\theta,\phi)^* \mu_z Y_J^M(\theta,\phi)\sin\theta d\theta d\phi$$

Usando il fatto che $\mu_z = \mu\cos\theta$ si ha

$$(\mu_z)_{J,M,J',M'} = \mu\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{J'}^{M'}(\theta,\phi)^* Y_J^M(\theta,\phi)\cos\theta\sin\theta d\theta d\phi \tag{13.58}$$

Si noti che μ deve essere non nullo affinché il momento di transizione sia non nullo. Pertanto, abbiamo ora dimostrato la nostra precedente asserzione che una molecola

deve essere dotata di un momento di dipolo permanente affinché essa possieda uno spettro rotazionale puro, almeno nell'approssimazione del rotatore rigido.

Possiamo anche determinare per quali valori di J, M, J' e M' l'integrale che appare nell'equazione 13.58 sia non nullo. Va ricordato che (equazione 6.30)

$$Y_J^M(\theta,\phi) = N_{JM}P_J^{|M|}(\cos\theta)e^{iM\phi} \tag{13.59}$$

dove N_{JM} è una costante di normalizzazione. Sostituiamo l'equazione 13.59 nella 13.58 e poniamo $x = \cos\theta$ per ottenere

$$(\mu_z)_{J,M;J',M'} = \mu N_{J,M}N_{J',M'}\int_0^{2\pi} d\phi e^{i(M-M')\phi}\int_{-1}^{1} dx\, xP_{J'}^{|M'|}(x)P_J^{|M|}(x) \tag{13.60}$$

L'integrale su ϕ è nullo a meno che $M = M'$, perciò troviamo che $\Delta M = 0$ è parte della regola di selezione del rotatore rigido. L'integrazione su ϕ per $M = M'$ dà un fattore 2π, così abbiamo

$$(\mu_z)_{J,M;J',M'} = 2\pi\mu N_{JM}N_{J'M}\int_{-1}^{1} dx x P_{J'}^{|M|}(x)P_J^{|M|}(x) \tag{13.61}$$

Possiamo calcolare questo integrale in generale facendo uso dell'identità (esercizio 6–8)

$$(2J+1)xP_J^{|M|}(x) = (J - |M| + 1)P_{J+1}^{|M|}(x) + (J + |M|)P_{J-1}^{|M|}(x) \tag{13.62}$$

Utilizzando questa relazione nell'equazione 13.61, otteniamo

$$(\mu_z)_{J,M;J',M'} = 2\pi\mu N_{JM}N_{J'M}\int_{-1}^{1} dx\, P_{J'}^{|M|}(x)\left[\frac{(J-|M|+1)}{2J+1}P_{J+1}^{|M|}(x) + \frac{(J+|M|))}{2J+1}P_{J-1}^{|M|}(x)\right]$$

Sfruttando la relazione di ortogonalità dei $P_J^M(x)$ (equazione 6.28), scopriamo che quest'ultimo integrale è zero eccetto quando $J' = J+1$ o $J' = J-1$. Questo risultato conduce alla regola di selezione $J' = J \pm 1$, o $\Delta J = \pm 1$. Pertanto, abbiamo mostrato che la regola di selezione per uno spettro rotazionale puro, nell'approssimazione del rotatore rigido, impone che la molecola possegga un momento di dipolo permanente e che si abbia $\Delta J = \pm 1$ e $\Delta M = 0$.

ESEMPIO 13.12 Sfruttando le formule esplicite per le armoniche sferiche fornite nella tabella 6.3, far vedere che la transizione rotazionale $J = 0 \rightarrow J = 1$ è permessa, ma $J = 0 \rightarrow J = 2$ è proibita in spettroscopia delle microonde (nell'approssimazione del rotatore rigido).

Soluzione
Riferendoci all'equazione 13.58, osserviamo che dobbiamo dimostrare che l'integrale

$$I_{0\rightarrow 1} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_1^M(\theta,\phi)^* Y_0^0(\theta,\phi)\cos\theta\sin\theta d\theta d\phi$$

è diverso da zero e che

$$I_{0\rightarrow 2} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_2^M(\theta,\phi)^* Y_0^0(\theta,\phi)\cos\theta\sin\theta d\theta d\phi$$

è nullo. In ogni caso, possiamo facilmente osservare che l'integrale su ϕ è nullo a meno che $M = 0$, perciò ci concentreremo soltanto sull'integrazione in θ.

Per $I_{0\to1}$, abbiamo

$$\begin{aligned} I_{0\to1} &= 2\pi\int_0^\pi \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta\sin\theta d\theta \\ &= \frac{\sqrt{3}}{2}\int_{-1}^{1} dx x^2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \neq 0 \end{aligned}$$

Per $I_{0\to2}$, abbiamo

$$\begin{aligned} I_{0\to2} &= 2\pi\int_0^\pi \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta-1)\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta\sin\theta d\theta \\ &= \frac{\sqrt{5}}{4}\int_{-1}^{1} dx(3x^3-x) = 0 \end{aligned}$$

perché l'integrando è una funzione dispari in x.

13.13. La regola di selezione dell'oscillatore armonico è $\Delta v = \pm1$

Usando l'equazione 13.54 e il fatto che le funzioni d'onda dell'oscilatore armonico sono (equazione 5.35)

$$\psi_v(q) = N_v H_v(\alpha^{1/2}q)e^{-\alpha q^2/2} \tag{13.63}$$

in cui $H_v(\alpha^{1/2}q)$ è un polinomio di Hermite e $\alpha = (k\mu/\hbar^2)^{1/2}$, otteniamo il momento dipolare di transizione quando il campo elettrico è diretto lungo l'asse z come segue

$$(\mu_z)_{v,v'} = \int_{-\infty}^{\infty} N_v N_{v'} H_{v'}(\alpha^{1/2}q)e^{-\alpha q^2/2}\mu_z(q)H_v(\alpha^{1/2}q)e^{-\alpha q^2/2}dq \tag{13.64}$$

Ora sviluppiamo $\mu_z(q)$ attorno al valore di equilibrio della distanza internucleare:

$$\mu_z(q) = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 q + \cdots \tag{13.65}$$

dove μ_0 è il momento di dipolo alla lunghezza di legame di equilibrio e q è lo spostamento da tale valore di equilibrio. Così, quando $q = 0$, si ha $\mu_z = \mu_0$. Se sostituiamo i primi due termini dello sviluppo dell'equazione 13.65 all'interno dell'equazione 13.64, abbiamo:

$$\begin{aligned} (\mu_z)_{v,v'} &= N_v N_{v'}\mu_0\int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(\alpha^{1/2}q)H_v(\alpha^{1/2}q)e^{-\alpha q^2}dq \\ &\quad + N_v N_{v'}\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0\int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(\alpha^{1/2}q)qH_v(\alpha^{1/2}q)e^{-\alpha q^2}dq \end{aligned} \tag{13.66}$$

Il primo integrale si annulla se $v \neq v'$, grazie all'ortogonalità dei polinomi di Hermite.

Il secondo integrale può essere calcolato in generale facendo uso dell'identità polinomiale di Hermite (esercizio 5–24):

$$\xi H_v(\xi) = vH_{v-1}(\xi) + \tfrac{1}{2}H_{v+1}(\xi) \tag{13.67}$$

Se sostituiamo l'equazione 13.67 nella 13.66, ponendo $\alpha^{1/2}q = \xi$, otteniamo

$$(\mu_z)_{v,v'} = \frac{N_v N_{v'}}{\alpha}\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0\int_{-\infty}^{\infty} H_{v'}(\xi)\left[vH_{v-1}(\xi) + \frac{1}{2}H_{v+1}(\xi)\right]e^{-\xi^2}d\xi \tag{13.68}$$

Sfruttando ora le proprietà di ortogonalità dei polinomi di Hermite, osserviamo che $(\mu_z)_{v,v'}$ è nullo a meno che $v' = v \pm 1$. Pertanto, la regola di selezione per le transizioni vibrazionali, sotto l'approssimazione dell'oscillatore armonico, è $\Delta v = \pm1$. Inoltre, il fattore $(d\mu/dq)_0$ che precede l'integrale del momento di transizione ci ricorda che il momento di dipolo della molecola deve variare nel corso di una vibrazione (equazione 13.65), altrimenti la transizione non avrà luogo.

ESEMPIO 13.13 Sfruttando le formule esplicite per i polinomi di Hermite fornite nella tabella 5.2, far vedere che per l'oscillatore armonico la transizione vibrazionale $0 \to 1$ è permessa, mentre la transizione $0 \to 2$ è proibita.

Soluzione
Ponendo nella tabella 5.3 $\xi = \alpha^{1/2}x$, abbiamo

$$\psi_0(\xi) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}e^{-\xi^2/2}$$

$$\psi_1(\xi) = \sqrt{2}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}\xi e^{-\xi^2/2}$$

$$\psi_2(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}(2\xi^2-1)e^{-\xi^2/2}$$

Il momento dipolare di transizione è dato dall'integrale

$$I_{0\to v} \propto \int_{-\infty}^{\infty}\psi_v(\xi)\xi\psi_0(\xi)d\xi$$

La transizione è permessa se $I_{0\to v} \neq 0$, mentre è proibita se $I_{0\to v} = 0$. Per $v = 1$, abbiamo

$$I_{0\to1} \propto \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}\xi^2 e^{-\xi^2}d\xi \neq 0$$

perché l'integrando è ovunque positivo. Per $v = 2$,

$$I_{0\to2} \propto \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}(2\xi^3-\xi)e^{-\xi^2}d\xi = 0$$

perché l'integrando è una funzione dispari e gli estremi di intagrazione vanno da $-\infty$ a $+\infty$.

13.14. La teoria dei gruppi viene utilizzata per determinare l'attività nell'infrarosso delle vibrazioni delle coordinate normali

Nel paragrafo precedente abbiamo osservato che una coordinata normale è attiva nell'infrarosso se il momento di dipolo della molecola varia durante la vibrazione. Così, per esempio, lo stiramento simmetrico di CO_2 sarà inattivo nell'infrarosso, mentre gli altri tre modi saranno attivi. Per provare questo asserto possiamo fare uso della regola di selezione vibrazionale e della teoria dei gruppi. Se scriviamo l'equazione 13.54 in termini di coordinate normali, osserviamo che la regola di selezione dallo stato vibrazionale $v = 0$ a $v = 1$ dice che l'integrale

$$I_{0\to1} = \int\psi_0(Q_1,Q_2,\ldots,Q_{N_{\text{vib}}})\begin{Bmatrix}\mu_x\\ \mu_y\\ \mu_z\end{Bmatrix}\psi_1(Q_1,Q_2,\ldots,Q_{N_{\text{vib}}})dQ_1,dQ_2,\ldots,dQ_{N_{\text{vib}}} \tag{13.69}$$

deve essere diverso da zero. Abbiamo scritto l'equazione 13.69 in una forma che include le tre componenti del momento di dipolo μ_x, μ_y e μ_z. Questa equazione è allora generale per un campo elettrico orientato lungo una qualsiasi direzione rispetto al momento di dipolo della molecola. Nell'approssimazione dell'oscillatore armonico, $\psi_0(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{N_{\text{vib}}})$ è il prodotto (equazione 13.37),

$$\psi_0(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{N_{\text{vib}}}) = ce^{-\alpha_1 Q_1^2 - \alpha_2 Q_2^2 - \cdots - \alpha_{N_{\text{vib}}} Q_{N_{\text{vib}}}^2} \tag{13.70}$$

dove c è solamente una costante di normalizzazione e $\alpha_j = (\mu_j k_j)^{1/2}/2\hbar$. I modi normali appartengono alle rappresentazioni irriducibili del gruppo puntuale molecolare. Quindi, per modi non degeneri, l'effetto di una qualsiasi operazione di simmetria su Q_j dà $\pm Q_j$, così $\psi_0(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{N_{\text{vib}}})$, essendo una funzione quadratica dei Q_j, è invariante sotto tutte le operazioni di simmetria del gruppo. In altre parole, essa appartiene alla rappresentazione irriducibile totalmente simmetrica A_1. (Non lo dimostreremo in questa sede, ma ciò è valido anche per le vibrazioni degeneri.) Possiamo esprimere questo risultato tramite l'equazione

$$\hat{R}\psi_0(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{N_{\text{vib}}}) = \psi_0(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{N_{\text{vib}}}) \tag{13.71}$$

per tutte le operazioni del gruppo, $\hat{R}$. Per la tabella 5.3 e l'equazione 13.37, $\psi_1(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{N_{\text{vib}}})$ per uno stato in cui la coordinata normale Q_j viene eccitata al livello $v = 1$ è

$$\begin{aligned}\psi_1(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{N_{\text{vib}}}) &= \psi_0(Q_1)\psi_0(Q_2)\cdots\psi_0(Q_{j-1})\psi_1(Q_j)\psi_0(Q_{j+1})\cdots\psi_0(Q_{\text{vib}}) \\ &= c'Q_j e^{-\alpha_1 Q_1^2 - \alpha_2 Q_2^2 - \cdots - \alpha_{N_{\text{vib}}} Q_{N_{\text{vib}}}^2}\end{aligned} \tag{13.72}$$

Perciò, $\psi_1(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{N_{\text{vib}}})$ si trasforma come la coordinata normale Q_j. Sia $\chi_{Q_j}(\hat{R})$ il carattere dell'operazione $\hat{R}$ della rappresentazione irriducibile di Q_j, allora possiamo scrivere

$$\hat{R}\psi_1(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{N_{\text{vib}}}) = \chi_{Q_j}(\hat{R})\psi_1(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{N_{\text{vib}}}) \tag{13.73}$$

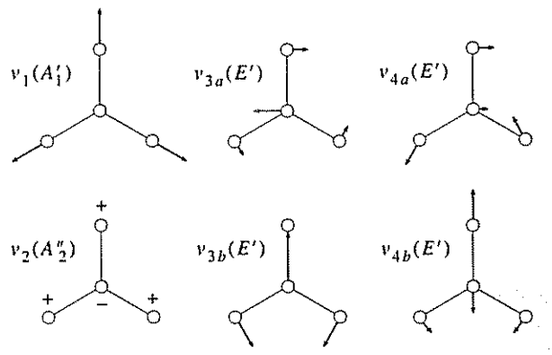
Ora facciamo ritorno all'integrale della regola di selezione, equazione 13.69. Certamente $I_{0\to1}$ deve essere invariante sotto tutte le operazioni del gruppo, pertanto

$$\begin{aligned}\hat{R}I_{0\to1} = I_{0\to1} &= \int(\hat{R}\psi_0)(\hat{R}\mu_x)(\hat{R}\psi_1)dQ_1dQ_2\ldots dQ_{\text{vib}} \\ &= \chi_{A_1}(\hat{R})\chi_{\mu_x}(\hat{R})\chi_{Q_j}(\hat{R})\int\psi_0\mu_x\psi_1 dQ_1dQ_2\ldots dQ_{\text{vib}} \\ &= \chi_{A_1}(\hat{R})\chi_{\mu_x}(\hat{R})\chi_{Q_j}(\hat{R})I_{0\to1}\end{aligned} \tag{13.74}$$

Così, i prodotti dei caratteri devono essere uguali a 1 per tutte le $\hat{R}$. Siccome vale $\chi_{A_1}(\hat{R}) = 1$ per tutte le $\hat{R}$, il prodotto $\chi_{\mu_x}(\hat{R})\chi_{Q_j}(\hat{R})$ deve essere uguale a 1 per tutte le $\hat{R}$. Per le rappresentazioni irriducibili unidimensionali questo può verificarsi solo se μ_x (o la stessa x) e Q_j appartengono alla stessa rappresentazione irriducibile, con un risultato simile per μ_y (o la stessa y) e μ_z (o la stessa z). Riassumendo, allora, $I_{0\to1}$ sarà non nullo solo se Q_j appartiene alla stessa rappresentazione irriducibile di x, y o z. Si noti che questa dimostrazione è molto simile a quella presentata nel paragrafo 12–8 per gli elementi di matrice H_{ij} e S_{ij}.

Applichiamo questo risultato ai modi normali di H_2O. La tavola dei caratteri di $\mathbf{C}_{2v}$ (tabella 12.7) mostra che x appartiene a B_1, y a B_2, infine z a A_1. Ma nel paragrafo 13–9 abbiamo visto che i modi di stiramento simmetrico e di piegamento appartengono a A_1 e lo stiramento asimmetrico appartiene a B_2. Quindi, i tre modi normali di H_2O sono attivi nell'infrarosso.

ESEMPIO 13.14 Determinare l'attività nell'infrarosso (attivo o inattivo) dei modi normali di SO_3 illustrati qui sotto.



SO_3 (D_{3h})

Soluzione
La tavola dei caratteri di $\mathbf{D}_{3h}$ (tabella 12.11) mostra che x e y appartengono a E' e che z appartiene a A_2''. Riferendoci ai modi normali disegnati sopra, osserviamo che il modo ν_1 (che appartiene a A_1') è inattivo nell'infrarosso, mentre gli altri (che appartengono a A_2'' e E') sono attivi nell'infrarosso.

Esercizi

13–1. La separazione tra le righe nello spettro delle microonde di $H^{35}Cl$ è 6.350×10^{11} Hz. Calcolare la lunghezza di legame di $H^{35}Cl$.

13–2. Lo spettro delle microonde di $^{39}K^{127}I$ consiste di una serie di righe la cui separazione è quasi costante e pari a 3634 MHz. Calcolare la lunghezza di legame di $^{39}K^{127}I$.

13–3. La distanza internucleare di equilibrio di $H^{127}I$ è 160.4 pm. Si calcoli il valore di B in numeri d'onda e in megahertz.

13–4. Assumendo che la rotazione di una molecola biatomica nello stato $J = 10$ si possa approssimare per mezzo della meccanica classica, si calcoli quante rivoluzioni al secondo compie $^{23}Na^{35}Cl$ nello stato rotazionale $J = 10$. La costante rotazionale di $^{23}Na^{35}Cl$ è 6500 MHz.

13–5. I risultati che abbiamo ricavato per un rotatore rigido si applicano tanto alle molecole poliatomiche quanto alle molecole biatomiche. Dato che il momento di inerzia I di $H^{12}C^{14}N$ è 1.89×10^{-46} kg m^2 (cf. l'esercizio 13–6), prevedere lo spettro delle microonde di $H^{12}C^{14}N$.

13–6. Questo esercizio riguarda il calcolo del momento di inerzia di una molecola lineare triatomica come $H^{12}C^{14}N$ (si veda l'esercizio 13–5). Il momento di inerzia di una molecola lineare è

$$I = \sum_j m_j d_j^2$$

dove d_j è la distanza della massa j-esima dal centro di massa. Pertanto, il momento di inerzia di $H^{12}C^{14}N$ è

$$I = m_H d_H^2 + m_C d_C^2 + m_N d_N^2 \qquad (1)$$

Si faccia vedere che l'equazione 1 si può scrivere nella forma

$$I = \frac{m_H m_C R_{HC}^2 + m_H m_N R_{HN}^2 + m_C m_N R_{CN}^2}{m_H + m_C + m_N}$$

in cui le R sono le varie distanze internucleari. Dato che $R_{HC} = 106.8$ pm e $R_{CN} = 115.6$ pm, si calcoli il valore di I e si confronti il risultato con quello fornito nell'esercizio 13–5.

13–7. Lo spettro nel lontano infrarosso di $^{39}K^{35}Cl$ presenta un'intensa riga a 278.0 cm^{-1}. Calcolare la costante di forza e il periodo di vibrazione di $^{39}K^{35}Cl$.

13–8. La costante di forza di $^{79}Br^{79}Br$ è 240 N m^{-1}. Calcolare la frequenza vibrazionale fondamentale e l'energia di punto zero di $^{79}Br_2$.

13–9. Dimostrare che si ha

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2(\mu k)^{1/2}}$$

per lo stato fondamentale di un oscillatore armonico. Si usi questa equazione per calcolare l'ampiezza quadratica media di $^{14}N_2$ nel suo stato fondamentale. Confrontare il risultato con la lunghezza di legame. Utilizzare $k = 2260$ N m^{-1} per $^{14}N_2$.

13–10. Ricavare le equazioni 13.15 e 13.16.

13–11. Dato che per CO si ha $B = 58\,000$ MHz e $\tilde{\nu} = 2160.0$ cm^{-1}, si calcoli la frequenza delle prime righe dei rami R e P nello spettro vibro-rotazionale di CO.

13–12. Dato che per $^6Li^{19}F$ si ha $R_e = 156.0$ pm e $k = 250.0$ N m^{-1}, usare l'approssimazione del rotatore rigido-oscillatore armonico per costruire in scala un diagramma dei livelli energetici per i primi cinque livelli rotazionali negli stati vibrazionali $v = 0$ e $v = 1$. Indicare le transizioni permesse in un esperimento di assorbimento e calcolare le frequenze delle prime righe nei rami R e P dello spettro vibro-rotazionale di $^6Li^{19}F$.

13–13. Usando i valori di $\tilde{\nu}_e$, $\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e$, $\tilde{B}_e$ e $\tilde{\alpha}_e$ dati nella tabella 13.2, si costruisca in scala un diagramma dei livelli energetici di $H^{35}Cl$ per i primi cinque livelli rotazionali negli stati vibrazionali $v = 0$ e $v = 1$. Si indichino le transizioni permesse in un esperimento di assorbimento e si calcolino le frequenze delle prime righe nei rami R e P.

13–14. Per lo spettro vibro-rotazionale di $H^{79}Br$ si ottengono i dati che seguono. Determinare $\tilde{B}_0$, $\tilde{B}_1$, $\tilde{B}_e$ e $\tilde{\alpha}_e$ a partire da questi dati.

Riga	Frequenza/cm^{-1}
$R(0)$	2642.60
$R(1)$	2658.36
$P(1)$	2609.67
$P(2)$	2592.51

13–15. Nello spettro di assorbimento delle microonde di $H^{127}I$ e $D^{127}I$ tra 60 cm^{-1} e 90 cm^{-1} si sono osservate le seguenti righe.

	$\tilde{\nu}$/cm^{-1}			
$H^{127}I$	64.275	77.130	89.985	
$D^{127}I$	65.070	71.577	78.084	84.591

Usate l'approssimazione del rotatore rigido per determinare i valori di $\tilde{B}$, I e R_e per ciascuna molecola. I vostri risultati per la lunghezza di legame sono in accordo con quanto vi aspettereste in base all'approssimazione di Born-Oppenheimer? Si assuma che la massa di ^{127}I sia 126 904 uma e la massa di D sia 2.014 uma.

13–16. Le seguenti costanti spettroscopiche sono state determinate per campioni puri di $^{74}Ge^{32}S$ e $^{72}Ge^{32}S$:

Molecola	B_e/MHz	α_e/MHz	D/kHz	$R_e(v=0)$/pm
$^{74}Ge^{32}S$	5593.08	22.44	2.349	0.201 20
$^{72}Ge^{32}S$	5640.06	22.74	2.388	0.201 20

Determinare la frequenza della transizione da $J = 0$ a $J = 1$ per $^{74}Ge^{32}S$ e $^{72}Ge^{32}S$ nel loro stato vibrazionale fondamentale. La larghezza di una linea di assorbimento delle microonde è dell'ordine di 1 KHz. Potete distinguere un campione puro di $^{74}Ge^{32}S$ da una miscela 50/50 di $^{74}Ge^{32}S$ e $^{72}Ge^{32}S$ usando la spettroscopia delle microonde?

13–17. Le frequenze delle transizioni rotazionali nell'approssimazione del rotatore rigido sono date dall'equazione 13.19. Mostrare come $\tilde{B}$ e $\tilde{D}$ possono essere ottenute adattando $\tilde{\nu}$ all'equazione 13.19. Si faccia uso di questo metodo e dei dati presenti nella tabella 13.3 per determinare $\tilde{B}$ e $\tilde{D}$ nel caso di $H^{35}Cl$.

13–18. I dati seguenti si riscontrano nello spettro delle microonde di $^{12}C^{16}O$. Si usi il metodo dell'esercizio 13–17 per determinare i valori di $\tilde{B}$ e $\tilde{D}$ a partire da questi dati.

Transizioni	Frequenza/cm^{-1}
$0 \rightarrow 1$	3.845 40
$1 \rightarrow 2$	7.690 60
$2 \rightarrow 3$	11.535 50
$3 \rightarrow 4$	15.379 90
$4 \rightarrow 5$	19.223 80
$5 \rightarrow 6$	23.066 85

13–19. Usando i parametri forniti nella tabella 13.2, calcolare le frequenze (in cm^{-1}) delle transizioni rotazionali $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$ e $3 \rightarrow 4$ nello stato vibrazionale fondamentale di $H^{35}Cl$, nell'approssimazione del rotatore non rigido.

13–20. Il termine vibrazionale di una molecola biatomica è dato da

$$G(v) = \left(v + \tfrac{1}{2}\right)\tilde{\nu}_e - \left(v + \tfrac{1}{2}\right)^2 \tilde{x}_e\tilde{\nu}_e$$

dove v è il numero quantico vibrazionale. Si dimostri che la separazione tra i livelli adiacenti, ΔG, è data da

$$\Delta G = G(v+1) - G(v) = \tilde{\nu}_e\{1 - 2\tilde{x}_e(v+1)\} \qquad (1)$$

La molecola biatomica si dissocia nel limite $\Delta G \rightarrow 0$. Si faccia vedere che il massimo numero quantico vibrazionale, v_{max}, è dato da

$$v_{max} = \frac{1}{2\tilde{x}_e} - 1$$

Si usi questo risultato per dimostrare che l'energia di dissociazione, D_e, della molecola biatomica si può scrivere nella maniera seguente

$$\tilde{D}_e = \frac{\tilde{\nu}_e(1 - \tilde{x}_e^2)}{4\tilde{x}_e} \approx \frac{\tilde{\nu}_e}{4\tilde{x}_e} \qquad (2)$$

Facendo riferimento all'equazione 1, si spieghi come si possono calcolare le costanti $\tilde{\nu}_e$ e $\tilde{x}_e$ da un grafico di ΔG in funzione di $v+1$, cioè quello che viene chiamato *grafico di Birge-Sponer*. Una volta a conoscenza dei valori di $\tilde{\nu}_e$ e $\tilde{x}_e$, si può utilizzare l'equazione 2 per determinare l'energia di dissociazione della molecola. Si usino i seguenti dati sperimentali di H_2 per calcolare l'energia di dissociazione, $\tilde{D}_e$.

v	$G(v)$/cm^{-1}	v	$G(v)$/cm^{-1}
0	4161.12	7	26 830.97
1	8087.11	8	29 123.93
2	11 782.35	9	31 150.19
3	15 250.36	10	32 886.85
4	18 497.92	11	34 301.83
5	21 505.65	12	35 351.01
6	24 287.83	13	35 972.97

Si spieghi perché il grafico di Birge-Sponer risultante non è lineare per alti valori di v. Come si confronta il valore di $\tilde{D}_e$, ottenuto dall'analisi di Birge-Sponer, col valore sperimentale di 38 269.48 cm^{-1}?

13–21. Un'analisi dello spettro vibrazionale della molecola biatomica omonucleare C_2 nello stato fondamentale dà come risultato $\tilde{\nu}_e = 1854.71$ cm^{-1} e $\tilde{\nu}_e\tilde{x}_e = 13.34$ cm^{-1}. Si suggerisca un metodo sperimentale che possa venir utilizzato per determinare questi parametri spettroscopici. Si usi l'espressione ricavata nell'esercizio 13–20 per determinare il numero di stati vibrazionali di legame nello stato fondamentale di C_2.

13–22. Una semplice funzione che costituisce una buona rappresentazione di un potenziale internucleare è il potenziale di Morse,

$$U(q) = D_e(1 - e^{-\beta q})^2$$

in cui q è $R - R_e$. Mostrare che la costante di forza calcolata per un potenziale di Morse è data da

$$k = 2D_e\beta^2$$

Dato che $D_e = 7.31 \times 10^{-19}$ J molecola^{-1} e $\beta = 1.83 \times 10^{10}$ m^{-1} per HCl, calcolare il valore di k.

13–23. Il potenziale di Morse viene presentato nel corso dell'esercizio 13–22. Dato che per $^{16}O_2$ si ha $D_e = 7.33 \times 10^{-19}$ J molecola^{-1}, $\tilde{\nu}_e = 1580.0$ cm^{-1}, e $R_e = 121$ pm, si tracci un grafico del potenziale di Morse per $^{16}O_2$. Sullo stesso grafico si disegni il potenziale dell'oscillatore armonico corrispondente.

13–24. La riga fondamentale dello spettro infrarosso di $^{12}C^{16}O$ si trova a 2143.0 cm^{-1} e il primo ipertono si trova a 4260.0 cm^{-1}. Calcolare i valori di $\tilde{\nu}_e$ e $\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e$ per $^{12}C^{16}O$.

13–25. Usando i parametri forniti nella tabella 13.2, si calcoli la fondamentale e i primi tre ipertoni di $H^{79}Br$.

13–26. Le frequenze delle transizioni vibrazionali nell'approssimazione dell'oscillatore anarmonico sono date dall'equazione 13.22. Si faccia vedere come si possano ottenere i valori di $\tilde{\nu}_e$ e $\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e$ disegnando il grafico di $\tilde{\nu}_{oss}/v$ in funzione di $(v+1)$. Si usi questo metodo e i dati della tabella 13.4 per determinare $\tilde{\nu}_e$ e $\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e$ per $H^{35}Cl$.

13–27. I dati seguenti sono stati ottenuti a partire dallo spettro infrarosso di $^{127}I^{35}Cl$. Usando il metodo dell'esercizio 13–26, determinare $\tilde{\nu}_e$ e $\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e$ da questi dati.

Transizione	Frequenza/cm^{-1}
$0 \rightarrow 1$	381.20
$0 \rightarrow 2$	759.60
$0 \rightarrow 3$	1135.00
$0 \rightarrow 4$	1507.40
$0 \rightarrow 5$	1877.00

13–28. I valori di $\tilde{\nu}_e$ e $\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e$ di $^{12}C^{16}O$ sono 2169.81 cm^{-1} e 13.29 cm^{-1} nello stato fondamentale e 1514.10 cm^{-1} e 17.40 cm^{-1} nel primo stato elettronico eccitato. Se la transizione vibronica $0 \rightarrow 0$ avviene a $6.475\,15 \times 10^4$ cm^{-1}, calcolare il valore di $\tilde{T}_e = \tilde{\nu}'_{el} - \tilde{\nu}''_{el}$, la differenza energetica tra i minimi delle curve di potenziale dei due stati elettronici.

13–29. Dati i seguenti parametri di $^{12}C^{16}O$: $\tilde{T}_e = 6.508\,043 \times 10^4$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}'_e = 1514.10$ cm^{-1}, $\tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e = 17.40$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}''_e = 2169.81$ cm^{-1} e $\tilde{x}''_e\tilde{\nu}''_e = 13.29$ cm^{-1}, costruire in scala un diagramma dei livelli energetici per i primi due stati elettronici, illustrando i primi quattro stati vibrazionali di ciascuno stato elettronico. Indicare le transizioni permesse a partire da $v'' = 0$ e calcolare le frequenze di queste transizioni. Inoltre, calcolare l'energia vibrazionale di punto zero di ciascuno stato elettronico.

13–30. L'analisi dello spettro rotazionale di $^{12}C^{32}S$ fornisce i seguenti risultati:

v	0	1	2	3
$\tilde{B}_v/\text{cm}^{-1}$	0.81708	0.81116	0.80524	0.79932

Con questi dati, si determinino i valori di $\tilde{B}_e$ e $\tilde{\alpha}_e$.

13–31. Quelle che seguono sono le frequenze delle prime transizioni vibroniche verso uno stato eccitato di BeO:

Transizioni vibroniche	$0 \rightarrow 2$	$0 \rightarrow 3$	$0 \rightarrow 4$	$0 \rightarrow 5$
$\tilde{\nu}_{\text{oss}}/\text{cm}^{-1}$	12569.95	13648.43	14710.85	15757.50

Si usino questi dati per calcolare i valori di $\tilde{\nu}_e$ e $\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e$ per lo stato eccitato di BeO.

13–32. Quelle che seguono sono le frequenze delle prime transizioni vibroniche verso uno stato eccitato di $^7Li_2$:

Transizioni vibroniche	$0 \rightarrow 0$	$0 \rightarrow 1$	$0 \rightarrow 2$	$0 \rightarrow 3$	$0 \rightarrow 4$	$0 \rightarrow 5$
$\tilde{\nu}_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	14020	14279	14541	14805	15074	15345

Si usino questi dati per calcolare i valori di $\tilde{\nu}_e$ e $\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e$ per lo stato eccitato di $^7Li_2$.

13–33. Determinare il numero di gradi di libertà traslazionali, rotazionali e vibrazionali presenti in

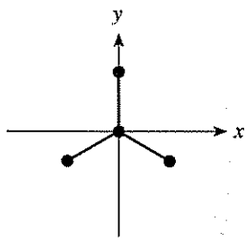
a. CH_3Cl **b.** OCS
c. C_6H_6 **d.** H_2CO

13–34. Determinare quali delle seguenti molecole presenta uno spettro rotazionale di assorbimento nelle microonde: H_2, HCl, CH_4, CH_3I, H_2O e SF_6.

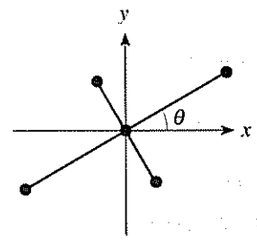
13–35. Si classifichi ciascuna delle seguenti molecole come rotatore sferico, simmetrico o asimmetrico: CH_3Cl, CCl_4, SO_2, e SiH_4.

13–36. Si classifichi ciascuna delle seguenti molecole come rotatore simmetrico prolato od oblato: FCH_3, $HCCl_3$, PF_3, e CH_3CCH.

13–37. Si faccia vedere che le componenti del momento di inerzia della molecola planare triangolare illustrata qui sotto sono $I_{xx} = I_{yy} = 3m/2$ e $I_{zz} = 3m$ se tutte le masse consistono di m unità, tutte le lunghezze di legame sono unitarie e tutti gli angoli di legame sono di 120°.



13–38. Questo esercizio illustra come si possano ricavare i momenti principali di inerzia risolvendo un problema agli autovalori. Per semplicità lavoreremo in due dimensioni. Si consideri la "molecola" rappresentata qui sotto,



dove tutte le masse sono unitarie e i legami lunghi e corti misurano rispettivamente 2 e 1. Si dimostri che

$$\begin{aligned} I_{xx} &= 2\cos^2\theta + 8\sin^2\theta \\ I_{yy} &= 8\cos^2\theta + 2\sin^2\theta \\ I_{xy} &= -6\cos\theta\sin\theta \end{aligned}$$

Il fatto che $I_{xy} \neq 0$ indica che questi I_{ij} non sono i momenti principali di inerzia. Ora, si risolva l'equazione del determinante secolare rispetto a λ

$$\begin{vmatrix} I_{xx} - \lambda & I_{xy} \\ I_{xy} & I_{yy} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

e si confronti il risultato con i valori di I_{xx} e I_{yy} che si otterrebbero allineando la "molecola" in modo tale che il sistema di coordinate sia tale per cui $\theta = 90°$. Cosa insegna questo raffronto? Quali sono i valori di I_{xx} e I_{yy}, se $\theta = 0°$?

13–39. Disegnare i diagrammi dei livelli energetici di un rotatore simmetrico prolato e di un rotatore simmetrico oblato. In cosa differiscono? In ciascun caso, indicare alcune transizioni permesse.

13–40. Si ricavi l'equazione 13.57 dall'equazione 13.55.

13–41. Dimostrare che le prime funzioni associate di Legendre soddisfano la formula di ricorsività fornita nell'equazione 13.62.

13–42. Calcolare il rapporto dei momenti di dipolo di transizione tra le transizioni rotazionali $0 \rightarrow 1$ e $1 \rightarrow 2$ nell'approssimazione del rotatore rigido.

13–43. Calcolare il rapporto dei momenti di dipolo di transizione tra le transizioni vibrazionali $0 \rightarrow 1$ e $1 \rightarrow 2$ nell'approssimazione dell'oscillatore armonico.

13–44. Si usi la tabella 13.7 per determinare la rappresentazione riducibile in 12 dimensioni del moto vibrazionale di NH_3. Si utilizzi questo risultato per determinare le simmetrie e l'attività nell'infrarosso delle coordinate normali di NH_3.

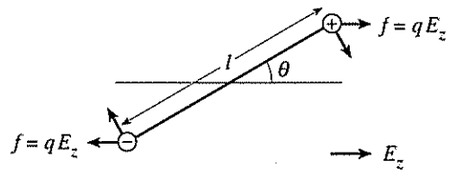
13–45. Si usi la tabella 13.7 per determinare la rappresentazione riducibile in 15 dimensioni del moto vibrazionale di CH_2Cl_2. Si utilizzi questo risultato per determinare le simmetrie e l'attività nell'infrarosso delle coordinate normali di CH_2Cl_2.

13–46. Si usi la tabella 13.7 per determinare la rappresentazione riducibile in 18 dimensioni del moto vibrazionale del *trans*-dicloroetene. Si utilizzi questo risultato per determinare le simmetrie e l'attività nell'infrarosso delle coordinate normali del *trans*-dicloroetene.

13–47. Si usi la tabella 13.7 per determinare la rappresentazione riducibile in 15 dimensioni del moto vibrazionale di XeF_4 (planare quadrata). Si utilizzi questo risultato per determinare le simmetrie e l'attività nell'infrarosso delle coordinate normali di XeF_4.

13–48. Si usi la tabella 13.7 per determinare la rappresentazione riducibile in 15 dimensioni del moto vibrazionale di CH_4. Si utilizzi questo risultato per determinare le simmetrie e l'attività nell'infrarosso delle coordinate normali di CH_4.

13–49. Si consideri una molecola avente momento di dipolo μ in presenza di un campo magnetico $\boldsymbol{E}$. Rappresentiamo il momento di dipolo come una carica positiva ed una carica negativa di intensità q, separate da un vettore l.



Il campo $\boldsymbol{E}$ fa in modo che il dipolo ruoti nella direzione parallela a $\boldsymbol{E}$. Quindi, è necessario compiere un lavoro per ruotare il dipolo di un angolo θ rispetto a $\boldsymbol{E}$. La forza che causa la rotazione della molecola è in realtà un momento torcente (il momento torcente è l'analogo angolare della forza) ed è dato da $l/2$ moltiplicato per la forza perpendicolare a l in ciascuna estremità del vettore l. Si dimostri che questo momento torcente è uguale a $\mu E \sin\theta$ e che l'energia richiesta per ruotare il dipolo da un qualche angolo iniziale θ_0 ad un certo angolo arbitrario θ è

$$V = \int_{\theta_0}^{\theta} \mu E \sin\theta' \, d\theta'$$

Dato che di solito si pone θ_0 uguale a $\pi/2$, mostrare che

$$V = -\mu E \cos\theta = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{E}$$

L'analogo magnetico di questo risultato verrà fornito tramite l'equazione 14.10.

13–50. Le righe vibro-rotazionali che si osservano per la transizione da $v = 0$ a $v = 1$ di $^{12}C^{16}O(g)$ sono elencate di seguito. Determinare $\tilde{B}_0$, $\tilde{B}_1$, $\tilde{B}_e$, $\tilde{\alpha}_e$, $\tilde{I}_e$ e r_e.

2238.89	2215.66	2189.84	2161.83	2127.61	2094.69	2059.79
2236.06	2212.46	2186.47	2158.13	2123.62	2090.56	2055.31
2233.34	2209.31	2183.14	2154.44	2119.64	2086.27	2050.72
2230.49	2206.19	2179.57	2150.83	2115.56	2081.95	2046.14
2227.55	2202.96	2176.12	2147.05	2111.48	2077.57	
2224.63	2199.77	2172.63	2139.32	2107.33	2073.19	
2221.56	2196.53	2169.05	2135.48	2103.12	2068.69	
2218.67	2193.19	2165.44	2131.49	2099.01	2064.34	

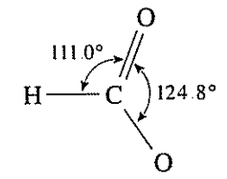
[*Suggerimento*: Ricordare che la transizione $(v'' = 0, J'' = 0) \rightarrow (v'' = 1, J'' = 0)$ è proibita.]

13–51. Questo esercizio è una versione tridimensionale dell'esercizio 13–41. Lo spettro rotazionale di una molecola poliatomica può essere previsto una volta che si conoscono i valori di $\tilde{A}$, $\tilde{B}$ e $\tilde{C}$. Questi, a loro volta, possono essere calcolati a partire dai momenti principali di inerzia I_A, I_B e I_C. In questo esercizio, dimostriamo come si

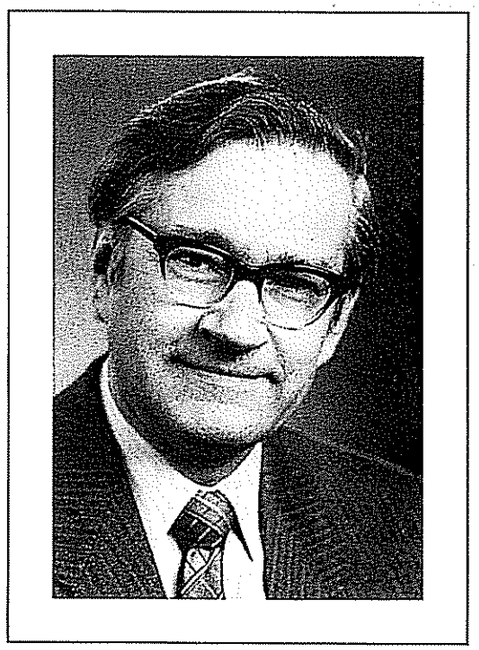
possono ricavare I_A, I_B e I_C dalla geometria molecolare. Costruiamo un sistema di coordinate orientato arbitrariamente, la cui origine di trova nel centro di massa della molecola e determiniamo i momenti di inerzia I_{xx}, I_{xy}, I_{xz}, I_{yy}, I_{yz} e I_{zz}. I momenti principali di inerzia sono le soluzioni dell'equazione del determinante secolare

$$\begin{vmatrix} I_{xx} - \lambda & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} - \lambda & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Le assegnazioni degli indici A, B e C alle tre radici di questo determinante si compiono secondo la convenzione $I_A \leq I_B \leq I_C$. Usate questo metodo per ricavare i momenti principali di inerzia del radicale formiato, HCO_2, data la seguente geometria planare:



La lunghezza del legame H–C è 109.7 pm, la lunghezza del legame C=O è 120.2 pm, infine la lunghezza del legame C–O è 134.3 pm.



Richard R. Ernst è nato a Winterthur, in Svizzera, il 14 agosto 1933. Nel 1962 ricevette il Ph.D. in scienze tecniche dall'Istituto Federale di Tecnologia Svizzero (ETH) a Zurigo; la sua tesi riguardava la risonanza magnetica nucleare (NMR) ad alta risoluzione. Poi Ernst venne assunto dalla Varian Associates a Palo Alto, in California, dal 1963 al 1968. Nel 1968, ritornò all'ETH di Zurigo, dove divenne direttore di ricerca e professore di chimica fisica, una posizione che tuttora mantiene. Mentre si trovava alla Varian, Ernst sviluppò la spettroscopia NMR in trasformata di Fourier. Il concetto di base della FTNMR è quello di perturbare contemporaneamente molti nuclei differenti e di riordinare le loro risposte individuali attraverso un metodo matematico denominato trasformazione di Fourier. Questa procedura porta ad un grande incremento di sensibilità dei segnali NMR. Nel periodo in cui si trovava in Svizzera, Ernst fu tra i primi a sviluppare la NMR bidimensionale, che risulta essere enormemente importante per la determinazione della struttura delle molecole biologiche. In gioventù suonò il violoncello in una piccola orchestra, ma non prese mai la cosa troppo sul serio, sebbene avesse giocato con l'idea di diventare un compositore. Nel corso degli anni, si interessò di arte asiatica, in particolare di quella tibetana. Ernst fu insignito del premio Nobel per la chimica nel 1991 "grazie al suo contributo per lo sviluppo della metodologia della della spettroscopia NMR ad alta risoluzione."

Capitolo 14

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare

Di certo, la risonanza magnetica nucleare (NMR) è una delle tecniche spettroscopiche più importanti, in particolar modo per i chimici organici e i biochimici. È difficile che, nel mondo, un laboratorio di chimica non abbia almeno uno spettometro NMR. Può darsi che nel corso di chimica organica abbiate già ricevuto informazioni riguardo all'applicazione della NMR per la determinazione della struttura delle molecole organiche. In questo capitolo, studieremo la spettroscopia NMR in modo abbastanza quantitativo, usando i princìpi della meccanica quantistica sviluppati nei capitoli precedenti. La spettroscopia NMR coinvolge transizioni delle orientazioni degli spin nucleari in campi magnetici. Di conseguenza, in questo capitolo esamineremo gli stati quantomeccanici degli spin nucleari interagenti con i campi magnetici e impareremo come si possono indurre transizioni tra questi stati quando irradiamo i nuclei con radiazione elettromagnetica. Focalizzeremo l'attenzione esclusivamente sulla risonanza magnetica che ha origine dalle transizioni che interessano i protoni degli atomi di idrogeno. Per prima cosa, discuteremo le proprietà dei nuclei isolati in presenza di campi magnetici, poi mostreremo come nella molecola l'intorno chimico o elettronico possa influire sulle energie dei nuclei dell'idrogeno (protoni) in presenza di campi magnetici esterni. Questa discussione ci dirigerà verso semplici spettri NMR, nei quali i nuclei di idrogeno, che si trovano immersi in differenti contesti chimici o elettronici, generano frequenze di assorbimento caratteristiche durante gli esperimenti NMR. Per ultimo, vedremo come questi spettri si modificano in alta risoluzione per cedere informazioni non solo in merito all'intorno elettronico che riguarda un dato nucleo, ma anche circa la disposizione degli atomi di idrogeno che si trovano nelle sue vicinanze.

14.1. I nuclei possiedono un momento angolare di spin intrinseco

Nel paragrafo 8–4 abbiamo appreso che l'elettrone possiede un momento angolare di spin intrinseco, le cui componenti z sono uguali a $\pm \hbar/2$, ovvero che esso possiede spin 1/2, con componenti z $\pm 1/2$. Abbiamo definito due funzioni di spin, $\alpha(\sigma)$ e

Nucleo	Spin	Fattore g nucleare	Momento magnetico (in magnetoni nucleari)	Rapporto giromagnetico $\gamma/10^7$ rad T^{-1} s^{-1}
^1H	1/2	5.5854	2.7928	26.7522
^2H	1	0.8574	0.8574	4.1066
^{13}C	1/2	1.4042	0.7021	6.7283
^{14}N	1	0.4036	0.4036	1.9338
^{31}P	1/2	2.2610	1.1305	10.841

Tabella 14.1
Le proprietà di alcuni nuclei ordinari, sfruttate negli esperimenti di NMR

$\beta(\sigma)$, dove σ è una variabile di spin, le quali soddisfano le seguenti equazioni agli autovalori

$$\hat{S}^2\alpha = \tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha \qquad \hat{S}^2\beta = \tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta$$
$$\hat{S}_z\alpha = \tfrac{1}{2}\hbar\alpha \qquad \hat{S}_z\beta = -\tfrac{1}{2}\hbar\beta \tag{14.1}$$

Abbiamo definito α con $s_z = \hbar/2$ e β con $s_z = -\hbar/2$. Abbiamo espresso formalmente l'ortonormalità di α e β attraverso le equazioni

$$\int \alpha^*(\sigma)\alpha(\sigma)d\sigma = \int \beta^*(\sigma)\beta(\sigma)d\sigma = 1$$
$$\int \alpha^*(\sigma)\beta(\sigma)d\sigma = \int \alpha(\sigma)\beta^*(\sigma)d\sigma = 0 \tag{14.2}$$

Dal momento che l'elettrone è carico, lo spin intrinseco gli assegna la proprietà di un dipolo magnetico. In altre parole, a causa del suo spin, l'elettrone agisce come un magnete quando viene posto in un campo magnetico. Anche i nuclei hanno un momento angolare di spin intrinseco (che indichiamo con I) ed un dipolo magnetico associato. Diversamente dagli elettroni, lo spin dei nuclei non è per forza uguale a 1/2. Nuclei che si riscontrano frequentemente come ^{12}C e ^{16}O possiedono spin 0, il protone (^1H) e ^{19}F possiedono spin 1/2, inoltre il deuterone (^2H) e ^{14}N possiedono spin 1. La tabella 14.1 elenca gli spin ed altre proprietà di alcuni nuclei importanti in spettroscopia NMR. Siccome praticamente tutti i composti organici contengono idrogeno, in questo capitolo, per semplicità, ci concentreremo quasi esclusivamente sui protoni, aventi spin 1/2. Le equazioni agli autovalori dello spin nucleare analoghe alle equazioni 14.1 per gli elettroni sono

$$\hat{I}^2\alpha = \tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha \qquad \hat{I}^2\beta = \tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta \tag{14.3a}$$
$$\hat{I}_z\alpha = \tfrac{1}{2}\hbar\alpha \qquad \hat{I}_z\beta = -\tfrac{1}{2}\hbar\beta \tag{14.3b}$$

e le funzioni di spin nucleare soddisfano condizioni di ortonormalità equivalenti alle equazioni 14.2.

Come affermato in precedenza, una particella carica avente uno spin non nullo agisce come un dipolo magnetico e di conseguenza interagirà con un campo magnetico. Diamo un'occhiata a questo concetto più da vicino. Dal corso di fisica bisogna ricordare che il moto di una carica elettrica lungo un cammino chiuso produce un dipolo magnetico, μ, (figura 14.1) la cui intensità è data da

$$\mu = iA \tag{14.4}$$

dove i è la corrente in ampere (coulomb al secondo) e A è l'area racchiusa dal cammino in metri quadrati. Notare che le unità SI del dipolo magnetico sono ampere·metro^2 (A·m^2). Se per semplicità consideriamo un anello circolare, allora

$$i = \frac{qv}{2\pi r} \tag{14.5}$$

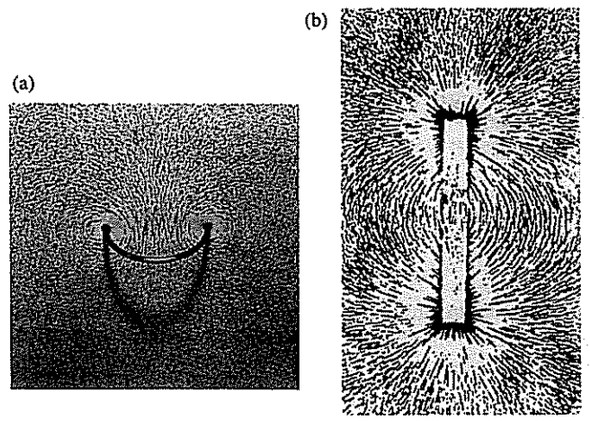


Figura 14.1
(a) La limatura di ferro cosparsa attorno ad un anello che trasporta corrente elettrica mette in evidenza la distribuzione spaziale del campo magnetico prodotto dal circuito di corrente. Questo campo è molto simile a quello prodotto da una calamita (b).

dove v è la velocità della carica q e r è il raggio del cerchio. La sostituzione dell'equazione 14.5 e $A = \pi r^2$ nella 14.4 dà

$$\mu = \frac{qrv}{2} \tag{14.6}$$

Più in generale, se l'orbita non è circolare, allora l'equazione 14.6 diventa (si veda l'appendice C)

$$\mu = \frac{q(\mathbf{r}\times\mathbf{v})}{2} \tag{14.7}$$

L'equazione 14.7 dice che μ è perpendicolare al piano formato da $\mathbf{r}$ e $\mathbf{v}$ (il piano del moto) L'esercizio 14–1 fa vedere che l'equazione 14.7 si riduce alla 14.6 nel caso di un'orbita circolare.

Possiamo esprimere μ in termini di momento angolare utilizzando il fatto che $\mathbf{L} = \mathbf{r}\times\mathbf{p}$ e che $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, così l'equazione 14.7 diventa

$$\mu = \frac{q}{2m}\mathbf{L} \tag{14.8}$$

L'equazione 14.8 afferma che il momento magnetico μ è proporzionale al momento angolare $\mathbf{L}$.

Naturalmente, un nucleo non è un circuito chiuso che trasporta corrente, ma l'equazione 14.8 si può ancora applicare ad un nucleo sostituendo il momento angolare classico $\mathbf{L}$ con il momento angolare di spin $\mathbf{I}$ e scrivendo

$$\mu = g_N\frac{q}{2m_N}\mathbf{I} = g_N\beta_N\mathbf{I} = \gamma\mathbf{I} \tag{14.9}$$

dove g_N è il *fattore g nucleare*, β_N è il *magnetone nucleare* ($q/2m_N$), m_N è la massa del nucleo e $\gamma = g_N\beta_N$ è il *rapporto giromagnetico*. Il fattore g nucleare è una costante adimensionale la cui grandezza è dell'ordine dell'unità ed è caratteristica di ciascun nucleo. Il rapporto giromagnetico è anch'essa una grandezza caratteristica di ciascun nucleo. La sensibilità di rilevamento di un particolare tipo di nucleo in un esperimento NMR dipende dal valore di γ. Più grande è il valore di γ, più facile è osservare il nucleo. Nella tabella 14.1 sono elencati alcuni fattori g e alcuni rapporti giromagnetici.

14.2. I momenti magnetici interagiscono con i campi magnetici

In presenza di un campo magnetico, un dipolo magnetico tenderà ad allinearsi al campo, mentre la sua energia potenziale sarà data da (si veda l'esercizio 13–49)

$$V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \tag{14.10}$$

in cui $\mathbf{B}$ è l'intensità del campo magnetico. La grandezza $\mathbf{B}$ è definita attraverso l'equazione

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \tag{14.11}$$

dove $\mathbf{F}$ è la forza agente su una carica q che si muove con velocità $\mathbf{v}$ in presenza di un campo magnetico $\mathbf{B}$. L'unità SI dell'intensità del campo magnetico è il tesla (T). Dall'equazione 14.11, osserviamo che un tesla è uguale ad un newton/ampere·metro ($\mathrm{N\,A^{-1}\,m^{-1}}$).

ESEMPIO 14.1 Si faccia vedere che un ampere·metro^2 ($\mathrm{A\,m^2}$) è uguale a un joule tesla^{-1} ($\mathrm{J\,T^{-1}}$).

Soluzione
L'equazione 14.4 evidenzia che le unità del momento di dipolo sono

$$\mu = \mathrm{A\,m^2}$$

L'equazione 14.10 fornisce le unità

$$\mathrm{J} = (\mathrm{A\,m^2})\,\mathrm{T}$$

dove T sta per tesla, l'unità del campo magnetico. Quindi, osserviamo che

$$\mathrm{A\,m^2} = \mathrm{J\,T^{-1}}$$

ossia che le unità di μ sono $\mathrm{A\ m^2}$ oppure $\mathrm{J\,T^{-1}}$.

Sebbene il tesla sia l'unità SI dell'intensità del campo magnetico, esiste un'altra unità, chiamata *gauss*, così comunemente utilizzata in NMR al punto che anche noi ne faremo frequentemente uso. La relazione tra gauss (G) e tesla (T) è $1\ \mathrm{G} = 10^{-4}\ \mathrm{T}$. La tabella 14.2 elenca alcune intensità di campo magnetico per dare un'idea di alcuni valori tipici che si riscontrano in natura e in laboratorio.

Se, come al solito, assumiamo che il campo magnetico sia nella direzione z, l'equazione 14.10 diventa

$$V = -\mu_z B_z \tag{14.12}$$

Usando l'equazione 14.9 per μ_z, abbiamo

$$V = -\gamma B_z I_z \tag{14.13}$$

Rimpiazzando I_z con il suo equivalente operatoriale $\hat{I}_z$, l'equazione 14.13 dà l'operatore hamiltoniano che descrive l'interazione del nucleo con un campo magnetico esterno. Pertanto, scriviamo l'operatore hamiltoniano di un singolo nucleo isolato nella maniera seguente

$$\hat{H} = -\gamma B_z \hat{I}_z \tag{14.14}$$

La corrispondente equazione di Schrödinger per lo spin nucleare è

$$\hat{H}\psi = -\gamma B_z \hat{I}_z \psi = E\psi \tag{14.15}$$

Sorgente	B/T	B/G
Superficie di una pulsar	10^8	10^{12}
Massimo raggiunto in laboratorio		
Transitorio	10^3	10^7
Stazionario	30	300 000
Magnete superconduttore	15	150 000
Elettromagnete	2	20 000
Piccola calamita	0.01	100
Vicino ad un impianto elettrico casalingo	10^{-4}	1
Superficie della Terra	5×10^{-5}	0.5

Tabella 14.2
Alcuni valori approssimati di intensità di campo magnetico in unità di tesla e gauss.

In questo caso, le funzioni d'onda sono le autofunzioni dello spin, perciò si ha $\hat{I}_z\psi_I = \hbar m_I \psi_I$, in cui, come al solito, $m_I = I,\ I-1,\ \ldots,\ -I$. Quindi, l'equazione 14.15 dà

$$E = -\hbar\gamma m_I B_z \tag{14.16}$$

Possiamo utilizzare l'equazione 14.16 per calcolare la differenza energetica tra un protone allineato al campo magnetico e uno antiallineato ad esso. L'energia di un protone allineato con o contro un campo magnetico è data dall'equazione 14.16 con $m_I = +1/2$ o $m_I = -1/2$, rispettivamente. Pertanto, la differenza di energia è data da

$$\Delta E = E(m_I = -1/2) - E(m_I = 1/2) = \hbar\gamma B_z \tag{14.17}$$

Si noti che ΔE dipende linearmente dall'intensità del campo magnetico. La figura 14.2 mostra ΔE in funzione di B_z per un nucleo di spin 1/2. Se un protone, allineato ad un campo magnetico applicato, viene irradiato con radiazione elettromagnetica di frequenza data da $\Delta E = \hbar\gamma B_z = h\nu = \hbar\omega$, la radiazione provocherà una transizione dallo stato di bassa energia ($m_I = 1/2$) a quello di energia superiore ($m_I = -1/2$). Per un campo di 21 100 gauss (2.11 T), la differenza di energia nel caso di un protone è

$$\begin{aligned}\Delta E &= (1.054 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\,s\,rad^{-1}})(26.7522 \times 10^{7}\ \mathrm{rad\,T^{-1}\,s^{-1}})(2.11\ \mathrm{T}) \\ &= 5.95 \times 10^{-26}\ \mathrm{J}\end{aligned}$$

Usando la relazione $\Delta E = h\nu$, questo risultato corrisponde ad una frequenza di 90 MHz, che si trova nella regione delle radiofrequenze. Generalmente, per un nucleo di spin 1/2 la frequenza associata ad una transizione da uno stato di spin nucleare allineato ad un altro è data da

$$\nu = \frac{\gamma B_z}{2\pi} \qquad (\mathrm{Hz}) \tag{14.18}$$

cioè

$$\omega = \gamma B_z \qquad (\mathrm{rad\,s^{-1}}) \tag{14.19}$$

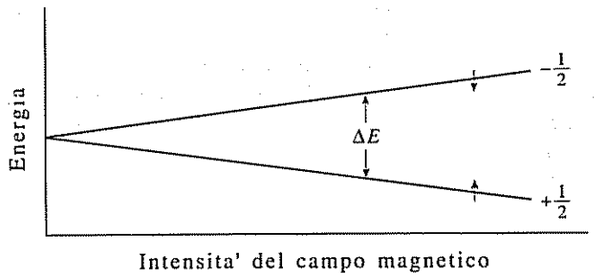


Figura 14.2
Le energie relative di un nucleo di spin 1/2 in un campo magnetico. Nello stato di bassa energia, il nucleo è allineato al campo ($m_I = +1/2$), mentre nello stato di energia più alta esso è allineato contro il campo ($m_I = -1/2$). L'ampiezza della differenza di energia dipende dall'intensità del campo magnetico.

ESEMPIO 14.2 Quale intensità del campo magnetico si deve applicare ad un protone libero affinché avvengano transizioni di spin a 60.0 MHz?

Soluzione
Secondo la tabella 14.1, per ^1H si ha $\gamma = 26.7522 \times 10^7$ rad T^{-1} s^{-1}, perciò

$$B_z = \frac{2\pi\nu}{\gamma} = \frac{\omega}{\gamma} = \frac{(2\pi \text{ rad})(60.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1})}{26.7522 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$
$$= 1.41 \text{ T} = 14\,100 \text{ G}$$

La figura 14.3 dà la frequenza ν in funzione dell'intensità del campo magnetico B_z per transizioni di spin di un protone (libero).

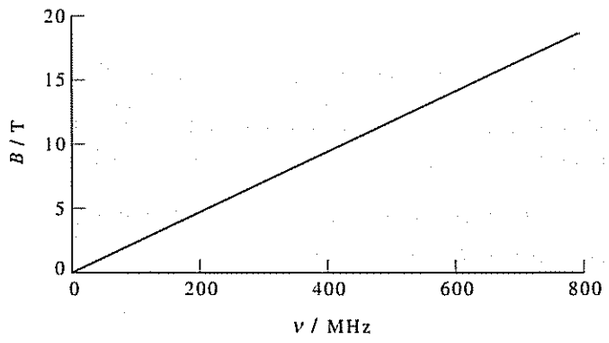


Figura 14.3
Le frequenze che inducono transizioni dello spin di un protone (libero) in funzione dell'intensità del campo magnetico, secondo l'equazione 14.18. Gli spettrometri NMR commerciali operano a frequenze di 60 MHz, 90 MHz, 250 MHz, 270 MHz, 300 MHz, 500 MHz, 600 MHz e 750 MHz

14.3. Gli spettrometri di NMR protonica operano a frequenze comprese tra 60 MHz e 750 MHz

Secondo l'equazione 14.18, la *frequenza di risonanza* di un protone (la frequenza alla quale avviene una transizione di stato dello spin), in presenza di un campo magnetico, è direttamente proporzionale all'intensità del campo magnetico. Quindi, fissata l'intensità del campo magnetico, possiamo variare la frequenza della radiazione elettromagnetica finché non avviene l'assorbimento, o viceversa, possiamo fissare la frequenza della radiazione e variare l'intensità del campo magnetico. I primi spettrometri usavano magneti che producevano campi a 14 100 G (1.41 T), che fissa la frequenza delle transizioni protoniche a circa 60 MHz. (Si veda l'esempio 14–2.) Gli spettrometri più recenti, comunque, facendo uso di magneti superconduttori, lavorano a frequenze molto elevate come 750 MHz. In seguito vedremo che le frequenze di lavoro più alte (ossia intensità del campo più alte) offrono una maggiore risoluzione rispetto alle basse frequenze e quindi semplificano enormemente l'interpretazione degli spettri NMR.

Gli elementi di base di uno spettrometro di NMR protonica sono schematizzati nella figura 14.4. Un composto contenente idrogeno viene posto tra i poli di un potente elettromagnete, la cui intensità del campo può essere fatta variare cambiando la corrente elettrica che passa attraverso i fili avvolti attorno all'elettromagnete. Il campione viene irraggiato da radiazione che si trova nella regione delle radiofrequenze e la quantità assorbita dal campione viene rilevata e registrata. Quando l'intensità del campo magnetico è tale per cui la differenza energetica tra i due stati di spin nucleare è uguale all'energia della radiazione, allora i protoni compiono transizioni da uno stato di spin all'altro e la radiazione viene assorbita dal campione, come illustrato nella figura 14.5.

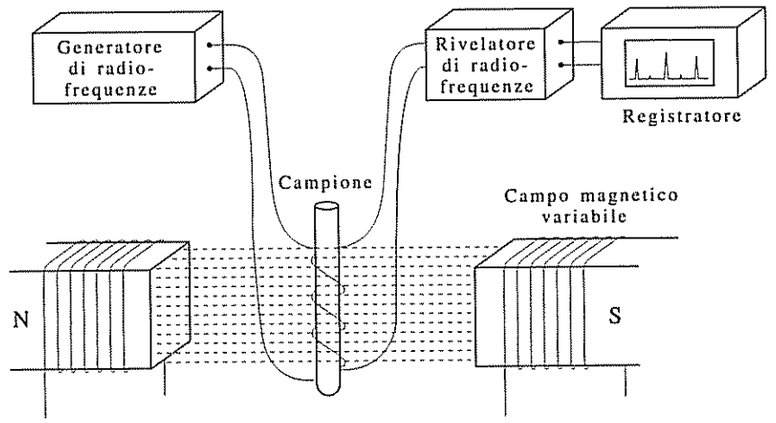


Figura 14.4
Diagramma schematico di uno spettrometro di risonanza magnetica. Il campione viene posto tra i poli di un elettromagnete, la cui intensità può essere fatta variare cambiando la corrente elettrica che passa attraverso le bobine avvolte attorno al magnete. Il campione viene irraggiato da una frequenza fissa di radiazione nella regione delle radiofrequenze. La quantità di radiazione assorbita dal campione viene misurata da un rivelatore di radiofrequenze, la cui uscita è collegata ad un registratore. L'intensità del campo magnetico viene fatta variare e la radiofrequenza assorbita dal campione viene misurata e rappresentata graficamente dal registratore in funzione dell'intensità del campo magnetico. Ciò che risulta è uno spettro NMR.

Sebbene gli spettri NMR possano essere registrati sia variando l'intensità del campo magnetico a frequenza fissa, sia variando la frequenza a campo magnetico fissato, gli spettri ottenuti sono indistinguibili. È una pratica usuale calibrare gli spettri NMR in hertz (Hz), come se la frequenza fosse fatta variare ad intensità del campo magnetico costante, poi presentare gli spettri con l'intensità del campo magnetico crescente da sinistra a destra. Nella figura 14.6 è illustrato lo spettro NMR dello iodometano (CH_3I). Il grande picco, o segnale, di questo spettro rispecchia l'assorbimento da parte dei tre nuclei di idrogeno equivalenti dello iodometano. Discuteremo entrambe le scale superiore ed inferiore di questo ed altri spettri NMR nel prossimo paragrafo, ma va notato che la scala superiore è calibrata in Hz mentre quella inferiore è adimensionale.

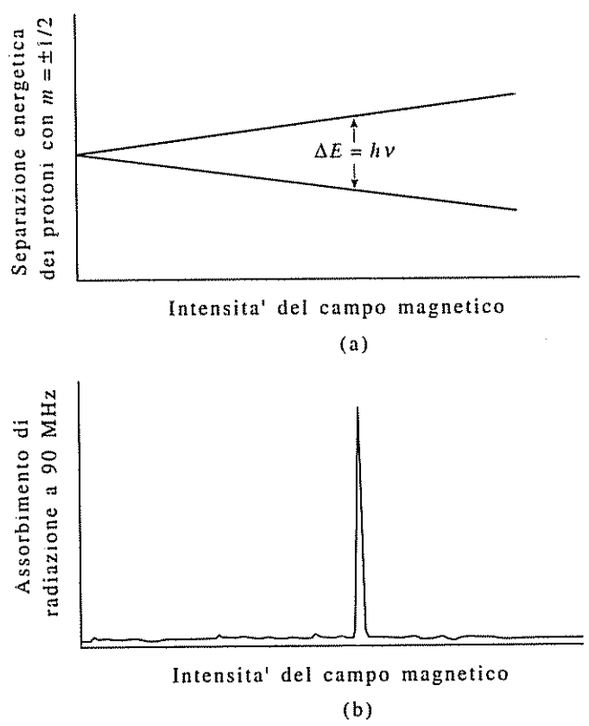


Figura 14.5
La separazione energetica tra un protone allineato ed uno antiallineato ad un campo magnetico applicato cresce con l'intensità del campo magnetico, come illustrato in (a). Quando l'intensità del campo magnetico è tale per cui la separazione uguaglia l'energia della radiazione nella regione delle radiofrequenze (diciamo 90 MHz) che irradia il campione, quest'ultimo assorbe la radiazione e dà luogo allo spettro NMR illustrato in (b). La condizione di assorbimento, o risonanza, è $\Delta E = \hbar\gamma B_z = h\nu$.

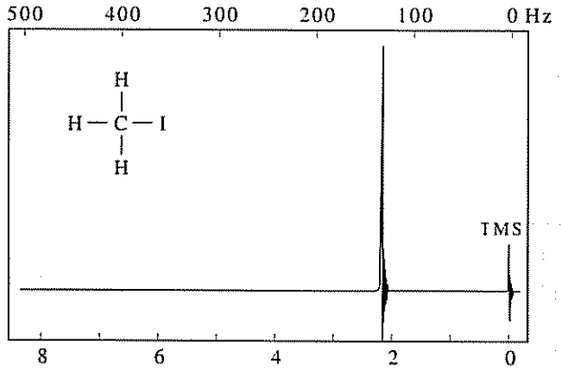


Figura 14.6
Spettro NMR dello iodometano registrato con uno spettrometro a 60 MHz. Vi è un forte segnale a 130 Hz sull'asse orizzontale superiore e a 2.16 sull'asse orizzontale inferiore. Questo segnale rispecchia l'assorbimento da parte dei tre nuclei di idrogeno equivalenti dello iodometano. Il piccolo segnale in 0 sull'asse orizzontale è un picco di riferimento che per ora può essere ignorato.

14.4. Il campo magnetico che agisce sui nuclei delle molecole è schermato

Nel paragrafo 14–3, abbiamo mostrato che i due stati di un nucleo di spin 1/2, come il protone, in presenza di un campo magnetico possiedono energie differenti e che la frequenza associata alla transizione da uno stato all'altro è data dall'equazione 14.18, $\nu = \gamma B_z/2\pi$. Secondo questa equazione, tutti i nuclei di idrogeno di una molecola assorbono alla medesima frequenza. Se così fosse, allora la spettroscopia NMR sarebbe poco più che una tecnica costosa per rilevare la presenza di idrogeno.

Nell'equazione 14.18, la grandezza B_z è il campo magnetico sentito dal nucleo. Per un nucleo nudo o isolato, questo campo è proprio il campo magnetico esterno. Ma un nucleo contenuto in una molecola è circondato da elettroni e il campo magnetico applicato genera un moto circolatorio di questi elettroni, i quali a loro volta generano un piccolo campo magnetico addizionale sul nucleo. In molte sostanze, questo campo magnetico generato elettronicamente, B_{elet}, si oppone al campo magnetico applicato. Risulta che l'intensità di B_{elet} è proporzionale al campo applicato, perciò possiamo scrivere

$$B_{\text{elet}} = -\sigma B_0 \tag{14.20}$$

dove B_0 è il campo magnetico applicato (che si assume essere nella direzione z) e σ è una costante (adimensionale) di proporzionalità. Il segno negativo nell'equazione 14.20 descrive il fatto che B_{elet} si oppone a B_0. Gli elettroni schermano in modo effettivo da B_0, così σ viene chiamata *costante di schermaggio*. Valori tipici delle costanti di schermaggio per i nuclei di idrogeno nei composti organici sono approssimativamente di 10^{-5}.

Un'importante proprietà della costante di schermaggio è che il suo valore dipende dall'ambiente chimico o elettronico attorno al nucelo. Quindi, i due insiemi di nuclei di idrogeno chimicamente equivalenti in una molecola come il formiato di metile ($HCOOCH_3$) sono sottoposti a diversi campi locali.

Il campo magnetico totale con il quale ogni nucleo interagisce è la somma del campo esterno applicato, B_0, e del campo di schermaggio, $B_{\text{elet}} = -\sigma B_0$, cosicché il campo totale è dato da $B_z = (1 - \sigma)B_0$. Sostituendo questa espressione nell'equazione 14.18 o nella 14.19, osserviamo che la frequenza (a campo magnetico fissato) o l'intensità del campo (a frequenza fissata) alla quale un nucleo subisce una transizione di spin è data da

$$B_0 = \frac{2\pi\nu}{\gamma(1-\sigma)} = \frac{\omega}{\gamma(1-\sigma)} \tag{14.21}$$

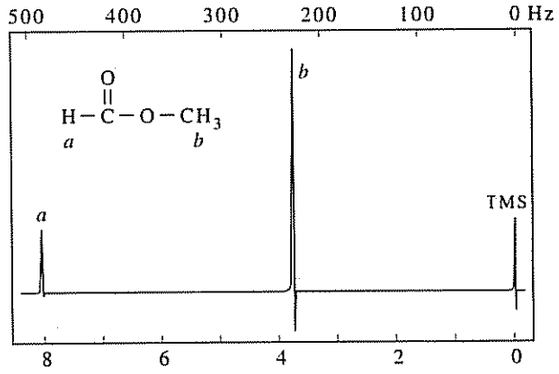


Figura 14.7
Spettro NMR del formiato di metile rilevato da uno spettrometro a 60 MHz. Il piccolo segnale in 0 sulla scala orizzontale è semplicemente un segnale di riferimento e può essere per ora ignorato. I segnali a 3.6 e 8.1 sulla scala inferiore indicano la presenza dei due insiemi di nuclei di idrogeno equivalenti nel formiato di metile. Notare che il segnale dovuto ai tre nuclei di idrogeno indicati con *b* è circa tre volte più intenso del segnale dovuto al singolo nucleo di idrogeno indicato con *a*.

L'equazione 14.21 mostra che l'intensità del campo alla quale avviene una transizione di spin nucleare dipende da σ, che a sua volta dipende dall'intorno chimico del nucleo. Pertanto, per lo iodometano, con i suoi tre nuclei di idrogeno chimicamente equivalenti, lo spettro NMR (figura 14.6) possiede soltanto una riga di assorbimento, mentre per il formiato di metile, avente i nuclei di idrogeno situati in due ambienti chimici o elettronici differenti, vi sono due righe (figura 14.7).

Gli spettri delle figure 14.6 e 14.7 mostrano un picco relativamente debole sulla destra, alla posizione zero di entrambe le scale superiore ed inferiore. Questo picco in zero è dovuto all'aggiunta di una piccola quantità di tetrametilsilano, $Si(CH_3)_4$ (TMS), che viene utilizzato come riferimento o standard interni. Si usa il tetrametilsilano perché possiede ben 12 atomi di idrogeno equivalenti ed è relativamente inerte. Inoltre, gli atomi di idrogeno della maggior parte dei composti organici assorbono a campi minori rispetto al TMS, perciò l'assorbimento dovuto al TMS apparirà sul bordo destro dello spettro. (Va ricordato che, convenzionalmente, gli spettri NMR vengono presentati con l'intensità del campo magnetico crescente da sinistra a destra.) Le scale superiore ed inferiore che appaiono negli spettri delle figure 14.6 e 14.7 indicano le righe di assorbimento in relazione allo standard TMS.

In entrambe le figure 14.6 e 14.7 la scala superiore è in hertz (Hz) e va da 0 Hz (sulla destra) a 500 Hz (sulla sinistra). La scala inferiore è una scala derivata che è in relazione alla scala superiore ed è definita nella maniera seguente. Dall'equazione 14.21, la frequenza di risonanza di un nucleo di idrogeno ν_H è

$$\nu_H = \frac{\gamma B_0}{2\pi}(1 - \sigma_H) \tag{14.22}$$

L'equazione 14.22 mostra che la frequenza di risonanza è proporzionale all'intensità del campo magnetico generato dallo spettrometro. Differenti spettrometri NMR registreranno, allora, differenti frequenze di risonanza relative al TMS per nuclei di idrogeno simili in composti uguali. Per esempio, i nuclei di idrogeno in CH_3I assorbiranno a 130 Hz in uno spettrometro a 60 MHz, a 195 Hz (130 × 90/60 Hz) in uno spettrometro a 90 MHz e a 585 Hz (130 × 270/60 Hz) in uno spettrometro a 270 MHz.

Per evitare questa complicazione e per poter essere in grado di confrontare spettri rilevati da diversi spettrometri, rendiamo standard la frequenza di risonanza misurata (relativa al TMS) dividendola per la frequenza dello spettrometro. Questo procedimento produce un numero indipendente dallo spettrometro, lo *spostamento chimico* (δ_H), definito da

$$\delta_H = \frac{\text{frequenza di risonanza del nucleo H relativa al TMS}}{\text{frequenza dello spettrometro}} \times 10^6$$

$$= \left(\frac{\nu_H - \nu_{TMS}}{\nu_{spettrometro}}\right) \times 10^6 \qquad (14.23)$$

Nella figura 14.6, scopriamo che $\nu_H - \nu_{TMS} = 130$ Hz, così l'equazione 14.23 dà $\delta = 2.16$ ppm, che è il valore riportato nella scala inferiore della figura 14.6. Siccome il numeratore dell'equazione 14.23 è misurato in Hz ed il denominatore è misurato in MHz, il fattore 10^6 dell'equazione 14.23 produce valori di δ (in ppm) compresi di solito tra 0 e 10 per i nuclei di idrogeno presenti nei composti organici.

Si considerino due nuclei di idrogeno diversi che assorbono alle frequenze ν_1 e ν_2. Usando l'equazione 14.22, possiamo scrivere

$$\nu_1 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}(1 - \sigma_1)$$

e

$$\nu_2 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}(1 - \sigma_2)$$

Quindi,

$$\delta_1 - \delta_2 = \left(\frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_{spettrometro}}\right) \times 10^6 = \frac{\gamma B_0}{2\pi\nu_{spettrometro}}(\sigma_2 - \sigma_1) \times 10^6 \qquad (14.24)$$

Tenendo conto che valori tipici di σ sono dell'ordine di 10^{-5}, nell'equazione 14.21 possiamo trascurare σ rispetto a 1 e sostituire $\nu_{spettrometro}$ con $\gamma B_0/2\pi$ nell'equazione 14.24 per ottenere

$$\delta_1 - \delta_2 = (\sigma_2 - \sigma_1) \times 10^6 \qquad (14.25)$$

Notare che la separazione tra le due righe di assorbimento nella la scala dello spostamento chimico non dipende dal campo magnetico applicato.

ESEMPIO 14.3 Si dimostri che le scale superiore ed inferiore della figura 14.7 sono coerenti con i due segnali indicati con a e b. Si dia una stima della differenza degli spostamenti chimici degli atomi di idrogeno indicati con a e b. Quale sarebbe la separazione tra i due segnali in uno spettrometro a 270 MHz?

Soluzione
Il segnale a si trova approssimativamente a 480 Hz, utilizzando pertanto l'equazione 14.23, troviamo che

$$\delta_a = \left(\frac{480 \text{ Hz}}{60 \text{ MHz}}\right) \times 10^6 = 8.0 \text{ ppm}$$

Analogamente, il segnale b a 230 Hz corrisponde a $\delta_b = 3.8$ ppm.

La separazione tra i due segnali è $\delta_a - \delta_b = 8.0 \text{ ppm} - 3.8 \text{ ppm} = 4.2$ ppm, perciò l'equazione 14.25 dà

$$\sigma_b - \sigma_a = 4.2 \times 10^{-6}$$

In uno spettrometro a 270 MHz, la separazione in frequenza tra i due segnali sarebbe (equazione 14.24)

$$\begin{aligned} \nu_a - \nu_b &= \nu_{spettrometro}(\delta_a - \delta_b) \times 10^{-6} \\ &= (270 \text{ MHz})(4.2 \text{ ppm}) \times 10^{-6} \\ &= 1130 \text{ Hz} \end{aligned}$$

La separazione è differente sulla scala in hertz, ma rimane la stessa sulla scala dello spostamento chimico.

ESEMPIO 14.4 Si dimostri che

$$\delta_H = (\sigma_{TMS} - \sigma_H) \times 10^6$$

e si interpreti questo risultato.

Soluzione
Semplicemente, si ponga $\delta_1 = \delta_H$, $\delta_2 = 0$ e $\sigma_2 - \sigma_1 = \sigma_{TMS} - \sigma_H$ nell'equazione 14.25. Questo risultato afferma che lo spostamento chimico di un dato protone diminuisce al crescere della costante di schermaggio (finché δ_H rimane positivo).

14.5. Gli spostamenti chimici dipendono dall'intorno chimico del nucleo

Dal momento che lo schermaggio di un nucleo è causato dall'aumento delle correnti elettroniche che si stabiliscono nella molecola grazie all'applicazione del campo esterno, possiamo aspettarci che il grado di schermaggio cresca all'aumentare della densità elettronica attorno al nucleo. Come descritto dall'equazione 14.21, maggiore è la costante di schermaggio, maggiore è il campo magnetico necessario per produrre la risonanza. Così, secondo l'esempio 14.4, ci attendiamo che maggiore è la densità elettronica, minore è lo spostamento chimico e la risonanza avrà luogo a campi più alti (verso destra nello spettro). La tabella 14.3 elenca alcuni tipici spostamenti chimici delle molecole organiche. (Notare che tutti gli spostamenti chimici sono positivi; questa è un'altra ragione per usare il TMS come standard.) La tabella 14.3 mostra che i nuclei di idrogeno presenti negli alcani assorbono a campi relativamente alti, ossia possiedono spostamenti chimici abbastanza piccoli (con δ che va da 0.8 a 1.7). Gli atomi di idrogeno negli alcani sono schermati relativamente bene dagli elettroni circostanti. Se introduciamo un gruppo elettron-attrattore su un atomo di carbonio di un alcano, come in CH_3Cl, gli atomi di idrogeno saranno meno schermati, il valore di σ sarà minore e i nuclei di idrogeno assorbiranno a intensità più basse del campo magnetico, cioè presenteranno spostamenti chimici più alti. Questo spostamento verso bassi campi aumenta con il numero di gruppi annessi elettron-attrattori, come mostrano i seguenti dati:

CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
$\delta = 0.23$	$\delta = 3.05$	$\delta = 5.33$	$\delta = 7.26$

Tabella 14.3
Spostamenti chimici di nuclei di idrogeno immersi in vari intorni chimici o elettronici

Tipo di composto	Tipo di protone	Esempio	δ
	Tetrametilsilano	$(CH_3)_4Si$	0
Alcano	$RC\underline{H}_3$	$CH_3CH_2C\underline{H}_3$	0.8–1.0
Alcano	$R_2C\underline{H}_2$	$(CH_3)_2C\underline{H}_2$	1.2–1.4
Alcano	$R_3C\underline{H}$	$(CH_3)_3C\underline{H}$	1.4–1.6
Aromatico	$Ar\underline{H}$	Benzene	6.0–8.5
Aromatico	$ArC\underline{H}_3$	*p*-Xilene	2.2–2.5
Cloroalcano	$RC\underline{H}_2Cl$	$CH_3C\underline{H}_2Cl$	3.4–3.8
Bromoalcano	$RC\underline{H}_2Br$	$CH_3C\underline{H}_2Br$	3.3–3.6
Iodoalcano	$RC\underline{H}_2I$	$CH_3C\underline{H}_2I$	3.1–3.3
Etere	$ROC\underline{H}_2R$	$CH_3OC\underline{H}_2CH_3$	3.3–3.9
Estere	$RCOOC\underline{H}_2R$	$CH_3COOC\underline{H}_2CH_3$	3.7–4.1
Estere	$RC\underline{H}_2COOR$	$CH_3C\underline{H}_2COOCH_3$	2.0–2.2
Chetone	$RCOC\underline{H}_3$	$CH_3COC\underline{H}_3$	2.1–2.6

Inoltre, come ci si può aspettare, esiste una correlazione tra l'elettronegatività e lo spostamento chimico; maggiore è l'elettronegatività di X in CH_3X, maggiore è lo spostamento chimico:

CH_3I	CH_3Br	CH_3Cl	CH_3F
$\delta = 2.16$	$\delta = 2.68$	$\delta = 3.05$	$\delta = 4.26$

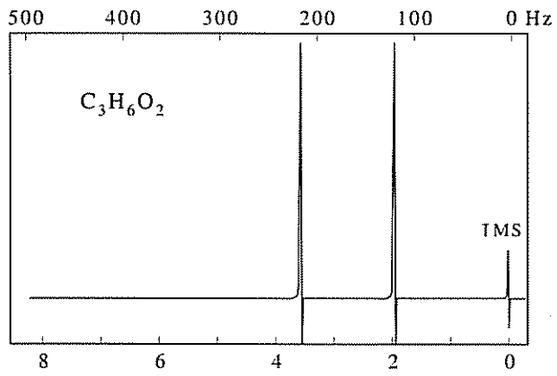
L'effetto dell'elettronegatività può essere anche trasmesso ad atomi di carbonio adiacenti:

$\mathbf{CH_3}Cl$	$\mathbf{CH_3}—CH_2Cl$	$\mathbf{CH_3}—CH_2—CH_2Cl$
$\delta = 3.05$	$\delta = 1.42$	$\delta = 1.04$

Nello spettro NMR del formiato di metile (figura 14.7), i due segnali (non contando il segnale di riferimento che proviene dal TMS) sono dovuti ai nuclei di idrogeno, come indicato nella figura. Nella tabella 14.3, osserviamo che il segnale più piccolo proviene dall'idrogeno indicato con *a* nella figura 14.7 e che il segnale più intenso proviene dagli idrogeni del metile.

Le aree relative dei due picchi nella figura 14.7 rispecchiano il numero di atomi di idrogeno equivalenti in ciascun insieme. Ogni atomo di idrogeno di un insieme dà il suo contributo al segnale osservato, perciò l'area del picco di un segnale è proporzionale al numero di atomi di idrogeno che generano quel segnale. Le aree relative del segnale presenti nella figura 14.7 sono nel rapporto di 3:1, in accordo quantitativo col numero di atomi di idrogeno equivalenti presenti nei due insiemi del formiato di metile. Le aree relative spesso sono difficili da determinare visualmente, ma vengono misurate elettronicamente dallo spettrometro NMR. In molti spettrometri, lo spostamento chimico e le aree relative di ciascun picco vengono stampati in maniera digitale proprio sullo spettro.

ESEMPIO 14.5 Supponiamo di avere un composto che sappiamo essere l'acetato di metile (CH_3COOCH_3) oppure il formiato di etile ($HCOOCH_2CH_3$). Entrambe le sostanze possiedono la stessa formula molecolare, $C_3H_6O_2$. Dato che lo spettro NMR del composto è quello mostrato qui sotto,



determinare di quale sostanza si tratta.

Soluzione
Dalla formula di Lewis dell'acetato di metile, osserviamo che esso possiede due gruppi metilici. Un gruppo metilico è connesso ad un atomo di ossigeno, mentre l'altro è attaccato ad un atomo di carbonio. Di conseguenza, questi due gruppi metilici non sono equivalenti, quindi l'acetato di metile possiede due insiemi di nuclei di idrogeno equivalenti, ciascuno contenente tre atomi di idrogeno. La formula di Lewis del formiato di etile suggerisce che vi sono tre insiemi differenti di atomi di idrogeno in questa molecola. Siccome nello spettro NMR si osservano solamente due segnali, concludiamo che il composto sconosciuto deve essere l'acetato di etile. Per maggiore sicurezza, si noti che le posizioni dei due segnali sono in accordo con i valori forniti nella tabella 14.3 e le aree relative sono nel rapporto 1:1.

14.6. L'accoppiamento spin–spin può dare luogo a multipletti negli spettri NMR

Esiste un'importante caratteristica degli spettri NMR che non abbiamo ancora discusso. Per osservare questa caratteristica, consideriamo il composto 1,1,2-tricloroetano. In questa molecola, esistono due insiemi di atomi di idrogeno. Un insieme contiene un atomo di idrogeno, l'altro contiene due atomi di idrogeno strutturalmente equivalenti. Di conseguenza, prevediamo che lo spettro NMR contenga due segnali le cui aree stanno nel rapporto 1:2. Lo spettro NMR dell'1,1,2-tricloroetano è mostrato nella figura 14.8. Lo spettro sembra essere più complicato di quanto previsto. Al posto dei due picchi, si presentano due gruppi di picchi poco distanziati. Un gruppo consiste di tre picchi ravvicinati (indicati con *a*), mentre l'altro consiste di due picchi ravvicinati (indicati con *b*). I segnali generati dai due raggruppamenti di atomi di idrogeno nell'1,1,2-tricloroetano si dice che sono *separati* (*split*). I tre picchi indicati con *a* nella figura 14.8 vengono denominati collettivamente *tripletto*, mentre i due picchi indicati con *b* vengono chiamati *doppietto*.

Nella figura 14.8, le aree del doppietto e del tripletto stanno nel rapporto 2:1, come avevamo previsto, ma perché avviene la separazione? Bisogna ricordare che i protoni si comportano come minuscoli magneti e perciò creano un proprio campo magnetico. Quindi, su ogni dato nucleo di idrogeno non solo agiranno il campo magnetico esterno e quello generato dal moto degli elettroni circostanti, ma anche il campo magnetico dovuto ai dipoli magnetici dei nuclei di idrogeno vicini, situati sugli atomi di carbonio adiacenti. L'effetto dei nuclei di idrogeno circostanti è quello di scindere in multipletti il segnale di quel dato nucleo di idrogeno. L'interazione tra gli spin nucleari è detta *interazione spin-spin*.

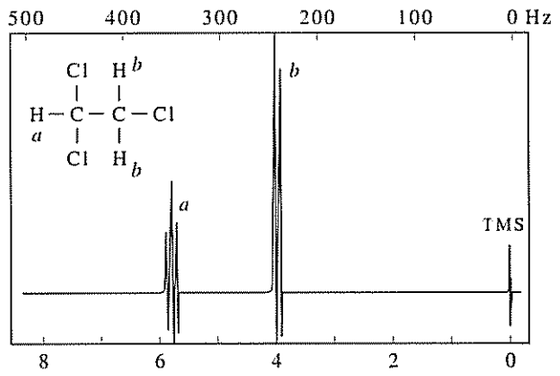


Figura 14.8
Lo spettro NMR dello 1,1,2-tricloroetano rilevato da uno spettrometro a 60 MHz. Nella formula di Lewis, vi sono due insiemi di atomi di idrogeno, etichettati con *a* e con *b*. Al posto di due singoli picchi nello spettro, c'è un segnale che consiste di tre picchi molto vicini (un tripletto) ed un segnale formato da due picchi molto vicini (un doppietto). Si dice che i segnali dovuti ai due raggruppamenti di atomi di idrogeno si sono separati. La separazione osservata fornisce informazioni sul numero di protoni adiacenti a ciascun insieme di atomi di idrogeno equivalenti. Le aree relative che giacciono sotto i due multipletti stanno nel rapporto 1:2, in accordo col numero di atomi di idrogeno presenti nei due insiemi.

Ora prenderemo in considerazione in maniera quantitativa questa scissione in multipletti, dovuta all'interazione spin-spin. Per semplicità, consideriamo una molecola avente soltanto due atomi di idrogeno situati in diversi intorni elettronici. In assenza di interazione spin-spin, l'operatore hamiltoniano di spin di tale molecola consiste di due termini simili all'equazione 14.14, ma con B_z al posto di $B_0(1-\sigma_j)$, dove σ_j è lo spostamento chimico del nucleo di idrogeno j-esimo. Pertanto, possiamo scrivere $\hat{H}$ nella maniera seguente

$$\hat{H} = -\gamma B_0(1-\sigma_1)\hat{I}_{z1} - \gamma B_0(1-\sigma_2)\hat{I}_{z2} \tag{14.26}$$

Questo operatore hamiltoniano non possiede termini che tengano conto dell'interazione tra gli spin situati su nuclei di idrogeno vicini. L'espressione classica dell'interazione tra due momenti di dipolo magnetico contiene un fattore $\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2$, in cui $\boldsymbol{\mu}_1$ e $\boldsymbol{\mu}_2$ sono i momenti di dipolo magnetico. Quantisticamente, $\boldsymbol{\mu}$ è proporzionale allo spin $\mathbf{I}$ (equazione 14.9), quindi possiamo tenere conto dell'effetto dell'accoppiamento spin-spin includendo un termine proporzionale a $\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2$ nell'operatore hamiltoniano. (Si osservi un termine simile nell'equazione 8.55.) Sia la costante di proporzionalità uguale a J_{12}, perciò scriviamo l'operatore hamiltoniano di spin per un sistema interagente di due spin come segue

$$\hat{H} = -\gamma B_0(1-\sigma_1)\hat{I}_{z1} - \gamma B_0(1-\sigma_2)\hat{I}_{z2} + \frac{hJ_{12}}{\hbar^2}\,\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2 \tag{14.27}$$

Nel termine di interazione spin-spin è stato incluso il fattore $h/\hbar^2$ per esprimere J_{12} in unità di hertz. La grandezza J_{12} viene chiamata *costante di accoppiamento spin-spin*.

In questo paragrafo, assumeremo che il termine di interazione spin-spin possa essere trattato per mezzo della teoria perturbativa al primo ordine. L'operatore hamiltoniano di spin imperturbato e il termine di perturbazione sono

$$\hat{H}^{(0)} = -\gamma B_0(1-\sigma_1)\hat{I}_{z1} - \gamma B_0(1-\sigma_2)\hat{I}_{z2} \tag{14.28}$$

e

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{hJ_{12}}{\hbar^2}\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2 \tag{14.29}$$

Le funzioni d'onda imperturbate sono i quattro prodotti delle funzioni di spin per un sistema di due spin:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \alpha(1)\alpha(2) & \psi_2 &= \beta(1)\alpha(2) \\ \psi_3 &= \alpha(1)\beta(2) & \psi_4 &= \beta(1)\beta(2) \end{aligned} \tag{14.30}$$

Va ricordato dal paragrafo 7–4 che l'energia al primo ordine è data da (equazioni 7.47 e 7.48)

$$E_j = E_j^{(0)} + \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_j^* \hat{H}^{(1)} \psi_j \tag{14.31}$$

dove τ_1 e τ_2 sono variabili di spin. (Qui non facciamo uso di σ per indicare la variabile di spin, come abbiamo fatto nel paragrafo 8–4 e nell'equazione 14.2, per evitare di fare confusione con la notazione delle costanti di schermaggio.) Le $E_j^{(0)}$ sono date da

$$\hat{H}^{(0)}\psi_j = E_j^{(0)}\psi_j \tag{14.32}$$

in cui le ψ_j sono date nell'equazione 14.30. Per esempio, $E_1^{(0)}$ può essere determinata facilmente sfruttando il fatto che $\hat{I}_{zj}\alpha(j) = \frac{\hbar}{2}\alpha(j)$ per j =1 e 2:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(0)}\psi_1 &= \hat{H}^{(0)}\alpha(1)\alpha(2) \\ &= -\gamma B_0(1-\sigma_1)\hat{I}_{z1}\alpha(1)\alpha(2) - \gamma B_0(1-\sigma_2)\hat{I}_{z2}\alpha(1)\alpha(2) \\ &= -\frac{\hbar\gamma B_0(1-\sigma_1)}{2}\alpha(1)\alpha(2) - \frac{\hbar\gamma B_0(1-\sigma_2)}{2}\alpha(1)\alpha(2) \\ &= E_1^{(0)}\alpha(1)\alpha(2) = E_1^{(0)}\psi_1 \end{aligned} \tag{14.33}$$

pertanto

$$E_1^{(0)} = -\hbar\gamma B_0\left(1 - \frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right) \tag{14.34}$$

ESEMPIO 14.6 Dimostrare che $E_3^{(0)} = \hbar\gamma B_0(\sigma_1-\sigma_2)/2$.

Soluzione
Per determinare $E_3^{(0)}$, usiamo

$$\hat{H}^{(0)}\psi_3 = E_3^{(0)}\psi_3$$

Quindi, abbiamo

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(0)}\psi_3 &= \hat{H}^{(0)}\alpha(1)\beta(2) \\ &= -\gamma B_0(1-\sigma_1)\hat{I}_{z1}\alpha(1)\beta(2) - \gamma B_0(1-\sigma_2)\hat{I}_{z2}\alpha(1)\beta(2) \\ &= -\frac{\hbar\gamma B_0(1-\sigma_1)}{2}\alpha(1)\beta(2) + \frac{\hbar\gamma B_0(1-\sigma_2)}{2}\alpha(1)\beta(2) \\ &= \frac{\hbar\gamma B_0}{2}(\sigma_1-\sigma_2)\alpha(1)\beta(2) \end{aligned}$$

perciò

$$E_3^{(0)} = \frac{\hbar\gamma B_0}{2}(\sigma_1-\sigma_2) \tag{14.35}$$

Analogamente (esercizio 14–16), si ha

$$E_2^{(0)} = -\frac{\hbar\gamma B_0}{2}(\sigma_1-\sigma_2) \tag{14.36}$$

e

$$E_4^{(0)} = \hbar\gamma B_0\left(1 - \frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right) \tag{14.37}$$

Per calcolare le correzioni al primo ordine, dobbiamo calcolare integrali del tipo

$$H_{ii} = \frac{hJ_{12}}{\hbar^2}\int d\tau_1 d\tau_2 \psi_i^* \hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2 \psi_i \tag{14.38}$$

Il prodotto scalare $\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2$ è (Appendice C)

$$\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2 = \hat{I}_{x1}\hat{I}_{x2} + \hat{I}_{y1}\hat{I}_{y2} + \hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2} \tag{14.39}$$

L'integrale contenente $\hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2}$ è piuttosto facile da calcolare grazie all'equazione 14.3b. Se prendiamo $\psi_1 = \alpha(1)\alpha(2)$ per fare un esempio, otteniamo

$$\begin{aligned} \hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2}\alpha(1)\alpha(2) &= [\hat{I}_{z1}\alpha(1)][\hat{I}_{z2}\alpha(2)] \\ &= \frac{\hbar}{2}\alpha(1)\frac{\hbar}{2}\alpha(2) = \frac{\hbar^2}{4}\alpha(1)\alpha(2) \end{aligned}$$

e così

$$\begin{aligned} H_{z,11} &= \frac{hJ_{12}}{\hbar^2}\int d\tau_1 d\tau_2 \alpha^*(1)\alpha^*(2)\hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2}\alpha(1)\alpha(2) \\ &= \frac{hJ_{12}}{\hbar^2}\frac{\hbar^2}{4}\int d\tau_1 \alpha^*(1)\alpha(1)\int d\tau_2 \alpha^*(2)\alpha(2) \\ &= \frac{hJ_{12}}{4} \end{aligned} \tag{14.40}$$

In modo simile (esercizio 14–17), scopriamo che

$$H_{z,22} = H_{z,33} = -\frac{hJ_{12}}{4} \tag{14.41}$$

e

$$H_{z,44} = \frac{hJ_{12}}{4} \tag{14.42}$$

Gli integrali contenenti $\hat{I}_{x1}\hat{I}_{x2}$ e $\hat{I}_{y1}\hat{I}_{y2}$ non sono così facili da calcolare. Gli esercizi che vanno dal 14–18 al 14–21 sono una guida attraverso la dimostrazione che

$$\begin{aligned} \hat{I}_x\alpha &= \frac{\hbar}{2}\beta \qquad & \hat{I}_y\alpha &= \frac{i\hbar}{2}\beta \\ \hat{I}_x\beta &= \frac{\hbar}{2}\alpha \qquad & \hat{I}_y\beta &= -\frac{i\hbar}{2}\alpha \end{aligned} \tag{14.43}$$

Per praticità, queste equazioni assieme alla 14.3b sono elencate nella tabella 14.4. Usando queste relazioni, vediamo, ad esempio, che

$$\begin{aligned} \hat{I}_{x1}\hat{I}_{x2}\alpha(1)\alpha(2) &= [\hat{I}_{x1}\alpha(1)][\hat{I}_{x2}\alpha(2)] \\ &= \frac{\hbar}{2}\beta(1)\frac{\hbar}{2}\beta(2) = \frac{\hbar^2}{4}\beta(1)\beta(2) \end{aligned}$$

pertanto

$$\begin{aligned} H_{x,11} &= \frac{hJ_{12}}{\hbar^2}\int\int d\tau_1 d\tau_2 \alpha^*(1)\alpha^*(2)\hat{I}_{x1}\hat{I}_{x2}\alpha(1)\alpha(2) \\ &= \frac{hJ_{12}}{\hbar^2}\int\int d\tau_1 d\tau_2 \alpha^*(1)\alpha^*(2)\frac{\hbar^2}{4}\beta(1)\beta(2) \\ &= \frac{hJ_{12}}{4}\int d\tau_1 \alpha^*(1)\beta(1)\int d\tau_2 \alpha^*(2)\beta(2) = 0 \end{aligned}$$

dove abbiamo sfruttato l'ortogonalità delle funzioni α e β. Analogamente, possiamo far vedere che i termini x e y in $\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2$ non contribuiscono in questo caso ad alcuna energia al primo ordine (esercizio 14–22), perciò l'energia di ciascun livello al primo

Tabella 14.4
Riassunto dei risultati dell'azione di $\hat{I}_x$, $\hat{I}_y$ e $\hat{I}_z$ su α e β.

$\hat{I}_x\alpha = \frac{\hbar}{2}\beta$	$\hat{I}_y\alpha = \frac{i\hbar}{2}\beta$	$\hat{I}_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha$
$\hat{I}_x\beta = \frac{\hbar}{2}\alpha$	$\hat{I}_y\beta = -\frac{i\hbar}{2}\alpha$	$\hat{I}_z\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta$

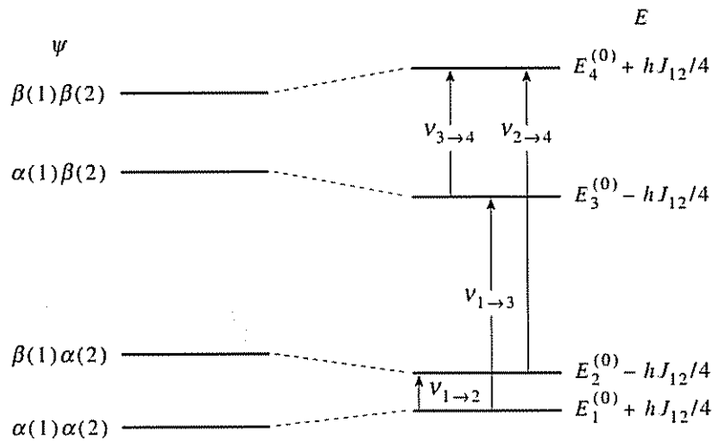


Figura 14.9
I livelli energetici di un sistema di due spin calcolati per mezzo della teoria perturbativa al primo ordine. Le transizioni permesse sono rappresentate dalle frecce verticali.

ordine è

$$\begin{aligned} E_1 &= -h\nu_0\left(1 - \frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right) + \frac{hJ_{12}}{4} \\ E_2 &= -\frac{h\nu_0}{2}(\sigma_1 - \sigma_2) - \frac{hJ_{12}}{4} \\ E_3 &= \frac{h\nu_0}{2}(\sigma_1 - \sigma_2) - \frac{hJ_{12}}{4} \\ E_4 &= h\nu_0\left(1 - \frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right) + \frac{hJ_{12}}{4} \end{aligned} \tag{14.44}$$

dove

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \tag{14.45}$$

I livelli energetici dati dall'equazione 14.44 (congiuntamente alle transizioni permesse) sono disegnati nella figura 14.9.

La regola di selezione per le transizioni tra stati di spin nucleare dice che soltanto un tipo di nucleo alla volta può subire una transizione. Cioè, le transizioni permesse per l'assorbimento (come indicato nella figura 14.9) sono

$$\begin{aligned} \alpha(1)\alpha(2) &\longrightarrow \beta(1)\alpha(2) \qquad & (1 \to 2) \\ \alpha(1)\alpha(2) &\longrightarrow \alpha(1)\beta(2) \qquad & (1 \to 3) \\ \beta(1)\alpha(2) &\longrightarrow \beta(1)\beta(2) \qquad & (2 \to 4) \\ \alpha(1)\beta(2) &\longrightarrow \beta(1)\beta(2) \qquad & (3 \to 4) \end{aligned}$$

Le frequenze associate alle transizioni permesse sono

$$\begin{aligned} \nu_{1\to2} &= \nu_0(1-\sigma_1) - \frac{J_{12}}{2} \\ \nu_{1\to3} &= \nu_0(1-\sigma_2) - \frac{J_{12}}{2} \\ \nu_{2\to4} &= \nu_0(1-\sigma_2) + \frac{J_{12}}{2} \\ \nu_{3\to4} &= \nu_0(1-\sigma_1) + \frac{J_{12}}{2} \end{aligned} \tag{14.46}$$

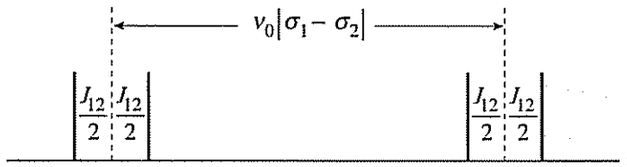


Figura 14.10
Lo schema di separazione nello spettro al primo ordine di un sistema di spin AX. I centri dei doppietti si trovano ad una distanza $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$, mentre la separazione all'interno di ciascun doppietto è J_{12}

Possiamo esprimere queste quattro frequenze di risonanza come segue

$$\begin{aligned} \nu_1^{\pm} &= \nu_0(1-\sigma_1) \pm \frac{J_{12}}{2} \\ \nu_2^{\pm} &= \nu_0(1-\sigma_2) \pm \frac{J_{12}}{2} \end{aligned} \tag{14.47}$$

Considerando che J_{12} è abbastanza piccola per giustificare l'uso della teoria perturbativa al primo ordine, sappiamo che le quattro frequenze di risonanza si presentano come una coppia di gruppi di due linee molto vicine, ovvero due doppietti, come schematizzato nella figura 14.10. I centri dei doppietti si trovano ad una distanza $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$, mentre la separazione dei picchi *all'interno* dei due doppietti è J_{12}. Una molecola nella quale i due nuclei di idrogeno si trovano in intorni chimici molto differenti, in maniera tale che $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2| \gg J_{12}$, si chiama *sistema AX*. La figura 14.11 è un disegno dello spettro NMR di un sistema di spin AX rilevato a 90 MHz e 200 MHz. Nello spettro a 90 MHz, un doppietto è centrato in 130 Hz e l'altro in 210 Hz. La separazione all'interno del doppietto è 6.5 Hz. Nello spettro a 200 MHz, ν_0 si trova in 200 MHz, perciò i due doppietti sono centrati in

$$\text{centro del doppietto 1} = (130 \text{ Hz})\left(\frac{200 \text{ MHz}}{90 \text{ MHz}}\right) = 289 \text{ Hz}$$

e l'altro in

$$\text{centro del doppietto 2} = (210 \text{ Hz})\left(\frac{200 \text{ MHz}}{90 \text{ MHz}}\right) = 467 \text{ Hz}$$

cosicché la loro separazione cresce da 80 Hz (rilevata a 90 MHz) a 178 Hz (rilevata a 200 MHz). Tuttavia, la spaziatura tra i doppietti è ancora 6.5 Hz perché J_{12} non dipende dalla frequenza dello spettrometro.

La condizione per l'uso della teoria perturbativa al primo ordine è che $J_{12} \ll \nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$, e ciò conduce ad avere due doppietti separati. Tale spettro si chiama *spettro al primo ordine*. Valori tipici delle costanti di accoppiamento sono intorno a 5 Hz, così risulterà uno spettro del primo ordine se la separazione tra i multipletti è 100 Hz o valori simili. Per esempio, nella figura 14.8, $J = 6$ Hz e $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2| =$

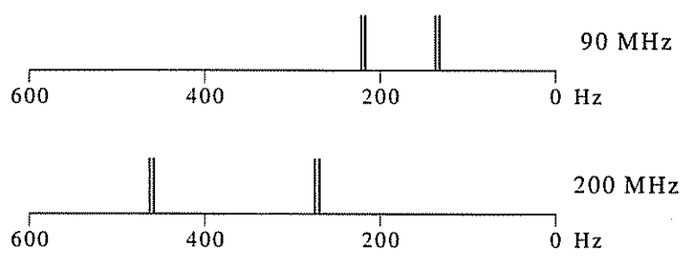


Figura 14.11
Spettri idealizzati di un sistema di spin AX rilevati a 90 MHz (sopra) e 200 MHz (sotto). Gli spettri mostrano che la separazione tra i centri dei doppietti cresce all'aumentare della frequenza dello spettrometro, ma che la separazione all'interno dei doppietti è indipendente dalla frequenza dello spettrometro.

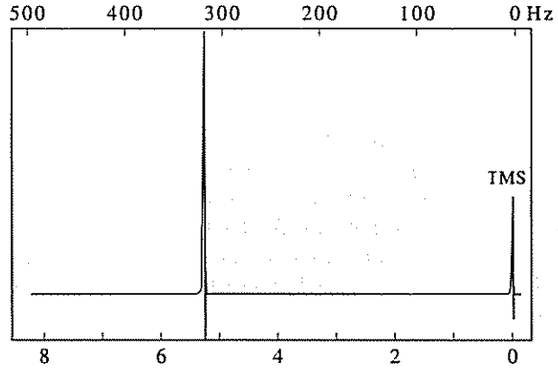


Figura 14.12
Spettro NMR del diclorometano rilevato da uno spettrometro a 60 MHz.

110 Hz. Nel paragrafo 14.9, vedremo che lo spettro risultante non consisterà di due doppietti separati di uguale intensità a meno che $J_{12} \ll \nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$.

La designazione "AX" per descrivere il sistema a due spin discusso in precedenza deriva da una notazione comunemente utilizzata negli studi NMR. Per una data molecola, ad ogni atomo di idrogeno non equivalente viene assegnata una lettera, A, B, C e così via. Se esiste più di un atomo di idrogeno di un tipo, utilizziamo un indice per indicarne il numero, come in A_3 o B_2. Agli atomi di idrogeno, i cui spostamenti chimici sono relativamente simili in intensità, vengono assegnate lettere che sono vicine nell'alfabeto, come AB. Agli atomi di idrogeno, i cui spostamenti chimici differiscono di una quantità relativamente grande, vengono assegnate lettere che sono lontane nell'alfabeto, come AX. Quindi, un sistema con $J_{12} \ll \nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$ è un sistema AX. Uno avente $J_{12} \approx \nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$ è un sistema AB. La figura 14.8 evidenzia che l'1,1,2-tricloroetano è un esempio di sistema A_2X quando il suo spettro NMR viene registrato a 60 MHz.

14.7. L'accoppiamento spin–spin tra protoni chimicamente equivalenti non viene osservato

Nel paragrafo precedente abbiamo visto che lo spettro al primo ordine di un sistema AX conduce ad uno spettro NMR che consiste di due doppietti. La figura 14.12 illustra lo spettro del diclorometano, nel quale i due atomi di idrogeno sono chimicamente equivalenti (un sistema A_2). Notare che in questo caso lo spettro consiste solamente di un singoletto. Non solo i protoni assorbono alla stessa frequenza, come ci si può aspettare, ma non si osserva alcuna separazione del segnale per effetto dell'accoppiamento spin-spin, contrariamente alle aspettative.

L'operatore hamiltoniano di spin di un sistema A_2 è (si veda l'equazione 14.27)

$$\hat{H} = -\gamma B_0(1-\sigma_A)\hat{I}_{z1} - \gamma B_0(1-\sigma_A)\hat{I}_{z2} + \frac{hJ_{AA}}{\hbar^2}\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2 \tag{14.48}$$

L'operatore hamiltoniano di spin di un sistema A_2 è simile a quello di un sistema AX, eccetto il fatto che in questo caso le due costanti di schermaggio sono uguali. Come nel precedente paragrafo, useremo la teoria perturbativa per determinare lo spettro al primo ordine. Utilizzeremo

$$\hat{H}^{(0)} = -\gamma B_0(1-\sigma_A)(\hat{I}_{z1} + \hat{I}_{z2}) \tag{14.49}$$

come operatore hamiltoniano imperturbato e

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{hJ_{AA}}{\hbar^2}\,\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2 \tag{14.50}$$

come termine perturbativo. Una differenza fondamentale tra la trattazione con la teoria perturbativa al primo ordine di un sistema AX ed un sistema A_2 è nella forma delle funzioni d'onda di spin imperturbate. Dal momento che i due nuclei sono equivalenti, cioè indistinguibili, nel caso A_2 dobbiamo fare uso delle combinazioni delle α e delle β che sono o simmetriche o antisimmetriche, come abbiamo fatto nel paragrafo 8–5 quando abbiamo sviluppato le funzioni d'onda di spin dei due elettroni di un atomo di elio. Le quattro combinazioni accettabili sono

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \alpha(1)\alpha(2) & \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] & \phi_4 &= \beta(1)\beta(2) \end{aligned} \tag{14.51}$$

Ora possiamo utilizzare l'equazione 14.31 per calcolare le quattro energie del primo ordine. Per esempio,

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^{(0)} + E_1^{(1)} \\ &= \int\int d\tau_1 d\tau_2 \alpha^*(1)\alpha^*(2)\left[-\gamma B_0(1-\sigma_A)(\hat{I}_{z1}+\hat{I}_{z2})\right]\alpha(1)\alpha(2) \\ &+ \int\int d\tau_1 d\tau_2 \alpha^*(1)\alpha^*(2)\frac{hJ_{AA}}{\hbar^2}(\hat{I}_{x1}\hat{I}_{x2}+\hat{I}_{y1}\hat{I}_{y2}+\hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2})\alpha(1)\alpha(2) \end{aligned} \tag{14.52}$$

Il primo integrale dell'equazione 14.52 si calcola facilmente utilizzando il fatto che (equazioni 14.3b)

$$(\hat{I}_{z1}+\hat{I}_{z2})\alpha(1)\alpha(2) = \left(\frac{\hbar}{2}+\frac{\hbar}{2}\right)\alpha(1)\alpha(2) = \hbar\alpha(1)\alpha(2)$$

Il secondo integrale si calcola sfruttando le relazioni della tabella 14.4:

$$\begin{aligned} &(\hat{I}_{x1}\hat{I}_{x2}+\hat{I}_{y1}\hat{I}_{y2}+\hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2})\alpha(1)\alpha(2) \\ &\qquad = \frac{\hbar^2}{4}\beta(1)\beta(2) - \frac{\hbar^2}{4}\beta(1)\beta(2) + \frac{\hbar^2}{4}\alpha(1)\alpha(2) \end{aligned}$$

Per ricavare E_1, moltiplichiamo questa relazione per $\alpha^*(1)\alpha^*(2)$ ed integriamo sulle coordinate di spin. Il primo ed il secondo termine si annulleranno grazie all'ortogonalità delle funzioni di spin α e β, perciò abbiamo

$$\begin{aligned} E_1 &= -\hbar\gamma B_0(1-\sigma_A)\int d\tau_1\alpha^*(1)\alpha(1)\int d\tau_2\alpha^*(2)\alpha(2) \\ &\quad + \frac{hJ_{AA}}{\hbar^2}\frac{\hbar^2}{4}\int d\tau_1\alpha^*(1)\alpha(1)\int d\tau_2\alpha^*(2)\alpha(2) \\ &= -\hbar\gamma B_0(1-\sigma_A) + \frac{hJ_{AA}}{4} \end{aligned} \tag{14.53}$$

ESEMPIO 14.7 Calcolare E_2 al primo ordine.

Soluzione
Al primo ordine, il valore di E_2 è dato da

$$\begin{aligned} E_2 &= E_2^{(0)} + E_2^{(1)} \\ &= \int\int d\tau_1 d\tau_2 \phi_2^* \hat{H}^{(0)}\phi_2 + \int\int d\tau_1 d\tau_2 \phi_2^* \hat{H}^{(1)}\phi_2 \end{aligned} \tag{1}$$

Il primo integrale dell'equazione 1 richiede il calcolo di

$$\begin{aligned} (\hat{I}_{z1}+\hat{I}_{z2})\phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{I}_{z1}+\hat{I}_{z2})[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left(\frac{\hbar}{2}-\frac{\hbar}{2}\right)-\left(\frac{\hbar}{2}-\frac{\hbar}{2}\right)\right][\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)] = 0 \end{aligned}$$

Sostituendo questo risultato nell'equazione 1 si ha che $E_2^{(0)} = 0$. Il secondo integrale implica il calcolo del termine

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{I}_{x1}\hat{I}_{x2}+\hat{I}_{y1}\hat{I}_{y2}+\hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2})[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$$

Facendo uso delle relazioni della tabella 14.4, osserviamo che

$$\hat{I}_{x1}\hat{I}_{x2}\alpha(1)\beta(2) = \frac{\hbar^2}{4}\beta(1)\alpha(2)$$

$$\hat{I}_{x1}\hat{I}_{x2}\beta(1)\alpha(2) = \frac{\hbar^2}{4}\alpha(1)\beta(2)$$

$$\hat{I}_{y1}\hat{I}_{y2}\alpha(1)\beta(2) = \frac{\hbar^2}{4}\beta(1)\alpha(2)$$

$$\hat{I}_{y1}\hat{I}_{y2}\beta(1)\alpha(2) = \frac{\hbar^2}{4}\alpha(1)\beta(2)$$

$$\hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2}\alpha(1)\beta(2) = -\frac{\hbar^2}{4}\alpha(1)\beta(2)$$

$$\hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2}\beta(1)\alpha(2) = -\frac{\hbar^2}{4}\beta(1)\alpha(2)$$

Mettendo tutto insieme, si ottiene

$$(\hat{I}_{x1}\hat{I}_{x2}+\hat{I}_{y1}\hat{I}_{y2}+\hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2})[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)] = -\frac{3\hbar^2}{4}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$$

e la sostituzione di questo risultato nell'equazione 1 dà

$$E_2 = E_2^{(1)} = -\frac{3hJ_{AA}}{4} \tag{14.54}$$

Analogamente, scopriamo che (esercizio 14–27)

$$E_3 = \frac{hJ_{AA}}{4} \tag{14.55}$$

e

$$E_4 = \hbar\gamma B_0(1-\sigma_A) + \frac{hJ_{AA}}{4} \tag{14.56}$$

Questi quattro livelli energetici sono illustrati nella figura 14.13. Le regole di selezione non solo affermano che uno spin alla volta subisce la transizione, ma che

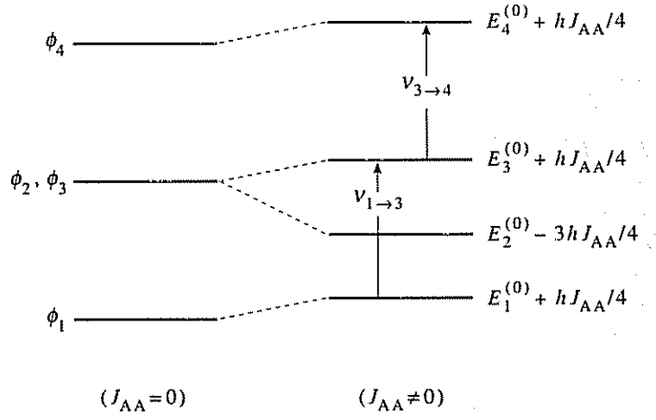


Figura 14.13
I livelli energetici di un sistema A_2 calcolati per mezzo della teoria perturbativa al primo ordine. Le due transizioni permesse, indicate tramite frecce verticali, possiedono la medesima frequenza (equazione 14.57). Le funzioni d'onda sono definite nella 14.51.

sono permesse solo le transizioni tra stati aventi stessa simmetria di spin (esercizio 14-39). Pertanto, le transizioni permesse sono $1 \to 3$ e $3 \to 4$. Le frequenze corrispondenti a queste transizioni sono

$$\nu_{1\to3} = \nu_{3\to4} = \frac{E_3 - E_1}{h} = \frac{\gamma B_0(1-\sigma_A)}{2\pi} = \nu_0(1-\sigma_A) \qquad (14.57)$$

Quindi, sebbene l'accoppiamento spin-spin tra protoni equivalenti alteri i livelli energetici, le regole di selezione sono tali che l'effetto della costante di accoppiamento spin-spin si annulli nelle frequenze di transizione, cosicché in una molecola come il diclorometano si osserva soltanto una sola risonanza protonica (figura 14.12).

14.8. La regola $n+1$ si applica solamente agli spettri del primo ordine

La separazione osservata nel caso dell'1,1,2-tricloroetano nella figura 14.8 mostra un doppietto ed un tripletto, mentre quella nel caso del cloroetano nella figura 14.14 mostra un tripletto ed un quadrupletto. In ciascun caso, la scissione può essere prevista da una semplice regola chiamata *regola* $n+1$. La regola $n+1$ afferma che se un protone è vicino a n protoni equivalenti, allora il suo segnale NMR si

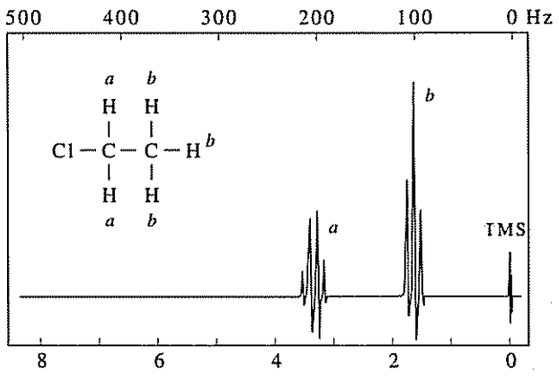


Figura 14.14
Spettro NMR del cloroetano rilevato da uno spettrometro a 60 MHz. Gli insiemi equivalenti di atomi di idrogeno sono etichettati con *a* e *b*.

separerà in $n+1$ picchi ravvicinati. Ciascun protone è sensibile al numero di protoni equivalenti situati sugli atomi di carbonio adiacenti a quello con cui esso è legato.

Per illustrare la regola $n+1$, si consideri l'1,1,2-tricloroetano, il cui spettro NMR è illustrato nella figura 14.8. I due atomi di idrogeno equivalenti indicati con *b* sono prossimi all'atomo di idrogeno *a* (figura a margine). I due insiemi di atomi di idrogeno formano legami con atomi di carbonio adiacenti. Di conseguenza, i nuclei dei due atomi di idrogeno etichettati con *b* scindono il segnale generato dal nucleo dell'atomo di idrogeno *a* in un tripletto ($n+1 = 2+1 = 3$). A sua volta, il nucleo dell'atomo di idrogeno indicato con *a* scinde il segnale generato dai nuclei degli atomi di idrogeno *b* in un doppietto ($n+1 = 1+1 = 2$). Comunque, il rapporto tra l'area sottesa dal segnale del doppietto e quella sottesa dal segnale del tripletto è ancora uguale a 2:1, in accordo con il numero di atomi di idrogeno equivalenti che si trovano in ciascun insieme. Notare che non vi è separazione tra i nuclei degli atomi di idrogeno indicati con *b*. La separazione dei segnali e la regola $n+1$ si applicano solamente ai gruppi di atomi di idrogeno non equivalenti di una molecola.

Lo spettro NMR del cloroetano (figura 14.14) possiede due insiemi di atomi di idrogeno equivalenti, così nello spettro NMR esistono due segnali. I due atomi di idrogeno indicati con *a* sono vicini a tre atomi di idrogeno equivalenti (indicati con *b*). Quindi, il segnale generato dai nuclei di idrogeno *a* si scinde in un quadrupletto ($n+1 = 3+1 = 4$) per effetto dei tre nuclei di idrogeno adiacenti *b*. Il segnale dovuto ai tre nuclei di idrogeno *b* si scinde, per effetto dei due nuclei di idrogeno confinanti *a*, in un tripletto ($n+1 = 2+1 = 3$). Le aree relative del quadrupletto e del tripletto stanno nel rapporto 2:3, in accordo col numero di atomi di idrogeno presenti in ciascun insieme.

Nel caso dell'1,1-dicloroetano (figura 14.15), vi sono due insiemi di atomi di idrogeno equivalenti, contenenti uno e tre atomi di idrogeno. Ne deriva che lo spettro NMR presenta due segnali principali, uno costituito da un doppietto e l'altro da un quadrupletto, inoltre il rapporto tra l'area sottesa dal doppietto e quella sottesa dal quadrupletto è 3:1.

Per spiegare qualitativamente le basi della regola $n+1$, si consideri la risonanza dovuta agli atomi di idrogeno indicati con *b* nello spettro dell'1,1,2-tricloroetano (figura 14.8). Su ognuno di questi atomi di idrogeno agisce il campo magnetico generato dal nucleo dell'atomo di idrogeno *a*. Questo nucleo può essere allineato in una delle due sole orientazioni possibili ($\pm 1/2$) rispetto al campo magnetico applicato dall'esterno. Queste due orientazioni producono campi magnetici leggermente differenti, perciò sui nuclei degli atomi di idrogeno *b* agiscono due intensità del campo magnetico leggermente differenti. Di conseguenza, i nuclei con etichetta *b*

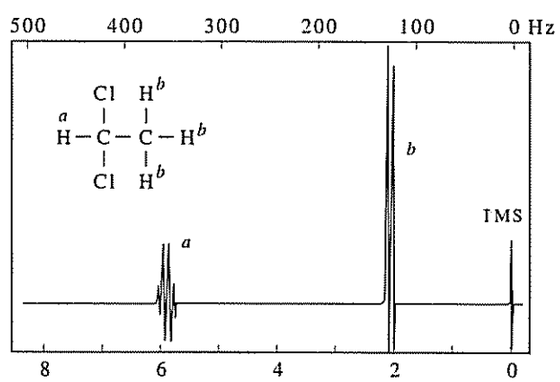


Figura 14.15
Spettro NMR dello 1,1-dicloroetano rilevato da uno spettrometro a 60 MHz. Gli insiemi equivalenti di atomi di idrogeno sono indicati con *a* e *b*.

assorbono in due posizioni dello spettro NMR leggermente differenti, dando luogo ad un doppietto. Quindi, osserviamo che un insieme avente un solo atomo di idrogeno equivalente vicino produce un doppietto.

Ora si consideri l'atomo di idrogeno indicato con *a* nella figura 14.8. In questo caso, il nucleo è vicino a due atomi di idrogeno equivalenti. Ognuno di questi nuclei deve essere allineato in una delle due sole orientazioni possibili. Questa richiesta conduce a quattro casi:

$$\begin{array}{ccc} & \uparrow\downarrow & \\ \downarrow\downarrow & \downarrow\uparrow & \uparrow\uparrow \end{array}$$

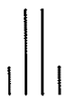
Siccome un protone non può essere distinto dall'altro equivalente, le due combinazioni centrali ($\uparrow\downarrow$ e $\downarrow\uparrow$) producono lo stesso campo, quantunque in maniera due volte più probabile rispetto alle altre due combinazioni ($\uparrow\uparrow$ o $\downarrow\downarrow$). Perciò, il segnale dovuto all'atomo di idrogeno *a* nell'1,1,2-tricloroetano si scinde in un tripletto, avente il picco centrale di grandezza doppia rispetto agli altri due. Ciò conduce allo schema di tripletto 1:2:1 mostrato nella figura 14.8.

Possiamo fare uso del cloroetano per spiegare la separazione prodotta da un inseme di tre atomi di idrogeno equivalenti vicini. Utilizzando lo stesso argomento di prima, scriviamo i seguenti casi:

$$\begin{array}{cccc} & \uparrow\downarrow\downarrow & \uparrow\uparrow\downarrow & \\ & \downarrow\uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow\uparrow & \\ \downarrow\downarrow\downarrow & \downarrow\downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow\uparrow & \uparrow\uparrow\uparrow \end{array}$$

Tale schema di combinazioni di spin protonici porta ad un quadrupletto di intensità 1:3:3:1, come mostrato nel caso degli atomi di idrogeno *a* nello spettro del cloroetano della figura 14.14. La tabella 14.5 riassume la separazione in multipletti rilevata negli spettri al primo ordine.

Tabella 14.5
La separazione in multipletti rilevata negli spettri al primo ordine.

Numero di righe contigue	1	2	3	4
Nome	Singoletto	Doppietto	Tripletto	Quadrupletto
Grandezza relativa del picco	1	1:1	1:2:1	1:3:3:1
Schema idealizzato delle intensità				

14.9. Gli spettri del secondo ordine si possono calcolare esattamente usando il metodo variazionale

La relativa semplicità degli spettri del primo ordine si deve al fatto che le costanti di accoppiamento spin-spin sono piccole in confronto alla separazione dei multipletti. Quando ciò avviene, per calcolare gli spettri possiamo utilizzare la teoria perturbativa, come abbiamo fatto nei paragrafi precedenti. Quando non ci troviamo in questo caso, possiamo ancora determinare correttamente gli spettri, ma dobbiamo ricorrere ad un calcolo variazionale.

Consideriamo una molecola contenente due atomi di idrogeno non equivalenti. L'operatore hamiltoniano di spin di questo sistema è (equazione 14.27)

$$\hat{H} = -\gamma B_0(1-\sigma_1)\hat{I}_{z1} - \gamma B_0(1-\sigma_2)\hat{I}_{z2} + \frac{hJ_{12}}{\hbar^2}\hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_2 \qquad (14.58)$$

Per questo sistema esistono in totale quattro possibili funzioni d'onda di spin:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \alpha(1)\alpha(2) & \phi_2 &= \alpha(1)\beta(2) \\ \phi_3 &= \beta(1)\alpha(2) & \phi_4 &= \beta(1)\beta(2) \end{aligned} \qquad (14.59)$$

Possiamo calcolare *esattamente* i livelli energetici di spin usando una combinazione lineare delle equazioni 14.59,

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \qquad (14.60)$$

come funzione di prova di un calcolo variazionale. In altre parole, usiamo c_1, c_2, c_3 e c_4 come parametri variazionali e minimizziamo la quantità

$$E = \frac{\int\int d\tau_1 d\tau_2 \psi^* \hat{H} \psi}{\int\int d\tau_1 d\tau_2 \psi^* \psi} \qquad (14.61)$$

In genere, i calcoli variazionali non sono esatti, ma in questo caso l'equazione 14.60 rappresenta *tutte* le possibili funzioni di spin a due protoni, pertanto la ψ risultante è la più generale possibile e il calcolo variazionale produrrà un risultato esatto. Quando si minimizza l'equazione 14.61 rispetto ai c_j, si ottiene una equazione secolare composta da un determinante 4×4 (paragrafo 7–2),

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{12} & H_{22}-E & H_{23} & H_{24} \\ H_{13} & H_{23} & H_{33}-E & H_{34} \\ H_{14} & H_{24} & H_{34} & H_{44}-E \end{vmatrix} = 0 \qquad (14.62)$$

dove

$$H_{ij} = \int\int d\tau_1 d\tau_2 \phi_i^* \hat{H} \phi_j \qquad (14.63)$$

Quando si sviluppa il determinante dell'equazione 14.62, si ottiene un polinomio di quarto grado in E, che fornisce i quattro livelli energetici permessi di un sistema con due spin. Abbiamo calcolato integrali simili agli H_{ij} quando, nel paragrafo precedente, abbiamo stimato le correzioni delle energie al primo ordine. Ciascuno di essi è abbastanza facile da calcolare sfruttando le relazioni date nella tabella 14.4.

ESEMPIO 14.8 Usando le relazioni contenute nella tabella 14.4, si calcoli H_{12}.

Soluzione
Dobbiamo calcolare l'integrale

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int\int d\tau_1 d\tau_2 \phi_1^* \hat{H} \phi_2 \\ &= \int\int d\tau_1 d\tau_2 \alpha^*(1)\alpha^*(2)\hat{H}\alpha(1)\beta(2) \end{aligned}$$

in cui $\hat{H}$ è dato nell'equazione 14.58. Perciò, per prima cosa dobbiamo calcolare termini come

$$\hat{I}_{z1}\alpha(1)\beta(2) = \frac{\hbar}{2}\alpha(1)\beta(2)$$

$$\hat{I}_{z2}\alpha(1)\beta(2) = -\frac{\hbar}{2}\alpha(1)\beta(2)$$

$$\hat{I}_{x1}\hat{I}_{x2}\alpha(1)\beta(2) = \frac{\hbar^2}{4}\beta(1)\alpha(2)$$

$$\hat{I}_{y1}\hat{I}_{y2}\alpha(1)\beta(2) = \frac{\hbar^2}{4}\beta(1)\alpha(2)$$

$$\hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2}\alpha(1)\beta(2) = -\frac{\hbar^2}{4}\alpha(1)\beta(2)$$

Quindi,

$$\begin{aligned}\hat{H}\phi_2 = \hat{H}\alpha(1)\beta(2) &= -\left[h\nu_0(1-\sigma_1) + h\nu_0(1-\sigma_2) - \frac{hJ_{12}}{4}\right]\alpha(1)\beta(2) \\ &\quad + \frac{hJ_{12}}{2}\beta(1)\alpha(2)\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}H_{12} &= -\left[h\nu_0(1-\sigma_1) + h\nu_0(1-\sigma_2) - \frac{hJ_{12}}{4}\right]\iint d\tau_1 d\tau_2 \alpha^*(1)\alpha^*(2)\alpha(1)\beta(2) \\ &\quad + \frac{hJ_{12}}{2}\iint d\tau_1 d\tau_2 \alpha^*(1)\alpha^*(2)\beta(1)\alpha(2)\end{aligned}$$

Però entrambi questi integrali sono uguali a zero: il primo grazie all'integrazione su $d\tau_2$ e il secondo grazie all'integrazione su $d\tau_1$

Nel sistema a due spin considerato, non soltanto si ha $H_{12} = 0$, ma molti degli elementi non diagonali H_{ij} sono nulli. L'unico H_{ij} non nullo con $i \neq j$ è $H_{23} = H_{32}$. Sfruttando il risultato per $\hat{H}\phi_2 = \hat{H}\alpha(1)\beta(2)$ dato nell'esempio 14–8, scopriamo che vale

$$H_{23} = \frac{hJ_{12}}{2}$$

Quando si sono calcolati tutti gli H_{ij} (esercizi che vanno dal 14–28 al 14–30), l'equazione 14.62 diventa

$$\begin{vmatrix} -d_1 - d_2 + \frac{hJ}{4} - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -d_1 + d_2 - \frac{hJ}{4} - E & \frac{hJ}{2} & 0 \\ 0 & \frac{hJ}{2} & d_1 - d_2 - \frac{hJ}{4} - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_1 + d_2 + \frac{hJ}{4} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (14.64)$$

dove $d_1 = \frac{1}{2}h\nu_0(1-\sigma_1)$, $d_2 = \frac{1}{2}h\nu_0(1-\sigma_2)$ e, per convenienza, abbiamo omesso l'indice 12 in J.

Sviluppato il determinante secolare, otteniamo per le E due equazioni di primo grado ed una di secondo. Queste ultime danno

$$\begin{aligned}E_1 &= -h\nu_0\left(1 - \frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right) + \frac{hJ}{4} \\ E_2 &= -\frac{hJ}{4} - \frac{h}{2}[\nu_0^2(\sigma_1-\sigma_2)^2 + J^2]^{1/2} \\ E_3 &= -\frac{hJ}{4} + \frac{h}{2}[\nu_0^2(\sigma_1-\sigma_2)^2 + J^2]^{1/2} \\ E_4 &= h\nu_0\left(1 - \frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right) + \frac{hJ}{4}\end{aligned} \qquad (14.65)$$

Notare che le equazioni 14.65 si riducono al risultato fornito nel paragrafo 14.7 nel caso di due protoni equivalenti quando $\sigma_1 = \sigma_2$.

Le energie fornite dalle equazioni 14.65 sono disegnate nella figura 14.16 per un sistema di due spin. Le regole di selezione discusse nei paragrafi 14.6 e 14.7 danno origine alle transizioni permesse $1 \to 2$, $1 \to 3$, $2 \to 4$ e $3 \to 4$ per protoni non equivalenti (paragrafo 14.6) e $1 \to 3$, $3 \to 4$ per protoni equivalenti (paragrafo 14.7), come illustrato nella figura 14.6.

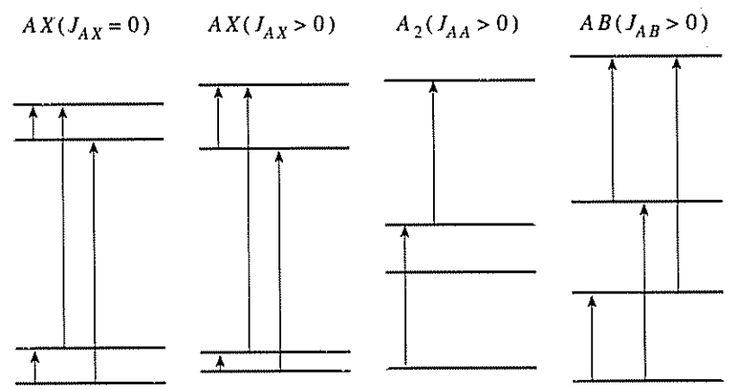


Figura 14.16
I quattro livelli energetici di un sistema di due spin per acuni valori relativi di $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$ e J. Nel caso AX, si ha $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2| \gg J$; per A_2, $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2| = 0$; infine per AB, abbiamo $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2| \approx J$. Le regole di selezione per protoni non equivalenti sono diverse rispetto al caso di protoni equivalenti.

ESEMPIO 14.9 Determinare la frequenza di risonanza della transizione $1 \to 3$ di un sistema di due spin.

Soluzione
Usando l'equazione 14.65, abbiamo

$$\begin{aligned}E_3 - E_1 = h\nu_{1\to3} &= -\frac{hJ}{4} + \frac{h}{2}[\nu_0^2(\sigma_1-\sigma_2)^2 + J^2]^{1/2} \\ &\quad + \frac{h\nu_0}{2}(2 - \sigma_1 - \sigma_2) - \frac{hJ}{4}\end{aligned}$$

ovvero

$$\nu_{1\to3} = \frac{\nu_0}{2}(2 - \sigma_1 - \sigma_2) - \frac{J}{2} + \frac{1}{2}[\nu_0^2(\sigma_1-\sigma_2)^2 + J^2]^{1/2}$$

Le quattro frequenze di risonanza permesse e le loro intensità relative sono elencate nella tabella 14.6.

Tabella 14.6
Le quattro frequenze di risonanza e le loro intensità relative in un sistema di due spin

Frequenza	Intensità relativa[a]
$\nu_{1\to2} = \frac{\nu_0}{2}(2-\sigma_1-\sigma_2) - \frac{J}{2} - \frac{1}{2}[\nu_0^2(\sigma_1-\sigma_2)^2 + J^2]^{1/2}$	$(r-1)^2/(r+1)^2$
$\nu_{1\to3} = \frac{\nu_0}{2}(2-\sigma_1-\sigma_2) - \frac{J}{2} + \frac{1}{2}[\nu_0^2(\sigma_1-\sigma_2)^2 + J^2]^{1/2}$	1
$\nu_{2\to4} = \frac{\nu_0}{2}(2-\sigma_1-\sigma_2) + \frac{J}{2} + \frac{1}{2}[\nu_0^2(\sigma_1-\sigma_2)^2 + J^2]^{1/2}$	$(r-1)^2/(r+1)^2$
$\nu_{3\to4} = \frac{\nu_0}{2}(2-\sigma_1-\sigma_2) + \frac{J}{2} - \frac{1}{2}[\nu_0^2(\sigma_1-\sigma_2)^2 + J^2]^{1/2}$	1
[a] dove $r = \left[\frac{(\Delta^2+J^2)^{1/2}+\Delta}{(\Delta^2+J^2)^{1/2}-\Delta}\right]^{1/2}$ e $\Delta = \nu_0(\sigma_1-\sigma_2)$	

Gli spettri osservati associati con le frequenze di risonanza e le intensità relative fornite nella tabella 14.6 dipendono dai valori relativi di $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$ e J, come illustrato nella figura 14.16. Si noti che per $J = 0$, esistono proprio due singoletti separati, come ci si aspetterebbe per due atomi di idrogeno distinti senza accoppiamento. All'altro estremo, quando $\sigma_1 = \sigma_2$, si hanno due atomi di idrogeno chimicamente equivalenti, con un segnale, come nel caso del diclorometano (figura 14.12). Notare che anche se in questo caso si ha $J \neq 0$, non si osserva alcun accoppiamento tra atomi di idrogeno chimicamente equivalenti.

ESEMPIO 14.10 Far vedere che nello spettro di un sistema di spin A_2 esiste soltanto un segnale di singoletto.

Soluzione
Se $\sigma_1 = \sigma_2$, allora $\Delta = 0$ e $r = 1$. Perciò, non vi è segnale (intensità nulla) per le transizioni $1 \to 2$ e $2 \to 4$ della tabella 14.6. Inoltre, quando $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$, si ha

$$\nu_{1\to3} = \nu_{3\to4} = \nu_0(1-\sigma)$$

quindi nel sistema esiste soltanto un segnale di singoletto.

Per i casi intermedi ai due estremi, $J = 0$ e $\sigma_1 = \sigma_2$, lo spettro può variare considerevolmente (figura 14.17). Questi spettri si chiamano *spettri del secondo ordine* e la regola $n+1$ non si applica a tali sistemi. Soltanto nel caso in cui $J \ll \nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$ si applica la regola $n+1$ e lo spettro consiste di due doppietti separati di pari intensità, come illustrato nella figura 14.17. Quando vale $J \ll \nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$, possiamo scrivere il termine di radice quadrata che appare nella tabella 14.6 nella forma

$$[\nu_0^2(\sigma_1-\sigma_2)^2 + J^2]^{1/2} = \nu_0(\sigma_1-\sigma_2)\left[1 + \frac{J^2}{\nu_0^2(\sigma_1-\sigma_2)^2}\right]^{1/2}$$

e poi usiamo il fatto che $J^2/\nu_0^2(\sigma_1-\sigma_2)^2 \ll 1$. In tal caso, possiamo fare uso dello sviluppo

$$(1+x)^{1/2} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \cdots$$

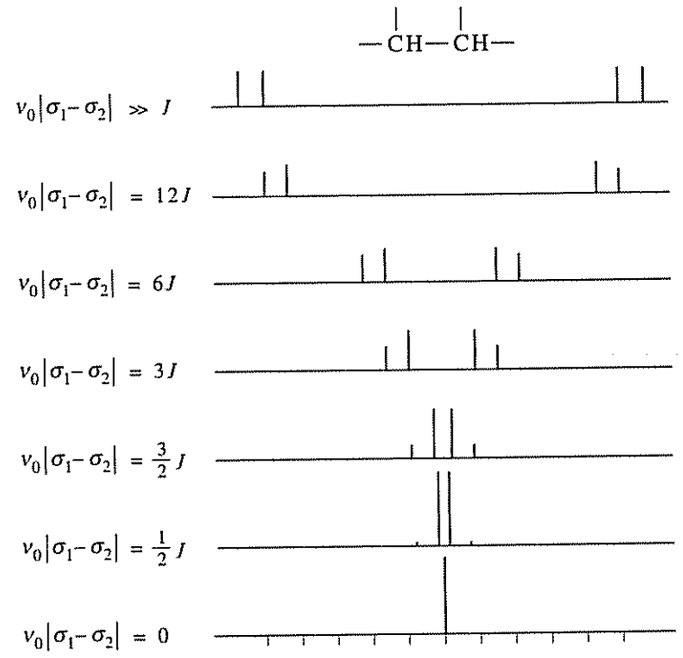


Figura 14.17
Lo schema di separazione di un sistema di due spin –CH–CH– per alcuni valori di J e $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$.

e scrivere

$$\begin{aligned}[\nu_0^2(\sigma_1-\sigma_2)^2 + J^2]^{1/2} &= \nu_0(\sigma_1-\sigma_2)\left[1 + \frac{J^2}{2\nu_0^2(\sigma_1-\sigma_2)^2} + \cdots\right] \\ &= \nu_0(\sigma_1-\sigma_2) + \cdots\end{aligned}$$

In definitiva, tenendo soltanto i termini lineari in J, dalla tabella 14.6 abbiamo

$$\begin{aligned}\nu_{1\to2} &= \nu_0(1-\sigma_1) - \frac{J}{2} \\ \nu_{3\to4} &= \nu_0(1-\sigma_1) + \frac{J}{2} \\ \nu_{1\to3} &= \nu_0(1-\sigma_2) - \frac{J}{2} \\ \nu_{2\to4} &= \nu_0(1-\sigma_2) + \frac{J}{2}\end{aligned} \tag{14.66}$$

in accordo con la nostra trattazione tramite la teoria perturbativa al primo ordine di un sistema AX (equazione 14.46). Il caso generale, in cui $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$ e J sono di intensità comparabili, può essere gestito da un calcolatore. Fortunatamente, sono disponibili programmi di calcolo per l'analisi degli spettri del secondo ordine

ESEMPIO 14.11 Facendo uso dei risultati della tabella 14.6, calcolare lo spettro di un sistema di due spin per $\nu_0 = 60$ MHz e $\nu_0 = 270$ MHz, sapendo che $\sigma_1 - \sigma_2 = 0.24 \times 10^{-6}$ e $J = 8.0$ Hz. In ciascun caso, si disegni lo spettro.

Soluzione
A 60 MHz,

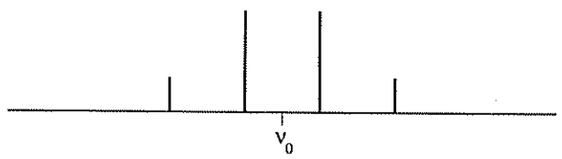
$$\nu_{1\to2} = 60 \text{ MHz} - \frac{8.0 \text{ Hz}}{2} - \frac{1}{2}[(14.4 \text{ Hz})^2 + (8.0 \text{ Hz})^2]^{1/2}$$

$$
\begin{aligned}
&= 60\ \text{MHz} - 4.0\ \text{Hz} - 8.2\ \text{Hz} \\
&= 60\ \text{MHz} - 12.2\ \text{Hz} \\
\nu_{1\to3} &= 60\ \text{MHz} - \frac{8.0\ \text{Hz}}{2} + 8.2\ \text{Hz} \\
&= 60\ \text{MHz} + 4.2\ \text{Hz} \\
\nu_{2\to4} &= 60\ \text{MHz} + \frac{8.0\ \text{Hz}}{2} + 8.2\ \text{Hz} \\
&= 60\ \text{MHz} + 12.2\ \text{Hz} \\
\nu_{3\to4} &= 60\ \text{MHz} - 4.2\ \text{Hz}
\end{aligned}
$$

Per calcolare le intensità relative, dobbiamo prima calcolare r:

$$r = \left\{ \frac{[(14.4\ \text{Hz})^2 + (8.0\ \text{Hz})^2]^{1/2} + 14.4\ \text{Hz}}{[(14.4\ \text{Hz})^2 + (8.0\ \text{Hz})^2]^{1/2} - 14.4\ \text{Hz}} \right\}^{1/2} = 3.86$$

così le intensità relative vanno da $(r-1)^2/(r+1)^2 = 0.35$ a 1. A 60 MHz, lo spettro ideale si presenta più o meno così:



A 270 MHz,

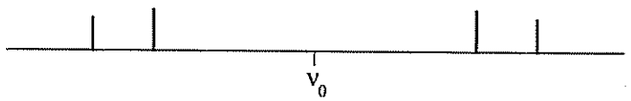
$$
\begin{aligned}
\nu_{1\to2} &= 270\ \text{MHz} - 4.0\ \text{Hz} - \frac{1}{2}[(64.8\ \text{Hz})^2 + (8.0\ \text{Hz})^2]^{1/2} \\
&= 270\ \text{MHz} - 4.0\ \text{Hz} - 32.6\ \text{Hz} \\
&= 270\ \text{MHz} - 36.6\ \text{Hz} \\
\nu_{1\to3} &= 270\ \text{MHz} + 28.6\ \text{Hz} \\
\nu_{2\to4} &= 270\ \text{MHz} + 36.6\ \text{Hz} \\
\nu_{3\to4} &= 270\ \text{MHz} - 28.6\ \text{Hz}
\end{aligned}
$$

Per le intensità a 270 MHz, si ha

$$r = \left\{ \frac{[(64.8\ \text{Hz})^2 + (8.0\ \text{Hz})^2]^{1/2} + 64.8\ \text{Hz}}{[(64.8\ \text{Hz})^2 + (8.0\ \text{Hz})^2]^{1/2} - 64.8\ \text{Hz}} \right\}^{1/2} = 16.3$$

perciò le intensità relative vanno da $(r-1)^2/(r+1)^2 = 0.78$ a 1.

Lo spettro ideale a 270 MHz, (sulla stessa scala dello spettro a 60 MHz) si presenta più o meno così:



Si noti che lo spettro a 270 MHz assomiglia ad uno spettro del primo ordine composto da due doppietti con separazione interna $J = 8.0$ Hz, ma che lo spettro a 60 MHz assomiglia ad un spettro del secondo ordine. La regola $n+1$ funziona per lo spettro a 270 MHz, ma non per lo spettro a 60 MHz.

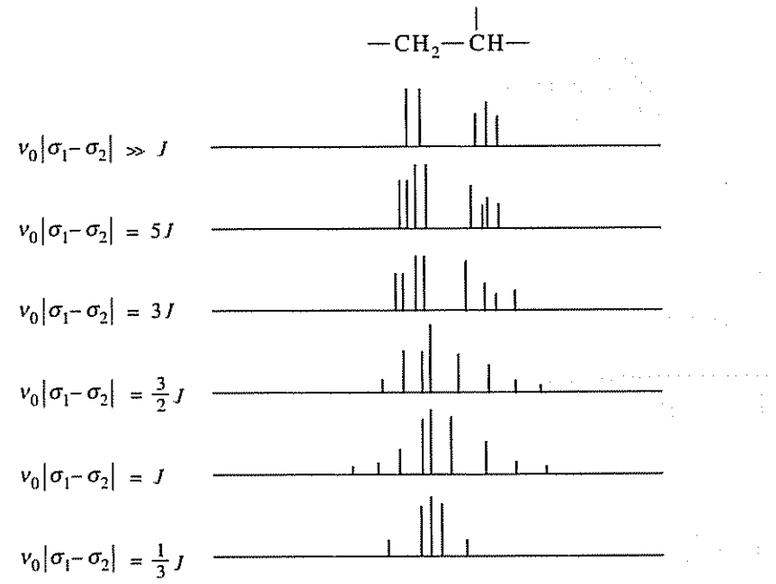


Figura 14.18
Schema di separazione di un sistema a tre spin del tipo $-CH_2-\overset{|}{C}H-$ per alcuni valori relativi di J e $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$

La figura 14.18 mostra gli spettri calcolati per un sistema a tre spin del tipo $-CH_2-\overset{|}{C}H-$. In tal caso, il determinante secolare è di dimensione 8×8 perchè esistono in totale otto ($2 \times 2 \times 2 = 8$) funzioni d'onda di spin. I calcoli degli spettri sono molto simili a quelli di un sistema a due spin, salvo il fatto che l'algebra è più complessa. Si noti dalla figura 14.18 che se $J \ll \nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$, allora la regola $n+1$ è valida e lo spettro consiste di un doppietto ed un tripletto lontani, come nel caso dell'1,1,2-tricloroetano (figura 14.8).

La figura 14.19a illustra uno spettro a 60 MHz dell'1,2,3-triclorobenzene. Gli spostamenti chimici dei due insiemi di atomi di idrogeno chimicamente equivalenti sono sufficientemente simili da dover trattare l'1,2,3-triclorobenzene come una molecola AB_2. Un confronto tra le figure 14.18 e 14.19a suggerisce che $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|/J$ sia di circa 1.5. La figura 14.19b illustra uno spettro a 270 MHz del medesimo composto. In questo caso, $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$ è abbastanza grande affinché lo spettro si

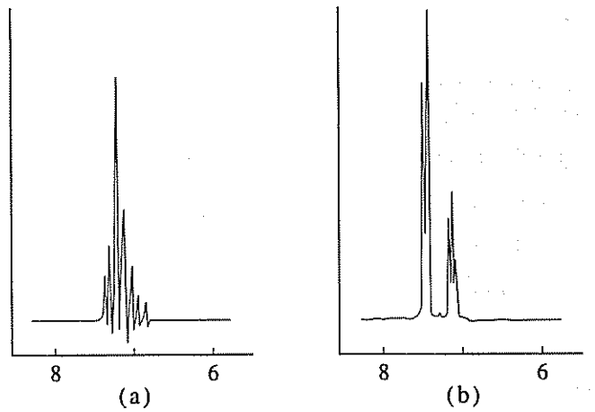


Figura 14.19
(a) Spettro a 60 MHz e (b) spettro a 270 MHz dello 1,2,3-triclorobenzene. Lo spettro a 60 MHz è del secondo ordine, mentre lo spettro a 270 MHz è del primo ordine.

presenti del primo ordine, con un doppietto ed un tripletto separati, come il primo caso illustrato nella figura 14.18. L'utilizzo di uno strumento di maggiore frequenza o maggiore intensità del campo magnetico è conveniente in questo caso, evitando le complicazioni di uno spettro del secondo ordine. I moderni spettrometri NMR lavorano a frequenze fino a 750 MHz, generando una risoluzione di gran lunga migliore.

Esercizi

14–1. Mostrare che, per un'orbita circolare, l'equazione 14.7 si riduce alla 14.6.

14–2. Quale intensità del campo magnetico si deve applicare affinché C–13 subisca transizioni di spin a 90.0 MHz?

14–3. Quale intensità del campo magnetico si deve applicare affinché avvengano transizioni di spin del protone a 270.0 MHz?

14–4. Calcolare l'intensità del campo magnetico necessaria per osservare le risonanze dei nuclei elencati nella tabella 14.1 usando uno spettrometro NMR a 300 MHz.

14–5. Risulta che, in un certo spettrometro NMR, uno spostamento chimico protonico di 2.2 ppm corrisponde ad un intervallo di frequenze di 1100 Hz. Si determini l'intensità del campo magnetico di questo spettrometro.

14–6. Dimostrare che un intervallo dello spostamento chimico di 8.0 ppm corrisponde ad un intervallo di frequenze di 480 Hz su uno spettrometro a 60 MHz. Qual è l'intervallo di frequenze su uno spettrometro a 270 MHz?

14–7. Dimostrare che le scale inferiore e superiore della figura 14.6 sono coerenti.

14–8. Si faccia uso dell'equazione 14.21 per dimostrare che $B_{\mathrm{TMS}} - B_{\mathrm{H}}$ è direttamente proporzionale a δ_{H}, in analogia con l'equazione 14.23. Si interpreti questo risultato.

14–9. Si faccia un disegno approssimativo dello spettro NMR dell'acetato di metile.

14–10. Si facciano disegni approssimativi degli spettri NMR dei due isomeri, etere dimetilico ed etanolo, poi si faccia un confronto tra essi.

14–11. Si faccia un disegno approssimativo dello spettro NMR dell'etere dietilico.

14–12. Si faccia un disegno approssimativo dello spettro NMR del 3-pentanone.

14–13. Si faccia un disegno approssimativo dello spettro NMR del propanato di metile.

14–14. Si faccia un disegno approssimativo dello spettro NMR dell'acetato di etile.

14–15. Si dimostri che l'equazione 14.27 è espressa in unità di joule.

14–16. Verificare le equazioni 14.36 e 14.37.

14–17. Verificare le equazioni 14.41 e 14.42.

14–18. Gli operatori di spin nucleare $\hat{I}_x$, $\hat{I}_y$ e $\hat{I}_z$, come tutti gli operatori di momento angolare, obbediscono alle relazioni di commutazione (esercizio 6–13)

$$[\hat{I}_x, \hat{I}_y] = i\hbar\hat{I}_z, \quad [\hat{I}_y, \hat{I}_z] = i\hbar\hat{I}_x, \text{ e } [\hat{I}_z, \hat{I}_x] = i\hbar\hat{I}_y$$

Si definiscano gli operatori (non hermitiani)

$$\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y \quad \text{e} \quad \hat{I}_- = \hat{I}_x - i\hat{I}_y \tag{1}$$

e si dimostri che

$$\hat{I}_z\hat{I}_+ = \hat{I}_+\hat{I}_z + \hbar\hat{I}_+ \tag{2}$$

e

$$\hat{I}_z\hat{I}_- = \hat{I}_-\hat{I}_z - \hbar\hat{I}_- \tag{3}$$

14–19. Usando le definizioni di $\hat{I}_+$ e $\hat{I}_-$ date nell'esercizio precedente, dimostrare che

$$\hat{I}_+\hat{I}_- = \hat{I}^2 - \hat{I}_z^2 + \hbar\hat{I}_z$$

e che

$$\hat{I}_-\hat{I}_+ = \hat{I}^2 - \hat{I}_z^2 - \hbar\hat{I}_z$$

dove

$$\hat{I}^2 = \hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2$$

14–20. Si usi l'equazione 2 dell'esercizio 14–18 ed il fatto che $\hat{I}_z\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta$ per dimostrare che

$$\hat{I}_z\hat{I}_+\beta = \hat{I}_+\left(-\frac{\hbar}{2}\beta + \hbar\beta\right) = \frac{\hbar}{2}\hat{I}_+\beta$$

Dal momento che $\hat{I}_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha$, questo risultato mostra che

$$\hat{I}_+\beta \propto \alpha = c\alpha$$

in cui c è una costante di proporzionalità. L'esercizio seguente illustrerà che $c = \hbar$, cosicché abbiamo

$$\hat{I}_+\beta = \hbar\alpha \tag{1}$$

Ora si faccia uso dell'equazione 3 dell'esercizio 14–18 e del fatto che $\hat{I}_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha$ per dimostrare che

$$\hat{I}_-\alpha = c\beta$$

dove c è una costante di proporzionalità. L'esercizio seguente illustrerà che $c = \hbar$, cosicché abbiamo

$$\hat{I}_-\alpha = \hbar\beta \tag{2}$$

Si noti che $\hat{I}_+$ "innalza" la funzione di spin da β a α, mentre $\hat{I}_-$ "abbassa" la funzione di spin da α a β. I due operatori di scala $\hat{I}_+$ e $\hat{I}_-$, si chiamano rispettivamente operatori di innalzamento e di abbassamento.

Ora si faccia vedere che una conseguenza delle proprietà dell'innalzamento e dell'abbassamento di $\hat{I}_+$ e $\hat{I}_-$ è che

$$\hat{I}_+\alpha = 0 \quad \text{e} \quad \hat{I}_-\beta = 0 \tag{3}$$

Poi si utilizzino le equazioni 1, 2 e 3 per dimostrare che

$$\hat{I}_x\alpha = \frac{\hbar}{2}\beta \qquad \hat{I}_y\alpha = \frac{i\hbar}{2}\beta$$

$$\hat{I}_x\beta = \frac{\hbar}{2}\alpha \qquad \hat{I}_y\beta = -\frac{i\hbar}{2}\alpha$$

14–21. Questo esercizio fa vedere che la costante di proporzionalità c presente in

$$\hat{I}_+\beta = c\alpha \quad \text{oppure} \quad \hat{I}_-\alpha = c\beta$$

è uguale a $\hbar$. Si inizi con

$$\int \alpha^*\alpha d\tau = 1 = \frac{1}{c^2}\int (\hat{I}_+\beta)^*(\hat{I}_+\beta)d\tau$$

Si ponga $\hat{I}_+ = \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ nel secondo fattore di questo integrale e si sfrutti il fatto che $\hat{I}_x$ e $\hat{I}_y$ sono hermitiani per ottenere

$$\int (\hat{I}_x\hat{I}_+\beta)^*\beta d\tau + i\int (\hat{I}_y\hat{I}_+\beta)^*\beta d\tau = c^2$$

Ora si prenda il complesso coniugato di entrambi i membri per avere

$$\begin{aligned}\int \beta^*\hat{I}_x\hat{I}_+\beta d\tau - i\int \beta^*\hat{I}_y\hat{I}_+\beta d\tau &= c^2\\ &= \int \beta^*\hat{I}_-\hat{I}_+\beta d\tau\end{aligned}$$

Successivamente si usi il risultato dell'esercizio 14–19 per dimostrare che

$$\begin{aligned}c^2 &= \int \beta^*\hat{I}_-\hat{I}_+\beta d\tau = \int \beta^*(\hat{I}^2 - \hat{I}_z^2 - \hbar\hat{I}_z)\beta d\tau\\ &= \int \beta^*\left(\frac{3}{4}\hbar^2 - \frac{1}{4}\hbar^2 + \frac{\hbar^2}{2}\right)\beta d\tau = \hbar^2\end{aligned}$$

ossia che $c = \hbar$.

14–22. Far vedere che

$$\begin{aligned}H_{y,11} &= \frac{hJ_{12}}{\hbar^2}\iint d\tau_1 d\tau_2 \alpha^*(1)\alpha^*(2)\hat{I}_{y1}\hat{I}_{y2}\alpha(1)\alpha(2)\\ &= 0\end{aligned}$$

e, più in generale, che

$$H_{x,jj} = H_{y,jj} = 0 \qquad j = 1,\ 2,\ 3,\ 4$$

dove $j = 1,\ 2,\ 3,\ 4$ si riferisce alle quattro funzioni di spin date dalle equazioni 14.30.

14–23. Si verifichino le equazioni 14.44.

14–24. Si verifichino le equazioni 14.46.

14–25. Si tracci un disegno come quello nella figura 14.11 di uno spettro rilevato a 500 MHz.

14–26. Per uno spettro del primo ordine con (equazioni 14.47)

$$\nu_1^{\pm} = \nu_0(1-\sigma_1) \pm \frac{J_{12}}{2}$$

e

$$\nu_2^{\pm} = \nu_0(1-\sigma_2) \pm \frac{J_{12}}{2}$$

si faccia vedere che i centri dei doppietti sono distanti $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|$ e che la separazione dei picchi all'interno dei due doppietti è J_{12}.

14–27. Si verifichino le equazioni 14.55 e 14.56.

14–28. Dimostrare che

$$H_{13} = \iint d\tau_1 d\tau_2 \alpha^*(1)\alpha^*(2)\hat{H}\beta(1)\alpha(2) = 0$$

con $\hat{H}$ dato dall'equazione 14.58.

14–29. Dimostrare che

$$\begin{aligned}H_{11} &= \iint d\tau_1 d\tau_2 \alpha^*(1)\alpha^*(2)\hat{H}\alpha(1)\alpha(2)\\ &= -\frac{1}{2}h\nu_0(1-\sigma_1) - \frac{1}{2}h\nu_0(1-\sigma_2) + \frac{hJ_{12}}{4}\end{aligned}$$

con $\hat{H}$ dato dall'equazione 14.58.

14–30. Dimostrare che

$$\begin{aligned}H_{44} &= \iint d\tau_1 d\tau_2 \beta^*(1)\beta^*(2)\hat{H}\beta(1)\beta(2)\\ &= \frac{1}{2}h\nu_0(1-\sigma_1) + \frac{1}{2}h\nu_0(1-\sigma_2) + \frac{hJ_{12}}{4}\end{aligned}$$

con $\hat{H}$ dato dall'equazione 14.58.

14–31. Dimostrare che l'equazione 14.64 conduce alla 14.65.

14–32. Fare uno schizzo dello schema di separazione di un sistema a due spin $-\overset{|}{\underset{|}{C}}H-\overset{|}{\underset{|}{C}}H-$ per $\nu_0|\sigma_1 - \sigma_2|/J = 20,\ 10,\ 5,\ 2,\ 1,\ 0.10$ e 0.01.

14–33. Dimostrare che un sistema a due spin con $J = 0$ consiste soltanto di due picchi con frequenze $\nu_0(1-\sigma_1)$ e $\nu_0(1-\sigma_2)$.

14–34. Si dimostri che

$$\nu_{1\to 2} = \frac{\nu_0}{2}(2 - \sigma_1 - \sigma_2) - \frac{J}{2} - \frac{1}{2}[\nu_0^2(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + J^2]^{1/2}$$

per un sistema generico a due spin (si veda la tabella 14.6).

14–35. Dimostrare che le frequenze date nella tabella 14.6 si riducono alle equazioni 14.66 (ed anche alle equazioni 16.46) quando $J \ll \nu_0(\sigma_1 - \sigma_2)$.

14–36. Usando i risultati della tabella 14.6, si determini lo spettro di un sistema a due spin per $\nu_0 = 60$ MHz e 500 MHz sapendo che $\sigma_1 - \sigma_2 = 0.12 \times 10^{-6}$ e $J = 8.0$ Hz.

14–37. Nel capitolo 13, abbiamo imparato che le regole di selezione per una transizione dallo stato i allo stato j sono governate da un integrale della forma (equazione 13.52)

$$\int \psi_j^* \hat{H}^{(1)}\psi_i d\tau$$

dove $\hat{H}^{(1)}$ è l'operatore hamiltoniano che provoca le transizioni da uno stato all'altro. In spettroscopia NMR, vanno presi in considerazione due campi magnetici. Il primo è il campo statico $\mathbf{B}$, che è prodotto dai magneti e allinea gli spin nucleari del campione. Solitamente assumiamo che questo campo sia orientato nella direzione z e definiamo rispetto ad esso gli stati di spin nucleare (protonico) α e β. Il secondo è un campo di radiofrequenza $\mathbf{B}_1 = \mathbf{B}_1^0 \cos 2\pi\nu t$ mediante il quale irraggiamo il campione ed induciamo le transizioni di spin nucleare. In questo caso, abbiamo

$$\hat{H}^{(1)} = -\hat{\mu}\cdot\mathbf{B}_1 = -\gamma\hat{\mathbf{I}}\cdot\mathbf{B}_1$$

Si dimostri che le regole di selezione NMR sono governate da integrali della forma

$$P_x = \int \psi_j^*\hat{I}_x\psi_i d\tau$$

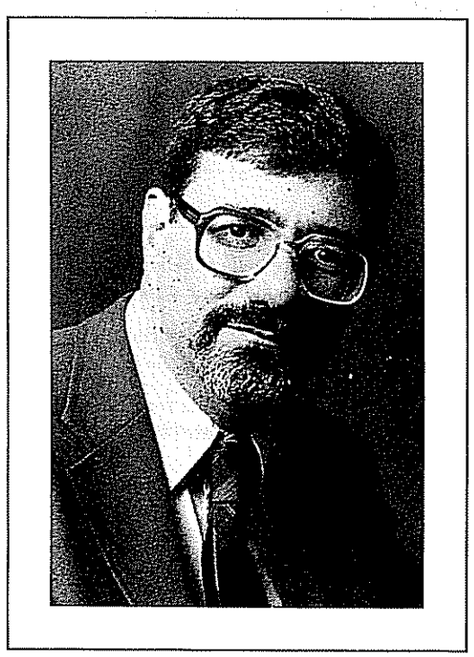
con integrali simili per $\hat{I}_y$ e $\hat{I}_z$. Ora, si dimostri che $P_x \neq 0$, $P_y \neq 0$ e $P_z = 0$, indicando che il campo di radiofrequenza deve essere perpendicolare al campo magnetico statico.

14–38. Si consideri il sistema a due spin discusso nel paragrafo 14–6. In questo caso, la regola di selezione è governata da

$$P_x = \int d\tau_1 d\tau_2 \psi_j^*(\hat{I}_{x1} + \hat{I}_{x2})\psi_i$$

con un'equazione simile per P_y. Usando la notazione fornita nelle equazioni 14.30, far vedere che le sole transizioni possibili sono $1 \to 2$, $1 \to 3$, $2 \to 4$ e $3 \to 4$.

14–39. Facendo uso delle funzioni di spin date nelle equazioni 14.51, si dimostri che le sole transizioni possibili sono $1 \to 3$ e $3 \to 4$.



Richard N. Zare è nato a Cleveland, nell'Ohio, il 19 novembre 1939. Ottenne nel 1964 il Ph.D. in chimica fisica all'Università di Harvard, e la sua tesi riguardava la distribuzione angolare attesa per le molecole fotodissociate da un raggio di luce polarizzata, e il calcolo dei fattori di Franck-Condon a partire dalle curve di energia potenziale costruite con le costanti spettroscopiche. Dopo aver insegnato nei dipartimenti di fisica e di chimica al Massachusetts Institute of Technology, all'Università del Colorado e all'Università della Columbia, nel 1977 entrò a far parte dell'Università di Stanford, dove ricopre attualmente il ruolo di professore di chimica dedicato a Marguerite Blake Wilbur. Il suo gruppo di ricerca attualmente sta studiando una varietà di argomenti che vanno dalla comprensone di base della dinamica delle reazioni chimiche alla natura dei contenuti chimici di singole celle. Zare è stato un pioniere nell'uso delle tecniche laser per studiare un'ampia gamma di problemi chimici. Nel 1988, ha scritto *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, che ora è divenuto un testo classico sul momento angolare in meccanica quantistica. Zare ha ricevuto molti premi e onorificenze, ma quello più prestigioso finora è stato la Medaglia Nazionale delle Scienze nel 1983. Nel 1996 fu eletto presidente del National Science Board, che passa in rassegna e approva i progetti e i bilanci annuali del programma complessivo della National Science Foundation.

Capitolo 15

I laser, la spettroscopia laser e la fotochimica

La parola *laser* è acronimo di "*l*ight *a*mplification by *s*timulated *e*mission of *r*adiation" (amplificazione di luce mediante emissione stimolata di radiazione). I laser trovano impiego in una grande varietà di dispositivi ed applicazioni, come gli "scanner" dei supermercati, i lettori ottici di dischi di immagazzinamento dati, i riproduttori di "compact disc", in chirurgia oftalmica ed angioplastica, per i dispositivi di puntamento militare. I laser hanno inoltre rivoluzionato la ricerca in chimica fisica. Il loro impatto nel campo della spettroscopia e delle reazioni indotte dalla luce, ovvero la *fotochimica*, è stato formidabile. Utilizzando i laser, i chimici possono fare misure sugli spettri e sulla dinamica fotochimica delle molecole in alta risoluzione sia spettrale sia temporale. Inoltre, le tecniche sono talmente sensibili al punto che si può condurre uno studio su una singola molecola. Ogni chimico oggi deve conoscere come funzionano i laser e capire le straordinarie proprietà della luce che essi generano.

Per capire come funziona un laser, dobbiamo prima acquisire informazioni riguardo ai vari cammini tramite i quali un atomo od una molecola elettronicamente eccitati possono decadere nel proprio stato fondamentale. La generazione di luce laser dipende dal tasso di decadimento di questi atomi o molecole eccitati nei loro stati fondamentali. Quindi, discuteremo un modello di "rate equation" sviluppato da Einstein che descrive la dinamica delle transizioni spettroscopiche tra livelli atomici di energia. Vedremo che ancor prima di considerare la costruzione di un laser, dobbiamo comprendere le transizioni che avvengono tra più di due livelli atomici di energia. Successivamente discuteremo i principi generali della progettazione dei laser e descriveremo alcuni tipi di laser utilizzati nei laboratori chimici di ricerca. In particolare, illustreremo le caratteristiche di funzionamento del laser esaminando in dettaglio il laser a elio-neon. Usando, come esempio, la spettroscopia laser del cloruro di iodio, ICl(g), vedremo che si possono distinguere caratteristiche spettrali che non si osservano usando i convenzionali spettrometri a lampada. Poi prenderemo in esame una reazione fotochimica, la dissociazione indotta dalla luce, ovvero la *fotodissociazione*, di ICN(g). Impareremo che il tempo richiesto affinché si rompa il legame I–CN in seguito all'assorbimento verso uno stato dissociato, può esse-

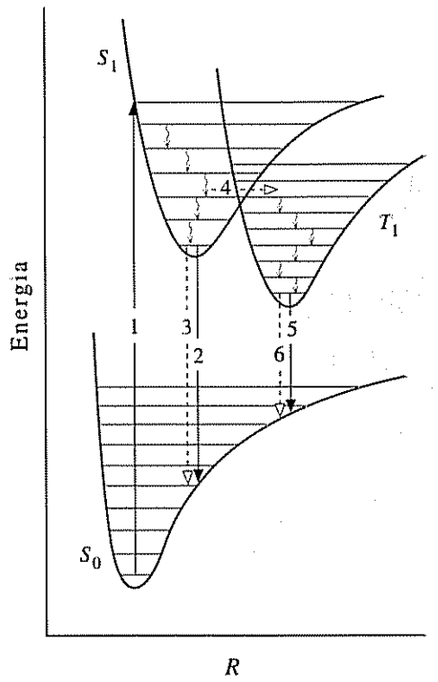


Figura 15.1
Illustrazione schematica dell'assorbimento e dei successivi cammini di decadimento radiativi e non radiativi, per una molecola biatomica elettronicamente eccitata: 1, assorbimento da S_0 a S_1; 2, fluorescenza (una transizione radiativa da S_1 a S_0); 3, conversione interna (una transizione non radiativa da S_1 a S_0); 4, conversione intersistema (una transizione non radiativa da S_1 a T_1); 5, fosforescenza (una transizione radiativa da T_1 a S_0); infine 6, conversione intersistema (una transizione non radiativa da T_1 a S_0). Le frecce ondulate tra stati vibrazionali adiacenti illustrano il processo non radiativo del rilassamento vibrazionale.

re misurato facendo uso di laser che producono impulsi luminosi della durata di femtosecondi (10^{-15} s)

15.1. Le molecole elettronicamente eccitate possono rilassarsi dopo un certo numero di processi

Una molecola non permane in uno stato eccitato indefinitamente. In seguito ad un'eccitazione verso uno stato elettronico eccitato, la molecola invariabilmente tornerà a decadere nel suo stato fondamentale. Anche se prenderemo in considerazione una molecola biatomica per illustrare il meccanismo attraverso il quale una molecola elettronicamente eccitata si possa rilassare nel suo stato fondamentale, la nostra discussione vale anche per le molecole poliatomiche. Assumeremo che lo stato elettronico fondamentale di una molecola biatomica sia uno stato di singoletto, che indichiamo con S_0. La figura 15.1 illustra un grafico delle curve di energia potenziale dello stato elettronico fondamentale, del primo stato eccitato di singoletto, S_1 e del primo stato eccitato di tripletto, T_1. (Va rammentato dal paragrafo 9–16 che l'energia dello stato di tripletto è minore di quella dello stato di singoletto) Al fine di visualizzare facilmente i vari processi, assumiamo che la lunghezza di legame di equilibrio di questi tre stati elettronici cresce nell'ordine $R_e(S_0) < R_e(S_1) < R_e(T_1)$. I livelli vibrazionali dello stato fondamentale e di quelli elettronicamente eccitati sono indicati dalle linee continue orizzontali. La separazione tra i livelli rotazionali è piccola in confronto a quella esistente tra i livelli vibrazionali, perciò vi sono livelli rotazionali discreti (non indicati nella figura) giacenti tra i livelli vibrazionali indicati.

L'assorbimento verso S_1 produce una molecola che si trova in uno stato vibrazionale eccitato (e possibilmente rotazionale) e dal nostro studio sul principio di Franck-Condon nel paragrafo 13–7, sappiamo che le transizioni elettroniche sono

rappresentate da linee verticali nei diagrammi come quello della figura 15.1. Una molecola in uno stato eccitato può decadere secondo un gran numero di differenti meccanismi. Le transizioni tra livelli energetici che coinvolgono l'assorbimento o l'emissione di radiazione si chiamano *transizioni radiative*. Le transizioni tra livelli energetici che avvengono senza l'assorbimento o l'emissione di radiazione si chiamano *transizioni non radiative*.

I vari tipi di frecce della figura 15.1 indicano i tipi di processi di rilassamento che avvengono tra i vari livelli energetici illustrati. Le frecce continue vengono usate per rappresentare le transizioni radiative, quelle ondulate per indicare le transizioni non radiative all'interno di un singolo stato elettronico, infine le frecce tratteggiate con la punta bianca per indicare le transizioni non radiative tra due stati elettronici. In assenza di collisioni, una molecola eccitata può subire solamente processi che conservano l'energia, perciò il ritorno allo stato fondamentale deve avere come conseguenza l'emissione di un fotone. Le collisioni tra una molecola eccitata ed altre molecole del campione, comunque, può risolversi in uno scambio di energia che rimuove una parte dell'energia vibrazionale in eccesso. Questo processo si chiama *rilassamento vibrazionale*.

A causa del rilassamento vibrazionale, una molecola eccitata si rilassa rapidamente nello stato vibrazionale inferiore di S_1. Una volta che la molecola ha raggiunto lo stato vibrazionale più basso di S_1, essa può decadere nello stato fondamentale S_0 emettendo un fotone (un processo radiativo) o scambiando energia in una collisione in modo da compiere una transizione non radiativa dallo stato elettronico eccitato ad uno dei livelli energetici vibro-rotazionali dello stato elettronico fondamentale della molecola. Il processo di decadimento radiativo comporta una transizione tra stati aventi la stessa molteplicità di spin e viene chiamato *fluorescenza*. Il processo di decadimento non radiativo comporta anch'esso la transizione tra stati aventi la stessa molteplicità di spin e viene chiamato *conversione interna*.

Nella figura 15.1, si noti che alcuni degli stati vibrazionali e rotazionali dello stato elettronico S_1 si sovrappongono agli stati vibrazionali e rotazionali dello stato elettronico T_1. Quando si verifica una tale sovrapposizione, la molecola può subire una transizione non radiativa tra stati con diversa molteplicità di spin, un processo chiamato *conversione intersistema*. Dal momento che la conversione intersistema comporta un cambiamento dello spin di un elettrone, essa è di solito un processo più lento rispetto alla conversione interna. Se la conversione intersistema produce una molecola nello stato T_1 con un eccesso di energia vibrazionale, allora può avvenire un rilassamento vibrazionale nello stato T_1 fintantoché la molecola raggiunge il livello $v = 0$ di questo stato. Una volta che la molecola raggiunge lo stato vibrazionale più basso all'interno dello stato T_1, essa può rilassarsi nello stato elettronico fondamentale sia emettendo un fotone (un processo radiativo) sia scambiando energia in una collisione in modo da compiere una transizione non radiativa dallo stato elettronico eccitato ad uno dei livelli energetici vibro-rotazionali dello stato elettronico fondamentale. Il processo di decadimento radiativo implica una transizione tra stati con differenti molteplicità di spin ($T_1 \rightarrow S_0$) e viene chiamato *fosforescenza*. Il processo di decadimento non radiativo implica anch'esso una transizione tra stati aventi molteplicità di spin differenti ed è quindi un'altro esempio di conversione intersistema. Siccome la fosforescenza richiede una variazione dello spin di un elettrone, è di solito di un processo più lento rispetto alla fluorescenza. Dal momento che lo stato T_1 rappresentato nella figura 15.1 si trova ad un'energia inferiore rispetto allo stato S_1, la fosforescenza ha luogo ad un'energia minore della fluorescenza. La figura 15.1 e la tabella 15.1 riassumono i vari processi di rilassamento che abbiamo descritto.

Si considerino gli spettri di assorbimento e di fluorescenza di una molecola biatomica quando $R_e(S_0) = R_e(S_1)$ In questo caso, il minimo della curva di potenziale dello stato S_1 mostrato nella figura 15.1 si troverebbe direttamente al di

Tabella 15.1
Scale temporali tipiche dei vari processi attraverso i quali una molecola che si trova in uno stato eccitato può rilassarsi.

Processo	Transizione	Variazione di molteplicità di spin	Scala temporale
Fluorescenza	Radiativa $S_1 \rightarrow S_0$	0	10^{-9} s
Conversione interna	Collisionale $S_1 \rightarrow S_0$	0	10^{-7}–10^{-12} s
Rilassamento vibrazionale	Collisionale		10^{-14} s
Conversione intersistema	$S_1 \rightarrow T_1$	1	10^{-12}–10^{-6} s
Fosforesenza	$T_1 \rightarrow S_0$	1	10^{-7}–10^{-5} s
Conversione intersistema	$T_1 \rightarrow S_0$	1	10^{-8}–10^{-3} s

sopra di quello dello stato fondamentale S_0. La figura 15.2 illustra un grafico di entrambi gli spettri di assorbimento e di fluorescenza nel caso appena descritto. I livelli energetici che danno origine alle transizioni osservate sono indicati sopra gli spettri. I numeri quantici vibrazionali dello stato elettronico fondamentale e degli stati elettronici eccitati sono indicati rispettivamente con v'' e v'. Lo spettro di assorbimento consiste di una serie di righe causate dalle transizioni dal livello $v'' = 0$ dello stato elettronico fondamentale ai livelli $v' = 0, 1, 2, 3, \ldots$ degli stati elettronici eccitati. I dati della tabella 15.1 mostrano che il rilassamento vibrazionale avviene più rapidamente del rilassamento elettronico. Pertanto, possiamo ragionevolmente assumere che la molecola eccitata si rilassa nello stato vibrazionale più basso dello stato elettronico S_1 prima che avvenga la fluorescenza. Lo spettro di fluorescenza consisterà quindi di una serie di righe generate dalle transizioni dal livello $v' = 0$ dello stato elettronico eccitato ai livelli $v'' = 0, 1, 2, \ldots$ dello stato elettronico fondamentale. Notare che entrambi gli spettri di assorbimento e di fluorescenza conterranno una transizione tra i livelli $v'' = 0$ e $v' = 0$, che viene chiamata transizione 0,0. Le rimanenti bande di assorbimento compaiono ad energie più alte rispetto alla transizione 0,0 e le rimanenti bande di fluorescenza si trovano ad energie più basse rispetto alla transizione 0,0. La distanza tra le righe nello spettro di assorbimento dipende dagli intervalli energetici tra i livelli vibrazionali dello stato elettronico eccitato. La distanza tra le righe nello spettro di fluorescenza dipende dagli intervalli energetici tra i livelli vibrazionali dello stato elettronico fondamentale. Se le frequenze vibrazionali dello stato elettronico fondamentale e dello stato elettronico eccitato sono uguali, gli spettri di assorbimento e di fluorescenza appaiono essere l'uno l'immagine speculare dell'altro, come mostrato nella figura 15.2. Le intensità relative delle righe di assorbimento e di fluorescenza si possono determinare usando il principio di Franck-Condon (paragrafo 13–7).

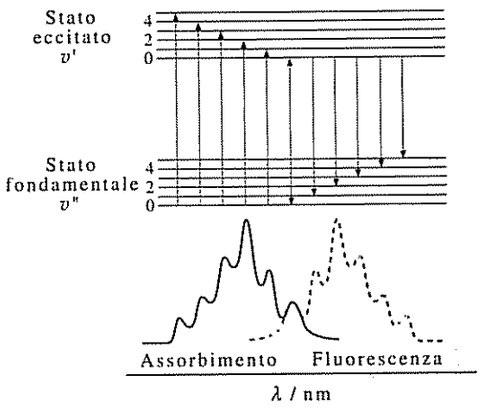


Figura 15.2
Illustrazione delle transizioni di fluorescenza di una molecola biatomica. Entrambi gli spettri di assorbimento e di fluorescenza presentano picchi in corrispondenza di una transizione tra $v'' = 0$ e $v' = 0$. La distanza tra le righe nello spettro di assorbimento è determinata dall'intervallo energetico tra gli stati vibrazionali dello stato elettronico eccitato. La distanza tra le righe nello spettro di fluorescenza è determinata dall'intervallo energetico tra gli stati vibrazionali dello stato elettronico fondamentale.

15.2. La dinamica delle transizioni spettroscopiche tra gli stati elettronici degli atomi si può descrivere per mezzo di un insieme di "rate equation"

Per capire come funziona il laser, abbiamo bisogno di conoscere la rapidità con la quale gli atomi e le molecole subiscono transizioni radiative. Per illustrare il concetto di decadimento radiativo, concentreremo la nostra discussione sugli atomi, in modo da dover considerare solamente gli stati elettronici. Le molecole possono essere trattate in maniera analoga, ma le equazioni matematiche diventano più complicate a causa della necessità di includere le transizioni tra i vari livelli vibrazionali e rotazionali oltre ai livelli elettronici. Nella realtà, molti laser si basano sulle proprietà radiative delle transizioni atomiche. Un'approccio fenomenologico che descrive i tassi ("rates") delle varie transizioni tra gli stati elettronici fu proposto da Einstein all'inizio del ventesimo secolo. L'approccio di Einstein è basato su poche semplici assunzioni che spiegano come gli atomi assorbono ed emettono fotoni. (Le sue assunzioni possono essere giustificate facendo uso della meccanica quantistica dipendente dal tempo.) L'eleganza dell'approccio di Einstein risiede nel fatto che non si fa ricorso alla meccanica quantistica, se non per assumere che i livelli energetici dell'atomo siano quantizzati.

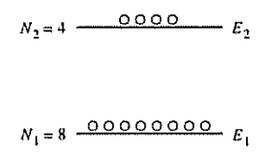


Figura 15.3
Rappresentazione schematica di un diagramma energetico a due livelli. Entrambi i livelli sono non degeneri e perciò ognuno di essi indica un singolo stato del sistema. I cerchi rappresentano il numero di atomi in ciascuno stato, otto nello stato fondamentale e quattro nello stato eccitato.

Si consideri l'interazione della luce con un campione di N_{totale} atomi identici. Per semplicità, assumeremo che ciascun atomo abbia solamente due livelli elettronici, un livello fondamentale (con energia E_1) ed un livello eccitato (con energia E_2). Per di più, assumeremo che ogni livello sia non degenere e quindi, ciascun livello rappresenti un singolo stato del sistema. Il numero di atomi in ciascuno stato viene indicato rispettivamente con N_1 e N_2 (si veda la figura 15.3). Dal momento che esistono solo due stati possibili che l'atomo può occupare, allora si ha $N_{\text{totale}} = N_1 + N_2$. Nei capitoli 17 e 18 impareremo che l'energia media di un atomo o di una molecola dipende dalla temperatura assoluta, T, ed è dell'ordine di $k_B T$, dove k_B è la costante di Boltzmann. Di conseguenza, gli atomi per i quali $E_2 - E_1$ è molto più grande dell'energia termica $k_B T$ non possiedono energia (termica) sufficiente per compiere una transizione dallo stato 1 allo stato 2. Pertanto, praticamente tutti gli atomi del campione si troveranno nello stato fondamentale, così $N_1 = N_{\text{totale}}$. Esponendo il campione alla radiazione elettromagnetica di frequenza ν_{12}, in cui $h\nu_{12} = E_2 - E_1$, alcuni atomi assorbono luce e compiono una transizione dallo stato 1 allo stato 2, (figura 15.4).

La densità di energia della luce è descritta da due grandezze in relazione tra loro. La *densità di energia radiante*, ρ, è definita come l'energia radiante per unità di volume e possiede le unità di $\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$. La *densità spettrale di energia radiante*, ρ_ν, è una misura della densità di energia radiante per unità di frequenza, $\rho_\nu = d\rho/d\nu$ e possiede le unità di J m^{-3} s. Siccome la transizione tra gli stati 1 e 2 avviene solo se viene fornita luce a $\nu = \nu_{12}$, saremo interessati alla densità spettrale di energia radiante a ν_{12}, $\rho_\nu(\nu_{12})$, della sorgente di luce incidente.

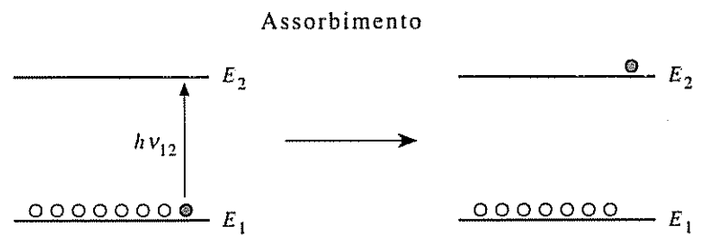


Figura 15.4
Illustrazione del processo di assorbimento. Un atomo può assorbire luce di energia $h\nu_{12} = E_2 - E_1$, la quale fa compiere all'atomo una transizione dallo stato fondamentale ad uno stato elettronicamente eccitato.

Einstein propose che il tasso di eccitazione dallo stato fondamentale allo stato elettronico eccitato fosse proporzionale a $\rho_\nu(\nu_{12})$ e a N_1, il numero di molecole presenti nello stato fondamentale al tempo t. Il tasso di eccitazione dallo stato fondamentale allo stato elettronico eccitato è dato da $-dN_1(t)/dt$, dove il segno negativo indica che $N_1(t)$ decresce al procedere del tempo. Dal momento che $-dN_1(t)/dt$ è proporzionale sia a $\rho_\nu(\nu_{12})$ sia a $N_1(t)$, possiamo scrivere

$$\text{tasso} = -\frac{dN_1(t)}{dt} \propto \rho_\nu(\nu_{12})N_1(t)$$

ovvero

$$\text{tasso} = -\frac{dN_1(t)}{dt} = B_{12}\rho_\nu(\nu_{12})N_1(t) \qquad (15.1)$$

dove B_{12} è una costante di proporzionalità chiamata *coefficiente di Einstein*. Nel coefficiente B l'indice "12" si riferisce all'ordine degli stati coinvolti nella particolare transizione che si sta discutendo $(1 \rightarrow 2)$. In assenza di ogni meccanismo di decadimento, il tasso di crescita della popolazione dello stato eccitato deve essere uguale al tasso di diminuzione della popolazione dello stato fondamentale col segno cambiato, $-dN_1(t)/dt = dN_2(t)/dt$, perché $N_1(t) + N_2(t) = N_{\text{totale}} = \text{costante}$. Quindi,

$$-\frac{dN_1(t)}{dt} = \frac{dN_2(t)}{dt} = B_{12}\rho_\nu(\nu_{12})N_1(t) \qquad \text{(solo assorbimento)} \qquad (15.2)$$

Notare che, allo scorrere del tempo, $N_1(t)$ diminuisce e $N_2(t)$ aumenta.

ESEMPIO 15.1 La luce emessa da una sorgente è espressa solitamente come misura della sua intensità. L'intensità I è definita come l'energia radiante per unità di tempo che passa attraverso la superficie di una sezione d'urto perpendicolare alla direzione di propagazione della luce. Dimostrare che

$$I = \rho c$$

dove ρ è la densità di energia radiante e c è la velocità della luce.

Soluzione

Si consideri un raggio di luce di energia radiante dQ che passa attraverso l'area dA di una sezione d'urto durante un periodo di tempo dt. L'intensità è allora definita come

$$I = \frac{dQ}{dtdA} \qquad (1)$$

e possiede le unità di $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Nel corso del tempo dt, il raggio di luce viaggia per una distanza cdt. Perciò, dQ, l'energia radiante che è passata attraverso l'area dA nel tempo dt è ora contenuta nel volume $cdAdt$. Allora, la densità di energia radiante è

$$\rho = \frac{dQ}{cdAdt} \qquad (2)$$

Risolvendo l'equazione 1 rispetto a dQ e sostituendo il risultato nella 2 abbiamo $I = \rho c$. Notare che possiamo anche definire un'intensità spettrale $I_\nu(\nu) = dI/d\nu$, che possiede le unità di $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$. Siccome $I = \rho c$, vediamo che l'intensità spettrale è legata alla densità spettrale di energia radiante attraverso la relazione $I_\nu(\nu) = \rho_\nu(\nu)c$, dove $\rho_\nu(\nu) = d\rho/d\nu$.

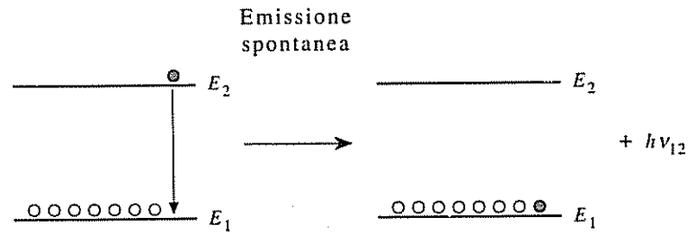


Figura 15.5
Il processo di emissione spontanea. Una certa quantità di luce di energia $h\nu_{12} = E_2 - E_1$ viene emessa da un atomo eccitato quando esso compie una transizione dallo stato elettronicamente eccitato allo stato fondamentale.

Nella discussione precedente abbiamo trattato solamente i processi di assorbimento. Gli atomi, comunque, non permangono negli stati eccitati indefinitamente. Dopo un breve tempo, un atomo emette energia e ritorna nello stato elettronico fondamentale. La trattazione di Einstein offre due percorsi attraverso i quali gli atomi decadono nello stato elettronico fondamentale: l'*emissione spontanea* e l'*emissione stimolata*. L'emissione spontanea considera il processo secondo il quale gli atomi emettono spontaneamente un fotone di energia $h\nu_{12} = E_2 - E_1$ dopo un certo tempo dall'eccitazione (figura 15.5). Il tasso dell'emissione spontanea si può descrivere tramite $-dN_2(t)/dt$, dove il segno negativo indica che $N_2(t)$ decresce allo scorrere del tempo. Noi assumiamo che il tasso di emissione spontanea sia semplicemente proporzionale al numero di atomi che si trovano nello stato eccitato, $N_2(t)$, al tempo t. La costante di proporzionalità che lega il tasso di decadimento dello stato eccitato, $-dN_2(t)/dt$, alla popolazione di quel livello, $N_2(t)$, è data da un altro coefficiente di Einstein, A_{21}:

$$-\frac{dN_2(t)}{dt} = A_{21}N_2(t) \qquad \text{(solo emissione spontanea)} \qquad (15.3)$$

Oltre all'emissione spontanea, Einstein propose che l'esposizione di un atomo in uno stato elettronico eccitato ad una radiazione elettromagnetica di energia $h\nu_{12} = E_2 - E_1$ possa stimolare l'emissione di un fotone e in questo modo riportare l'atomo nello stato fondamentale (figura 15.6). Come nel caso dell'emissione spontanea, anche il tasso di emissione stimolata dipende dal numero di molecole eccitate. Comunque, diversamente dall'emisssione spontanea, il tasso di emissione stimolata è proporzionale alla densità spettrale di energia radiante, $\rho_\nu(\nu_{12})$, oltre a $N_2(t)$, il numero di atomi nello stato 2 al tempo t. La costante di proporzionalità che lega il tasso di emissione stimolata, $-dN_2(t)/dt$, a $\rho_\nu(\nu_{12})$ e $N_2(t)$, è dato dal terzo coefficiente di Einstein, B_{21}. L'ordinamento degli indici di B è 21, indicando che la transizione ha luogo a partire dallo stato eccitato (livello 2) terminando nello stato fondamentale $(2 \rightarrow 1)$. Il tasso di decadimento di $N_2(t)$ per effetto dell'emissione

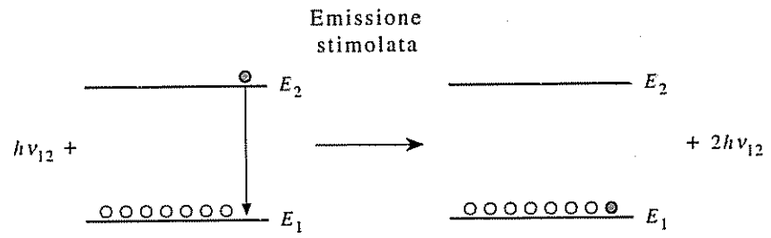


Figura 15.6
Il processo di emissione stimolata. Una luce incidente di energia $h\nu_{12} = E_2 - E_1$ stimola un atomo che si trova in uno stato elettronico eccitato ad emettere un fotone di energia $h\nu_{12}$ ed in tal modo causa la transizione dell'atomo dallo stato eccitato allo stato elettronico fondamentale.

stimolata è dato da

$$-\frac{dN_2(t)}{dt} = B_{21}\rho_\nu(\nu_{12})N_2(t) \qquad \text{(solo emissione stimolata)} \qquad (15.4)$$

Si noti che il processo di emissione stimolata amplifica l'intensità della luce; un fotone alla frequenza ν_{12} stimola un atomo ad emetterne un altro, generando così un secondo fotone alla frequenza ν_{12}. In un vasto campione di atomi, questo processo può avvenire molte volte, dando luogo ad una considerevole amplificazione del raggio di luce incidente alla frequenza ν_{12}. I laser sono dispositivi che sfruttano l'amplificazione della luce attraverso l'emissione stimolata (bisogna ricordare che la parola laser significa amplificazione di luce mediante emissione stimolata di radiazione).

Per esposizione alla luce, un campione di atomi subisce simultaneamente tutti e tre i processi: assorbimento, emissione spontanea ed emissione stimolata. Pertanto, il tasso di variazione della popolazione sia dello stato elettronico fondamentale sia dello stato elettronico eccitato è dato dalla somma dei tassi dei tre singoli processi, (equazioni 15.2, 15.3 e 15.4):

$$-\frac{dN_1(t)}{dt} = \frac{dN_2(t)}{dt} = B_{12}\rho_\nu(\nu_{12})N_1(t) - A_{21}N_2(t) - B_{21}\rho_\nu(\nu_{12})N_2(t) \qquad (15.5)$$

ESEMPIO 15.2 Quali sono le unità dei coefficienti di Einstein A e B?

Soluzione

Possiamo sfruttare le equazioni 15.3 e 15.4 per determinare le unità dei coefficienti di Einstein A e B. Primo, si consideri l'equazione 15.3:

$$-\frac{dN_2(t)}{dt} = A_{21}N_2(t)$$

La soluzione di questa equazione rispetto a A_{21} ci dà

$$A_{21} = -\left(\frac{1}{N_2(t)}\right)\left(\frac{dN_2(t)}{dt}\right)$$

Le unità di $1/N_2(t)$ e $dN_2(t)/dt$ sono rispettivamente numero^{-1} e numero$\cdot$s^{-1}, quindi le unità di A_{21} sono s^{-1}.

Ora si consideri l'equazione 15.4:

$$-\frac{dN_2(t)}{dt} = B_{21}\rho_\nu(\nu_{12})N_2(t)$$

La soluzione di questa equazione rispetto a B_{21} ci dà

$$B_{21} = -\left(\frac{1}{\rho_\nu(\nu_{12})N_2(t)}\right)\left(\frac{dN_2(t)}{dt}\right)$$

Le unità della densità spettrale di energia radiante della radiazione elettromagnetica, $\rho_\nu(\nu_{12})$, sono J$\cdot$m$^{-3}\cdot$s. Perciò, le unità di B_{21} sono

$$(\text{J}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{numero}^{-1})(\text{numero}\cdot\text{s}^{-1}) = \text{J}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-2} = \text{kg}^{-1}\cdot\text{m}$$

Un confronto tra le equazioni 15.2 e 15.4 mostra che B_{12} e B_{21} possiedono unità identiche.

I tre coefficienti di Einstein (B_{12}, B_{21} e A_{21}) risultano essere in relazione tra loro. Possiamo osservare questa relazione considerando il limite nel quale i due

stati energetici si trovano in equilibrio termico, nel qual caso N_1 e N_2 non variano più col tempo,

$$-\frac{dN_1(t)}{dt} = \frac{dN_2(t)}{dt} = 0 \qquad (15.6)$$

e $\rho_\nu(\nu_{12})$ è la densità spettrale di energia radiante all'equilibrio, che possiamo assumere proveniente da una sorgente termica di radiazione di corpo nero. Va ricordato che questa quantità è data dalla legge di distribuzione di Planck del corpo nero (equazione 1.2),

$$\rho_\nu(\nu_{12}) = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu_{12}^3}{e^{h\nu_{12}/k_\text{B}T} - 1} \qquad (15.7)$$

Se ora poniamo $dN_1/dt = 0$ nell'equazione 15.5 e risolviamo rispetto a $\rho_\nu(\nu_{12})$, allora otteniamo

$$\rho_\nu(\nu_{12}) = \frac{A_{21}}{(N_1/N_2)B_{12} - B_{21}} \qquad (15.8)$$

Nel capitolo 17 apprenderemo che per un sistema in equilibrio alla temperatura T, il numero di atomi o di molecole nello stato j aventi energia E_j è dato da

$$N_j = ce^{-E_j/k_\text{B}T} \qquad (15.9)$$

dove c è una costante di proporzionalità. L'uso dell'equazione 15.9 per gli stati 1 e 2 ci dà

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2-E_1)/k_\text{B}T} = e^{-h\nu_{12}/k_\text{B}T} \qquad (15.10)$$

all'equilibrio. Usando l'equazione 15.10 all'interno della 15.8, otteniamo

$$\rho_\nu(\nu_{12}) = \frac{A_{21}}{B_{12}e^{h\nu_{12}/k_\text{B}T} - B_{21}} \qquad (15.11)$$

Le equazioni 15.7 e 15.11 sono equivalenti soltanto se (esercizio 15–4)

$$B_{12} = B_{21} \qquad (15.12)$$

e

$$A_{21} = \frac{8h\pi\nu_{12}^3}{c^3}B_{21} \qquad (15.13)$$

Notare che abbiamo dovuto includere il processo di emissione stimolata per avere compatibilità tra la teoria di Einstein e la legge della radiazione del corpo nero di Planck.

15.3. Un sistema a due livelli non può raggiungere l'inversione di popolazione

I laser sono progettati per amplificare luce tramite l'emissione stimolata di radiazione. Affinché avvenga tale amplificazione, un fotone che passa attraverso il campione di atomi deve avere una maggiore probabilità di stimolare l'emissione da parte di un atomo elettronicamente eccitato che di essere assorbito da un atomo nel suo stato fondamentale. Questo requisito impone che il tasso di emissione stimolata sia maggiore del tasso di assorbimento, cioè che (si vedano le equazioni 15.2 e 15.4)

$$B_{21}\rho_\nu(\nu_{12})N_2 > B_{12}\rho_\nu(\nu_{12})N_1 \qquad (15.14)$$

Siccome $B_{21} = B_{12}$ (equazione 15.12), l'emissione stimolata è più probabile dell'assorbimento solamente se $N_2 > N_1$, ovvero quando la popolazione dello stato

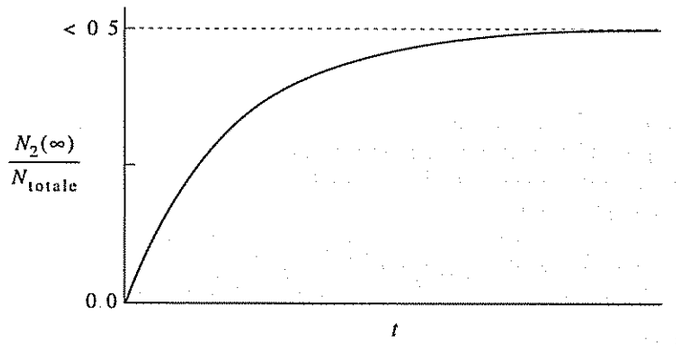


Figura 15.7
Il rapporto tra il numero di atomi nello stato elettronicamente eccitato e il numero totale di atomi, N_2/N_{totale}, disegnato in funzione del tempo per un sistema a due livelli. In tale sistema, il numero di atomi nello stato eccitato è sempre minore del numero di atomi nello stato fondamentale. Quindi, un sistema a due livelli non può mai raggiungere l'inversione di popolazione

eccitato è maggiore di quella dello stato inferiore. Tale situazione viene denominata *inversione di popolazione*. Secondo l'equazione 15.10, N_2 deve essere minore di N_1 perché $h\nu_{12}/k_BT$ è una grandezza positiva. Di conseguenza, un'inversione di popolazione, per la quale si ha $N_2 > N_1$, non costituisce una situazione di equilibrio. Perciò, per ottenere un'amplificazione luminosa, bisogna generare un'inversione di popolazione tra i livelli superiore ed inferiore. Vediamo ora se si può ottenere un'inversione di popolazione per il sistema a due livelli discusso nel paragrafo 15–2.

La "rate equation" di un sistema a due livelli non degenere è data dall'equazione 15.5:

$$-\frac{dN_1(t)}{dt} = \frac{dN_2(t)}{dt} = B\rho_\nu(\nu_{12})\{N_1(t) - N_2(t)\} - AN_2(t) \tag{15.15}$$

dove abbiamo omesso gli indici dei coefficienti di Einstein perché $B_{12} = B_{21}$ e il processo di emissione spontanea, A, avviene soltanto dallo stato 2 allo stato 1 in un sistema a due livelli. Assumendo che al tempo $t = 0$ tutti gli atomi si trovino nello stato fondamentale, in modo che $N_1 = N_{\text{totale}}$ e $N_2 = 0$, l'equazione 15.15 ci dà (esercizio 15–5):

$$N_2(t) = \frac{B\rho_\nu(\nu_{12})N_{\text{totale}}}{A + 2B\rho_\nu(\nu_{12})}\{1 - e^{-[A+2B\rho_\nu(\nu_{12})]t}\} \tag{15.16}$$

La figura 15.7 illustra un grafico di N_2/N_{totale} in funzione del tempo. Il valore della popolazione dello stato eccitato raggiunge uno stato stazionario per $t \to \infty$. Se poniamo $t \to \infty$ nell'equazione 15.16, troviamo che

$$\frac{N_2(t \to \infty)}{N_{\text{totale}}} = \frac{B\rho_\nu(\nu_{12})}{A + 2B\rho_\nu(\nu_{12})} \tag{15.17}$$

Dal momento che $A > 0$, l'equazione 15.17 dice che per ogni valore di t, si ha

$$\frac{N_2}{N_{\text{totale}}} = \frac{N_2}{N_1 + N_2} < \frac{1}{2} \tag{15.18}$$

L'equazione 15.18 rivela che il numero di atomi nello stato eccitato non può mai superare il numero di atomi nello stato fondamentale (esercizio 15–8). Pertanto, in un sistema a due livelli non si può mai avere inversione di popolazione.

ESEMPIO 15.3 Si consideri un sistema a due livelli. Un raggio di luce incidente di energia $h\nu_{12} = E_2 - E_1$ viene acceso per un istante e poi spento. Si descriva come il sistema si rilassa all'equilibrio una volta che viene spenta la sorgente di luce incidente.

Soluzione
Quando viene spenta la sorgente di luce incidente, l'unico percorso secondo il quale un atomo eccitato può ritornare nel suo stato fondamentale è per mezzo dell'emissione spontanea. Siccome $\rho_\nu(\nu_{12}) = 0$, la "rate equation" (equazione 15.5) si semplifica in

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -AN_2(t)$$

Questa equazione può essere integrata per dare

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-At}$$

Il reciproco di A viene indicato con τ_R ed è chiamato *tempo di vita media di fluorescenza* o *tempo di vita media radiativa*.

15.4. L'inversione di popolazione si può raggiungere in un sistema a tre livelli

I concetti presentati nel paragrafo 15–3 si possono generalizzare ai sistemi a molti livelli e ora dimostreremo che in un sistema a tre livelli si può ottenere l'inversione di popolazione. Nella figura 15.8 è illustrato un diagramma schematico di un sistema a tre livelli. Ancora una volta, si assume che ogni livello sia non degenere e quindi rappresenti un singolo stato del sistema. In questa figura, lo stato fondamentale viene indicato con 1 e possiede energia E_1. Abbiamo disegnato due stati eccitati, indicati con 2 e 3, i quali possiedono energie E_2 e E_3, rispettivamente. Faremo vedere che sotto certe condizioni, si può raggiungere un'inversione di popolazione tra i due stati eccitati (in altre parole, si ha che $N_3 > N_2$). Una volta preparato, tale sistema fornisce un mezzo per l'amplificazione di luce di energia $h\nu_{32} = E_3 - E_2$ e si dice che è in grado di funzionare come laser.

Nella figura 15.8 sono indicati un buon numero di processi di transizione. Le frecce con doppia punta indicano che tra i due stati si verifica sia l'assorbimento

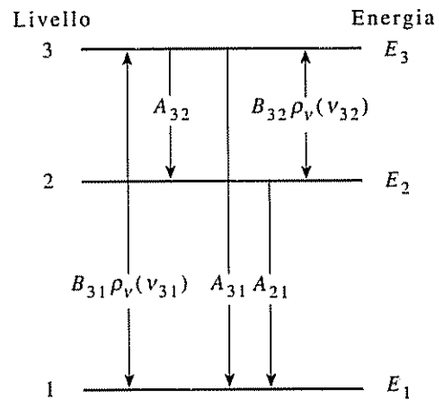


Figura 15.8
Diagramma energetico di un sistema a tre livelli. Il pompaggio di luce di frequenza data da $h\nu_{13} = E_3 - E_1$ eccita un atomo dallo stato fondamentale (stato 1) allo stato 3. Una volta popolato, questo stato eccitato può decadere per emissione spontanea verso lo stato 2 o lo stato 1 oppure per emissione stimolata ritornare nello stato fondamentale. Quegli atomi eccitati che si rilassano per emissione spontanea nello stato 2 subiranno anche un'emissione spontanea verso lo stato 1. Se sul sistema incide luce di energia $h\nu_{32} = E_3 - E_2$, si possono avere assorbimento ed emissione stimolata tra gli stati eccitati 3 e 2

sia l'emissione stimolata. Viene usato un singolo coefficiente B per l'assorbimento e l'emissione stimolata tra un insieme di due stati perché sappiamo che vale $B_{ij} = B_{ji}$. Inizialmente, tutti gli atomi si trovano nello stato fondamentale, cosicché si ha $N_1(0) = N_{\text{totale}}$. Consideriamo il caso in cui questo sistema a tre livelli viene esposto ad un raggio di luce incidente avente densità spettrale di energia radiante, $\rho_\nu(\nu_{31})$ (dove $h\nu_{31} = E_3 - E_1$), che eccita gli atomi dal livello 1 al livello 3. Un raggio di luce come questo, che viene usato per creare popolazioni di stati eccitati, viene denominato *sorgente di pompaggio*. Si presuppone che la sorgente di pompaggio non abbia densità spettrale di energia radiante a $h\nu_{12} = E_2 - E_1$ e pertanto nessun atomo viene eccitato allo stato 2. Una volta che un atomo ha popolato lo stato 3, esso può decadere per emissione stimolata nello stato 1 (processo indotto dalla sorgente di pompaggio) o per emissione spontanea nello stato 2 o nello stato 1. I tassi di emissione spontanea nello stato 2 e nello stato 1 possono essere diversi; così, dobbiamo inserire degli indici nei coefficienti A per indicare esplicitamente i due stati coinvolti nella transizione. Un atomo che si rilassa dallo stato 3 allo stato 2 può a sua volta decadere nello stato fondamentale per emissione spontanea. Se è disponibile luce di frequenza ν_{32} ($h\nu_{32} = E_3 - E_2$), tra gli stati 3 e 2 può verificarsi sia l'assorbimento sia l'emissione stimolata. La luce di questa energia è inevitabilmente presente perché è generata dal processo di emissione spontanea tra questi due livelli.

In un sistema a tre livelli, la somma delle popolazioni dei singoli livelli energetici è uguale al numero totale di atomi:

$$N_{\text{totale}} = N_1(t) + N_2(t) + N_3(t) \tag{15.19}$$

I processi indicati nella figura 15.8 danno origine ad una "rate equation" per ciascuno dei tre livelli energetici (esercizio 15–11). Dal momento che ciascun livello è non degenere, queste equazioni si applicano alle popolazioni degli stati 1, 2 e 3. Quando il sistema raggiunge l'equilibrio, la popolazione di ciascun livello rimane costante, perciò si ha $dN_1(t)/dt = 0$, $dN_2(t)/dt = 0$ e $dN_3(t)/dt = 0$. Sebbene le tre "rate equation" si possono scrivere e risolvere esattamente per generare le espressioni dei valori dipendenti dal tempo e di equilibrio di N_1, N_2 e N_3, possiamo apprendere un importante risultato considerando solamente la "rate equation" per lo stato 2. La popolazione dello stato 2, N_2, è un compromesso tra l'emissione spontanea dallo stato 3 allo stato 2 ($A_{32}N_3$), l'emissione spontanea dallo stato 2 allo stato 1 ($A_{21}N_2$), l'emissione stimolata dallo stato 3 allo stato 2 [$\rho_\nu(\nu_{32})B_{32}N_3$] e l'assorbimento dallo stato 2 allo stato 3 [$\rho_\nu(\nu_{32})B_{32}N_2$] (figura 15.8). Quando viene raggiunto l'equilibrio, si ha $dN_2/dt = 0$ e

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = 0 = A_{32}N_3 - A_{21}N_2 + \rho_\nu(\nu_{32})B_{32}N_3 - \rho_\nu(\nu_{32})B_{32}N_2 \tag{15.20}$$

L'equazione 15.20 si può risistemare per diventare

$$N_3[A_{32} + B_{32}\rho_\nu(\nu_{32})] = N_2[A_{21} + B_{32}\rho_\nu(\nu_{32})] \tag{15.21}$$

ovvero

$$\frac{N_3}{N_2} = \frac{A_{21} + B_{32}\rho_\nu(\nu_{32})}{A_{32} + B_{32}\rho_\nu(\nu_{32})} \tag{15.22}$$

Si noti che N_3 può essere più grande di N_2 se $A_{21} > A_{32}$. Pertanto, l'inversione di popolazione è possibile tra gli stati 3 e 2 quando gli atomi eccitati nello stato 3 decadono in modo relativamente lento nello stato 2 e quelli nello stato 2 decadono rapidamente nello stato fondamentale. Se questo è il caso, si può costituire una popolazione dello stato 3 e un sistema di atomi che soddisfa questa condizione può funzionare come laser. Tale sistema si chiama *mezzo amplificatore*.

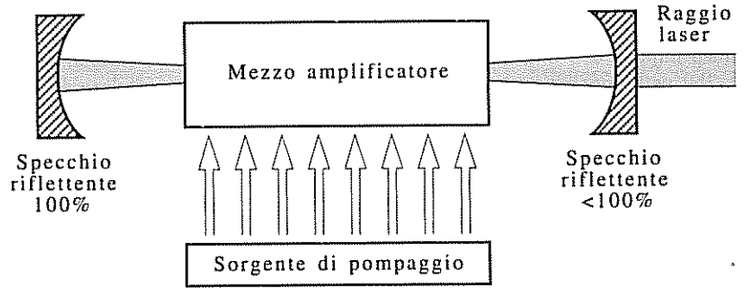


Figura 15.9
Diagramma dei componenti principali di un laser. Il mezzo amplificatore viene posto fra due specchi; la disposizione di questi componenti viene detta cavità laser. Una sorgente di pompaggio eccita gli atomi, le molecole e gli ioni che costituiscono il mezzo amplificatore. La radiazione che viene emessa dagli atomi eccitati viene diretta avanti e indietro attraverso il mezzo amplificatore usando gli specchi. Uno degli specchi possiede una riflettività minore del 100%, il che permette alla luce di fuggire dalla cavità. Questa luce uscente costituisce il raggio laser.

15.5. Cosa c'è all'interno di un laser?

I laser si compongono di tre elementi essenziali (figura 15.9): (1) un mezzo amplificatore che aumenta l'intensità della luce alla lungezza d'onda desiderata, (2) una sorgente di pompaggio che eccita il mezzo amplificatore e (3) degli specchi che dirigono il raggio di luce avanti e indietro attraverso il mezzo amplificatore. Discuteremo ognuna di queste componenti singolarmente.

Mezzo amplificatore

Il mezzo amplificatore di unlaser può essere un materiale a stato solido, una soluzione liquida o una miscela di gas. Dai tempi della pubblicazione sul primo laser nel 1960, sono stati utilizzati diversi mezzi. Nei paragrafi seguenti, discuteremo soltanto alcuni dei materiali usati correntemente come mezzi amplificatori dei laser.

Il primo laser usava una barra di rubino solido come mezzo di funzionamento laser. Il rubino è un cristallo di corindone, Al_2O_3, in cui alcuni ioni Al^{3+} sono sostituiti da impurezze ioniche Cr^{3+}. Le impurezze ioniche Cr^{3+} sono la sorgente della luce laser perché le proprietà fotofisiche dei livelli di energia elettronici di Cr^{3+} nel cristallo ospite Al_2O_3 sono adatti per il raggiungimento dell'inversione di popolazione. Il rubino naturale non è adatto come mezzo amplificatore laser a causa delle sue deformazioni e difetti cristallografici, perciò i laser a rubino utilizzano barre sintetiche accresciute a partire da miscele fuse di Cr_2O_3 e Al_2O_3. Un tipico livello di drogaggio di cromo è di circa 0.05% in massa. Esistono molti mezzi amplificatori a stato solido, come il rubino, in cui lo ione attivo (Cr^{3+} nel caso del rubino) è immerso in un materiale ospitante (Al_2O_3 nel caso del rubino). Nella tabella 15.2 sono elencati alcuni esempi di mezzi amplificatori a stato solido, assieme alle lunghezze d'onda della luce laser prodotta. Molti laser disponibili in commercio usano Nd^{3+} come mezzo amplificatore. Dalle informazioni fornite nella tabella 15.2 per vari laser che usano Nd^{3+}, va notato che il materiale ospite può influenzare la lunghezza d'onda della luce prodotta dal laser. L'uscita del laser può essere un raggio di luce continuo oppure una breve scarica di luce. Nella tabella 15.2 vediamo che i laser a stato solido possono produrre uscite laser sia continue sia ad impulsi.

Ione attivo	Ospite	Lungheza d'onda/nm	Uscita *	Durata
Cr^{3+}	Al_2O_3	694.3	Ad impulsi	10 ps
Nd^{3+}	$Y_3Al_5O_{15}$ (YAG)	1064.1	Entrambe	10–150 ps
Nd^{3+}	$Y_3Li_xF_y$ (YLF)	1054.3	Entrambe	10–100 ps
Nd^{3+}	Vetro	1059	Ad impulsi	1 ps
Ti^{3+}	Al_2O_3 (zaffiro)	780	Entrambe	10 fs–5 ps

* Il termine "entrambe" si riferisce sia all'uscita continua sia a quella ad impulsi.

Tabella 15.2
Il mezzo amplificatore (ione attivo ed ospite) e le lunghezze d'onda di vari laser a stato solido.

ESEMPIO 15.4 Un laser Nd^{3+}:YAG (YAG sta per ittrio-alluminio granato) produce impulsi con una frequenza di ripetizione di 1 kHz. Se ciascun impulso dura 150 ps e possiede un'energia radiante di 1.25×10^{-3} J, calcolare P, la potenza radiante di ciascun impulso laser e $\langle P \rangle$, la potenza radiante media del laser. Calcolare inoltre il numero di fotoni in un singolo impulso.

Soluzione
La potenza radiante è una misura dell'energia radiante per unità di tempo e possiede l'unità del watt ($1\ W = 1\ J \cdot s^{-1}$). Quindi la potenza radiante P di un singolo impulso generato dal laser descritto è

$$P = \frac{1.25 \times 10^{-3}\ J}{150 \times 10^{-12}\ s} = 8.3 \times 10^{6}\ W = 8\ 3\ MW$$

La potenza radiante media del laser è una misura dell'energia totale emessa ogni secondo dal laser, cioè

$$\langle P \rangle = (1000\ \text{impulsi} \cdot s^{-1})(1.25 \times 10^{-3}\ J\ \text{impulsi}^{-1}) = 1.25\ W$$

Un laser Nd^{3+}:YAG genera luce a $\lambda = 1064.1$ nm (tabella 15.2). L'energia radiante di un fotone di 1064.1 nm, Q_p, è

$$\begin{aligned} Q_p &= h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ J\ s)(2.998 \times 10^{8}\ m \cdot s^{-1})}{1064.1 \times 10^{-9}\ m} \\ &= 1.867 \times 10^{-19}\ J \end{aligned}$$

L'energia radiante di un impulso, Q, è data da $Q = nQ_p$, dove n è il numero di fotoni dell'impulso laser. Quindi, il numero di fotoni a 1064.1 nm contenuti in un impulso laser di 1.25×10^{-3} J è

$$n = \frac{Q}{Q_p} = \frac{1.25 \times 10^{-3}\ J}{1.867 \times 10^{-19}\ J} = 6\ 70 \times 10^{15}$$

Nella tabella 15.3 sono elencati alcuni esempi di mezzi amplificatori in fase gassosa e le lunghezze d'onda prodotte dai laser che li usano. L'elemento attivo di un laser a fase gassosa può essere un atomo di gas nobile (per esempio, il laser He–Ne, si veda il paragrafo 15–6), uno ione positivo (per esempio, il laser a Ar^+, il laser a K^+), un atomo di metallo (per esempio, il laser He–Cd, il laser a vapori di Cu), una molecola neutra (per esempio, il laser a N_2, il laser a CO_2), oppure un complesso instabile creato grazie al processo di pompaggio (per esempio, $XeCl^*$). I dati sulle lunghezze d'onda forniti nella tabella 15.3 rivelano che i laser a fase gassosa producono luce nelle regioni ultravioletta, visibile ed infrarossa dello spettro. Alcuni di questi laser sono capaci di generare luce a varie frequenze differenti. Ad esempio, il laser a CO_2 comporta un'inversione di popolazione (e quindi è capace di funzionare

Tabella 15.3
I mezzi amplificatori e le lunghezze d'onda di vari laser a fase gassosa

Mezzo amplificatore	Lunghezza d'onda/nm	Uscita	Durata dell'impulso
He(g), Ne(g)	3391, 1152, 632, 544	Continua	Continua
N_2(g)	337	Ad impulsi	1 ns
Ar^+(g)	488, 515	Continua	Continua
K^+(g)	647	Continua	Continua
CO_2(g), He(g), N_2(g)	Riga sintonizzabile attorno ai 10 000	Ad impulsi	$\geq$ 100 ns
Cu(g)	510	Ad impulsi	30 ns
He(g), Cd(g)	441, 325	Continua	Continua

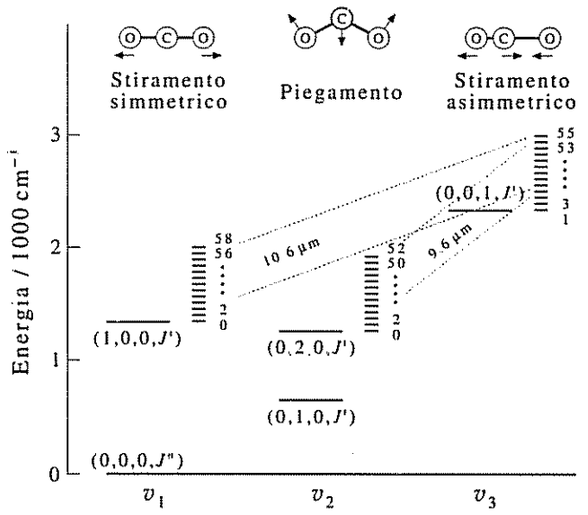


Figura 15.10
Le energie di alcuni degli stati vibro-rotazionali più bassi di CO_2 (v_1, v_2, v_3, J). La luce laser si genera stimolando l'emissione tra una coppia di stati quantici. Sono indicate le lunghezze d'onda approssimate delle transizioni tra lo stato superiore $(0,0,1,J')$ e gli stati inferiori $(1,0,0,J')$ e $(0,2,0,J')$. La lunghezza d'onda esatta dipende dai numeri quantici rotazionali degli stati superiore ed inferiore. Giacché gli stati rotazionali possiedono energie discrete, il laser a CO_2 non è sintonizzabile in modo continuo.

come laser) tra diversi livelli vibro-rotazionali dello stato elettronico fondamentale. La luce laser si può generare in piccoli passi discreti di frequenza dettati dalla separazione energetica dei livelli rotazionali di CO_2. La figura 15.10 mostra le frequenze della luce laser che può essere generata da un'inversione di popolazione tra il primo stato stato eccitato dello stiramento asimmetrico e il primo stato eccitato dello stiramento simmetrico o il secondo stato eccitato del piegamento di CO_2(g).

Dal momento che l'energia della luce laser deve corrispondere ad una differenza energetica tra due stati stazionari quantizzati del mezzo amplificatore, la luce laser deve essere monocromatica (un singolo colore). Il campo elettrico di una sorgente di luce monocromatica si può esprimere come $E = A\cos(\omega t + \phi)$, dove A è l'ampiezza, ω è la frequenza angolare della luce ($\omega = 2\pi\nu$) e ϕ è l'angolo di fase, che serve a fornire il campo di un qualche punto fisso nel tempo. Le fasi delle onde luminose generate da una lampada variano in modo casuale ($0 \leq \phi \leq 2\pi$). Al contrario, il processo di emissione stimolata impone che l'onda luminosa incidente e l'onda luminosa stimolata abbiano la stessa fase. Così, le onde luminose emesse da un laser sono tutte in fase. Questa proprietà della luce laser si chiama *coerenza*. Molte tecniche moderne di spettroscopia traggono vantaggio dalla coerenza della luce laser. In questo libro non tratteremo queste tecniche, ma è indispensabile essere al corrente sull'esistenza di questa proprietà unica della luce laser

Sorgenti di pompaggio
Esistono due procedimentiabituali per pompare il mezzo amplificatore: l'eccitazione ottica e l'eccitazione elettrica. Nell'eccitazione ottica, si sfrutta una sorgente di luce ad alta intensità per eccitare il mezzo amplificatore. In commercio si possono trovare dispositivi che fanno uso di lampade continue, lampade per "flash" e laser come sorgenti di pompaggio. La figura 15.11 illustra il sistema di pompaggio ottico adottato per il primo laser a rubino (un mezzo amplificatore a stato solido costituito da Al_2O_3 drogato con Cr^{3+}). La barra di rubino era circondata da una lampada per "flash" elicoidale ad alta intensità.

È interessante ora considerare con quale efficienza i laser convertono l'energia della sorgente di pompaggio in luce laser. L'energia della sorgente di pompaggio pone un limite superiore all'energia di uscita di un laser. A causa della discretizzazione dei livelli energetici del mezzo amplificatore, larga parte della luce di pompaggio non viene generalmente assorbita dal mezzo amplificatore. Per questo,

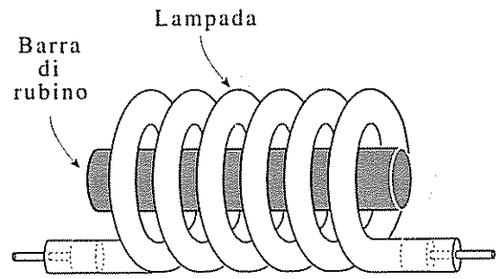


Figura 15.11
Il sistema utilizzato per pompare otticamente una barra di rubino, il mezzo amplificatore del laser omonimo. La barra di rubino viene posta all'interno di una lampada per "flash" elicoidale. La lampada emette un breve lampo di luce ad alta intensità. Questa luce eccita gli atomi di Cr^{3+} contenuti nella barra di rubino, un processo che crea un'inversione di popolazione tra i due stati elettronici degli atomi di Cr^{3+}

i laser tendono ad essere dispositivi inefficienti. Ad esempio, i laser a gas convertono solamente tra lo 0.001% e lo 0.1% dell'energia di ingresso in luce laser. I laser a stato solido sono più efficienti, raggiungendo valori di qualche punto percentuale. Certi laser come quello a CO_2 ed alcuni a semiconduttore esibiscono alte efficienze di conversione che vanno dal 50% al 70%. Se la sorgente di pompaggio popolasse soltanto il livello superiore di funzionamento laser, si potrebbe migliorare l'efficienza. Questo fatto ha indotto l'utilizzo dei laser stessi come sorgenti di pompaggio per altri laser.

L'eccitazione elettrica richiede l'uso di intense scariche elettriche per eccitare il materiale amplificatore. Questo sistema viene comunemente adottato nei laser a gas. La scarica di una grande corrente attraverso il mezzo amplificatore può essere eseguita in modo continuo oppure a brevi impulsi. Le collisioni tra gli elettroni di alta energia creati durante la scarica e tra gli atomi o le molecole racchiusi nel contenitore del gas producono atomi, molecole o ioni negli stati eccitati. Uno dei modi in cui un pompaggio elettrico produce un'inversione di popolazione verrà esaminato in dettaglio nella nostra discussione sul laser elio-neon (He-Ne) nel prossimo paragrafo.

Caratteristiche della cavità laser
La combinazione di un mezzo amplificatore con una sorgente di pompaggio non è sufficiente a realizzare un laser. Come dimostrato nel paragrafo 15–4, una volta raggiunta l'inversione di popolazione, si può amplificare la luce di una certa frequenza. Purtroppo, un sigolo passaggio di luce attraverso il mezzo amplificatore generalmente non produce una grande amplificazione dell'intensità luminosa. Per generare uscite di alta intensità, la luce deve essere direzionata avanti ed indietro attraverso il mezzo amplificatore. I laser realizzano questo compito avendo il mezzo amplificatore situato all'interno di una cavità ottica chiamata *risonatore*, che di solito è costituita da una coppia di specchi che riflettono la luce avanti ed indietro attraverso il mezzo amplificatore. Può essere amplificata soltanto la luce che viaggia nelle due direzioni lungo il percorso individuato dal mezzo amplificatore e dalla cavità riflettente. Se entrambi gli specchi fossero riflettenti al 100%, il dispositivo non produrrebbe alcuna uscita. Nel laser, uno dei due specchi riflette meno del 100%, permettendo in questo modo che un po' di luce fuoriesca dal risonatore.

15.6. Il laser elio-neon è a fase gassosa, con pompaggio a scarica elettrica e ad onda continua.

Nel 1961, venne comunicata la realizzazione del primo laser ad onda continua. Questo dispositivo, facendo uso di una miscela di elio e neon gassosi come mezzo amplificatore ed un alimentatore in corrente continua come sorgente di pompaggio,

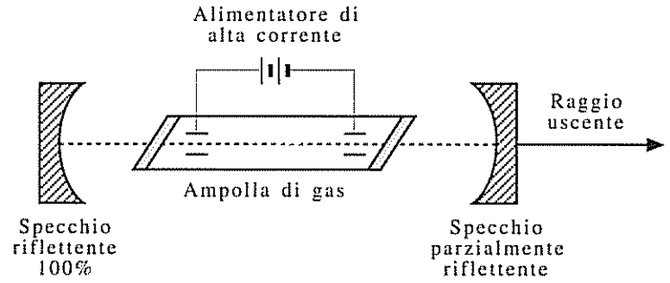


Figura 15.12
Diagramma schematico del laser elio-neon. un'ampolla contiene una miscela dei gas elio e neon. Una coppia di elettrodi situati all'interno dell'ampolla è connessa ad un alimentatore esterno di alta corrente. Questo circuito fa in modo che gli elettroni fluiscano nell'ampolla tra i due elettrodi. Le collisioni fra gli elettroni e gli atomi del gas eccitano gli atomi stessi, cosa che crea l'inversione di popolazione indispensabile per il fuzionamento del laser.

produsse luce nella regione infrarossa a 1152.3 nm. Nel 1962, fu dimostrato che, attraverso una scelta appropriata degli specchi del risonatore, il laser He-Ne sarebbe stato in grado di generare anche luce a 632.8 nm (luce rossa). Oggi, in commercio si possono trovare laser He-Ne che producono luce a 3391.3 nm, 1152.3 nm, 632.8 nm oppure 543.5 nm. Il laser He-Ne è un laser di bassa potenza, producendo una potenza radiante di uscita dell'ordine di pochi milliwatt. Il laser He-Ne viene prodotto su larga scala; esso viene utilizzato in dispositivi come gli "scanner" dei supermercati, nei telemetri e negli spettrometri a trasformata di Fourier.

Nella figura 15.12 è mostrato il progetto del laser He-Ne. Un'ampolla di vetro contenente la miscela di gas fa le veci del mezzo amplificatore. (Una tipica pressione del gas all'interno dell'ampolla è di circa 1.0 torr di elio e 0.1 torr di neon, cioè circa un ordine di grandezza in più di elio rispetto al neon.) In prossimità di ciascuna estremità dell'ampolla vi è uno specchio. Uno degli specchi riflette al 100% alla frequenza richiesta di funzionamento laser; l'altro è parzialmente riflettente. All'interno dell'ampolla vi sono degli elettrodi che sono connessi ai poli positivo e negativo di un alimentatore di corrente elettrica continua. L'intero circuito provoca il trasferimento di elettroni di alta energia attraverso il contenitore del gas dal catodo all'anodo. Mentre attraversano l'ampolla, questi elettroni di alta energia collidono con gli atomi del gas. Il trasferimento di energia nel corso di tali collisioni produce atomi negli stati eccitati. Grazie al fatto che l'alimentazione fornisce un flusso stazionario di elettroni, il processo di eccitazione avviene in modo continuo. Le collisioni tra gli elettroni e gli atomi fanno da sorgente di pompaggio in questo laser. Per comprendere come questo processo di eccitazione finisce per generare luce laser, dobbiamo prendere in esame i livelli energetici dell'elio e del neon, rappresentati nel diagramma della figura 15.13.

Siccome la concentrazione di elio nell'ampolla di vetro è di un ordine di grandezza superiore rispetto a quella di neon, gli elettroni energetici forniti dalla corrente elettrica hanno maggiore possibilità di collidere con atomi di elio che con atomi di neon. Queste collisioni generano atomi di elio in una molteplicità di stati elettronici eccitati. Noi ci occuperemo di due stati eccitati dalla vita relativamente lunga, gli stati $2s^3S_1$ e $2s^1S_0$ (il simbolo $2s$ davanti a $^3S_1$ e $^1S_0$ indica che uno degli elettroni dell'atomo di elio viene eccitato nello stato $2s$), che stanno a 159 809 cm^{-1} e 166 527 cm^{-1} al di sopra dello stato fondamentale (si veda la figura 15.13). Le vite medie degli stati $2s\ ^3S_1$ e $2s\ ^1S_0$ sono rispettivamente di 10^{-4} s e 5×10^{-6} s. Per una tipica pressione nell'ampolla di circa 1.0 torr di elio e 0.1 torr di neon, il tempo tra le collisioni di un atomo di elio con un atomo di neon è di circa 10^{-7} s, che è minore delle vite medie degli stati $2s^3S_1$ e $2s^1S_0$ dell'elio.

La figura 15.13 rivela una stretta vicinanza accidentale tra le energie dell'insieme degli stati eccitati corrispondenti alle configurazioni elettroniche $2p^54s$ e $2p^55s$ del neon e le energie degli stati eccitati $2s^3S_1$ e $2s^1S_0$ dell'elio. Di conseguenza, esiste un'alta probabilità che avvenga un trasferimento energetico non radiativo durante

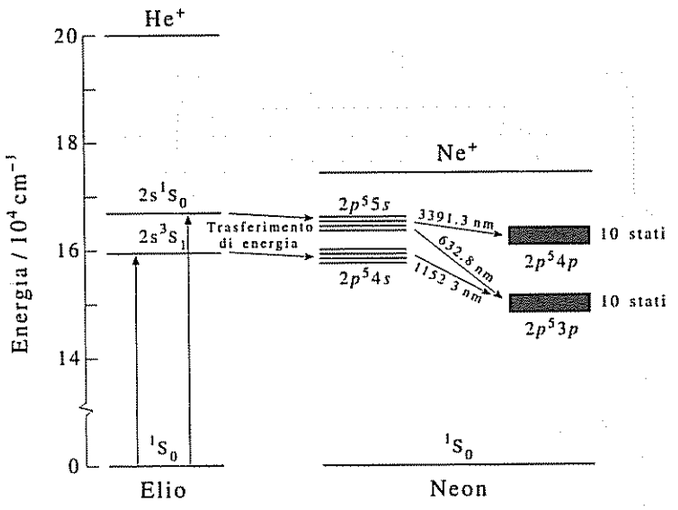


Figura 15.13
Le configurazioni elettroniche e le energie di alcuni stati elettronici eccitati dell'elio e del neon. Una scarica elettrica produce atomi di elio negli stati eccitati $2s\ ^3S_1$ e $2s\ ^1S_0$. Le energie di tali stati sono simili agli insiemi di quattro stati ($^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1P_1$) corrispondenti alle configurazioni elettroniche $2p^5 4s$ e $2p^5 5s$ del neon, pertanto il trasferimento di energia non radiativo dall'elio al neon avviene prontamente per collisione. Le vite medie degli stati eccitati del neon prodotti da queste collisioni sono tali da rendere raggiungibile l'inversione di popolazione. Nella figura sono indicate alcune transizioni sfruttate per generare luce laser

una collisione tra un atomo eccitato di elio, He*, e un atomo di neon nello stato fondamentale:

$$He^*(2s^3S_1) + Ne(g) \longrightarrow He(g) + Ne^*(2p^5 4s)$$

$$He^*(2s^1S_0) + Ne(g) \longrightarrow He(g) + Ne^*(2p^5 5s)$$

Come mostrato nella figura 15 13, vi è un insieme di stati eccitati del neon associati alla configurazione elettronica $2p^5 3p$ che giace ad un'energia inferiore rispetto a quelle associate alle configurazioni elettroniche $2p^5 4s$ e $2p^5 5s$. Le vite medie di questi stati sono tali per cui si può predisporre e mantenere un'inversione di popolazione. Vi sono quattro stati ($^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$ e $^1P_1$) associati alle configurazioni elettroniche $2p^5 ns$ e dieci stati ($^3D_3$, $^3D_2$, $^3D_1$, $^1D_2$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1P_1$, $^3S_1$ e $^1S_0$) associati alle configurazioni elettroniche $2p^5 np$. Le frecce continue sul lato destro della figura 15.13 indicano alcune transizioni di funzionamento laser. La lunghezza d'onda di uscita del primo laser He-Ne era di 1152.3 nm, corrispondente alla transizione $4s^1P_1 \rightarrow 3p^3P_2$ del neon (figura 15.13). Il laser He-Ne più largamente utilizzato produce radiazione luminosa a 632.8 nm (luce rossa) amplificando l'emissione che proviene dalla transizione $5s^1P_1 \rightarrow 3p^3P_2$. Si può anche preparare una miscela di gas He-Ne che generi luce laser a 3391.3 nm. La tabella 15.4 elenca alcuni dati associati alle transizioni del neon che sono in grado di produrre un funzionamento laser.

È possibile notare che la transizione $4s^1P_1 \rightarrow 3p^3P_2$ e alcune delle transizioni mostrate nella tabella 15.4 non obbediscono alle regole di selezione presentate nel

Tabella 15.4
La lunghezza d'onda ed il coefficiente di Einstein A per alcune transizioni dell'atomo di neon.

Transizione	λ/nm	$A/10^6\ s^{-1}$	Intensità relativa
$5s^1P_1 \rightarrow 3p^1S_0$	730.5	0.48	30
$5s^1P_1 \rightarrow 3p^3P_1$	640 1	0.60	100
$5s^1P_1 \rightarrow 3p^3P_0$	635.2	0.70	100
$5s^1P_1 \rightarrow 3p^3P_2$	632 8	6.56	300
$5s^1P_1 \rightarrow 3p^1P_1$	629.4	1.35	100
$5s^1P_1 \rightarrow 3p^1D_2$	611 8	1.28	100
$5s^1P_1 \rightarrow 3p^3D_1$	604.6	0.68	50
$5s^1P_1 \rightarrow 3p^3D_2$	593.9	0.56	50

paragrafo 8–11. Tali regole di selezione sono basate sull'assunzione che l'accoppiamento spin-orbita sia piccolo, cosa che non è valida per questi stati eccitati del neon.

ESEMPIO 15.5 I simboli di termine atomici dei quattro stati corrispondenti alla configurazione elettronica $2p^5 3s$ sono $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$ e $^1P_1$, in ordine di energia crescente. Per indicare che questi stati emergono da un elettrone promosso ad un orbitale $3s$, indichiamo questi stati come $3s^3P_2$, ecc. Dimostrare che questi quattro stati tengono conto di tutti gli stati associati alla configurazione elettronica $2p^5 3s$.

Soluzione
Vi sono due orbitali di spin associati all'orbitale $3s$ e sei associati all'orbitale (vuoto) $2p$. Perciò, esistono $2 \times 6 = 12$ microstati corrispondenti a $2p^5 3s$. Sfruttando il fatto che ciascun simbolo di termine (senza l'indice J) tiene conto di $(2S+1)(2L+1)$ microstati, abbiamo

$$\underset{^3P}{3 \times 3} + \underset{^1P}{1 \times 3} = 12$$

15.7. La spettroscopia laser ad alta risoluzione permette di discernere linee di assorbimento altrimenti indistinguibili con gli spettrometri convezionali

La figura 15.14 illustra una parte dello spettro di assorbimento di ICl(g) rilevato da uno spettrometro di assorbimento convenzionale. Lo spettro rappresentato consiste di due bande di assorbimento in prossimità di 17 299 cm^{-1}. La separazione tra le bande di assorbimento è approssimativamente di 0.2 cm^{-1}. Queste due bande corrispondono alle transizioni dallo stato $v'' = 0, J'' = 2$ dello stato elettronico fondamentale verso due diversi livelli rotazionali nel livello $v' = 32$ del primo stato elettronico eccitato (si veda l'esercizio 15–27).

Gli spettrometri possiedono un limite intrinseco nella loro capacità di risolvere la luce di diversi numeri d'onda. L'intervallo entro il quale uno spettrometro non può distinguere una differenza di numeri d'onda si chiama *risoluzione spettrale* dello spettrometro. Nella regione visibile dello spettro elettromagnetico, la risoluzione spettrale di uno spettrometro che usa una lampada come sorgente luminosa è di circa 0.03 cm^{-1}. Come risultato, uno spettrometro a lampada sarà incapace di distinguere due bande di assorbimento che differiscono di 0.03 cm^{-1}. Nel paragrafo 15–5 abbiamo imparato che i laser generano una radiazione monocromatica. In

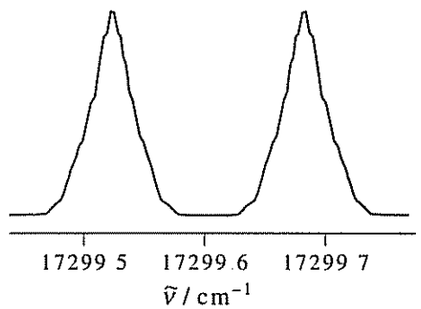


Figura 15.14
Lo spettro di assorbimento di ICl(g) nelle vicinanze di 17299 6 cm^{-1}, rilevato facendo uso di uno spettrometro di assorbimento avente una risoluzione spettrale di circa 0 03 cm^{-1}. Queste due bande corrispondono all'assorbimento a partire dal livello $(v'' = 0, J'' = 2)$ dello stato elettronico fondamentale verso differenti stati rotazionali del livello $v' = 32$ del primo stato elettronico eccitato.

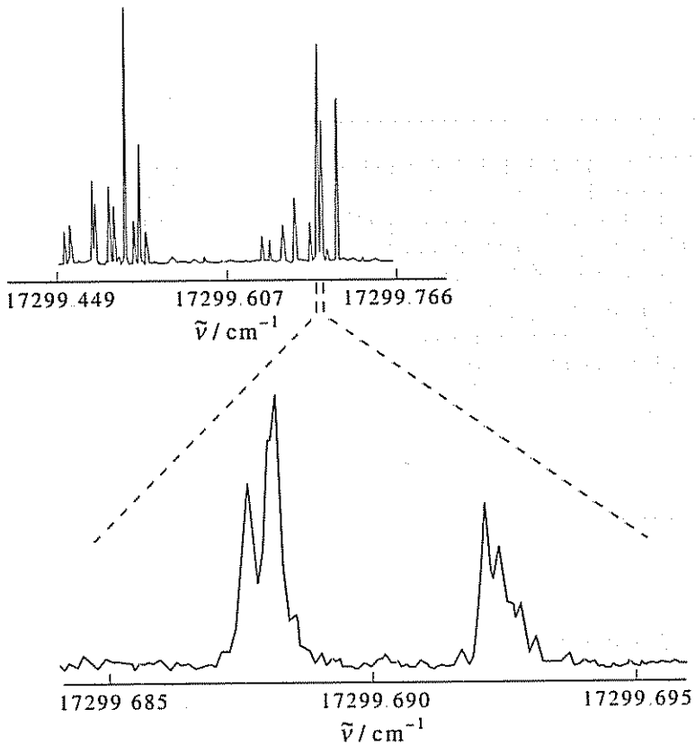


Figura 15.15
Lo spettro di assorbimento di ICl(g) nelle vicinanze di 17 299.600 cm^{-1}, rilevato facendo uso di uno spettrometro laser ad alta risoluzione. Con questo tipo di spettrometro, si scopre che le semplici bande di assorbimento mostrate nella figura 15.14 consistono di una molteplicità di righe di assorbimento. Una porzione di questo spettro in alta risoluzione è stata ingrandita per illustrare in dettaglio le caratteristiche dello spettro di assorbimento che è possibile risolvere.

realtà, esiste una larghezza di riga intrinseca associata alla luce "monocromatica" proveniente da un laser. Nei laser che emettono luce visibile, il raggio uscente può avere una larghezza spettrale perfino di 3.0×10^{-5} cm^{-1}.

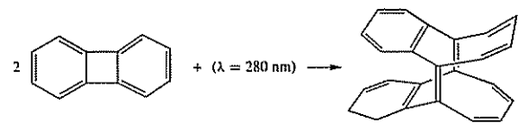
Ora ci chiediamo se la larghezza delle bande di assorbimento illustrate nella figura 15.14 è una proprietà intrinseca della molecola di ICl(g) o siamo di fronte ad una limitazione dovuta alla risoluzione spettrale dello strumento a lampada. Lo spettro di ICl(g) registrato usando un laser sintonizzabile con una larghezza di riga di $\approx 3.0 \times 10^{-5}$ cm^{-1} è mostrato nella figura 15.15. Grazie a questa risoluzione più elevata, si scopre che ogni banda di assorbimento illustrata nella figura 15.14 consiste di un insieme di righe di assorbimento vicine tra loro. La regione ingrandita di una parte di questo spettro illustra che le singole righe sono separate da piccole quantità di energia fino a 0.002 cm^{-1}. Questi dettagli non si possono risolvere per mezzo di uno spettrometro convenzionale perché la risoluzione spettrale del dispositivo a lampada non è sufficiente a distinguere le frequenze delle diverse righe di assorbimento. Senza dubbio, si possono acquisire nuove informazioni usando sorgenti di luce laser al posto delle lampade. Le righe dello spettro di assorbimento ad alta risoluzione mostrato nella figura 15.15 corrispondono a piccole variazioni di energia dello stato rotazionale di ICl(g) che sono causate dall'interazione degli spin elettronici con gli spin nucleari, un effetto chiamato *interazione iperfine*. È possibile includere le interazioni iperfini nell'operatore hamiltoniano di una molecola e prevedere in questo modo le separazioni che si osserverebbero nel suo spettro ad alta risoluzione.

15.8. I laser ad impulsi sono utili per misurare la dinamica dei processi fotochimici

Un'applicazione della spettroscopia laser a risoluzione temporale consiste nello studiare la dinamica delle reazioni chimiche avviate dall'assorbimento di luce. Le reazioni chimiche che hanno luogo per assorbimento di luce si chiamano *reazioni fotochimiche*. Le seguenti equazioni illustrano alcune delle tante reazioni fotochimiche che possono avvenire.

$$O_3(g) + (\lambda = 300 \text{ nm}) \longrightarrow O_2(g) + O(g) \qquad \text{(Fotodissociazione)}$$

$$\textit{trans}\text{-butadiene} + (\lambda = 250 \text{ nm}) \longrightarrow \textit{cis}\text{-butadiene} \qquad \text{(Fotoisomerizzazione)}$$



(Fotodimerizzazione)

Definiamo il *rendimento quantico* Φ di una reazione fotochimica tramite la relazione

$$\Phi = \frac{\text{numero di molecole che subiscono la reazione}}{\text{numero di fotoni assorbiti}} \qquad (15.23)$$

I valori del rendimento quantico variano su un ampio intervallo. Ad esempio, $\Phi \approx 10^{-3}$ per scolorire certe tinte, $\Phi \approx 1$ per la fotodissociazione dell'ozono e $\Phi = 10^6$ per la reazione tra $H_2(g)$ e $Cl_2(g)$.

ESEMPIO 15.6 Per assorbimento di luce di 313 nm, l'acetone si fotodissocia secondo l'equazione chimica

$$(CH_3)_2CO(g) + (\lambda = 313 \text{ nm}) \longrightarrow C_2H_6(g) + CO(g)$$

L'esposizione di un campione gassoso di acetone ad una sorgente di luce a 313 nm avente potenza radiante di 1.71×10^{-2} W per un periodo di 1.15×10^4 s ha come effetto la fotodissociazione di 8.68×10^{-5} moli di acetone. Determinare il rendimento quantico della reazione di fotodissociazione. (Assumere che il campione assorba tutta la luce.)

Soluzione
Il numero di molecole di acetone che subisce la fotodissociazione è

$$(8.68 \times 10^{-5} \text{ mol})(6.022 \times 10^{23} \text{ molecole mol}^{-1}) = 5.23 \times 10^{19} \text{ molecole}$$

Il campione di gas è stato esposto ad un'energia radiante totale Q di

$$Q = (1.71 \times 10^{-2} \text{ W})(1.15 \times 10^4 \text{ s}) = 1.97 \times 10^2 \text{ J}$$

Il numero di fotoni è dato da

$$\frac{Q}{Q_p} = \frac{Q\lambda}{hc} = \frac{(1.97 \times 10^2 \text{ J})(313 \times 10^{-9} \text{ m})}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}$$
$$= 3.10 \times 10^{20}$$

Il rendimento quantico della fotodissociazione dell'acetone è dato da (equazione 15.23)

$$\Phi = \frac{\text{numero di molecole che subiscono la reazione}}{\text{numero di fotoni assorbiti}} = \frac{5.23 \times 10^{19}}{3.10 \times 10^{20}} = 0.17$$

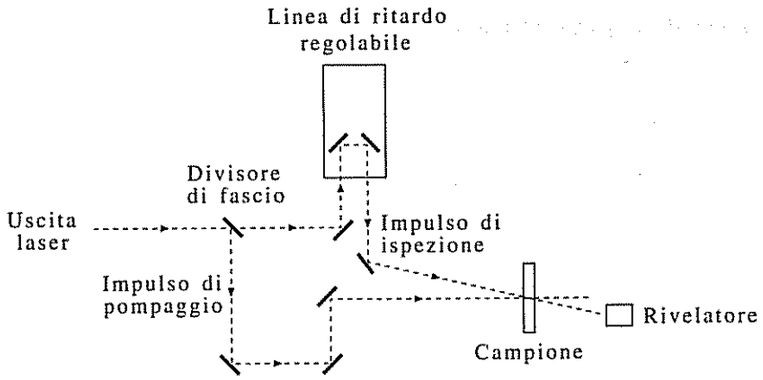


Figura 15.16
Illustrazione dell'apparato costruito per eseguire esperimenti laser a risoluzione temporale. L'impulso laser viene separato in due impulsi, uno di pompaggio ed uno di ispezione, utilizzando un divisore di fascio. I percorsi si incrociano nel campione. L'impulso di pompaggio viene usato per avviare un processo fotochimico nel campione, mentre l'impulso di ispezione viene usato per registrare come cambia il campione in risposta all'impulso di pompaggio. Una variazione della lunghezza dei cammini dei due impulsi si ripercuote nei tempi relativi di arrivo sul campione dell'impulso di pompaggio e dell'impulso di ispezione. In questa maniera, il campione può essere esaminato in funzione del tempo seguendo l'eccitazione dovuta all'impulso di pompaggio

La figura 15.16 illustra il diagramma schematico di un apparato ideato per eseguire studi sulle reazioni fotochimiche basati sul laser a risoluzione temporale. La sorgente di luce è un laser che genera impulsi di luce di breve durata. Nei laboratori laser vengono normalmente generati brevi impulsi di luce della durata di 1×10^{-14} s, o 10 fs (femtosecondi). L'uscita laser viene separata in due parti per mezzo di uno specchio parzialmente riflettente, o divisore di fascio. I due impulsi lasciano il divisore di fascio nello stesso tempo, ma poi viaggiano in diverse direzioni. Il cammino che ciascun fascio percorre viene determinato usando degli specchi. I cammini sono fatti in modo che alla fine si vanno ad incrociare all'interno del campione in esame. Si consideri il cammino percorso da ciascun fascio a partire dal divisore di fascio fino al campione. Se le lunghezze dei due percorsi sono uguali, entrambi gli impulsi arrivano contemporaneamente nel punto di incrocio nel campione. In questo caso, diciamo che non vi è ritardo temporale tra i due impulsi di luce. Se le lunghezze dei cammini sono differenti, i due impulsi arriveranno sul campione in momenti diversi. In un esperimento laser a risoluzione temporale, si misurano alcune proprietà del campione in funzione del tempo di ritardo tra i due impulsi. L'impulso laser che avvia la fotochimica si chiama *impulso di pompaggio*. L'impulso laser che viene utilizzato per rilevare le variazioni nel campione dall'arrivo dell'impulso di pompaggio si chiama *impulso di ispezione*. A seconda del tipo di esperimento eseguito, gli impulsi di pompaggio e di ispezione possono avere lunghezze d'onda uguali o differenti.

ESEMPIO 15.7 L'impulso laser di ispezione percorre un cammino più lungo di 10.00 cm rispetto a quello percorso dall'impulso laser di pompaggio. Calcolare la differenza dei tempi di arrivo dei due impulsi di luce sul campione.

Soluzione
La differenza dei tempi di arrivo dei due impulsi laser sul campione consiste nel tempo necessario all'impulso di ispezione per percorrere i 10.00 cm in più rispetto all'impulso di pompaggio. Il tempo richiesto alla luce per percorrere 10.00 cm è

$$t = \frac{(10.00 \text{ cm})(1 \text{ m}/100 \text{ cm})}{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 3.335 \times 10^{-10} \text{ s}$$

cioè 333.5 picosecondi.

Ora descriviamo l'utilizzo della spettroscopia laser a risoluzione temporale esaminando i dati sperimentali della reazione di fotodissociazione di ICN(g),

$$\text{ICN(g)} + h\nu \longrightarrow \text{I(g)} + \text{CN(g)} \qquad (15.24)$$

Per ragioni che saranno chiarite in breve, gli impulsi laser di pompaggio e di ispezione hanno lunghezze d'onda differenti; la lunghza d'onda di pompaggio viene fissata a 306 nm, mentre la lunghezza d'onda di ispezione a 388 nm. La figura 15.17 mostra come le energie dello stato fondamentale e degli stati elettronici eccitati di ICN(g) dipendano dalla distanza tra gli atomi di carbonio e di iodio, ossia dalla lunghezza di legame I–CN. Lo stato fondamentale è uno stato elettronico di legame, mentre lo stato eccitato è uno stato di dissociazione. Una volta che la lunghezza di legame I–CN raggiunge i 400 pm, il legame si rompe e si producono I(g) e i radicali CN(g) nello stato fondamentale.

ESEMPIO 15.8 Il rendimento quantico della fotodissociazione di ICN(g) in I(g) e CN(g) per mezzo di un impulso di pompaggio a 306 nm è 1.00. Se l'energia radiante dell'impulso di pompaggio è 1.55×10^{-4} J, determinare il numero di radicali CN(g) prodotti per impulso se solo lo 0.100% della luce incidente viene assorbita dal campione di ICN(g).

Soluzione
L'energia radiante di un fotone a 306 nm è

$$Q_p = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{306 \times 10^{-9} \text{ m}} = 6.49 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Perciò, il numero di fotoni contenuti in un impulso di 1.55×10^{-4} J è

$$\text{numero di fotoni} = \frac{Q}{Q_p} = \frac{1.55 \times 10^{-4} \text{ J}}{6.49 \times 10^{-19} \text{ J}} = 2.39 \times 10^{14}$$

Il numero di radicali CN(g) prodotti da ciascun impulso laser è dato da (equazione 15.23)

$$\begin{aligned} \text{numero di CN(g) prodotti} &= (0.100\%)(\text{numero di fotoni})\Phi \\ &= (0.00100)(2.39 \times 10^{14})(1.00) \\ &= 2.39 \times 10^{11} \end{aligned}$$

Il concetto che sta alla base degli esperimenti a risoluzione temporale è quello che segue. Il campione di ICN(g) viene elevato dallo stato fondamentale allo stato eccitato (figura 15.17) usando un impulso laser che è breve in confronto al tempo necessario alla molecola per dissociarsi. In questo caso, quando l'impulso luminoso

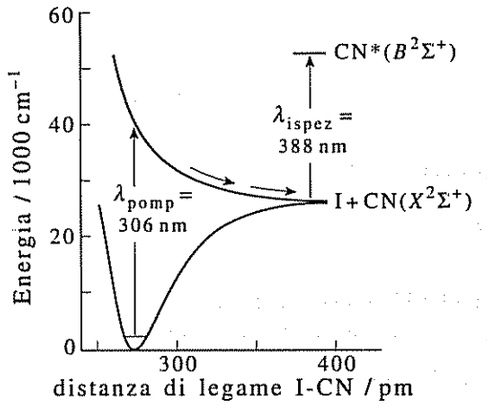


Figura 15.17
Grafico delle curve di energia potenziale dello stato fondamentale e del primo stato eccitato di ICN(g) in funzione della distanza di legame I–CN. La dissociazione del legame I–CN a partire da entrambi gli stati produce il radicale CN(g) nel suo stato fondamentale $X^2\Sigma^+$. Il diagramma indica anche l'energia dello stato eccitato $B^2\Sigma^+$ di CN(g). Negli studi a risoluzione temporale della fotodissociazione di ICN(g), l'eccitazione da parte di un impulso di pompaggio a 306 nm promuove le molecole dallo stato fondamentale allo stato eccitato di dissociazione. Un impulso di ispezione a 388 nm ritardato, che si trova in risonanza con la transizione $X^2\Sigma^+ \rightarrow B^2\Sigma^+$ di CN(g), viene utilizzato per eccitare il CN(g) nel campione. Poi viene rilevata la successiva fluorescenza di CN*(g). L'intensità della fluorescenza causata dall'impulso di ispezione è una misura della concentrazione di CN(g) presente nel campione.

è terminato, la molecola si trova sulla curva di dissociazione con una lunghezza di legame pari alla lunghezza di legame di equilibrio dello stato fondamentale, come richiesto dal principio di Franck-Condon (si veda il paragrafo 13–7). Queste molecole eccitate reagiscono alla forza repulsiva del potenziale dello stato eccitato e quindi si dissociano. Ora si supponga che ad un certo istante dopo la fotoeccitazione di ICN(g), un breve impulso di ispezione interagisca con il campione. La lunghezza d'onda dell'impulso di ispezione non è pensata per eccitare la molecola di ICN(g), bensì è sintonizzata sulla transizione $X^2\Sigma^+ \rightarrow B^2\Sigma^+$ del radicale CN(g) a 388 nm (si veda la figura 15.17). Pertanto, se nel campione sono presenti radicali CN(g), si verificherà un assorbimento di luce e le molecole eccitate di CN(g) decadranno nello stato fondamentale per fluorescenza. L'intensità del segnale di fluorescenza è una misura del numero di radicali CN(g) presenti nel campione nel momento in cui è arrivato l'impulso di ispezione. L'unico meccanismo di creazione di formazione dei radicali CN(g) richiede in questo caso la dissociazione delle molecole di ICN(g) eccitate. Determinando l'intensità della fluorescenza di CN(g) in funzione del tempo di ritardo tra l'impulso di pompaggio e quello di ispezione, registriamo il numero di molecole di CN(g) formate in funzione del tempo seguendo l'eccitazione iniziale di ICN(g) verso il suo stato di dissociazione. Questa forma di rivelazione si chiama *fluorescenza indotta da laser* perché fa uso di un laser per indurre la fluorescenza nelle molecole prodotte.

La figura 15.18 mostra un grafico dell'intensità di fluorescenza in funzione del tempo di ritardo tra l'impulso laser di pompaggio e l'impulso laser di ispezione. A tempi di ritardo negativi l'impulso di ispezione arriva sul campione prima dell'impulso di pompaggio. Le molecole di ICN(g) nello stato fondamentale non assorbono l'impulso di ispezione, perciò l'intensità del segnale è nulla. Quando i due impulsi arrivano sul campione contemporaneamente (t=0), osserviamo una piccola quantità di fluorescenza di CN(g). Questo risultato ci dice che alcune molecole eccitate si dissociano rapidamente prima dell'assorbimento dell'impulso di pompaggio. Il segnale continua a crescere all'aumentare del ritardo tra gli impulsi di pompaggio e di ispezione. Per impulsi di ispezione ritardati per più di 600 fs, si osserva un livello del segnale costante. Questa osservazione ci dice che per $t > 600$ fs non vengono prodotti ulteriori radicali CN(g). In altre parole, tutte le molecole di ICN(g) eccitate hanno subito una fotodissociazione durante i primi 600 fs dopo l'eccitazione. La curva continua che appare nella figura 15.18 è un adattamento ("fit") dei dati sperimentali ad una funzione della forma $1 - \exp(-t/\tau)$, dove τ è una costante chiamata *tempo di dimezzamento di reazione*. Per questa reazione, scopriamo che $\tau = 205 \pm 30$ fs.

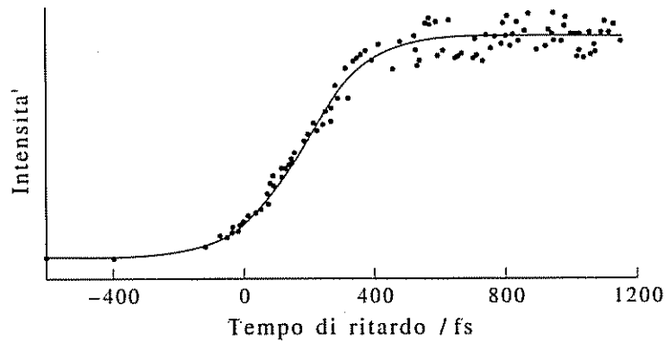


Figura 15.18
Dati sperimentali a risoluzione temporale della reazione $ICN(g) \rightarrow I(g) + CN(g)$. L'intensità della fluorescenza di CN(g) provocata dall'impulso di ispezione a 388 nm è disegnata in funzione del tempo di ritardo tra l'arrivo dell'impulso di ispezione e dell'impulso di pompaggio a 306 nm sul campione. L'analisi di questi dati indica che dopo l'eccitazione a 306 nm, il legame I–CN si spezza con un tempo di dimezzamento di reazione pari a $\tau = 205 \pm 30$ fs. La curva continua è un adattamento ("fit") dei dati alla funzione $I = 1 - \exp(-t/\tau)$.

Esercizi

15–1. Il simbolo di termine dello stato fondamentale di O_2^+ è $^2\Pi_g$. Il primo stato elettronico eccitato possiede un'energia di 38 795 cm^{-1} superiore a quella dello stato fondamentale ed ha il simbolo di termine $^2\Pi_u$. Il decadimento radiativo $^2\Pi_u \rightarrow ^2\Pi_g$ della molecola O_2^+ è un esempio di fluorescenza o di fosforescenza?

15–2. Si considerino gli spettri di assorbimento e di fluorescenza di una molecola biatomica, nel caso specifico in cui $R_e(S_1) > R_e(S_0)$. Usando le curve di energia potenziale illustrate nella figura 15.1, disegnare gli spettri di assorbimento e di fluorescenza previsti per la molecola. Si può assumere che la molecola decada verso $v' = 0$ prima di emettere fluorescenza. Gli spettri disegnati assomigliano a quelli della figura 15.2? Si fornisca una spiegazione

15–3. Nel paragrafo 15–2, la densità spettrale di energia radiante è stata espressa in termini della frequenza della radiazione elettromagnetica. Avremmo potuto scegliere di esprimere la densità spettrale di energia radiante in termini del numero d'onda o della lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica. Va ricordato che le unità di $\rho_\nu(\nu)$ sono J m^{-3} s. Si faccia vedere che le unità di $\rho_{\bar\nu}(\bar\nu)$, la densità spettrale di energia radiante in termini del numero d'onda, sono J m^{-2} e che le unità di $\rho_\lambda(\lambda)$, la densità spettrale di energia radiante in termini della lunghezza d'onda, sono J m^{-4}. Quali sono le unità del coefficiente di Einstein B, se utilizziamo $\rho_{\bar\nu}(\bar\nu)$ per descrivere la densità spettrale di energia radiante? Quali sono le unità del coefficiente di Einstein B, se facciamo uso di $\rho_\lambda(\lambda)$ per descrivere la densità spettrale di energia radiante?

15–4. Dimostrare che le equazioni 15.7 e 15.11 sono equivalenti solo se si ha $B_{12} = B_{21}$ e $A_{21} = (8h\pi\nu_{12}^3/c^3)B_{21}$.

15–5. Sostituire l'equazione 15.16 nella 15.15 per provare che essa è una soluzione dell'equazione 15.15.

15–6. Sfruttare il fatto che $N_1(t) + N_2(t) = N_{\text{totale}}$ per scrivere l'equazione 15.15 nel modo seguente

$$\frac{dN_2}{B\rho_\nu(\nu_{12})N_{\text{totale}} - [A + 2B\rho_\nu(\nu_{12})]N_2} = dt$$

Dimostrare ora che l'integrale di questa equazione dà l'equazione 15.16.

15–7. Dimostrare che l'equazione 15.17 implica che N_2/N_{totale} sia minore di 1/2, essendo $A > 0$.

15–8. Dimostrare che la disuguaglianza

$$\frac{N_2}{N_{\text{totale}}} < \frac{1}{2}$$

implica che N_2/N_1 è minore di 1. (*Suggerimento:* Usare il fatto che $1/a > 1/b$ se $a < b$.)

15–9. I coefficienti di Einstein si possono ricavare anche sfruttando la meccanica quantistica. Se lo stato fondamentale e lo stato eccitato hanno rispettivamente una degenerazione di g_1 e g_2, il coefficiente di Einstein A è dato dalla formula

$$A = \frac{16\pi^3\nu^3 g_1}{3\varepsilon_0 h c^3 g_2}|\mu|^2$$

dove $|\mu|$ è il momento di dipolo di transizione (si veda il paragrafo 13–11). Ora si consideri l'assorbimento $1s \rightarrow 2p$ di H(g), che si osserva a 121.8 nm. Il tempo di vita media radiativa (si veda l'esempio 15–3) dello stato eccitato triplicemente degenere $2p$ di H(g) è 1.6×10^{-9} s. Si determini il valore del momento di dipolo di questa transizione.

15–10. Si usino l'equazione data nell'esercizio 15–9 e l'equazione 15.13 per ricavare l'espressione quantistica del coefficiente di Einstein B. Si prenda in considerazione la transizione $5s^1P_1 \rightarrow 3p^3P_2$ del neon a 632.8 nm, che è la transizione di funzionamento di molti laser elio-neon disponibili in commercio. La tabella 15.4 ci informa che il coefficiente di Einstein A per questa transizione è 6.56×10^6 s^{-1}. Si determinimo i valori del coefficiente di Einstein B ed il momento di dipolo di questa transizione ($g_1 = g_2 = 1$.)

15–11. Ricavare (ma non tentare di risolvere) le "rate equation" per $N_1(t)$, $N_2(t)$ e $N_3(t)$ nel caso del sistema a tre livelli descritto dalla figura 15.8.

15–12. Si consideri il sistema a tre livelli non degenere illustrato nella figura 15.8. Si supponga che venga acceso un raggio di luce incidente di energia $h\nu = E_3 - E_1$ per un po' di tempo e poi venga spento. Si faccia vedere che il decadimento susseguente del livello E_3 è dato da

$$N_3(t) = N_3^0 e^{-(A_{32}+A_{31})t}$$

in cui N_3^0 è il numero di atomi che si trovano nello stato 3 all'istante in cui la sorgente di luce viene spenta. Quale risultato darà la misurazione della vita media radiativa di questo stato eccitato?

15–13. In questo esercizio, generalizzeremo il risultato dell'esercizio 15–12. Si consideri un sistema che possiede N livelli energetici non degeneri, E_1, E_2, ..., E_N tali che $E_1 < E_2 < \cdots < E_N$. Si supponga che tutti gli atomi siano inizialmente nel livello energetico E_1. Il sistema viene poi esposto alla luce avente energia $h\nu = E_N - E_1$. Definendo $t = 0$ come l'istante in cui viene spenta la sorgente di luce, si mostri che il decadimento di p_N, la popolazione nello stato N, è dato da

$$p_N(t) = p_N^0 e^{-\sum_{i=1}^{N-1} A_{Ni}t}$$

dove p_N^0 è la popolazione del livello N a $t = 0$. Si faccia vedere che il tempo di vita media radiativa del livello N è dato da $1/\sum_{i=1}^{N-1} A_{Ni}$. Si usi questo risultato assieme ai dati della tabella 15.4 per calcolare il tempo di vita media radiativa del livello $5s^1P_1$ del neon, assumendo che gli unici canali di decadimento radiativo siano verso gli otto livelli elencati nella tabella 15.4.

15–14. Gli stati eccitati dell'elio illustrati nella figura 15.13 possiedono la configurazione elettronica $1s2s$. Mostrare che questa configurazione elettronica conduce ad uno stato $^3S_1$ e ad uno stato $^1S_0$. Quale stato possiede l'energia minore?

15–15. Secondo la tabella 8.2, l'energia dello stato fondamentale di un atomo di elio è −2.904 hartree. Si usi questo valore e il fatto che l'energia di uno ione di elio è data da $E = -Z^2/2n^2$ (in hartree) per verificare l'energia di He^+ nella figura 15.13.

15–16. La riga a 3391.3 nm nel laser He-Ne è dovuta alla transizione $5s^1P_1 \rightarrow 3p^3P_2$. Secondo le tavole di Charlotte Moore sui livelli energetici degli atomi intitolate *Tables of Atomic Energy Levels*, le energie di tali livelli sono rispettivamente di 166 658.484 cm^{-1} e di 163 710.581 cm^{-1}. Calcolare la lunghezza d'onda di questa transizione. Perché il risultato non risulta essere uguale 3391.3 nm? (Si veda l'esempio 8–10.)

15–17. Sfruttando il metodo descritto nel paragrafo 8–9, dimostrare che gli stati associati con una configurazione elettronica $2p^5ns$ sono $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$ e $^1P_1$.

15–18. Si consideri la configurazione elettronica di stato eccitato $2p^5np$, con $n \geq 3$. Quanti microstati sono associati a questa configurazione elettronica? I simboli di termine che corrispondono a $2p^5np$ sono $^3D_3$, $^3D_2$, $^3D_1$, $^1D_2$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1P_1$, $^3S_1$ e $^1S_0$. Dimostrare che questi simboli di termine tengono conto di tutti i microstati della configurazione elettronica $2p^5np$, $n \geq 3$.

15–19. Un laser funzionante a zaffiro con titanio che opera a 780 nm produce impulsi ad una frequenza di ripetizione di 100 MHz. Se ciascun impulso dura 25 fs e la potenza radiante media del laser è di 1.4 W, calcolare la potenza radiante di ciascun impulso laser. Quanti fotoni vengono prodotti da questo laser in un secondo?

15–20. Un tipico livello di drogaggio con cromo di una barra di rubino è di 0.050% in massa. Quanti atomi di cromo sono contenuti in una barra di rubino di diametro 1.15 cm e lunghezza 15.2 cm? La densità del corindone (Al_2O_3) è 4.05 g cm^{-3}, inoltre potete assumere che il drogaggio con cromo non abbia effetti sulla densità del solido. Ora supponete che tutti gli atomi di cromo si trovino nel livello superiore di funzionamento laser. Se viene generato un impulso laser di 100 ps dall'emissione stimolata simultanea di tutti gli atomi di cromo, determinare la potenza radiante dell'impulso laser. (Si veda la tabella 15.2.)

15–21. Tra un impulso laser di 10 ns, 1.60 mJ a 760 nm e uno di 500 ms, 1.60 mJ a 532 nm, quale contiene più fotoni?

15–22. Si consideri un laser Nd^{3+}:YAG con pompaggio a "lampada per flash" che opera ad una frequenza di ripetizione di 10 Hz. Si supponga che la potenza radiante media della lampada sia di 100 W. Si determini il massimo numero di fotoni che ciascun impulso laser può contenere usando questa sorgente di pompaggio. Il vero numero di fotoni per impulso laser è 6.96×10^{17}. Si determini l'efficienza di conversione dell'uscita della lampada nell'uscita del laser. (Si veda la tabella 15.2.)

15–23. I laser chimici sono dispositivi che creano inversioni di popolazione per mezzo di reazioni chimiche. Un esempio è il laser a HF, in cui viene generato HF(g) attraverso la reazione

$$F(g) + H_2(g) \longrightarrow HF(g) + H(g)$$

Il prodotto principale di questa reazione è HF(g) nello stato vibrazionale eccitato $v = 3$. La reazione determina un'inversione di popolazione nella quale $N(v)$, il numero di molecole in ciascuno stato vibrazionale, è tale da avere $N(3) > N(v)$ per $v = 0$, 1, e 2. L'uscita del laser a HF(g) corrisponde alle transizioni che avvengono tra le righe rotazionali della transizione $v = 3 \rightarrow v = 2$ (λ = 2.7–3.2 μm). Perché non c'è funzionamento laser fra $v = 3 \rightarrow v = 1$ e $v = 3 \rightarrow v = 0$ anche se esiste un'inversione di popolazione tra queste coppie di livelli?

15–24. Un laser a CO_2 agente a 9.6 μm utilizza una potenza elettrica di 5.00 kW. Se questo laser produce impulsi di 100 ns ad una frequenza di ripetizione di 10 Hz e possiede un'efficienza del 27%, quanti fotoni ci sono in ciascun impulso laser?

15–25. La figura 15.10 illustra i livelli energetici del laser a CO_2. Forniti i seguenti dati spettroscopici per CO_2(g), calcolare la separazione tra le righe laser $J' = 1 \rightarrow 0$ e $J' = 2 \rightarrow 1$ nel caso della transizione vibrazionale $001 \rightarrow 100$.

Frequenza fondamentale ($J' = 0 \rightarrow 0$) $100 \rightarrow 001 = 960.80$ cm^{-1}

$\tilde{B}(001) = 0.3871$ cm^{-1} $\quad$ $\tilde{B}(100) = 0.3902$ cm^{-1}

Perché non si osserva un funzionamento laser alla frequenza fondamentale di 960.80 cm^{-1}?

15–26. Il livello superiore del laser a H_2(g) è lo stato eccitato più basso della molecola, lo stato $B^1\Sigma_u^+$, mentre il livello inferiore è lo stato fondamentale $X^1\Sigma_g^+$. Il funzionamento laser avviene tra il livello $v' = 5$ dello stato eccitato ed il livello $v'' = 12$ dello stato fondamentale. Si usino i seguenti dati spettroscopici per determinare la lunghezza d'onda della luce che fuoriesce dal laser a H_2(g).

Stato	$\tilde{T}_e$/cm^{-1}	$\tilde{\nu}_e$/cm^{-1}	$\tilde{\nu}_e\tilde{x}_e$/cm^{-1}
$B^1\Sigma_u^+$	91 689.9	1356.9	19.93
$X^1\Sigma_g^+$	0	4401.2	121.34

Si può generare un impulso di 1.0 ns con un impulso di radiazione avente la potenza di 100 kW. Si calcoli l'energia radiante di tale impulso laser. Quanti fotoni sono contenuti in questo impulso?

15–27. In questo esercizio, determineremo i numeri quantici degli stati rotazionali eccitati per le bande di assorbimento $X \rightarrow A$ di ICl(g), illustrate nella figura 15.14. La transizione avviene tra lo stato $v'' = 0$ dello stato X ad un livello vibrazionale altamente eccitato dello stato A ($v' = 32$). Per calcolare accuratamente il termine vibrazionale $G(v)$ dello stato eccitato A, avremo bisogno di includere una correzione anarmonica al secondo ordine, per tener conto della forma della curva di potenziale. Le correzioni al primo ordine saranno sufficienti per lo stato elettronico fondamentale. Estendendo il metodo discusso nel capitolo 13, vorremmo scrivere

$$G(v) = \tilde{\nu}_e(v + \tfrac{1}{2}) - \tilde{\nu}_e\tilde{x}_e(v + \tfrac{1}{2})^2 + \tilde{\nu}_e\tilde{y}_e(v + \tfrac{1}{2})^3$$

Qui sotto, sono elencate alcune costanti spettroscopiche per lo stato fondamentale X e lo stato eccitato A di ICl(g).

Stato	$\tilde{T}_e$/cm^{-1}	$\tilde{\nu}_e$/cm^{-1}	$\tilde{\nu}_e\tilde{x}_e$/cm^{-1}	$\tilde{\nu}_e\tilde{y}_e$/cm^{-1}	$\tilde{B}_e$/cm^{-1}	$\tilde{\alpha}_e$/cm^{-1}
A	13 745.6	212.30	1.927	−0.03257	0.08389	0.00038
X	0	384.18	1.46			

Determinate il valore di $\tilde{\nu}$ corrispondente alla transizione $X(v'' = 0, J'' = 0) \rightarrow A(v' = 32, J' = 0)$. Dato che lo stato fondamentale delle righe mostrate nella figura 15.14 è il livello $v'' = 0, J'' = 2$ dello stato X e che il termine rotazionale di questo livello è $F(2) = 0.65$ cm^{-1}, determinate il valore più vicino di J', il numero quantico rotazionale del livello $v'' = 32$ dello stato eccitato A che dà le due righe spettrali osservate. Usando i vostri risultati, pensate che le singole righe tra 17 299.45 e 17 299.55 cm^{-1} nella figura 15.15 si possano attribuire a transizioni verso differenti stati rotazionali eccitati a partire dallo stato fondamentale $X(v'' = 0, J'' = 2)$?

15–28. Lo ioduro di idrogeno si decompone in idrogeno e iodio quando viene irradiato con luce di frequenza 1.45×10^{15} Hz. In seguito all'assorbimento di 2.31 J di energia da parte di HI(g), si decompongono 0.153 mg di HI(g). Calcolare il rendimento quantico di questa reazione.

15–29. L'ozono si decompone in O_2(g) e O(g) con un rendimento quantico pari a 1.0 quando viene irradiato con luce di lungezza d'onda pari a 300 nm. Se l'ozono viene illuminato con una potenza di 100 W, quanto tempo impiegano a decomporsi 0.020 moli di O_3(g)?

15–30. Il rendimento quantico della seguente reazione di fotosostituzione

$$Cr(CO)_6 + NH_3 + h\nu \longrightarrow Cr(CO)_5NH_3 + CO$$

in soluzione di ottano a temperatura ambiente è pari a 0 71 per una lunghezza d'onda di fotolisi di 308 nm. Quante molecole di $Cr(CO)_6$ vengono distrutte al secondo quando la soluzione è irradiata da un laser continuo con una potenza radiante di uscita pari a 1 00 mW a 308 nm?

Se si volesse produrre una mole di $Cr(CO)_5NH_3$ al minuto di esposizione, quale potenza radiante di uscita dovrebbe avere il laser? (Per entrambi i quesiti, si assuma che il campione sia sufficientemente concentrato in modo che venga assorbita tutta la luce incidente.)

15–31. Una mole di fotoni viene denominata un *einstein*. Calcolare l'energia radiante di un einstein se i fotoni possiedono una lunghezza d'onda di 608.7 nm.

15–32. L'ampiezza della durata di un impulso elettromagnetico, Δt, e la larghezza della distribuzione di frequenza dell'impulso, $\Delta\nu$, sono legate da $\Delta t\Delta\nu = 1/2\pi$. Si calcolino le larghezze della distribuzione di frequenza di un impulso laser di 10 fs e di uno di 1 ms. Si possono rilevare spettri ad alta risoluzione come quello mostrato nella figura 15 15 per ICl(g) usando un laser sintonizzabile ad impulsi di un femtosecondo?

15–33. Nel paragrafo 15–8, abbiamo scoperto che nella reazione di fotodissociazione di ICN(g), sono necessari 205 fs affinché i "fotoframmenti" I(g) e CN(g) si separino di 400 pm (figura 15.18). Calcolare la velocità relativa dei due fotoframmenti. (*Suggerimento*: La lungezza di legame di equilibrio nello stato fondamentale è 275 pm.)

15–34. Nella fotolisi di ICN(g), il frammento CN(g) può essere generato in diversi stati vibrazionali e rotazionali. A quale lunghezza d'onda regolereste il vostro laser di ispezione per eccitare il livello $v'' = 0, J'' = 3$ dello stato fondamentale $X^2\Sigma^+$ verso il livello $v' = 0, J' = 3$ dello stato eccitato $B^2\Sigma^+$? Usate i seguenti dati spettroscopici.

Stato	$\tilde{T}_e/cm^{-1}$	$\tilde{\nu}_e/cm^{-1}$	$\tilde{\nu}_e\tilde{x}_e/cm^{-1}$	$\tilde{B}_e/cm^{-1}$	$\tilde{\alpha}_e/cm^{-1}$
$B^2\Sigma^+$	25 751 8	2164 13	20 25	1 970	0 0222
$X^2\Sigma^+$	0	2068 71	13 14	1 899	0 0174

Calcolate la separazione tra i livelli energetici $v'' = 0, J'' = 3$ e $v'' = 0, J'' = 4$. Con un esperimento che fa uso di impulsi di pompaggio e di ispezione della durata di un femtosecondo, è possibile rilevare la dinamica di formazione di un singolo stato vibro-rotazionale di CN(g)? (*Suggerimento*: Si veda l'esercizio 15–32.)

15–35. L'eccitazione elettronica $X^1A_1 \rightarrow \tilde{A}$ di $CH_3I(g)$ a 260 nm ha come risultato le due seguenti reazioni di fotodissociazione in competizione tra loro:

$$\begin{aligned} CH_3I(g) + h\nu &\longrightarrow CH_3(g) + I(g)(^2P_{3/2}) \\ &\longrightarrow CH_3(g) + I^*(g)(^2P_{1/2}) \end{aligned}$$

La differenza energetica tra lo stato eccitato $^2P_{1/2}$ e lo stato fondamentale $^2P_{3/2}$ di I(g) è di 7603 cm^{-1}. Il rendimento quantico totale della dissociazione è 1.00 ed il 31% delle molecole eccitate producono $I^*(g)$. Assumendo che $I^*(g)$ si rilassi solo per decadimento radiativo, si calcoli il numero di fotoni emessi al secondo da un campione di $CH_3I(g)$ che assorbe il 10% della luce generata da un laser a 260 nm e di 1.00 mW.

15–36. Si può convertire la frequenza della luce laser facendo uso di materiali ottici non lineari. La forma più comune di conversione di frequenza è la generazione di seconda armonica, con cui la luce laser di frequenza ν viene convertita in luce di frequenza 2ν. Calcolare la lunghezza d'onda della luce di seconda armonica proveniente da un laser Nd^{3+}:YAG. Se l'impulso di uscita di un laser Nd^{3+}:YAG a 1064.1 nm possiede un'energia radiante di 150.0 mJ, quanti fotoni sono contenuti in questo impulso? Determinare il numero massimo di fotoni che possono essere generati alla seconda armonica. (*Suggerimento*: L'energia si deve conservare.)

15–37. Esistono materiali ottici non lineari che possono sommare due raggi laser di frequenze ν_1 e ν_2, generando in questo modo luce di frequenza $\nu_3 = \nu_1 + \nu_2$. Supponiamo che una parte dell'uscita di un laser a ioni di cripto operante a 647.1 nm venga usata per pompare un laser a colorante rodammina 700 che produce una luce laser a 803.3 nm. Il raggio del laser a colorante viene poi combinato con il resto dell'uscita del laser a ioni di cripto in un materiale ottico non lineare che somma i due raggi laser. Calcolare la lunghezza d'onda della luce generata dal materiale ottico non lineare.

I prossimi quattro esercizi esaminano come determinare in maniera quantitativa le intensità delle righe di assorbimento.

15–38. L'*assorbanza A* di un campione è definita come $A = \log(I_0/I)$, dove I_0 è l'intensità della luce incidente sul campione e I è l'intensità della luce che emerge dal campione. L'assorbanza è proporzionale a c, la concentrazione molare del campione, e ad l, la lunghezza del percorso nel campione in metri, cioè, in forma di equazione

$$A = \varepsilon cl$$

dove il fattore di proporzionalità ε si chiama *coefficiente di assorbimento molare*. Questa espressione è detta *legge di Beer-Lambert*. Quali sono le unità di A e di ε? Se l'intensità della luce trasmessa è il 25.0% di quella della luce incidente, allora quanto vale l'assorbanza del campione? A 200 nm, una soluzione di 1.42×10^{-3} M di benzene possiede un'assorbanza di 1 08. Se la lunghezza del percorso nella cella contenente il campione è $1\ 21 \times 10^{-3}$ m, qual è il valore di ε? Quale percentuale di luce incidente si trasmette attraverso il campione di benzene? (Di solito si esprime ε nelle unità $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, non appartenenti al SI, perché l e c sono comunemente espressi in cm e in $mol \cdot L^{-1}$, rispettivamente. Questa diversità nelle unità porta ad avere degli scomodi fattori 10, a cui bisogna fare attenzione.)

15–39. La legge di Beer-Lambert (esercizio 15–38) si può anche scrivere nel modo seguente

$$I = I_0 e^{-\sigma Nl}$$

dove N è il numero di molecole al metro cubo e l è la lunghezza del percorso nella cella in metri. Quali sono le unità di σ? La costante σ in questa equazione è chiamata *sezione d'urto di assorbimento*. Si ricavi un'espressione che lega σ a ε, il coefficiente di assorbimento molare introdotto nell'esercizio 15–38. Si determini σ nel caso della soluzione di benzene descritta nell'esercizio 15–38.

15–40. La legge di Beer-Lambert (esercizio 15–38) si può anche scrivere in termini del logaritmo naturale anziché del logaritmo in base dieci:

$$A_e = \ln \frac{I_0}{I} = \kappa cl$$

In questa forma, la costante κ si chiama *coefficiente napieriano di assorbimento molare*, e A_e viene chiamata *assorbanza napieriana*. Quali sono le unità di κ? Ricavare una relazione tra κ e ε (si veda l'esercizio 15–38). Determinare κ nel caso della soluzione di benzene descrittta nell'esercizio 15–38.

15–41. Un riesame degli spettri presentati nel capitolo 13 rivela che le transizioni osservate possiedono una larghezza di riga. Definiamo A, l'integrale dell'intensità di assorbimento, essere

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

dove $\kappa(\tilde{\nu})$ è il coefficiente napieriano di assorbimento molare in termini di numeri d'onda, $\tilde{\nu}$ (si veda l'esercizio 15–40). Quali sono le unità di A? Si supponga ora che la riga di assorbimento abbia un profilo gaussiano, ovvero che

$$\kappa(\tilde{\nu}) = \kappa(\tilde{\nu}_{\max}) e^{-\alpha(\tilde{\nu}-\tilde{\nu}_{\max})^2}$$

in cui α è una costante e $\tilde{\nu}_{\max}$ è la frequenza massima di assorbimento. Si faccia un grafico di $\kappa(\tilde{\nu})$. Come è legata α a $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$, la larghezza della riga di assorbimento a metà della sua intensità massima? Ora, si dimostri che

$$A = 1.07\kappa(\tilde{\nu}_{\max})\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$$

(*Suggerimento*: $\int_0^\infty e^{-\beta x^2} dx = (\pi/4\beta)^{1/2}$.)

Appendice G

I metodi numerici

Alla scuola superiore avete imparato che un'equazione quadratica $ax^2 + bx + c = 0$ possiede due radici, date dalla cosiddetta formula quadratica:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Così, i due valori di x (chiamati radici) che soddisfano l'equazione $x^2 + 3x - 2 = 0$ sono

$$x = \frac{-3 \pm \sqrt{17}}{2}$$

Sebbene esistano formule generali per le radici delle equazioni cubiche e quartiche, esse sono molto scomode da utilizzare e, per di più, non vi sono formule per le equazioni di grado quinto e superiori. Purtroppo, nella pratica ci troviamo spesso di fronte a tali equazioni e dobbiamo imparare a trattarle. Fortunatamente, con l'avvento delle calcolatrici manuali e dei personal computer, la soluzione numerica delle equazioni polinomiali e di altri tipi di equazioni, come $x - \cos x = 0$, è di ordinaria amministrazione. Sebbene queste ed altre equazioni possano essere risolte "brutalmente" per mezzo di un metodo di prova ed errore, procedimenti molto più organizzati possono giungere ad un risultato praticamente con il grado di accuratezza che si desidera. Probabilmente, il procedimento più largamente conosciuto è il metodo di Newton-Raphson, il quale viene meglio descritto con l'aiuto di una figura. La figura G.1 illustra $f(x)$ in funzione di x. La soluzione dell'equazione $f(x) = 0$ viene indicata con x_*. Il concetto che sta alla base del metodo di Newton-Raphson è di ipotizzare un valore iniziale di x (chiamiamolo x_0) "sufficientemente vicino" a x_*, e disegnare la tangente alla curva $f(x)$ in x_0, come illustrato nella figura G.1. Molto spesso accade che l'intersezione della retta tangente con l'asse orizzontale giace più vicino a x_* rispetto a x_0. Denominiamo questo valore di x con x_1 e ripetiamo il procedimento usando x_1 per ottenere un nuovo valore x_2, il quale si troverà ancora più vicino a x_*. Ripetendo questo procedimento (chiamato iterazione) possiamo avvicinarci a x_* essenzialmente con un qualsiasi grado di precisione desiderata

Possiamo fare uso della figura G.1 per ricavare una formula conveniente per i

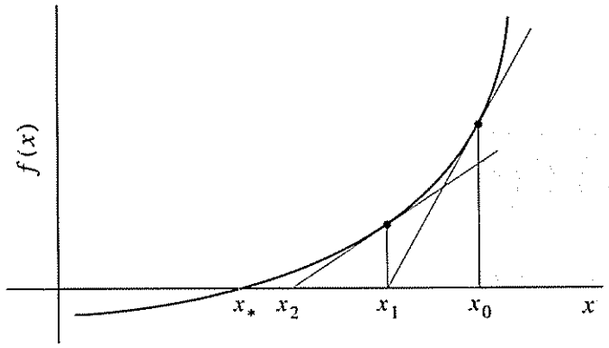


Figura G.1
Illustrazione grafica del metodo di Newton-Raphson.

valori iterativi di x. La pendenza di $f(x)$ in x_n, $f'(x_n)$, è data da

$$f'(x_n) = \frac{f(x_n) - 0}{x_n - x_{n+1}}$$

Risolvendo questa equazione rispetto a x_{n+1} si ha

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \tag{G.1}$$

che è la formula di iterazione del metodo di Newton-Raphson. Come applicazione di questa formula, consideriamo l'equazione chimica

$$2\,\mathrm{NOCl(g)} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{NO(g)} + \mathrm{Cl_2(g)}$$

la cui costante di equilibrio è 2.18 ad una determinata temperatura. (L'equilibrio chimico è discusso nel capitolo 26, ma ora vogliamo semplicemente utilizzare l'equazione algebrica che appare di seguito come esempio.) Se viene introdotta 1.00 atm di NOCl(g) all'interno di un recipiente di reazione, allora all'equilibrio si ha $P_{\mathrm{NOCl}} = 1.00 - 2x$, $P_{\mathrm{NO}} = 2x$ e $P_{\mathrm{Cl_2}} = x$; queste pressioni soddisfano l'espressione della costante di equilibrio

$$\frac{P_{\mathrm{NO}}^2 P_{\mathrm{Cl_2}}}{P_{\mathrm{NOCl}}^2} = \frac{(2x)^2 x}{(1.00 - 2x)^2} = 2.18$$

che scriviamo nella maniera seguente

$$f(x) = 4x^3 - 8.72x^2 + 8.72x - 2.18 = 0$$

Grazie alla stechiometria dell'equazione di reazione, il valore di x che stiamo cercando deve trovarsi tra 0 e 0.5, perciò scegliamo 0.250 come nostra supposizione iniziale (x_0). La tabella G.1 mostra i risultati dell'applicazione dell'equazione G.1.

Tabella G.1
I risultati dell'applicazione del metodo di Newton-Raphson alla soluzione dell'equazione $f(x) = 4x^3 - 8.72x^2 + 8.72x - 2.18 = 0$.

n	x_n	$f(x_n)$	$f'(x_n)$
0	0.2500	-4.825×10^{-1}	5.110
1	0.3442	-4.855×10^{-2}	4.139
2	0.3559	-6.281×10^{-4}	4.033
3	0.3561	-1.704×10^{-5}	4.031
4	0.3561		

Si noti che abbiamo raggiunto la convergenza a tre cifre significative in soli tre passaggi

ESEMPIO G.1 Nel capitolo 16, abbiamo risolto l'equazione cubica

$$x^3 + 3x^2 + 3x - 1 = 0$$

Si usi il metodo di Newton-Raphson per trovare la radice reale di questa equazione con cinque cifre significative.

Soluzione
Scriviamo così l'equazione

$$f(x) = x^3 + 3x^2 + 3x - 1 = 0$$

Per verifica diretta, una soluzione si trova tra 0 e 1. Usando $x_0 = 0.5$ si ha la seguente tabella:

n	x_n	$f(x_n)$	$f'(x_n)$
0	0.500000	1.37500	6.7500
1	0.296300	0.178294	5.04118
2	0.260930	0.004809	4.76983
3	0.259920	−0.000005	4.76220
4	0.259920		

Il risultato con cinque cifre significative è $x = 0.25992$. Si noti che $f(x_n)$ si riduce significativamente a ciascun passo, come dovrebbe accadere nell'avvicinarsi al valore di x che soddisfa $f(x) = 0$, mentre $f'(x_n)$ non varia apprezzabilmente. Lo stesso comportamento si può osservare nella tabella G.1.

Malgrado la sua potenza, il metodo di Newton-Raphson non sempre funziona; quando funziona, ciò si manifesta in maniera ovvia, mentre quando non funziona, può essere ancora più evidente. Un insuccesso spettacolare viene provocato dall'equazione $f(x) = x^{1/3} = 0$, per la quale $x_* = 0$. Iniziando con $x_0 = 1$, otterremo $x_1 = -2$, $x_2 = +4$, $x_3 = -8$, e così via. La figura G.2 mostra perché il metodo non riesce a convergere. A questo punto, il messaggio è che per prima cosa è bene fare sempre un grafico di $f(x)$ per avere un'idea di dove giacciano le radici che

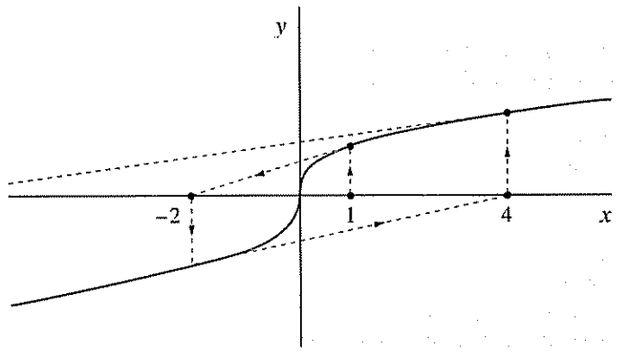


Figura G.2
Il grafico di $y = x^{1/3}$ dimostra che il metodo di Newton-Raphson in questo caso non converge.

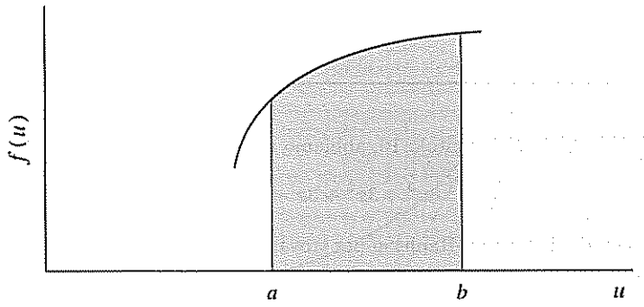


Figura G.3
L'integrale di $f(u)$ da a a b è dato dall'area ombreggiata

interessano e per osservare che la funzione non possieda proprietà peculiari. Dovreste risolvere gli esercizi che vanno dal G–1 al G–9 per acquisire dimestichezza col metodo di Newton-Raphson.

Esistono metodi numerici anche per il calcolo degli integrali. Nel corso di analisi avete appreso che l'integrale è l'area compresa tra una curva e l'asse orizzontale (area sottesa dalla curva) entro i limiti di integrazione, pertanto il valore di

$$I = \int_a^b f(u)du \tag{G.2}$$

è dato dall'area ombreggiata nella figura G.3. Ricordiamoci un teorema fondamentale di analisi, il quale dice che se

$$F(x) = \int_a^x f(u)du$$

allora

$$\frac{dF}{dx} = f(x)$$

Talvolta, la funzione $F(x)$ viene chiamata antiderivata di $f(x)$. Se non esiste una funzione elementare $F(x)$ la cui derivata è $f(x)$, diciamo che l'integrale di $f(x)$ non può essere calcolato analiticamente. Per funzione elementare, intendiamo dire una funzione che può essere espressa come una combinazione finita di funzioni polinomiali, trigonometriche, esponenziali e logaritmiche.

Ne deriva che vi è un gran numero di integrali che non possono essere calcolati analiticamente. Un esempio particolarmente importante di un integrale che non può essere calcolato in termini di funzioni elementari è

$$\phi(x) = \int_0^x e^{-u^2}du \tag{G.3}$$

L'equazione G.3 serve per definire la funzione (non elementare) $\phi(x)$. Il valore di $\phi(x)$ per ogni valore di x è dato dall'area sottesa dalla curva $f(u) = e^{-u^2}$ tra $u = 0$ e $u = x$.

Consideriamo il caso più generale dato dall'equazione G.2 ovvero l'area ombreggiata della figura G.3. Possiamo approssimare quest'area in un certo numero di modi. Dapprima suddividiamo l'intervallo (a,b) in n subintervalli equispaziati $u_1 - u_0$, $u_2 - u_1$, ..., $u_n - u_{n-1}$ con $u_0 = a$ e $u_n = b$. Porremo $h = u_{j+1} - u_j$ per $j = 0, 1, \ldots, n-1$. La figura G.4 illustra un ingrandimento di uno dei subintervalli, diciamo il subintervallo u_j, u_{j+1}. Un modo per approssimare l'area sottesa dalla curva consiste nel connettere i punti $f(u_j)$ e $f(u_{j+1})$ con una linea retta, come mostrato nella figura G.4. L'area sottesa dalla linea retta che approssima $f(u)$ nell'intervallo è la somma dell'area del rettangolo $[hf(u_j)]$ e dell'area del

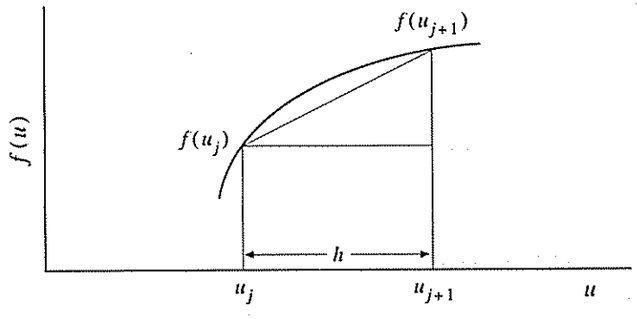


Figura G.4
Illustrazione dell'area del subintervallo $j+1$-esimo della approssimazione trapezoidale.

triangolo $\{\frac{1}{2}h[f(u_{j+1}) - f(u_j)]\}$. Facendo uso di questa approssimazione per tutti gli intervalli, l'area totale al di sotto della curva tra $u = a$ e $u = b$ è data dalla somma

$$\begin{aligned} I \approx I_n &= hf(u_0) + \frac{h}{2}[f(u_1) - f(u_0)] \\ &\quad + hf(u_1) + \frac{h}{2}[f(u_2) - f(u_1)] \\ &\quad \vdots \\ &\quad + hf(u_{n-2}) + \frac{h}{2}[f(u_{n-1}) - f(u_{n-2})] \\ &\quad + hf(u_{n-1}) + \frac{h}{2}[f(u_n) - f(u_{n-1})] \\ &= \frac{h}{2}[f(u_0) + 2f(u_1) + 2f(u_2) + \cdots + 2f(u_{n-1}) + f(u_n)] \end{aligned} \tag{G.4}$$

Si noti che i coefficienti nell'equazione G.4 sono 1, 2, 2, ..., 2, 1. L'equazione G.4 è facile da implementare su un calcolatore manuale per n dell'ordine della decina e su un personal computer con l'ausilio di un foglio di carta per valori più grandi di n. L'approssimazione applicata all'integrale dato dall'equazione G.4 viene chiamata *approssimazione trapezoidale*. [L'errore va come Ah^2, dove A è una costante che dipende dalla natura della funzione $f(u)$. In effetti, se M è il massimo valore di $|f''(u)|$ nell'intervallo (a,b), allora l'errore è *al più* $M(b-a)h^2/12$.]
La tabella G.2 mostra i valori di

$$\phi(1) = \int_0^1 e^{-u^2}du \tag{G.5}$$

per $n = 10$ ($h = 0.1$), $n = 100$ ($h = 0.01$) e $n = 1000$ ($h = 0.001$). Il valore "accettato" (usando metodi di integrazione numerica più sofisticati) è 0.74682413, ad otto cifre decimali.

Possiamo sviluppare una procedura di integrazione numerica più accurata approssimando la $f(u)$ della figura G.4 con qualcosa di diverso da una linea retta. Se approssimiamo $f(u)$ con una funzione quadratica, otteniamo la *regola di Simpson*, la cui formula è

$$\begin{aligned} I_{2n} &= \frac{h}{3}[f(u_0) + 4f(u_1) + 2f(u_2) + 4f(u_3) + 2f(u_4) + \cdots \\ &\quad + 2f(u_{2n-2}) + 4f(u_{2n-1}) + f(u_{2n})] \end{aligned} \tag{G.6}$$

Tabella G.2
L'applicazione della approssimazione trapezoidale (equazione G.4) e della regola di Simpson (equazione G.6) al calcolo di $\phi(1)$ definita dall'equazione G.5. Il valore esatto con otto cifre decimali è 0.74682413.

n	h	I_n (trapezoidale)	I_{2n} (regola di Simpson)
10	0.1	0.74621800	0.74682494
100	0.01	0.74681800	0.74682414
1000	0.001	0.74682407	0.74682413

Notare che i coefficienti sono 1, 4, 2, 4, 2, 4, ..., 4, 2, 4, 1. Nell'equazione G.6 scriviamo I_{2n} perché la regola di Simpson impone che vi siano un numero pari di intervalli. La tabella G.2 elenca i valori della funzione $\phi(1)$ che appare nell'equazione G.5 per $n = 10$, 100 e 1000. Si noti che per $n = 100$, il risultato della regola di Simpson differisce dal valore "accettato" per solo un'unità nell'ottava posizione decimale. Nella regola di Simpson l'errore va come h^4, da confrontarsi con h^2 per l'approssimazione trapezoidale. Infatti, se M è il massimo valore di $|f^{(4)}(u)|$ nell'intervallo (a, b), allora l'errore è *al più* $M(b-a)h^4/180$. Gli esercizi che vanno dal G–10 al G–13 illustrano l'utilizzo dell'approssimazione trapezoidale e della regola di Simpson.

ESEMPIO G.2 Una teoria (Debye) della capacità termica molare di un cristallo monoatomico fornisce

$$\overline{C}_V = 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}\,dx$$

in cui R è la costante molare dei gas (8.314 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) e Θ_D, la temperatura di Debye, è un parametro caratteristico della sostanza cristallina. Dato che per il rame si ha $\Theta_D = 309$ K, si calcoli la capacità termica molare del rame a $T = 103$ K.

Soluzione
A $T = 103$ K, l'integrale basilare da calcolare numericamente è

$$I = \int_0^3 \frac{x^4 e^x}{(e^x-1)^2}\,dx$$

Usando l'approssimazione trapezoidale (equazione G.5) e la regola di Simpson (equazione G 6), troviamo i seguenti valori di I:

n	h	I_n (trapezoidale)	I_{2n} (regola di Simpson)
10	0.3	5.9725	5.9648
100	0.03	5.9649	5.9648
1000	0.003	5.9648	5.9648

La capacità termica molare a 103 K è data da

$$\overline{C}_V = 9R\left(\frac{1}{3}\right)^3 I$$

cioè $\overline{C}_V = 16.5$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, in accordo col valore sperimentale.

Sebbene il metodo di Newton-Raphson e la regola di Simpson si possano implementare agevolmente con carta e penna, esiste un certo numero di pacchetti informatici numerici, facili da utilizzare, come *MathCad*, *Kaleidagraph*, *Mathematica* o *Maple* che possono essere sfruttati per calcolare le radici delle equazioni algebriche e gli integrali, facendo uso di metodi numerici ancor più sofisticati.

Esercizi

G–1. Si risolva l'equazione $x^5 + 2x^4 + 4x = 5$ con quattro cifre significative per la radice che si trova tra 0 e 1.

G–2. Si usi il metodo di Newton-Raphson per ricavare la formula iterativa

$$x_{n+1} = \frac{1}{2}\left(x_n + \frac{A}{x_n}\right)$$

per il valore di $\sqrt{A}$. Questa formula fu scoperta da un matematico babilonese più di 2000 anni fa. Si frutti questa formula per calcolare $\sqrt{2}$ con cinque cifre significative

G–3. Si usi il metodo di Newton-Raphson per risolvere l'equazione $e^{-x} + (x/5) = 1$ con quattro cifre significative Questa equazione compare nell'esercizio 1–5.

G–4. Si consideri la reazione chimica descritta dall'equazione

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\,H_2(g)$$

a 300 K. Se 1.00 atm di $CH_4(g)$ e $H_2O(g)$ vengono introdotti in un recipiente di reazione, le pressioni all'equilibrio obbediscono all'equazione

$$\frac{P_{CO}P_{H_2}^3}{P_{CH_4}P_{H_2O}} = \frac{(x)(3x)^3}{(1-x)(1-x)} = 26$$

Risolvere questa equazione rispetto a x.

G–5. Nel capitolo 16, risolveremo l'equazione cubica

$$64x^3 + 6x^2 + 12x - 1 = 0$$

Usare il metodo di Newton-Raphson per trovare l'unica radice reale di questa equazione con la precisione di cinque cifre significative.

G–6. Risolvere l'equazione $x^3 - 3x + 1 = 0$ per ricavare tutte le tre radici con cinque cifre significative.

G–7. Nell'esempio 16–3 risolveremo l'equazione cubica

$$\overline{V}^3 - 0.1231\overline{V}^2 + 0.02056\overline{V} - 0.001271 = 0$$

Usare il metodo di Newton-Raphson per trovare la radice di questa equazione che si trova in prossimità di $\overline{V} = 0.1$.

G–8. Nel paragrafo 16–3 risolveremo l'equazione cubica

$$\overline{V}^3 - 0\,3664\overline{V}^2 + 0.03802\overline{V} - 0.001210 = 0$$

Usare il metodo di Newton-Raphson per dimostrare che le tre radici di questa equazione sono 0 07073, 0 07897 e 0 2167.

G–9. Il metodo di Newton-Raphson non si limita alle equazioni polinomiali. Per esempio, nell'esercizio 4–38 abbiamo risolto l'equazione

$$\varepsilon^{1/2}\tan\varepsilon^{1/2} = (12-\varepsilon)^{1/2}$$

per ε disegnando $\varepsilon^{1/2}\tan\varepsilon^{1/2}$ e $(12-\varepsilon)^{1/2}$ in funzione di ε sullo stesso grafico ed osservando le intersezioni delle due curve. Abbiamo scoperto che $\varepsilon = 1.47$ e 11.37. Si risolva la precedente equazione usando il metodo di Newton-Raphson e si ottengano gli stessi valori di ε

G–10. Si faccia uso dell'approssimazione trapezoidale e della regola di Simpson per calcolare

$$I = \int_0^1 \frac{dx}{1+x^2}$$

Questo integrale può essere calcolato analiticamente; esso è dato da $\tan^{-1}(1)$, che è uguale a $\pi/4$, così si ha $I = 0.78539816$ con otto cifre decimali.

G–11. Calcolare $\ln 2$ con sei cifre decimali calcolando

$$\ln 2 = \int_1^2 \frac{dx}{x}$$

Che valore deve assumere n per assicurare una precisione di sei cifre?

G–12. Si usi la regola di Simpson per calcolare

$$I = \int_0^\infty e^{-x^2}dx$$

e si confronti il risultato col valore esatto, $\sqrt{\pi}/2$.

G–13. L'integrale

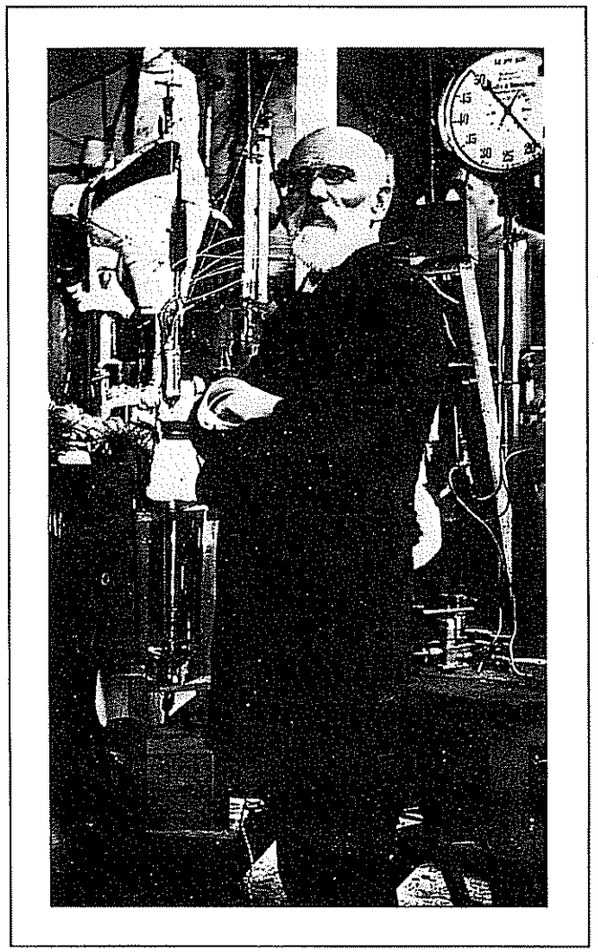
$$I = \int_0^\infty \frac{x^3dx}{e^x - 1}$$

appare nell'esercizio 1–42, dove noi usiamo il suo valore esatto $\pi^4/15$. Si usi la regola di Simpson per calcolare I con sei cifre decimali.

G–14. Si faccia uso di un pacchetto di programmi come *MathCad*, *Kaleidagraph* o *Mathematica* per calcolare l'integrale

$$S = 4\pi^{1/2}\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4}\int_0^\infty r^2e^{-r}e^{-\alpha r^2}dr$$

per valori di α che si trovano tra 0.200 e 0.300 e si dimostri che S possiede un massimo in $\alpha = 0.271$ (si dia un'occhiata all'esercizio 11–11).



Johannes Diderik van der Waals nacqua a Leiden, in Olanda, il 23 novembre 1837, e morì nel 1923. Siccome non aveva imparato il latino e il greco, in un primo tempo non fu in grado di continuare gli studi universitari, perciò lavorò come insegnante in una scuola superiore. In seguito all'approvazione di una nuova legge, van der Waals ottenne un'esenzione dai requisiti dell'università per quel che riguardava le lingue classiche e sostenne la sua tesi di dottorato all'Università di Leyden nel 1873. Nella sua dissertazione propose una spiegazione della continuità delle fasi gassosa e liquida, presentò il fenomeno del punto critico, assieme alla deduzione di una nuova equazione di stato per i gas, ora chiamata equazione di van der Waals. Pochi anni dopo, espose la legge degli stati corrispondenti, che riduce le proprietà di tutti i gas ad un comune denominatore. Sebbene la sua tesi fosse scritta in olandese, il suo lavoro giunse rapidamente all'attenzione di Maxwell, che ne pubblicò un riassunto in inglese nella rivista *Nature* nel 1875, sottoponendo così il lavoro ad un pubblico più ampio. Nel 1876, van der Waals fu nominato primo professore di fisica all'Università di Amsterdam appena istituita. L'università divenne un centro di ricerche teoriche e sperimentali sui fluidi, in larga misura grazie all'influenza di van der Waals. A van der Waals fu assegnato il premio Nobel per la fisica nel 1910 "grazie al suo lavoro sull'equazione di stato dei gas e dei liquidi."

Capitolo 16

Le proprietà dei gas

Fino a questo punto, abbiamo appreso argomenti che riguardano le proprietà dei singoli atomi e delle singole molecole. Nel corso di una gran parte di ciò che resta del libro, studieremo sistemi composti da un numero elevato di atomi e di molecole. In particolare, esploreremo le relazioni tra le proprietà macroscopiche dei sistemi e come queste dipendano dalle proprietà degli atomi e delle molecole costituenti. Diamo inizio al nostro studio con le proprietà dei gas. Per prima cosa, discuteremo l'equazione del gas ideale e successivamente alcune sue estensioni, tra le quali l'equazione di van der Waals è l'esempio più famoso. Sebbene l'equazione di van der Waals descriva parzialmente le deviazioni dal comportamento del gas ideale, un approccio più accurato e sistematico è quello di utilizzare il cosiddetto sviluppo del viriale, che consiste in un'espressione della pressione di un gas come polinomio nella densità. Metteremo in relazione i coefficienti di questo polinomio con l'energia di interazione tra le molecole del gas. Tale relazione ci porterà a discutere delle interazioni molecolari. Osserveremo che le deviazioni dal comportamento di gas ideale ci insegnano molte cose riguardo alle interazioni molecolari.

16.1. Tutti i gas si comportano in maniera ideale se sono sufficientemente diluiti

Se un gas è sufficientemente diluito, al punto che le molecole che lo compongono sono in media così lontane da ignorare la loro interazione, esso obbedisce all'equazione di stato

$$PV = nRT \tag{16.1a}$$

Dividendo entrambi i membri di questa equazione per n, otteniamo

$$P\overline{V} = RT \tag{16.1b}$$

dove $\overline{V} = V/n$ è il volume molare. Noi rappresenteremo sempre una grandezza molare tracciando una linea al di sopra del simbolo. Ognuna delle equazioni 16.1, familiari persino agli studenti delle scuole superiori, viene chiamata *equazione di stato del gas ideale*. Le equazioni 16.1 vengono denominate equazioni di stato perché esprimono la relazione tra pressione, volume e temperatura del gas per una

data quantità di esso. Un gas che obbedisce alle equazioni 16.1 si chiama gas ideale, ovvero si dice che il gas si comporta in maniera ideale.

La distinzione tra V e $\overline{V}$ illustra un'importante caratteristica delle grandezze o delle variabili utilizzate per descrivere i sistemi macroscopici. Queste grandezze possono essere di tipo estensivo o intensivo. Le *grandezze estensive*, o *variabili estensive*, sono direttamente proporzionali alla dimensione del sistema. Il volume, la massa e l'energia sono esempi di grandezze estensive. Le *grandezze intensive*, o *variabili intensive*, non dipendono dall'estensione del sistema. La pressione, la temperatura e la densità sono esempi di grandezze intensive. Se dividiamo una grandezza estensiva per il numero di particelle o il numero di moli presenti in un sistema, otteniamo una grandezza intensiva. Ad esempio, V (dm^3) è una grandezza estensiva, mentre $\overline{V}$ ($dm^3 \cdot mol^{-1}$) è una grandezza intensiva. Distinguere tra grandezze estensive ed intensive è spesso importante nella descrizione delle proprietà dei sistemi chimici.

La ragione per la quale le equazioni 16.1 si incontrano così frequentemente nei corsi di chimica è che *tutti* i gas obbediscono ad esse, purché sufficientemente diluiti. Nelle equazioni 16.1 si è perduta la traccia di ogni singola caratteristica del gas, come la forma o la grandezza delle molecole che lo compongono o come le molecole interagiscono tra loro. In un certo senso, queste equazioni sono il comune denominatore di tutti i gas. Sperimentalmente, a 1 atm e 0 °C molti gas soddisfano le equazioni 16.1 entro circa l'uno percento

Le equazioni 16.1 rendono necessaria una discussione sul sistema di unità (SI) adottato dalla "Unione internazionale di chimica pura ed applicata" (IUPAC, acronimo della denominazione inglese *International Union of Pure and Applied Chemistry*). Per esempio, sebbene l'unità SI del volume è m^3 (metro cubo), l'unità L (litro), che è definita essere esattamente 1 dm^3 (decimetro cubo), è un'unità di volume accettabile all'interno del sistema IUPAC. L'unità SI della pressione è il pascal (Pa), che è uguale ad un newton al metro quadro ($Pa = N \cdot m^{-2} = kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$). Va ricordato che il newton è l'unità SI della forza, perciò osserviamo che la pressione è una forza su unità di area. La pressione può essere misurata sperimentalmente osservando l'altezza di una colonna di liquido (solitamente mercurio) sostenuto dal gas. Se m è la massa del liquido e g è la costante di accelerazione gravitazionale, la pressione è data da

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{\rho h A g}{A} = \rho h g \qquad (16.2)$$

dove A è l'area della base della colonna, ρ è la densità del fluido e h è l'altezza della colonna. La costante di accelerazione gravitazionale è uguale a 9.8067 m s^{-2}, cioè 980.67 cm s^{-2}. Notare che l'area scompare dall'equazione 16.2.

ESEMPIO 16.1 Calcolare la pressione esercitata da una colonna di mercurio alta 76.000 cm. Si assuma che la densità del mercurio sia 13 596 g cm^{-3}.

Soluzione

$$\begin{aligned} P &= (13\,596 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3})(76.000 \text{ cm})(980.67 \text{ cm s}^{-2}) \\ &= 1.0133 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2} \end{aligned}$$

Un pascal è uguale a $N \cdot m^{-2}$ ovvero $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$, perciò la pressione in pascal è

$$\begin{aligned} P &= (1.0133 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2})(10^{-3} \text{ kg g}^{-1})(100 \text{ cm m}^{-1}) \\ &= 1.0133 \times 10^5 \text{ Pa} = 101.33 \text{ kPa} \end{aligned}$$

1 pascal (Pa)	=	1 N m^{-2} = 1 kg m^{-1} s^{-2}
1 atmosfera (atm)	=	1.01325×10^5 Pa
	=	1.01325 bar
	=	101.325 kPa
	=	1013.25 mbar
	=	760 torr
1 bar	=	10^5 Pa = 0.1 MPa

Tabella 16.1
Varie unità per esprimere la pressione

A rigor di termini, i nuovi libri di testo dovrebbero fare uso delle unità SI suggerite dalla IUPAC, ma le unità della pressione sono particolarmente problematiche. Sebbene il pascal sia l'unità SI della pressione e probabilmente la si utilizzerà sempre di più, senza dubbio l'atmosfera continuerà ad essere largamente usata. Una *atmosfera* (atm) è definita come 1.01325×10^5 Pa = 101.325 kPa. [Una atmosfera veniva definita come la pressione che sorregge una colonna di mercurio di altezza 76.0 cm (si veda l'esempio 16.1).] Si noti che un kPa è approssimativamente l'1% di una atmosfera. L'atmosfera veniva utilizzata come standard di pressione, nel senso che i listati delle proprietà delle sostanze venivano presentati ad una atmosfera. Con il passaggio alle unità SI, lo standard di pressione è ora un *bar*, che è uguale a 10^5 Pa, ovvero 0.1 MPa. La relazione tra bar e atmosfera è 1 atm = 1.01325 bar. Un'altra unità comunemente usata è il *torr*, che è la pressione che sorregge una colonna di mercurio alta 1.00 mm. Perciò, 1 torr = (1/760) atm. Dal momento che stiamo vivendo un periodo di transizione tra l'uso largamente diffuso dell'atmosfera e del torr da una parte, e dall'altra l'applicazione futura del bar e del kPa, gli studenti di chimica fisica devono acquisire esperienza in entrambi gli insiemi di unità di pressione. Le relazioni tra le varie unità di pressione sono elencate nella tabella 16.1.

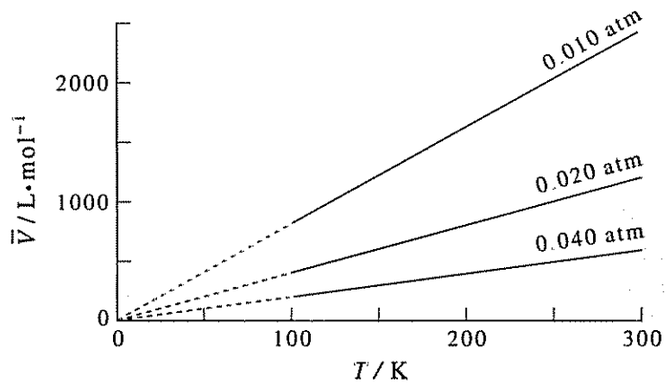
Delle tre grandezze, volume, pressione e temperatura, quest'ultima è la più difficile da concettualizzare. Più tardi presenteremo un'interpretazione molecolare della temperatura, ma ora forniremo una definizione operazionale. La scala fondamentale delle temperature si basa sulla legge del gas ideale, equazioni 16.1. In modo specifico, definiamo T essere

$$T = \lim_{P \to 0} \frac{P\overline{V}}{R} \qquad (16.3)$$

perché tutti i gas si comportano idealmente nel limite $P \to 0$. L'unità della temperatura è il kelvin, che viene indicato con K. Notare che non usiamo il simbolo di grado quando la temperatura viene espressa in kelvin. Dal momento che P e $\overline{V}$ non possono assumere valori negativi, il minimo valore possibile della temperatura è 0 K. In laboratorio sono state raggiunte temperature basse come 1×10^{-7} K. La temperatura dello zero assoluto (0 K) corrisponde ad una sostanza che non possiede energia termica. Non esiste un limite fondamentale per il valore massimo di T. Naturalmente, vi sono limitazioni pratiche e il valore più alto di T raggiunto in laboratorio nell'ambito di un confinamento magnetico negli apparati di ricerca per la fusione nucleare è di circa 100 milioni (10^8) K. Per stabilire l'unità del kelvin, al punto triplo dell'acqua è stata assegnata la temperatura di 273.16 K. (Studieremo le proprietà di un "punto triplo" nel capitolo 23. Per i nostri scopi correnti, è sufficiente sapere che il punto triplo di una sostanza corrisponde ad un sistema in equilibrio che contiene gas, liquido e solido.) Ora possediamo una definizione di 0 K e di 273.16 K. Un kelvin viene allora definito come 1/273.16 della temperatura del punto triplo dell'acqua. Queste definizioni di 0 K e 273.16 K generano una scala lineare delle temperature.

La figura 16.1 mostra un grafico del valore sperimentale $\overline{V}$ in funzione di T per Ar(g) a differenti pressioni. Come ci si aspetta dalla nostra definizione della scala delle temperature, l'estrapolazione di questi dati illustra che $T \to 0$ per $\overline{V} \to 0$.

Figura 16.1
I volumi molari sperimentali (linee continue) di Ar(g) sono disegnati in funzione di T/K a 0.040 atm, 0.020 atm e 0.010 atm. Le tre pressioni si estrapolano tutte nell'origine (linee tratteggiate).



La scala kelvin si trova in relazione con l'usuale scala Celsius per mezzo di

$$t/°\text{C} = T/\text{K} - 273.15 \qquad (16.4)$$

Faremo uso della lettera minuscola t per la temperatura in °C e della lettera maiuscola T per la temperatura in K. Si noti inoltre che il simbolo di grado (°) è associato ai valori della temperatura nella scala Celsius. L'equazione 16.4 ci dice che 0 K = −273.15 °C, ovvero che 0 °C = 273.15 K. A causa dell'uso generalizzato di °C nei laboratori, una quantità significativa di dati termodinamici delle sostanze sono tabulati a 0 °C (273.15 K) e 25 °C (298.15 K); quest'ultimo valore viene comunemente denominato "temperatura ambiente".

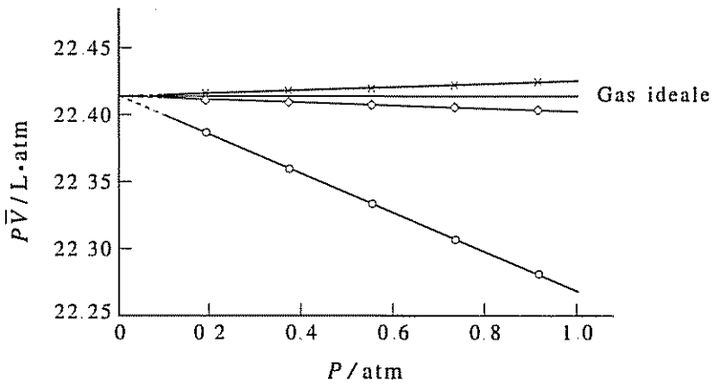
Se misuriamo $P\overline{V}$ a 273.15 K per ogni gas ad una pressione sufficientemente bassa affiché si comporti idealmente, allora

$$P\overline{V} = R(273.15\ \text{K})$$

La figura 16.2 illustra i dati di $P\overline{V}$ disegnati in funzione P per alcuni gas a T = 273.15 K. Tutti i dati disegnati si estrapolano a $P\overline{V}$ = 22.414 L·atm per $P \to 0$, dove i gas si comportano senza dubbio idealmente. Quindi, possiamo scrivere

$$R = \frac{P\overline{V}}{T} = \frac{22.414\ \text{L·atm}}{273.15\ \text{K}} = 0.082058\ \text{L·atm·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}$$

Figura 16.2
Grafico dei valori sperimentali di $P\overline{V}$ in funzione di P per H_2(g) (croci), N_2(g) (diamanti) e CO_2(g) (cerchi) a T = 273.15 K. I dati per i tre gas si estrapolano al valore $P\overline{V}$ = 22.414 L·atm nel limite $P \to 0$ (comportamento ideale).



R	= 8.3145 J·mol^{-1}·K^{-1}
	= 0.083145 dm^3·bar·mol^{-1}·K^{-1}
	= 83.145 cm^3·bar·mol^{-1}·K^{-1}
	= 0.082058 L·atm·mol^{-1}·K^{-1}
	= 82.058 cm^3·atm·mol^{-1}·K^{-1}

Tabella 16.2
I valori della costante molare dei gas, R, in varie unità.

Usando il fatto che 1 atm = 1.01325 × 10^5 Pa e che 1 L = 10^{-3} m^3, abbiamo

$$\begin{aligned} R &= (0.082058\ \text{L·atm·mol}^{-1}\text{·K}^{-1})(1.01325 \times 10^5\ \text{Pa·atm}^{-1})(10^{-3}\ \text{m}^3\text{·L}^{-1}) \\ &= 8.3145\ \text{Pa·m}^3\text{·mol}^{-1}\text{·K}^{-1} \\ &= 8.3145\ \text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1} \end{aligned}$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che 1 Pa·m^3 = 1 N·m = 1 J. A causa del cambiamento dello standard di pressione dalle atmosfere ai bar, è conveniente conoscere anche il valore di R in unità di L·bar·mol^{-1}·K^{-1}. Facendo uso della relazione 1 atm = 1.01325 bar, osserviamo che

$$\begin{aligned} R &= (0.082058\ \text{L·atm·mol}^{-1}\text{·K}^{-1})(1.01325\ \text{bar·atm}^{-1}) \\ &= 0.083145\ \text{L·bar·mol}^{-1}\text{·K}^{-1} = 0.083145\ \text{dm}^3\text{·bar·mol}^{-1}\text{·K}^{-1} \end{aligned}$$

La tabella 16.2 fornisce il valore di R in varie unità.

16.2. L'equazione di van der Waals e quella di Redlich–Kwong sono esempi di equazioni di stato a due parametri

L'equazione del gas ideale è valida per tutti i gas a pressioni sufficientemente basse. All'aumentare della pressione agente su una data quantità di gas, comunque, compaiono deviazioni dall'equazione del gas ideale. Queste deviazioni possono essere evidenziate graficamente disegnando $P\overline{V}/RT$ in funzione della pressione, come illustrato nella figura 16.3. La grandezza $P\overline{V}/RT$ viene chiamata *fattore di compressibilità* ed è indicata con Z. Si noti che per un gas ideale si ha $Z = 1$ sotto tutte le condizioni. Per i gas reali, si ha $Z = 1$ a basse pressioni, ma aumentando la pressione si osservano deviazioni dal comportamento ideale ($Z \neq 1$). L'estensione delle deviazioni dal comportamento ideale ad una data pressione dipende dalla temperatura e dalla natura del gas. Maggiore è la vicinanza del gas al punto nel

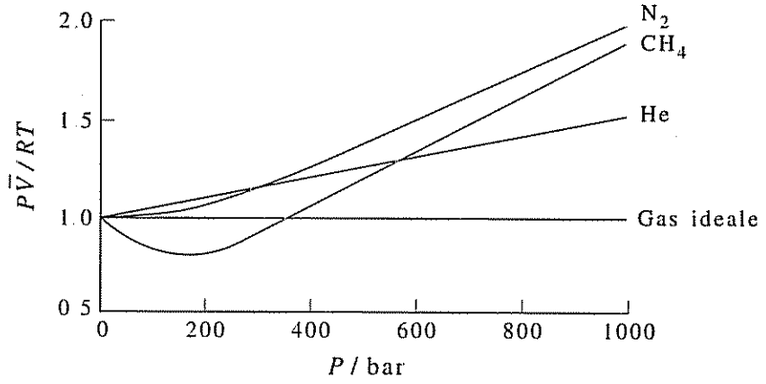


Figura 16.3
Grafico di $P\overline{V}/RT$ in funzione di P per una mole di elio, di azoto e di metano a 300 K. Questa figura illustra che l'equazione del gas ideale, $P\overline{V}/RT$ = 1, non è valida ad alte pressioni.

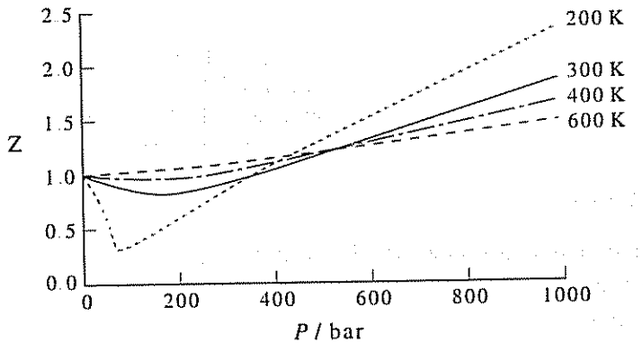


Figura 16.4
Il fattore di compressibilità del metano in funzione della pressione a varie temperature. Questa figura dimostra che l'effetto dell'attrazione molecolare diventa meno importante ad alte temperature.

quale inizia a liquefare, più grandi saranno le deviazioni dal comportamento ideale. La figura 16.4 mostra il grafico di Z in funzione di P per il metano a varie temperature. Notare che Z scende sotto l'unità a basse temperature, ma giace al di sopra dell'unità a temperature più alte. A basse temperature le molecole si muovono meno rapidamente, perciò sono maggiormente influenzate dalle loro forze attrattive. A causa di queste forze attrattive, le molecole tendono ad avvicinarsi, rendendo così $\overline{V}_{\text{reale}}$ minore di $\overline{V}_{\text{ideale}}$, il quale a sua volta rende Z minore di uno. Un effetto simile si può osservare nella figura 16.3: l'ordine delle curve mostra che gli effetti delle attrazioni molecolari seguono l'ordine $CH_4 > N_2 > He$ a 300 K. A temperature più alte, le molecole si muovono abbastanza rapidamente in modo che la loro attrazione è molto minore di k_BT (che, come vedremo nel capitolo 18, è una misura della loro energia termica). Ad alte temperature le molecole sono principalmente influenzate dalle loro forze repulsive, le quali tendono a rendere $\overline{V} > \overline{V}_{\text{ideale}}$, perciò $Z > 1$.

La nostra immagine del gas ideale dipinge le molecole come in movimento indipendente l'una dall'altra, senza risentire di alcuna interazione intermolecolare. Le figure 16.3 e 16.4 mostrano che questa immagine fallisce ad alte pressioni e che vanno prese in considerazione le interazioni intermolecolari attrattive e repulsive. Molte equazioni estendono la legge del gas ideale per tener conto delle interazioni intermolecolari. Forse la più conosciuta è l'*equazione di van der Waals*,

$$\left(P + \frac{a}{\overline{V}^2}\right)(\overline{V} - b) = RT \tag{16.5}$$

dove $\overline{V}$ designa il volume molare.

Notare che l'equazione 16.5 si riduce all'equazione del gas ideale quando $\overline{V}$ è grande, come deve essere. Le costanti a e b dell'equazione 16.5 si chiamano *costanti di van der Waals*, i cui valori dipendono dal tipo particolare di gas (tabella 16.3). Nel paragrafo 16–7 osserveremo che il valore di a rispecchia l'intensità di attrazione reciproca delle molecole di un gas e il valore di b rispecchia la dimensione delle molecole.

Facciamo uso dell'equazione 16.5 per calcolare la pressione (in bar) esercitata da 1.00 mol di $CH_4(g)$ che occupa un contenitore di 250-mL a 0°C. Dalla tabella 16.3, scopriamo che per il metano si ha $a = 2.3026\ \text{dm}^6\ \text{bar}\cdot\text{mol}^{-2}$ e $b = 0.043067\ \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Dividendo l'equazione 16.5 per $\overline{V} - b$ e risolvendo rispetto a P, otteniamo

$$P = \frac{RT}{\overline{V} - b} - \frac{a}{\overline{V}^2}$$

Specie	$a/\text{dm}^6\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-2}$	$a/\text{dm}^6\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-2}$	$b/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
Elio	0.034598	0.034145	0.023733
Neon	0.21666	0.21382	0.017383
Argon	1.3483	1.3307	0.031830
Cripton	2.2836	2.2537	0.038650
Idrogeno	0.24646	0.24324	0.026665
Azoto	1.3661	1.3483	0.038577
Ossigeno	1.3820	1.3639	0.031860
Monossido di carbonio	1.4734	1.4541	0.039523
Biossido di carbonio	3.6551	3.6073	0.042816
Ammoniaca	4.3044	4.2481	0.037847
Metano	2.3026	2.2725	0.043067
Etano	5.5818	5.5088	0.065144
Etene	4.6112	4.5509	0.058199
Propano	9.3919	9.2691	0.090494
Butano	13.888	13.706	0.11641
2-Metilpropano	13.328	13.153	0.11645
Pentano	19.124	18.874	0.14510
Benzene	18.876	18.629	0.11974

Tabella 16.3
Le costanti di van der Waals per varie sostanze

$$= \frac{(0.083145\ \text{dm}^3\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(273.15\ \text{K})}{(0.250\ \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1} - 0.043067\ \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1})} - \frac{2.3026\ \text{dm}^6\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-2}}{(0.250\ \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1})^2}$$

$$= 72.9\ \text{bar}$$

Per confronto, l'equazione del gas ideale prevede che $P = 90.8$ bar. La previsione dell'equazione di van der Waals è in accordo molto migliore con il valore sperimentale di 78.6 bar rispetto all'equazione del gas ideale.

L'equazione di van der Waals fornisce qualitativamente l'andamento mostrato nelle figure 16.3 e 16.4. Possiamo riscrivere l'equazione 16.5 nella forma

$$Z = \frac{P\overline{V}}{RT} = \frac{\overline{V}}{\overline{V} - b} - \frac{a}{RT\overline{V}} \tag{16.6}$$

Ad alte pressioni, il primo termine dell'equazione 16.6 domina perché $\overline{V} - b$ diventa piccolo, mentre a basse pressioni domina il secondo termine.

ESEMPIO 16.2 Si usi l'equazione di van der Waals per calcolare il volume molare dell'etano a 300 K e 200 atm.

Soluzione
Quando tentiamo di risolvere l'equazione di van der Waals per $\overline{V}$, otteniamo un'equazione cubica,

$$\overline{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)\overline{V}^2 + \frac{a}{P}\overline{V} - \frac{ab}{P} = 0$$

che dobbiamo risolvere numericamente usando il metodo di Newton-Raphson (Appendice G). Usando i valori di a e b tratti dalla tabella 16.3, abbiamo

$$\overline{V}^3 - (0.188\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1})\overline{V}^2 + (0.0275\ \text{L}^2\cdot\text{mol}^{-1})\overline{V} - 0.00179\ \text{L}^3\cdot\text{mol}^{-3} = 0$$

Il metodo di Newton-Raphson ci dà

$$\overline{V}_{n+1} = \overline{V}_n - \frac{\overline{V}_n^3 - 0.188\overline{V}_n^2 + 0.0275\overline{V}_n - 0.00179}{3\overline{V}_n^2 - 0.376\overline{V}_n + 0.0275}$$

dove abbiamo omesso le unità di misura per convenienza. Il valore di $\overline{V}$ per un gas ideale è $\overline{V}_{\text{ideale}} = RT/P = 0.123$ L mol^{-1}, quindi usiamo 0.10 L mol^{-1} come nostra ipotesi iniziale.

In questo caso, otteniamo

n	$\overline{V}_n$/L mol^{-1}	$f(\overline{V}_n)$/L^3 mol^{-3}	$f'(\overline{V}_n)$/L^2 mol^{-2}
0	0.100	8.00×10^{-5}	2.00×10^{-2}
1	0 096	2.53×10^{-6}	1.90×10^{-2}
2	0 096		

Il valore sperimentale è 0.071 L mol^{-1}. Il calcolo della pressione prima di questo esempio e il calcolo del volume di questo esempio mostrano che l'equazione di van der Waals, sebbene più precisa dell'equazione del gas ideale, non è particolarmente accurata. Fra breve impareremo che esistono equazioni di stato più accurate.

Specie	A/dm^6 bar mol^{-2} K$^{1/2}$	A/dm^6 atm mol^{-2} K$^{1/2}$	B/dm^3 mol^{-1}
Elio	0.079905	0.078860	0.016450
Neon	1.4631	1.4439	0.012049
Argon	16.786	16 566	0 022062
Cripton	33 576	33 137	0.026789
Idrogeno	1 4333	1.4145	0.018482
Azoto	15.551	15.348	0.026738
Ossigeno	17.411	17.183	0.022082
Monossido di carbonio	17.208	16 983	0 027394
Biossido di carbonio	64 597	63 752	0 029677
Ammoniaca	87 808	86 660	0.026232
Metano	32 205	31.784	0.029850
Etano	98.831	97.539	0 045153
Etene	78.512	77.486	0 040339
Propano	183 02	180.63	0.062723
Butano	290.16	286.37	0.08068
2-Metilpropano	272 73	269 17	0 080715
Pentano	419.97	414 48	0.10057
Benzene	453.32	447 39	0.082996

Tabella 16.4
I parametri dell'equazione di Redlich-Kwong per varie sostanze.

Altre due equazioni di stato relativamente semplici, molto più accurate e quindi più utili dell'equazione di van der Waals, sono l'*equazione di Redlich-Kwong*

$$P = \frac{RT}{\overline{V} - B} - \frac{A}{T^{1/2}\overline{V}(\overline{V} + B)} \tag{16.7}$$

e l'*equazione di Peng-Robinson*

$$P = \frac{RT}{\overline{V} - \beta} - \frac{\alpha}{\overline{V}(\overline{V} + \beta) + \beta(\overline{V} - \beta)} \tag{16.8}$$

dove A, B, α e β sono parametri che dipendono dal gas. I valori di A e B nell'equazione di Redlich-Kwong sono elencati nella tabella 16.4 per un certo insieme di sostanze. Il parametro α dell'equazione di Peng-Robinson è una funzione piuttosto complicata della temperatura, perciò non costruiremo una tavola dei valori di α e β. Le equazioni 16.7 e 16.8, come l'equazione di van der Waals (esempio 16–2), possono essere scritte sotto forma di equazioni cubiche in $\overline{V}$. Ad esempio, l'equazione di Redlich-Kwong diviene (esercizio 16–26)

$$\overline{V}^3 - \frac{RT}{P}\overline{V}^2 - \left(B^2 + \frac{BRT}{P} - \frac{A}{T^{1/2}P}\right)\overline{V} - \frac{AB}{T^{1/2}P} = 0 \tag{16.9}$$

L'esercizio 16–28 richiede di dimostrare che l'equazione di Peng-Robinson è anch'essa un'equazione cubica in $\overline{V}$.

ESEMPIO 16.3 Si usi l'equazione di Redlich-Kwong per calcolare il volume molare dell'etano a 300 K e 200 atm.

Soluzione
Sostituire $T = 300$ K, $P = 200$ atm, $A = 97.539$ dm^6 atm mol^{-1} K$^{1/2}$ e $B = 0.045153$ dm^3 mol^{-1} all'interno dell'equazione 16.9, per avere

$$\overline{V}^3 - 0.1231\overline{V}^2 + 0.02056\overline{V} - 0.001271 = 0$$

dove, per convenienza, abbiamo omesso le unità di misura. La risoluzione di questa equazione per mezzo del metodo di Newton-Raphson dà $\overline{V} = 0.0750$ dm^3 mol^{-1}, da confrontarsi col risultato di van der Waals $\overline{V} = 0.096$ dm^3 mol^{-1} e col valore sperimentale di 0.071 dm^3 mol^{-1} (si veda l'esempio 16–2). La previsione dell'equazione di Redlich-Kwong è pressoché quantitativa, a differenza dell'equazione di van der Waals, che prevede un valore di $\overline{V}$ più grande di circa il 30%.

La figura 16.5 mette a confronto i dati sperimentali della pressione in funzione della densità per l'etano a 400 K con le previsioni delle varie equazioni di stato introdotte in questo capitolo. Si noti che le equazioni di Redlich-Kwong e di Peng-Robinson sono pressoché quantitative, mentre l'equazione di van der Waals cessa di dare previsioni corrette a pressioni maggiori di 200 bar. Una delle caratteristiche più impressionanti delle equazioni di Redlich-Kwong e di Peng-Robinson è che esse sono quasi quantitativamente corrette nelle regioni in cui il gas diventa liquido. Per esempio, la figura 16.6 illustra i dati della pressione in funzione della densità per l'etano a 305.33 K, dove esso liquefa a circa 40 bar. Nella figura, la regione orizzontale rappresenta l'equilibrio tra liquido e vapore. Notare che l'equazione di Peng-Robinson si comporta meglio nella regione liquido-vapore, invece quella di Redlich-Kwong è migliore ad alte pressioni. L'equazione di van der Waals non viene illustrata perché sotto queste condizioni essa fornisce valori negativi della pressione.

Sebbene le figure 16.5 e 16.6 illustrino dei paragoni solamente per l'etano, le conclusioni riguardanti le precisioni relative delle equazioni sono estendibili ad altri casi. In generale, l'equazione di Redlich-Kwong è migliore ad alte pressioni, mentre

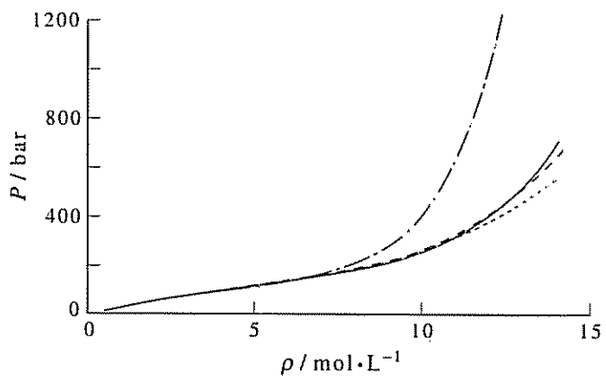


Figura 16.5
I dati sperimentali della pressione in funzione della densità per l'etano a 400 K (linea continua) sono messi a confronto con le previsioni dell'equazione di van der Waals (linea a punto e tratto), dell'equazione di Redlich-Kwong (linea a tratto lungo) e dell'equazione di Peng-Robinson (linea a tratto corto).

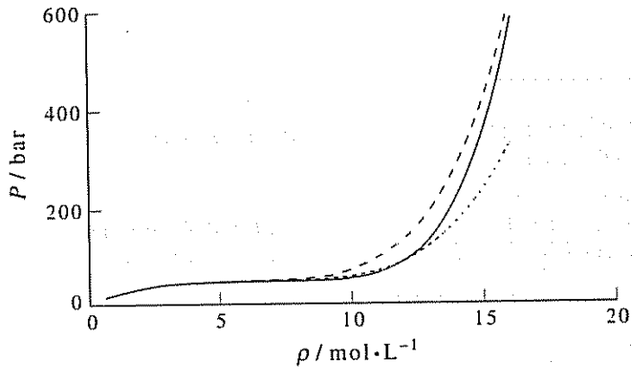


Figura 16.6
I dati sperimentali della pressione in funzione della densità (linea continua) per l'etano a 305.33 K sono messi a confronto con le previsioni dell'equazione di Redlich-Kwong (linea a tratto lungo) e dell'equazione di Peng-Robinson (linea a tratto corto). Le fasi di liquido e di vapore sono in equilibrio nella regione orizzontale.

quella di Peng-Robinson è preferibile nella regione liquido-vapore. Infatti, queste due equazioni di stato sono state "costruite" in modo tale che ciò avvenga. Esistono equazioni di stato più sofisticate (alcune contenenti più di dieci parametri!) le quali possono riprodurre i dati sperimentali ad un alto grado di accuratezza su un dominio esteso di pressioni, densità e temperature.

16.3. Un'equazione di stato cubica può descrivere sia gli stati gassosi sia quelli liquidi

Una caratteristica notevole delle equazioni di stato che possono essere scritte come equazioni cubiche in $\overline{V}$ è che esse descrivono entrambe le regioni gassosa e liquida di una sostanza. Per comprendere questo aspetto, iniziamo discutendo alcuni grafici sperimentali di P in funzione di $\overline{V}$ a T costante, che vengono comunemente denominati *isoterme* (*iso* = costante). La figura 16.7 illustra le isoterme sperimentali di P in funzione di $\overline{V}$ per il biossido di carbonio. Le isoterme mostrate si trovano

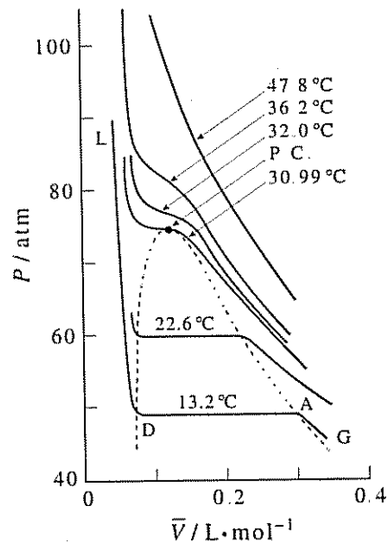


Figura 16.7
Isoterme sperimentali pressione-volume del biossido di carbonio attorno alla sua temperatura critica, 30.99 °C. I punti G, A, D e L sono discussi nel testo.

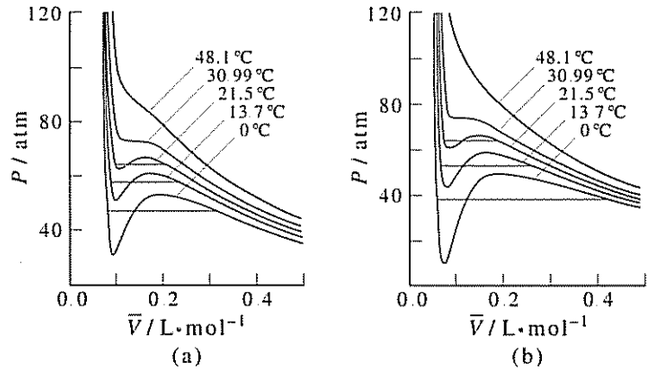


Figura 16.8
Isoterme pressione-volume del biossido di carbonio attorno alla sua temperatura critica, calcolate a partire (a) dall'equazione di van der Waals (equazione 16.5) e (b) dall'equazione di Redlich-Kwong (equazione 16.7).

nelle vicinanze della temperatura critica, T_c, che è la temperatura oltre la quale un gas non può essere liquefatto, indipendentemente dalla pressione. La pressione critica, P_c, e il volume critico, $\overline{V}_c$, sono la pressione ed il volume molare corrispondenti al *punto critico*. Ad esempio, per il biossido di carbonio, si ha $T_c = 304.14$ K (30.99 °C), $P_c = 72.9$ atm e $\overline{V}_c = 0.094$ L·mol^{-1}. Si noti che le isoterme della figura 16.7 si appiattiscono per $T \to T_c$ dall'alto e che vi sono regioni orizzontali quando T è minore di T_c. Nelle regioni orizzontali, il gas e il liquido coesistono in equilibrio tra loro. La curva tratteggiata che connette le estremità delle linee orizzontali nella figura 16.7 si chiama *curva di coesistenza*, perché in ogni punto al suo interno liquido e gas coesistono in equilibrio tra loro. In ogni punto sopra o al di fuori di essa è presente soltanto una fase. Ad esempio, nel punto G della figura esiste solamente la fase gassosa. Se ora partiamo da G e comprimiamo il gas lungo l'isoterma a 13.2 °C, il liquido comincerà ad apparire quando raggiungiamo la linea orizzontale nel punto A. La pressione rimarrà costante condensando il gas che si trova al volume molare di 0.3 L·mol^{-1} (punto A) fino al liquido con volume molare di circa 0.07 L·mol^{-1} (punto D). Dopo aver raggiunto il punto D, la pressione cresce rapidamente con un'ulteriore riduzione del volume, perché ora la sostanza è tutta liquida e il volume di un liquido varia assai poco con la pressione.

Notare che all'aumentare della temperatura verso il valore critico, le linee orizzontali si accorciano per ridursi ad un solo punto in corrispondenza della temperatura critica. In questo punto, il menisco tra liquido e vapore scompare e non vi è distinzione tra liquido e gas: la tensione superficiale sparisce e le fasi liquida e gassosa possiedono entrambe la stessa densità (critica). Nel capitolo 23 tratteremo in maggior dettaglio il punto critico.

La figura 16.8 mostra isoterme simili per l'equazione di van der Waals e di Redlich-Kwong. Notare che le due equazioni di stato danno origine a grafici abbastanza simili. I falsi andamenti oscillanti che si ottengono per $T < T_c$ traggono origine dalla natura approssimata di queste equazioni di stato. La figura 16.9 illustra una singola isoterma di van der Waals o di Redlich-Kwong per $T < T_c$. La curva GADL è la curva che si osserverebbe sperimentalmente comprimendo il gas. La linea orizzontale DA è stata disegnata in modo da delimitare con la curva chiusa due anse, una sovrastante e l'altra sottostante DA, di aree uguali. (Questa è la cosiddetta *costruzione di Maxwell delle aree uguali* e verrà giustificata nel capitolo 23.) La linea GA rappresenta la compressione del gas. Lungo la linea AD, il liquido e il vapore sono in equilibrio tra loro. Il punto A rappresenta il vapore coesistente e il punto D rappresenta il liquido. La linea DL descrive la variazione di volume del liquido aumentando la pressione. La ripidità di questa linea deriva dalla relativa incomprimibilità del liquido. Il segmento AB è una regione metastabile

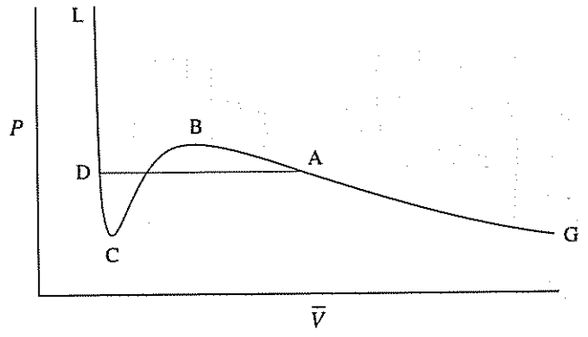


Figura 16.9
Una tipica isoterma pressione-volume di van der Waals ad una temperatura minore della temperatura critica. La linea orizzontale è stata disegnata in modo tale che le aree delimitate dalla curva chiusa sovrastante e quella sottostante siano uguali.

corrispondente al vapore sovrariscaldato, mentre il segmento CD corrisponde al liquido sottoraffreddato. Il segmento BC è una regione in cui $(\partial P/\partial \overline{V})_T < 0$. Questa condizione denota una regione instabile, che non si osserva nei sistemi all'equilibrio.

La figura 16.9 mette in evidenza che possiamo ottenere tre valori del volume lungo la linea DA per una data pressione se la temperatura è minore di quella critica. Questo risultato è coerente con il fatto che l'equazione di van der Waals si può scrivere come un polinomio cubico nel volume molare (si veda l'esempio 16–2). Il volume corrispondente al punto D è il volume molare del liquido, il volume corrispondente al punto A è il volume molare del vapore in equilibrio con il liquido, infine la terza radice, che si trova tra A e D è spuria.

A 142.69 K e 35.00 atm, l'argon esiste nella forma di due fasi in equilibrio tra loro e le densità delle fasi di liquido e di vapore sono rispettivamente 22.491 mol $\cdot$ L^{-1} e 5.291 mol $\cdot$ L^{-1}. Diamo un'occhiata a ciò che prevede l'equazione di van der Waals in questo caso. Come abbiamo visto nell'esempio 16–2, possiamo scrivere l'equazione di van der Waals nella maniera seguente

$$\overline{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)\overline{V}^2 + \frac{a}{P}\overline{V} - \frac{ab}{P} = 0 \qquad (16.10)$$

Usando i valori di a e b ricavati datta tabella 16.3, $T = 142.69$ K e $P = 35.00$ atm, l'equazione 16.10 diventa

$$\overline{V}^3 - 0.3664\overline{V}^2 + 0.03802\overline{V} - 0.001210 = 0$$

dove, per convenienza, abbiamo omesso le unità di misura dei coefficienti. Le tre radici di questa equazione sono (esercizio 16–22) 0.07073 L $\cdot$ mol^{-1}, 0.07897 L $\cdot$ mol^{-1} e 0.2167 L $\cdot$ mol^{-1}. La radice più piccola rappresenta il volume molare dell'argon liquido, mentre quella più grande rappresenta il volume molare del vapore. Le densità corrispondenti sono 14.14 mol $\cdot$ L^{-1} e 4.615 mol $\cdot$ L^{-1}, che sono in scarso accordo con i valori sperimentali (22.491 mol $\cdot$ L^{-1} e 5.291 mol $\cdot$ L^{-1}). L'equazione di Redlich-Kwong dà 20.13 mol $\cdot$ L^{-1} e 5.147 mol $\cdot$ L^{-1}, mentre l'equazione di Peng-Robinson dà 23.61 mol $\cdot$ L^{-1} e 5.564 mol $\cdot$ L^{-1} (esercizio 16–23). Entrambe le equazioni di Redlich-Kwong e di Peng-Robinson sono abbastanza accurate e quest'ultima è più accurata di circa il 10% nella regione liquida.

Il punto P.C. della figura 16.7 è il punto critico, dove $T = T_c$, $P = P_c$ e $\overline{V} = \overline{V}_c$. Trattandosi di un punto di flesso, si ha

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \overline{V}}\right)_T = 0 \qquad \text{e} \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \overline{V}^2}\right)_T = 0 \qquad \text{in P.C.}$$

Possiamo utilizzare queste due condizioni per determinare le costanti critiche in termini di a e b (esercizio 16–25). Un modo più semplice di fare questo, comunque, è scrivere l'equazione di van der Waals come un'equazione cubica in $\overline{V}$, equazione 16.10.

$$\overline{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)\overline{V}^2 + \frac{a}{P}\overline{V} - \frac{ab}{P} = 0$$

Essendo un'equazione cubica, essa possiede tre radici. Per $T > T_c$, solamente una di queste radici è reale (le altre due sono complesse), mentre per $T < T_c$ e $P \approx P_c$ tutte e tre le radici sono reali.

A $T = T_c$, queste tre radici si fondono in una sola, perciò possiamo scrivere l'equazione 16.10 come $(\overline{V} - \overline{V}_c)^3 = 0$, cioè

$$\overline{V}^3 - 3\overline{V}_c\overline{V}^2 + 3\overline{V}_c^2\overline{V} - \overline{V}_c^3 = 0 \qquad (16.11)$$

Confrontando questa equazione con la 16.10 al punto critico, abbiamo

$$3\overline{V}_c = b + \frac{RT_c}{P_c}, \qquad 3\overline{V}_c^2 = \frac{a}{P_c}, \qquad \text{e} \qquad \overline{V}_c^3 = \frac{ab}{P_c} \qquad (16.12)$$

Eliminando P_c tra le ultime due equazioni si ottiene

$$\overline{V}_c = 3b \qquad (16.13a)$$

e poi sostituendo questo risultato nella terza delle equazioni 16.12 si ricava

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \qquad (16.13b)$$

infine sostituendo le equazioni 16.13a e 16.13b nella prima delle 16.12 si ricava

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \qquad (16.13c)$$

Nella tabella 16.5 sono elencate le costanti critiche di alcune sostanze.

Tabella 16.5
Le costanti critiche sperimentali di varie sostanze

Specie	T_c/K	P_c/bar	P_c/atm	$\overline{V}_c$/L $\cdot$ mol^{-1}	$P_c\overline{V}_c/RT_c$
Elio	5.1950	2.2750	2.2452	0.05780	0.30443
Neon	44.415	26.555	26.208	0.04170	0.29986
Argon	150.95	49.288	48.643	0.07530	0.29571
Cripton	210.55	56.618	55.878	0.09220	0.29819
Idrogeno	32.938	12.838	12.670	0.06500	0.30470
Azoto	126.20	34.000	33.555	0.09010	0.29195
Ossigeno	154.58	50.427	50.768	0.07640	0.29975
Monossido di carbonio	132.85	34.935	34.478	0.09310	0.29445
Cloro	416.9	79.91	78.87	0.1237	0.28517
Biossido di carbonio	304.14	73.843	72.877	0.09400	0.27443
Acqua	647.126	220.55	217.66	0.05595	0.2295
Ammoniaca	405.30	111.30	109.84	0.07250	0.23945
Metano	190.53	45.980	45.379	0.09900	0.28735
Etano	305.34	48.714	48.077	0.1480	0.28399
Etene	282.35	50.422	49.763	0.1290	0.27707
Propano	369.85	42.477	41.922	0.2030	0.28041
Butano	425.16	37.960	37.464	0.2550	0.27383
2-Metilpropano	407.85	36.400	35.924	0.2630	0.28231
Pentano	469.69	33.643	33.203	0.3040	0.26189
Benzene	561.75	48.758	48.120	0.2560	0.26724

I valori delle costanti critiche in termini dei parametri A e B dell'equazione di Redlich-Kwong possono essere determinati in modo simile. La matematica è un po' più complessa e i risultati sono (esercizio 16–27)

$$\overline{V}_c = 3.8473B, \quad P_c = 0.029894\frac{A^{2/3}R^{1/3}}{B^{5/3}}, \text{ e } \quad T_c = 0.34504\left(\frac{A}{BR}\right)^{2/3} \qquad (16.14)$$

L'esempio seguente evidenzia che l'equazione di van der Waals e quella di Redlich-Kwong producono un'interessante previsione sul valore di $P_c\overline{V}_c/RT_c$.

ESEMPIO 16.4 Calcolare il rapporto $P_c\overline{V}_c/RT_c$ per l'equazione di van der Waals e quella di Redlich-Kwong.

Soluzione
Moltiplicando l'equazione 16.13*b* per 16.13*a* e dividendo per R volte l'equazione 16.13c si ha

$$\frac{P_c\overline{V}_c}{RT_c} = \frac{1}{R}\left(\frac{a}{27b^2}\right)(3b)\left(\frac{27bR}{8a}\right) = \frac{3}{8} = 0.375 \qquad (16.15)$$

Analogamente, l'equazione di Redlich-Kwong dà

$$\frac{P_c\overline{V}_c}{RT_c} = \frac{1}{R}\left(\frac{0.029894A^{2/3}R^{1/3}}{B^{5/3}}\right)(3.8473B)\left(\frac{(BR)^{2/3}}{0.34504A^{2/3}}\right) = 0.33333 \qquad (16.16)$$

Le equazioni 16.15 e 16.16 prevedono che $P_c\overline{V}_c/RT_c$ possiede lo stesso valore per tutte le sostanze, anche se i valori numerici differiscono leggermente per le due equazioni di stato approssimate. I valori sperimentali di $P_c\overline{V}_c/RT_c$ dati nella tabella 16.5 dimostrano che nessuna delle due equazioni di stato è quantitativamente corretta. Il valore corrispondente di $P_c\overline{V}_c/RT_c$ per l'equazione di Peng-Robinson è 0.30740 (esercizio 16–28), che è più vicino ai valori sperimentali rispetto ai valori forniti sia dall'equazione di van der Waals sia da quella di Redlich-Kwong. Tuttavia, bisogna sottolineare che tutte e tre le equazioni di stato prevedono un valore costante di $P_c\overline{V}_c/RT_c$ e i dati sperimentali elencati nella tabella 16.5 mostrano infatti che tale valore è abbastanza costante. Questa osservazione è un esempio della legge degli stati corrispondenti, la quale afferma che le proprietà di tutti i gas sono le stesse se le confrontiamo nelle condizioni relative al loro punto critico. Tratteremo più a fondo la legge degli stati corrispondenti nel prossimo paragrafo.

Anche se abbiamo scritto $\overline{V}_c$, P_c e T_c in termini di a e b nelle equazioni 16.13 o in termini di A e B nelle equazioni 16.14, in pratica queste costanti sono generalmente valutate in termini di costanti critiche sperimentali. Siccome esistono tre costanti critiche e solamente due costanti per ciascuna equazione di stato, vi è una certa ambiguità nel fare questo. Per esempio, potremmo utilizzare le equazioni 16.13*a* e 16.13*b* per calcolare a e b in termini di $\overline{V}_c$ e P_c, o fare uso di un'altra coppia di equazioni. Siccome si conoscono più accuratamente P_c e T_c, noi usiano le equazioni 16.13*b* e 16.13c per ottenere

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c} \quad \text{e} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \qquad (16.17)$$

Allo stesso modo, dalle equazioni 16.14, otteniamo le costanti di Redlich-Kwong,

$$A = 0.42748\frac{R^2T_c^{5/2}}{P_c} \quad \text{e} \quad B = 0.086640\frac{RT_c}{P_c} \qquad (16.18)$$

Le costanti di van der Waals e di Redlich-Kwong delle tabelle 16.3 e 16.4 sono state ricavate in questa maniera.

ESEMPIO 16.5 Si usino i dati delle costanti critiche della tabella 16.5 per calcolare le costanti di van der Waals per l'etano.

Soluzione

$$\begin{aligned} a &= \frac{27(0.083145\ \text{dm}^3\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1})^2(305.34\ \text{K})^2}{64(48.714\ \text{bar})} \\ &= 5.5817\ \text{dm}^6\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-2} = 5.5088\ \text{dm}^6\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-2} \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} b &= \frac{(0.083145\ \text{dm}^3\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1})(305.34\ \text{K})}{8(48.714\ \text{bar})} \\ &= 0.065144\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

ESEMPIO 16.6 Si usino i dati delle costanti critiche della tabella 16.5 per calcolare A e B, le costanti di Redlich-Kwong per l'etano.

Soluzione

$$\begin{aligned} A &= 0.42748\frac{(0.083145\ \text{dm}^3\cdot\text{bar}\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})^2(305.34\ \text{K})^{5/2}}{48.714\ \text{bar}} \\ &= 98.831\ \text{dm}^6\cdot\text{bar}\ \text{mol}^{-2}\cdot\text{K}^{1/2} = 97.539\ \text{dm}^6\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{K}^{1/2} \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} B &= 0.086640\frac{(0.083145\ \text{dm}^3\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(305.34\ \text{K})}{48.714\ \text{bar}} \\ &= 0.045153\ \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

16.4. L'equazione di van der Waals e quella di Redlich–Kwong obbediscono alla legge degli stati corrispondenti

Iniziamo con l'equazione di van der Waals, che possiamo scrivere in una forma pratica e interessante sostituendo la seconda delle equazioni 16.12 per a e l'equazione 16.13*a* per b nella 16.5:

$$\left(P + \frac{3P_c\overline{V}_c^2}{\overline{V}^2}\right)\left(\overline{V} - \frac{1}{3}\overline{V}_c\right) = RT$$

Si divida tutto per P_c e $\overline{V}_c$ per avere

$$\left(\frac{P}{P_c} + \frac{3\overline{V}_c^2}{\overline{V}^2}\right)\left(\frac{\overline{V}}{\overline{V}_c} - \frac{1}{3}\right) = \frac{RT}{P_c\overline{V}_c} = \frac{RT}{\frac{3}{8}RT_c} = \frac{8}{3}\frac{T}{T_c}$$

dove abbiamo sfruttato l'equazione 16.15 per $P_c\overline{V}_c$. Ora si introducano le *quantità ridotte* $P_R = P/P_c$, $\overline{V}_R = \overline{V}/\overline{V}_c$ e $T_R = T/T_c$ al fine di ottenere, in termini di esse, l'equazione di van der Waals:

$$\left(P_R + \frac{3}{\overline{V}_R^2}\right)\left(\overline{V}_R - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_R \qquad (16.19)$$

L'equazione 16.19 è ragguardevole per il fatto che essa non contiene quantità che sono caratteristiche di un certo gas particolare; si tratta di un'equazione universale che vale per *tutti* i gas. Essa dice, ad esempio, che il valore di P_R sarà lo stesso per tutti i gas che si trovano agli stessi valori di $\overline{V}_R$ e T_R. Consideriamo CO_2(g) e N_2(g) per $\overline{V}_R = 20$ e $T_R = 1.5$. Secondo l'equazione 16.19, si ha $P_R = 0.196$ quando $\overline{V}_R = 20.0$ e $T_R = 1.5$. Usando i valori delle costanti critiche forniti nella tabella 16.5, scopriamo che le quantità ridotte $P_R = 0.196$, $\overline{V}_R = 20.0$ e $T_R = 1.5$ corrispondono a $P_{CO_2} = 14.3$ atm $= 14.5$ bar, $\overline{V}_{CO_2} = 1.9$ L mol^{-1} e $T_{CO_2} = 456$ K ed a $P_{N_2} = 6.58$ atm $= 6.66$ bar, $\overline{V}_{N_2} = 1.8$ L mol^{-1} e $T_{N_2} = 189$ K. Si dice che questi due gas, sottoposti a tali condizioni, si trovano in stati corrispondenti (stessi valori di P_R, $\overline{V}_R$ e T_R). Per l'equazione di van der Waals, queste grandezze sono in relazione attraverso l'equazione 16.19, quindi la 16.19 è un esempio della *legge degli stati corrispondenti*, secondo la quale tutti i gas possiedono le medesime proprietà se essi vengono messi a confronto nelle condizioni corrispondenti (stessi valori di P_R, $\overline{V}_R$ e T_R).

ESEMPIO 16.7 Si esprima l'equazione di Redlich-Kwong in termini delle quantità ridotte.

Soluzione
L'equazione 16.18 mostra che

$$A = 0.42748\frac{R^2T_c^{5/2}}{P_c} \quad \text{e} \quad B = 0.086640\frac{RT_c}{P_c}$$

La sostituzione di queste equivalenze nell'equazione 16.7 dà

$$P = \frac{RT}{\overline{V} - 0.086640\dfrac{RT_c}{P_c}} - \frac{0.42748R^2T_c^{5/2}/P_c}{T^{1/2}\overline{V}\left(\overline{V} + 0.086640\dfrac{RT_c}{P_c}\right)}$$

Dividendo il numeratore e il denominatore del primo termine del membro di destra per $\overline{V}_c$ e il secondo per $\overline{V}_c^2$, si ottiene

$$P = \frac{RT/\overline{V}_c}{\overline{V}_R - 0.086640\dfrac{RT_c}{P_c\overline{V}_c}} - \frac{0.42748R^2T_c^2/P_c\overline{V}_c^2}{T_R^{1/2}\overline{V}_R\left(\overline{V}_R + 0.086640\dfrac{RT_c}{P_c\overline{V}_c}\right)}$$

Si dividano entrambi i membri per P_c e si usi il fatto che $P_c\overline{V}_c/RT_c = 1/3$ nel secondo termine per ottenere

$$P_R = \frac{RT/P_c\overline{V}_c}{\overline{V}_R - 0.25992} - \frac{3.8473}{T_R^{1/2}\overline{V}_R(\overline{V}_R + 0.25992)}$$

Infine, si moltiplichi e si divida il numeratore del primo termine del lato di destra per T_c per avere

$$P_R = \frac{3T_R}{\overline{V}_R - 0.25992} - \frac{3.8473}{T_R^{1/2}\overline{V}_R(\overline{V}_R + 0.25992)}$$

Perciò, constatiamo che anche l'equazione di Redlich-Kwong obbedisce alla legge degli stati corrispondenti.

Il fattore di compressibilità Z associato con l'equazione di van der Waals obbedisce anch'esso alla legge degli stati corrispondenti. Per dimostrare questo asserto, partiamo dall'equazione 16.6 e sostituiamo la seconda delle equazioni 16.12 per a e l'equazione 16.13*b* per b al fine di ottenere

$$Z = \frac{P\overline{V}}{RT} = \frac{\overline{V}}{\overline{V} - \frac{1}{3}\overline{V}_c} - \frac{3P_c\overline{V}_c^2}{RT\overline{V}}$$

Ora facciamo uso dell'equazione 16.16 per $P_c\overline{V}_c$ nel secondo termine ed introduciamo le variabili ridotte per avere

$$Z = \frac{\overline{V}_R}{\overline{V}_R - \frac{1}{3}} - \frac{9}{8\overline{V}_RT_R} \qquad (16.20)$$

Analogamente, il fattore di compressibilità dell'equazione di Redlich-Kwong è (esercizio 16–30)

$$Z = \frac{\overline{V}_R}{\overline{V}_R - 0.25992} - \frac{1.2824}{T_R^{3/2}(\overline{V}_R + 0.25992)} \qquad (16.21)$$

Le equazioni 16.20 e 16.21 esprimono Z come una funzione universale di $\overline{V}_R$ e T_R, oppure di ogni altra coppia di quantità ridotte, come P_R e T_R. Sebbene queste equazioni possano essere utilizzate per illustrare la legge degli stati corrispondenti, esse si basano su equazioni di stato approssimate. Ciò nonostante, la legge degli stati corrispondenti è valida per una grande varietà di gas. La figura 16.10 mostra i dati sperimentali di Z disegnati in funzione di P_R a vari valori di T_R per 10 tipi di gas. Si noti che i dati per tutti i 10 gas si dispongono sulle stesse curve, illustrando così la legge degli stati corrispondenti in un modo più generale rispetto all'equazione 16.20 o alla 16.21. Sono disponibili grafici molto più estesi, soprattutto nella letteratura di ingegneria, e sono di grande utilità nelle applicazioni pratiche.

ESEMPIO 16.8 Si faccia uso della 16.10 per stimare il volume molare dell'ammoniaca a 215 °C e 400 bar.

Soluzione
Usando i dati sulle costanti critiche della tabella 16.5, troviamo che $T_R = 1.20$ e $P_R = 3.59$. La figura 16.10 mostra che $Z \approx 0.60$ sotto queste condizioni. Il volume molare è

$$\begin{aligned}\overline{V} &\approx \frac{RTZ}{P} = \frac{(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(488 \text{ K})(0.60)}{400 \text{ bar}} \\ &\approx 0.061 \text{ L mol}^{-1} = 61 \text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

La legge degli stati corrispondenti possiede un'elegante interpretazione fisica. Ogni scala di temperature che usiamo per descrivere un gas è necessariamente arbitraria. Anche la scala Kelvin, con la sua temperatura zero fondamentale, è arbitraria nel senso che l'estensione di un grado sulla scala Kelvin è arbitraria. Perciò, il valore numerico che assegniamo alla temperatura non ha senso fintanto

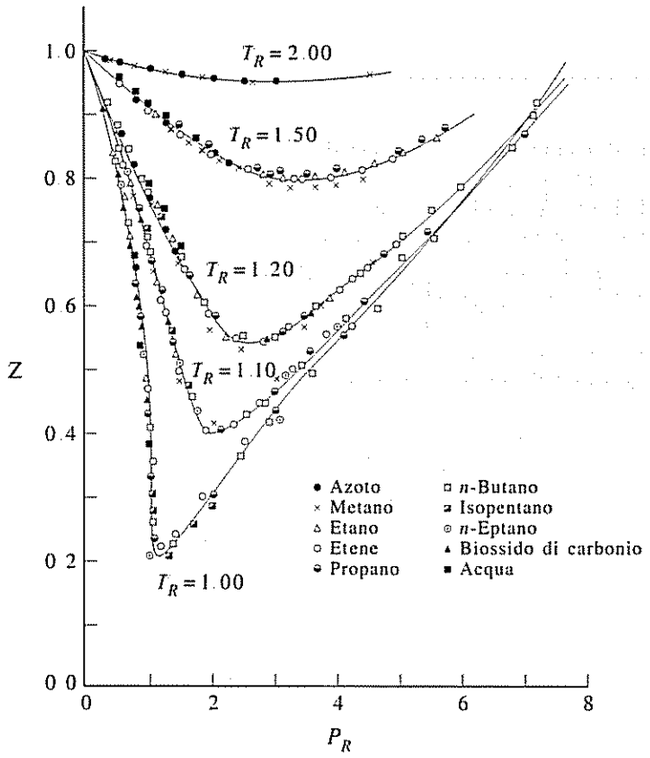


Figura 16.10
Illustrazione della legge degli stati corrispondenti. il fattore di compressibilità Z è disegnato in funzione della pressione ridotta P_R, per ciascuno dei 10 gas indicati. Ciascuna curva rappresenta una data temperatura ridotta. Notare che, per una data temperatura ridotta, tutti i 10 gas si dispongono sulla stessa curva perché si sono utilizzate quantità ridotte.

che il gas non viene preso in considerazione. Un gas "conosce" la sua temperatura critica, quindi è "consapevole" della temperatura *relativa* alla sua temperatura critica ovvero la sua temperatura ridotta, $T_R = T/T_c$. Analogamente, anche le scale della pressione e del volume sono imposte in modo arbitrario, ma la pressione ridotta e il volume ridotto sono quantità che hanno significato per un certo gas. Pertanto, ogni gas che possiede una certa temperatura, pressione, e volume ridotti si comporterà nello stesso modo di un altro gas sottoposto alle medesime condizioni.

16.5. Il secondo coefficiente del viriale può essere usato per determinare il potenziale intermolecolare

L'equazione di stato più fondamentale, nel senso che essa possiede il fondamento teorico più corretto, è *l'equazione di stato del viriale*. L'equazione di stato del viriale esprime il fattore di compressibilità come un polinomio in $1/\overline{V}$:

$$Z = \frac{P\overline{V}}{RT} = 1 + \frac{B_{2V}(T)}{\overline{V}} + \frac{B_{3V}(T)}{\overline{V}^2} + \cdots \qquad (16.22)$$

I coefficienti di questa espressione sono funzioni della sola temperatura e vengono chiamati *coefficienti del viriale*. In particolare, $B_{2V}(T)$ si chiama *secondo coefficiente del viriale*, $B_{3V}(T)$ il terzo, e così via. In seguito vedremo che altre proprietà come l'energia e l'entropia si possono esprimere come polinomi in $1/\overline{V}$ e in generale queste relazioni si chiamano *sviluppi del viriale*.

Possiamo anche esprimere il fattore di compressibilità come un polinomio in P

$$Z = \frac{P\overline{V}}{RT} = 1 + B_{2P}(T)P + B_{3P}(T)P^2 + \cdots \qquad (16.23)$$

Anche l'equazione 16.23 viene denominata sviluppo del viriale o equazione di stato del viriale. I coefficienti del viriale $B_{2V}(T)$ e $B_{2P}(T)$ sono in relazione per mezzo di (esercizio 16-36)

$$B_{2V}(T) = RTB_{2P}(T) \qquad (16.24)$$

Si osservi nell'equazione 16.22 o nella 16.23 che $Z \to 1$ per $\overline{V}$ che diventa grande o per P che diventa piccola, proprio come deve essere. La tabella 16.6 fornisce un'idea della grandezza dei termini che compaiono nell'equazione 16.22 come funzioni della pressione per l'argon a 25 °C. Si noti che anche a 100 bar sono sufficienti i primi tre termini per calcolare Z.

P/bar	$Z = P\overline{V}/RT$
	$1 + \frac{B_{2V}(T)}{\overline{V}} + \frac{B_{3V}(T)}{\overline{V}^2}$ + termini rimanenti
1	$1 - 0.00064 + 0.00000 + (+0.00000)$
10	$1 - 0.00648 + 0.00020 + (-0.00007)$
100	$1 - 0.06754 + 0.02127 + (-0.00036)$
1000	$1 - 0.38404 + 0.08788 + (+0.37232)$

Tabella 16.6
Il contributo dei primi termini nello sviluppo del viriale di Z, equazione 16.22, per l'argon a 25 °C.

Il secondo coefficiente del viriale è quello più importante perché descrive la prima deviazione dal comportamento ideale all'aumentare della pressione del gas (o al diminuire del volume). Come tale, esso è il coefficiente del viriale misurabile più facilmente e sono stati catalogati i suoi valori per molti gas. Secondo l'equazione 16.23, esso può essere determinato sperimentalmente a partire dalla pendenza del grafico di Z in funzione di P, come illustrato nella figura 16.11. La figura 16.12 illustra $B_{2V}(T)$ rappresentato in funzione della temperatura per l'elio, l'azoto, il metano e il biossido di carbonio. Notare che $B_{2V}(T)$ è negativo a basse temperature e aumenta con la temperatura, passando infine attraverso un massimo poco pronunciato (osservabile solamente per l'elio nella figura 16.12). La temperatura alla quale si ha $B_{2V}(T) = 0$ si chiama *temperatura di Boyle*. Alla temperatura di Boyle, le interazioni intermolecolari attrattive e repulsive si annullano reciprocamente e il gas sembra comportarsi idealmente (trascurando qualsiasi effetto dei coefficienti del viriale oltre il secondo).

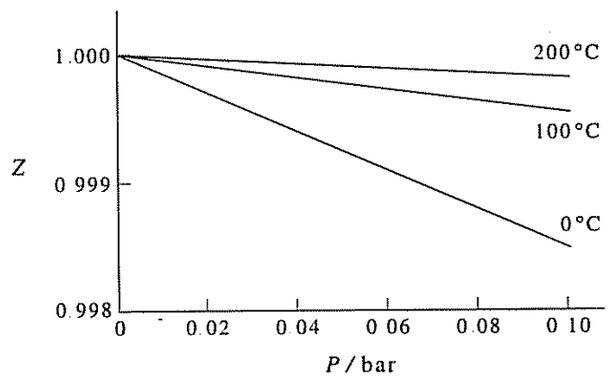


Figura 16.11
Grafico di Z in funzione di P a basse pressioni per $NH_3(g)$ a 0 °C, 100 °C e 200 °C. Le pendenze delle curve sono uguali a $B_{2V}(T)/RT$ secondo le equazioni 16.23 e 16.24. Le rispettive pendenze danno $B_{2V}(0\,°C) = -0.345\ dm^3\ mol^{-1}$, $B_{2V}(100\,°C) = -0.142\ dm^3\ mol^{-1}$ e $B_{2V}(200\,°C) = -0.075\ dm^3\ mol^{-1}$.

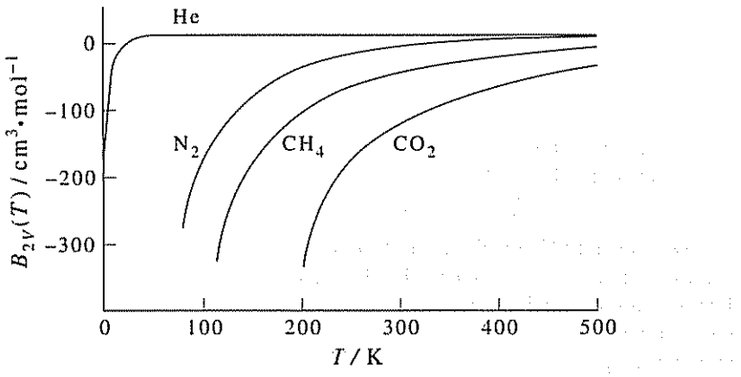


Figura 16.12
Il secondo coefficiente del viriale $B_{2V}(T)$ di alcuni gas disegnato in funzione della temperatura. Notare che $B_{2V}(T)$ è negativo a basse temperature e cresce con la temperatura fino ad un punto, in cui esso passa per un massimo poco pronunciato (qui osservabile solamente per l'elio).

Le equazioni 16.22 e 16.23 non vengono usate solamente per riassumere i dati sperimentali P–V–T, ma esse ci permettono anche di ricavare relazioni esatte tra i coefficienti del viriale e le interazioni intermolecolari. Si considerino due molecole interagenti, come quelle schematizzate nella figura 16.13. L'interazione delle due molecole dipende dalla distanza tra i loro centri r e dalle loro orientazioni. Dal momento che le molecole sono in rotazione, le loro orientazioni vanno parzialmente mediate, pertanto assumiamo semplicemente che l'interazione dipenda solo da r. Questa approssimazione risulta essere soddisfacente per molte molecole, specialmente se esse non sono molto polari. Sia $u(r)$ l'energia potenziale delle due molecole separate da una distanza r, allora la relazione tra il secondo coefficiente del viriale $B_{2V}(T)$ e $u(r)$ è data da

$$B_{2V}(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty [e^{-u(r)/k_B T} - 1] r^2 dr \qquad (16.25)$$

in cui N_A è la costante di Avogadro e k_B è la costante di Boltzmann, che è uguale alla costante molare dei gas R divisa per la costante di Avogadro. Notare che $B_{2V}(T) = 0$ se $u(r) = 0$; in altre parole, non vi sono deviazioni dal comportamento ideale se non sono presenti interazioni intermolecolari.

L'equazione 16.25 mostra che una volta che si conosce $u(r)$, è una cosa semplice calcolare $B_{2V}(T)$ come funzione della temperatura, o inversamente, determinare $u(r)$ conoscendo $B_{2V}(T)$. In principio, $u(r)$ può essere calcolata a partire dalla meccanica quantistica, ma questo è un difficile problema di calcolo. Tuttavia, con la teoria perturbativa possiamo dimostrare che

$$u(r) \longrightarrow -\frac{c_6}{r^6} \qquad (16.26)$$

per grandi valori di r. In questa espressione, c_6 è una costante il cui valore dipende

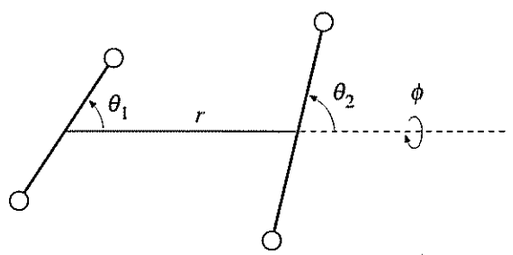


Figura 16.13
Due molecole lineari interagenti. Generalmente, l'interazione intermolecolare tra due molecole dipende dalla distanza tra i loro centri (r) e dalle loro orientazioni (θ_1, θ_2 e ϕ).

dalle particolari molecole interagenti. Il segno negativo nell'espressione 16.26 indica che le due molecole si attraggono reciprocamente. Questa attrazione è ciò che causa la condensazione delle sostanze a temperature sufficientemente basse. Per piccole distanze non si conosce un'espressione esatta come la 16.26, ma essa deve essere di una forma che rispecchi la repulsione che si presenta quando due molecole si avvicinano strettamente. Di solito, assumiamo che

$$u(r) \longrightarrow \frac{c_n}{r^n} \qquad (16.27)$$

per piccoli valori di r. Nell'equazione 16.27, n è un intero, che spesso si assume essere uguale a 12, e c_n è una costante il cui valore dipende dalle due molecole.

Un potenziale intermolecolare che incorpori l'andamento a lungo raggio (attrattivo) dell'equazione 16.26 e l'andamento a corto raggio (repulsivo) dell'equazione 16.27 è semplicemente la somma delle due. Se prendiamo n uguale a 12, allora si ha

$$u(r) = \frac{c_{12}}{r^{12}} - \frac{c_6}{r^6} \qquad (16.28)$$

L'equazione 16.28 si scrive di solito nella forma

$$u(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad (16.29)$$

dove $c_{12} = 4\varepsilon\sigma^{12}$ e $c_6 = 4\varepsilon\sigma^6$. L'equazione 16.29, chiamata *potenziale di Lennard-Jones*, è disegnata nella figura 16.14. I due parametri che appaiono nel potenziale di Lennard-Jones hanno la seguente interpretazione fisica: ε è la profondità della buca di potenziale e σ è la distanza alla quale si ha $u(r) = 0$ (figura 16.14). Come tale, ε è una misura dell'intensità con la quale le molecole si attraggono, mentre σ è una misura della dimensione delle molecole. Questi *parametri di Lennard-Jones* sono elencati nella tabella 16.7 per un certo numero di molecole.

ESEMPIO 16.9 Dimostrare che il minimo del potenziale di Lennard-Jones si trova in $r_{min} = 2^{1/6}\sigma = 1.12\sigma$. Calcolare $u(r)$ in r_{min}.

Soluzione
Per trovare r_{min}, deriviamo l'equazione 16.29:

$$\frac{du}{dr} = 4\varepsilon\left[-\frac{12\sigma^{12}}{r^{13}} + \frac{6\sigma^6}{r^7}\right] = 0$$

che dà $r_{min}^6 = 2\sigma^6$, ovvero $r_{min} = 2^{1/6}\sigma$. Quindi,

$$u(r_{min}) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{2^{1/6}\sigma}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{2^{1/6}\sigma}\right)^{6}\right] = 4\varepsilon\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{2}\right) = -\varepsilon$$

Così ε è la profondità della buca di potenziale, relativamente al valore che si ha ad una distanza infinita.

Sostituendo il potenziale di Lennard-Jones all'interno dell'equazione 16.25, otteniamo

$$B_{2V}(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty \left[\exp\left\{-\frac{4\varepsilon}{k_B T}\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]\right\} - 1\right] r^2 dr \qquad (16.30)$$

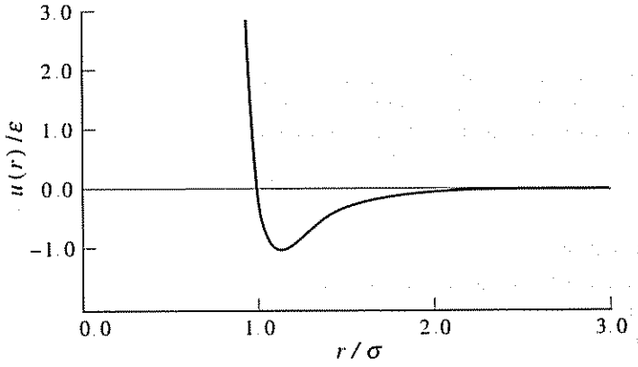


Figura 16.14
Grafico di $u(r)/\varepsilon = 4\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$ in funzione di r/σ per il potenziale di Lennard-Jones. Notare che la profondità della buca di potenziale è ε e che $u(r) = 0$ in $r/\sigma = 1$.

Tabella 16.7
Parametri di Lennard-Jones, ε e σ, per varie sostanze.

Specie	(ε/k_B)/K	σ/pm	$(2\pi\sigma^3 N_A/3)$/cm^3 mol^{-1}
He	10.22	256	21.2
Ne	35.6	275	26.2
Ar	120	341	50.0
Kr	164	383	70.9
Xe	229	406	86.9
H_2	37.0	293	31.7
N_2	95.1	370	63.9
O_2	118	358	57.9
CO	100	376	67.0
CO_2	189	449	114.2
CF_4	152	470	131.0
CH_4	149	378	68.1
C_2H_4	199	452	116.5
C_2H_6	243	395	77.7
C_3H_8	242	564	226.3
$C(CH_3)_4$	232	744	519.4

L'equazione 16.30 può apparire complicata, ma si può semplificare. Per prima cosa, definiamo una temperatura ridotta T^* per mezzo di $T^* = k_B T/\varepsilon$ e poniamo $r/\sigma = x$ per avere

$$B_{2V}(T^*) = -2\pi\sigma^3 N_A \int_0^\infty \left[\exp\left\{-\frac{4}{T^*}(x^{-12} - x^{-6})\right\} - 1\right] x^2 dx$$

Poi dividiamo entrambi i membri per $2\pi\sigma^3 N_A/3$ per ottenere

$$B^*_{2V}(T^*) = -3\int_0^\infty \left[\exp\left\{-\frac{4}{T^*}(x^{-12} - x^{-6})\right\} - 1\right] x^2 dx \qquad (16.31)$$

in cui $B^*_{2V}(T^*) = B_{2V}(T^*)/(2\pi\sigma^3 N_A/3)$. L'equazione 16.31 mostra che il secondo coefficiente del viriale ridotto, $B^*_{2V}(T^*)$, dipende soltanto dalla temperatura ridotta, T^*. L'integrale che compare nell'equazione 16.31 deve essere calcolato numericamente (Appendice G) per ogni valore di T^*. Sono disponibili ampie tavole di valori di $B^*_{2V}(T^*)$ in funzione di T^*.

L'equazione 16.31 è un altro esempio della legge degli stati corrispondenti. Se prendiamo i valori sperimentali di $B_{2V}(T)$, li dividiamo per $2\pi\sigma^3 N_A/3$ e poi li disegniamo in funzione di $T^* = k_B T/\varepsilon$, il risultato si adatterà ad una sola curva per *tutti* i gas. La figura 16.15 mostra tale grafico per sei gas. Inversamente, un

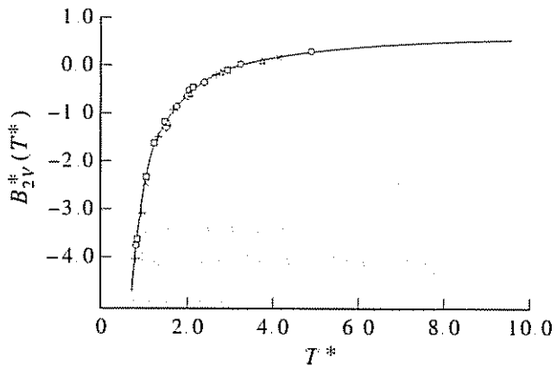


Figura 16.15
Grafico del secondo coefficiente del viriale ridotto $B^*_{2V}(T^*) = B_{2V}(T^*)/(2\pi\sigma^3 N_A/3)$ (linea continua) in funzione della temperatura ridotta $T^* = k_B T/\varepsilon$. Sono disegnati anche i dati sperimentali appartenenti a sei gas (argon, azoto, ossigeno, biossido di carbonio ed esafluoruro di zolfo). Questo grafico è un'altra illustrazione della legge degli stati corrispondenti.

grafico come quello della figura 16.15 (o ancora meglio, le tavole numeriche) può essere usato per calcolare $B_{2V}(T)$ per un qualsiasi gas.

ESEMPIO 16.10 Calcolare $B_{2V}(T)$ per N_2(g) a 0 °C.

Soluzione
La tabella 16.7 fornisce $\varepsilon/k_B = 95.1$ K e $2\pi\sigma^3 N_A/3 = 63.9$ cm^3 mol^{-1} per N_2(g). Perciò, $T^* = 2.87$ e la figura 16.15 dà $B^*_{2V}(T^*) \approx -0.2$. Quindi, si ha

$$B_{2V}(T) \approx (63.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})(-0.2)$$
$$\approx -10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Se avessimo usato le tavole numeriche per $B^*_{2V}(T^*)$ anziché la figura 16.15, avremmo ottenuto $B^*_{2V}(T^*) = -0.16$, cioè $B_{2V}(T) = -10$ cm^3 mol^{-1}.

Il valore di $B_{2V}(T)$ possiede una semplice interpretazione. Si consideri l'equazione 16.23 sotto le condizioni in cui possiamo ignorare i termini in P^2 e superiori

$$\frac{P\overline{V}}{RT} = 1 + B_{2P}(T)P = 1 + \frac{B_{2V}(T)}{RT}P$$

Moltiplicando il tutto per RT/P ed utilizzando $\overline{V}_{\text{ideale}} = RT/P$, possiamo riscrivere questa equazione nella forma

$$\overline{V} = \overline{V}_{\text{ideale}} + B_{2V}(T)$$

ovvero

$$B_{2V}(T) = \overline{V} - \overline{V}_{\text{ideale}} \qquad (16.32)$$

Pertanto, osserviamo che $B_{2V}(T)$ rappresenta la differenza tra il valore reale di $\overline{V}$ e il valore del gas ideale $\overline{V}_{\text{ideale}}$ a pressioni tali che il contributo del terzo coefficiente del viriale sia trascurabile.

ESEMPIO 16.11 A 300.0 K e 1 bar l'isobutano possiede un volume molare pari a 24.31 dm^3 mol^{-1}. Stimare il valore di B_{2V} per l'isobutano a 300.0 K.

Soluzione
Il volume molare di un gas ideale a 300.0 K e 1 bar è

$$\begin{aligned}\overline{V}_{\text{ideale}} &= \frac{RT}{P} = \frac{(0.083145\ \text{dm}^3\ \text{bar}\ \text{K}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(300.0\ \text{K})}{1\ \text{bar}} \\ &= 24.94\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Perciò, usando l'equazione 16.32, si ha

$$\begin{aligned}B_{2V} &= \overline{V} - \overline{V}_{\text{ideale}} = 24.31\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1} - 24.94\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1} \\ &= -0.63\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1} = -630\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Sebbene abbiamo condotto la discussione calcolando $B_{2V}(T)$ in termini del potenziale di Lennard-Jones, in pratica dovunque le cose avvengono nell'altro senso: i parametri di Lennard-Jones vengono solitamente determinati a partire dai valori sperimentali di $B_{2V}(T)$. Questa determinazione viene comunemente fatta empiricamente usando le tavole di $B^*_{2V}(T^*)$. I valori dei parametri di Lennard-Jones della tabella 16.7 sono stati determinati dai dati sperimentali del secondo coefficiente del viriale. Dal momento che il secondo coefficiente del viriale rispecchia le diviazioni iniziali dal comportamento ideale, le quali sono provocate dalle interazioni intermolecolari, i dati sperimentali P–V–T si rivelano essere una ricca sorgente di informazioni riguardanti le interazioni intermolecolari. Una volta determinati i parametri di Lennard-Jones, essi possono essere utilizzati per calcolare molte altre proprietà dei fluidi come la viscosità, la conducibilità termica, il calore di vaporizzazione e varie proprietà cristallografiche.

16.6. Le forze di dispersione di London sono spesso il contributo più importante al termine r^{-6} del potenziale di Lennard-Jones

Nel paragrafo precedente, abbiamo fatto uso del potenziale di Lennard-Jones (equazione 16.29) per rappresentare il potenziale intermolecolare che agisce tra le molecole. Il termine r^{-12} tiene conto della repulsione a corta distanza, mentre il termine r^{-6} tiene conto dell'attrazione a grande distanza. La vera forma del termine repulsivo non è ben determinata, mentre lo è la dipendenza r^{-6} del termine attrattivo. In questo paragrafo, discuteremo tre contributi al termine di attrazione r^{-6} e metteremo a confronto la loro importanza relativa.

Si considerino due molecole dipolari, i cui momenti di dipolo sono μ_1 e μ_2. L'interazione di questi dipoli dipende da come sono orientati l'uno rispetto all'altro. L'energia varierà da repulsiva, quando sono orientati "testa a testa" come mostrato nella figura 16.16a, ad attrattiva, quando sono orientati "testa a coda" (figura 16.16b). Nella fase gassosa entrambe le molecole ruotano e se dovessimo fare la media di entrambi i dipoli casualmente sulle loro orientazioni, le interazioni dipolo-dipolo risulterebbero nulle. Siccome le diverse orientazioni possiedono differenti energie, esse non si trovano in uguali proporzioni. Ovviamente, l'orientazione di bassa energia testa a coda è favorita rispetto all'orientazione repulsiva testa a testa. Se teniamo conto dell'energia dell'orientazione, allora la media complessiva dell'interazione tra le due molecole dà luogo ad un termine attrattivo r^{-6} della forma

$$u_{d\,d}(r) = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2(3k_{\text{B}}T)}\frac{1}{r^6} \qquad (16.33)$$

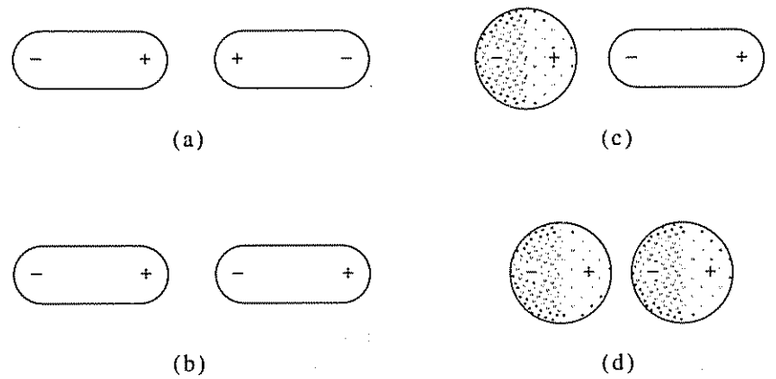


Figura 16.16
Due dipoli permanenti orientati (a) "testa a testa" e (b) "testa a coda". L'orientazione testa a coda è energeticamente favorita. (c) Una molecola con un momento di dipolo permanente indurrà un momento di dipolo in una molecola vicina. (d) La correlazione istantanea dipolo-dipolo qui illustrata è ciò che porta ad una attrazione di London fra tutti gli atomi e le molecole.

ESEMPIO 16.12 Dimostrare che le unità del membro di destra dell'equazione 16.33 sono quelle dell'energia.

Soluzione
Le unità di μ sono C m (carica × distanza), perciò abbiamo

$$\begin{aligned}u_{d\,d}(r) &\sim \frac{(\text{C m})^4}{(\text{C}^2\ \text{s}^2\ \text{kg}^{-1}\ \text{m}^{-3})^2\,\text{J}\ \text{m}^6} \\ &\sim \frac{\text{kg}^2\ \text{m}^4\ \text{s}^{-4}}{\text{J}} = \text{J}\end{aligned}$$

ESEMPIO 16.13 Si calcoli il valore del coefficiente di r^{-6} nell'equazione 16.33 a 300 K per due molecole HCl(g). La tabella 16.8 elenca i momenti di dipolo di varie molecole.

Soluzione
Secondo la tabella 16.8, $\mu_1 = \mu_2 = 3.44 \times 10^{-30}$ C m. Per cui, si ha

$$\begin{aligned}&-r^6 u_{d\,d}(r) \\ &= \frac{(2)(3.44 \times 10^{-30}\ \text{C m})^4}{(3)\left(\dfrac{8.314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}}{6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}}\right)(300\ \text{K})(1.113 \times 10^{-10}\ \text{C}^2\ \text{s}^2\ \text{kg}^{-1}\ \text{m}^{-3})^2} \\ &= 1.82 \times 10^{-78}\ \text{J m}^6\end{aligned}$$

Questo risultato numerico può sembrare esageratamente piccolo, ma va ricordato che stiamo calcolando $-r^6 u_{d\,d}(r)$. Ad una distanza di 300 pm, $u_{d\,d}(r)$ è uguale a -2.5×10^{-21} J, da confrontarsi con un'energia termica ($k_{\text{B}}T$) di 4.1×10^{-21} J a 300 K.

L'equazione 16.33 richiede che entrambe le molecole abbiano un momento di dipolo permanente. Anche se una molecola non possiede un momento di dipolo permanente, essa avrà un momento di dipolo indotto dall'altra. Un momento di dipolo può essere indotto in una molecola che non possiede un momento di dipolo

permanente perché tutti gli atomi e le molecole sono *polarizzabili*. Quando un atomo o una molecola interagisce con un campo elettrico, gli elettroni (negativi) vengono spostati in una direzione ed i nuclei (positivi) si spostano nella direzione opposta, come illustrato nella figura 16.16c. Questa separazione di carica, avente momento di dipolo associato, è proporzionale all'intensità del campo elettrico, e se indichiamo il momento di dipolo indotto con μ_{indotto} e il campo elettrico con E, abbiamo che $\mu_{\text{indotto}} \propto E$. La costante di proporzionalità, che denominiamo α, si chiama *polarizzabilità*, così abbiamo l'espressione di definizione

$$\mu_{\text{indotto}} = \alpha E \tag{16.34}$$

Le unità di E sono $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$, perciò le unità di α nella 16.34 sono $\text{C}\cdot\text{m}/\text{V}\cdot\text{m}^{-1} = \text{C}\ \text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}$. Possiamo esprimere α in unità più trasparenti usando il fatto che energia = (carica)$^2/4\pi\varepsilon_0$ (distanza), che in unità SI dà

$$\text{joule} \sim \frac{\text{C}^2}{(4\pi\varepsilon_0)\text{m}} = \text{C}^2\cdot\text{m}^{-1}/4\pi\varepsilon_0$$

Similmente, dall'elettrostatica abbiamo che

$$\text{joule} = \text{coulomb} \times \text{volt} = \text{C}\cdot\text{V}$$

L'uguaglianza di queste due espressioni eliminando i joule dà $\text{C}\ \text{V} = \text{C}^2\cdot\text{m}^{-1}/4\pi\varepsilon_0$, cioè $\text{C}\cdot\text{V}^{-1} = (4\pi\varepsilon_0)\ \text{m}$. Ora sostituiamo questo risultato nelle unità di α (ovvero $\text{C}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}$) per ottenere

$$\alpha \sim (4\pi\varepsilon_0)\text{m}^3$$

Quindi, vediamo che $\alpha/4\pi\varepsilon_0$ ha le unità di m^3. La quantità $\alpha/4\pi\varepsilon_0$, a cui ci si riferisce talvolta come al *volume di polarizzabilità*, possiede le unità di un volume. Più facilmente il campo elettrico riesce a deformare la distribuzione atomica o molecolare, maggiore è la polarizzabilità. La polarizzabilità di un atomo o di una molecola è proporzionale alle sue dimensioni (notare le unità di $\alpha/4\pi\varepsilon_0$), o al numero dei suoi elettroni. Si può notare questa tendenza nella tabella 16.8, la quale elenca i volumi di polarizzabilità di alcuni atomi e molecole.

Tabella 16.8
Il momento di dipolo (μ), il volume di polarizzabilità ($\alpha/4\pi\varepsilon_0$) e le energie di ionizzazione (I) di vari atomi e molecole.

Specie	$\mu/10^{-30}$ C m	$(\alpha/4\pi\varepsilon_0)/10^{-30}$ m^3	$I/10^{-18}$ J
He	0	0.21	3.939
Ne	0	0.39	3.454
Ar	0	1.63	2.525
Kr	0	2.48	2.243
Xe	0	4.01	1.943
N_2	0	1.77	2.496
CH_4	0	2.60	2.004
C_2H_6	0	4.43	1.846
C_3H_8	0.03	6.31	1.754
CO	0.40	1.97	2.244
CO_2	0	2.63	2.206
HCl	3.44	2.63	2.043
HI	1.47	5.42	1.664
NH_3	5.00	2.23	1.628
H_2O	6.14	1.47	2.020

Ora facciamo ritorno all'interazione di momento di dipolo indotto illustrata nella figura 16.16c. Giacché il momento di dipolo indotto si trova sempre nell'orientazione testa a coda rispetto al momento di dipolo permanente, l'interazione è sempre attrattiva ed è data da

$$u_{\text{indotto}}(r) = -\frac{\mu_1^2\alpha_2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} - \frac{\mu_2^2\alpha_1}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \tag{16.35}$$

Il primo termine rappresenta un momento di dipolo permanente nella molecola 1 ed un momento di dipolo indotto nella molecola 2, mentre il secondo rappresenta la situazione opposta.

ESEMPIO 16.14 Calcolare il valore del coefficiente di r^{-6} per $u_{\text{indotto}}(r)$ per due molecole di HCl(g).

Soluzione
I due termini nell'equazione 16.35 sono uguali per molecole identiche. Usando i dati della tabella 16.8,

$$\begin{aligned} -r^6 u_{\text{indotto}}(r) &= \frac{2\mu^2(\alpha/4\pi\varepsilon_0)}{4\pi\varepsilon_0} \\ &= \frac{(2)(3.44\times10^{-30}\ \text{C m})^2(2.63\times10^{-30}\ \text{m}^3)}{1.113\times10^{-10}\ \text{C}^2\ \text{s}^2\ \text{kg}^{-1}\ \text{m}^{-3}} \\ &= 5.59\times10^{-79}\ \text{J m}^6 \end{aligned}$$

Notare che questo risultato costituisce circa il 30% di quello che abbiamo ottenuto nell'esempio 16–13 per $-r^6 u_{d\,d}(r)$.

Entrambe le equazioni 16.33 e 16.35 sono uguali a zero quando nessuna delle molecole possiede un momento di dipolo permanente. Il terzo contributo al termine r^{-6} dell'equazione 16.29 è diverso da zero anche se entrambe le molecole non sono polari. Questo contributo fu calcolato per la prima volta dallo scienziato tedesco Fritz London nel 1930 usando la meccanica quantistica ed è ora chiamato *attrazione di dispersione di London*. Sebbene questa attrazione sia un effetto strettamente quantomeccanico, esso si presta alla seguente descrizione classica comunemente utilizzata. Si considerino due atomi come quelli illustrati nella figura 16.16d, separati da una distanza r. Gli elettroni appartenenti ad un atomo non schermano completamente l'alta carica positiva del nucleo dagli elettroni che stanno sull'altro atomo. Siccome la molecola è polarizzabile, la funzione d'onda elettronica può distorcersi un po' per abbassare ulteriormente l'energia di interazione. Se facciamo la media quantistica di questa attrazione elettronica, otteniamo un termine attrattivo che va come r^{-6}. Il calcolo quantomeccanico esatto è assai complicato, ma una forma approssimata del risultato finale è

$$u_{\text{disp}}(r) = -\frac{3}{2}\left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}\right)\frac{\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{1}{r^6} \tag{16.36}$$

dove I_j è l'energia di ionizzazione dell'atomo o della molecola j. Si noti che l'equazione 16.36 non contiene un momento di dipolo permanente e che l'energia di interazione è proporzionale al prodotto dei volumi di polarizzabilità. Pertanto, l'importanza di $u_{\text{disp}}(r)$ cresce con la dimensione degli atomi o delle molecole e, infatti, è spesso il contributo dominante al termine r^{-6} dell'equazione 16.29.

ESEMPIO 16.15 Calcolare il valore del coefficiente di r^{-6} per $u_{\text{disp}}(r)$ per due molecole di HCl(g).

Soluzione
Usando i dati della tabella 16.8, abbiamo

$$\begin{aligned} -r^6 u_{\text{disp}}(r) &= \frac{3}{2}\left(\frac{2.043 \times 10^{-18}\ \text{J}}{2}\right)(2.63 \times 10^{-30}\ \text{m}^3)^2 \\ &= 1.06 \times 10^{-77}\ \text{J m}^6 \end{aligned}$$

Questa quantità è circa sei volte più grande di $-r^6 u_{d\,d}(r)$ e venti volte maggiore di $-r^6 u_{\text{indotto}}(r)$. Calcoli simili mostrano che il termine di dispersione è significativamente più grande sia del termine dipolo-dipolo sia del termine dipolo-dipolo indotto, fatta eccezione per molecole molto polari come NH_3, H_2O e HCN.

Il contributo totale al termine r^{-6} nel potenziale di Lennard-Jones è dato dalla somma delle equazioni 16.33, 16.35 e 16.36, dando origine a

$$u(r) = \frac{c_{12}}{r^{12}} - \frac{c_6}{r^6}$$

con (esercizio 16–53)

$$c_6 = \frac{2\mu^4}{3(4\pi\varepsilon_0)^2 k_B T} + \frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2} + \frac{3}{4}\frac{I\alpha^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \qquad (16.37)$$

per atomi o molecole identici

16.7. Le costanti di van der Waals si possono scrivere in termini dei parametri molecolari

Nonostante il potenziale di Lennard-Jones sia abbastanza realistico, esso è anche difficile da utilizzare. Ad esempio, il secondo coefficiente del viriale (esempio 16–10) deve essere calcolato numericamente e bisogna far ricorso alle tavole numeriche per ricavare le proprietà dei gas. Di conseguenza, per stimare le proprietà dei gas si usano spesso potenziali intermolecolari che possono essere calcolati analiticamente. Il più semplice di questi potenziali è il cosiddetto *potenziale di sfera rigida* (figura 16.17a), la cui forma matematica è

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \qquad (16.38)$$

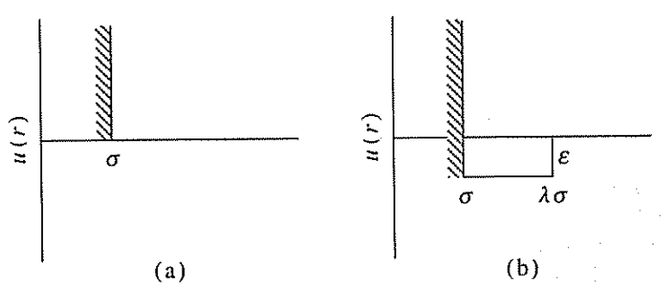


Figura 16.17
(a) Illustrazione schematica di un potenziale di sfera rigida e (b) un potenziale di buca quadrata. Il parametro σ è il diametro delle molecole, ε è la profondità della buca attrattiva, e $(\lambda - 1)\sigma$ è la larghezza della buca.

Questo potenziale rappresenta sfere rigide di diametro σ. L'equazione 16.38 descrive la regione repulsiva con un andamento infinitamente ripido piuttosto che con r^{-12}. In tutta la sua apparente semplicità, questo potenziale tiene conto della dimensione finita delle molecole, che risulta essere la caratteristica fondamentale nella determinazione della struttura dei liquidi e dei solidi. Un suo evidente difetto è la mancanza di un qualche termine attrattivo. Comunque, ad alte temperature (con alte si intende dire rispetto a ε/k_B nel potenziale di Lennard-Jones) le molecole si muovono con energia sufficiente affinché il potenziale attrattivo venga significativamente "spazzato via", così sotto queste condizioni il potenziale di sfera rigida si rivela utile.

Il secondo coefficiente del viriale è semplice da calcolare per il potenziale di sfera rigida. La sostituzione dell'equazione 16.38 nella 16.25 dà

$$\begin{aligned} B_{2V}(T) &= -2\pi N_A \int_0^\infty [e^{-u(r)/k_B T} - 1] r^2 dr \\ &= -2\pi N_A \int_0^\sigma [0 - 1] r^2 dr - 2\pi N_A \int_\sigma^\infty [e^0 - 1] r^2 dr \\ &= \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} \end{aligned} \qquad (16.39)$$

che è uguale a quattro volte il volume di N_A sfere. (Va ricordato che σ è il diametro delle sfere.) Quindi, il secondo coefficiente del viriale calcolato col potenziale di sfera rigida è indipendente dalla temperatura. Si noti che il limite di alta temperatura del secondo coefficiente del viriale mostrato nelle figure 16.12 e 16.15 è discretamente costante. Le curve in realtà passano per un lieve massimo perché le molecole non sono veramente "rigide."

Un altro semplice potenziale utilizzato abbastanza spesso è il *potenziale di buca quadrata* (figura 16.17b):

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} \qquad (16.40)$$

Il parametro ε è la profondità della buca e $(\lambda - 1)\sigma$ è la sua larghezza. Questo potenziale fornisce una regione attrattiva, per quanto grossolana essa sia. Il secondo coefficiente del viriale può essere calcolato analiticamente col potenziale di buca quadrata

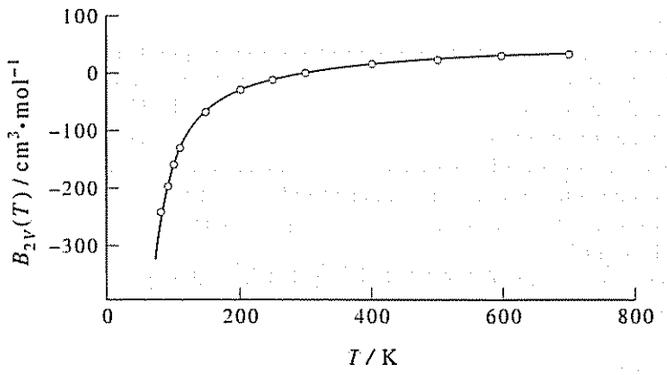
$$\begin{aligned} B_{2V}(T) &= -2\pi N_A \int_0^\sigma [0 - 1] r^2 dr - 2\pi N_A \int_\sigma^{\lambda\sigma} [e^{\varepsilon/k_B T} - 1] r^2 dr \\ &\quad -2\pi N_A \int_{\lambda\sigma}^\infty [e^0 - 1] r^2 dr \\ &= \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} - \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3}(\lambda^3 - 1)(e^{\varepsilon/k_B T} - 1) \\ &= \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3}[1 - (\lambda^3 - 1)(e^{\varepsilon/k_B T} - 1)] \end{aligned} \qquad (16.41)$$

Notare che l'equazione 16.41 si riduce alla 16.39 quando $\lambda = 1$ o $\varepsilon = 0$, non essendoci buca attrattiva in entrambi i casi. La figura 16.18 illustra l'equazione 16.41 confrontata con i dati sperimentali per l'azoto. L'accordo è sorprendentemente buono, ma il potenziale di buca quadrata possiede tre parametri regolabili.

Porteremo a termine questo capitolo con una discussione del secondo coefficiente del viriale per le tre equazioni cubiche di stato introdotte nel paragrafo 16–2. Primo, scriviamo l'equazione di van der Waals nella forma seguente

$$P = \frac{RT}{\overline{V} - b} - \frac{a}{\overline{V}^2}$$

Figura 16.18
Una verifica del secondo coefficiente del viriale calcolato col potenziale di buca quadrata per l'azoto. I parametri della buca quadrata per l'azoto sono $\sigma = 327.7$ pm, $\varepsilon/k_B = 95.2$ K e $\lambda = 1.58$. I cerchi rappresentano i dati sperimentali.



$$= \frac{RT}{\overline{V}}\frac{1}{(1-b/\overline{V})} - \frac{a}{\overline{V}^2} \qquad (16.42)$$

Ora facciamo uso dello sviluppo binomiale di $1/(1-x)$ (Appendice I),

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \cdots$$

per scrivere l'equazione 16.42 come (ponendo $x = b/\overline{V}$)

$$\begin{aligned} P &= \frac{RT}{\overline{V}}\left[1 + \frac{b}{\overline{V}} + \frac{b^2}{\overline{V}^2} + \cdots\right] - \frac{a}{\overline{V}^2} \\ &= \frac{RT}{\overline{V}} + (RTb - a)\frac{1}{\overline{V}^2} + \frac{RTb^2}{\overline{V}^3} + \cdots \end{aligned}$$

cioè

$$Z = \frac{P\overline{V}}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{\overline{V}} + \frac{b^2}{\overline{V}^2} + \cdots$$

Confrontando questo risultato con l'equazione 16.22, vediamo che vale

$$B_{2V}(T) = b - \frac{a}{RT} \qquad (16.43)$$

per l'equazione di van der Waals. Ora ricaveremo un risultato simile a partire dall'equazione 16.25 ed interpreteremo a e b in termini dei parametri molecolari. Il potenziale intermolecolare che useremo, è un ibrido tra il potenziale di sfera rigida ed il potenziale di Lennard-Jones

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\dfrac{c_6}{r^6} & r > \sigma \end{cases} \qquad (16.44)$$

Sostituiamo questo potenziale all'interno dell'equazione 16.25 per ottenere

$$B_{2V}(T) = -2\pi N_A \int_0^\sigma (-1) r^2 dr - 2\pi N_A \int_\sigma^\infty [e^{c_6/k_B T r^6} - 1] r^2 dr$$

Nel secondo integrale, assumiamo che $c_6/k_B T r^6 \ll 1$ ed usiamo lo sviluppo per e^x (Appendice I)

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \cdots$$

tenendo solamente i primi due termini per ottenere

$$\begin{aligned} B_{2V}(T) &= \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} - \frac{2\pi N_A c_6}{k_B T}\int_\sigma^\infty \frac{r^2 dr}{r^6} \\ &= \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} - \frac{2\pi N_A c_6}{3k_B T\sigma^3} \end{aligned} \qquad (16.45)$$

Il confronto di questo risultato con l'equazione 16.43 dà

$$a = \frac{2\pi N_A^2 c_6}{3\sigma^3} \quad \text{e} \quad b = \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3}$$

Perciò, osserviamo che a è direttamente proporzionale a c_6, il coefficiente di r^{-6} nel potenziale intermolecolare, e che b è uguale al quadruplo del volume delle molecole. Dal punto di vista molecolare, l'equazione di van der Waals si basa su un potenziale intermolecolare che a piccole distanze si comporta come un potenziale di sfera rigida, mentre a grandi distanze ha le caratteristiche di un potenziale debolmente attrattivo (tale che $c_6/k_B T r^6 \ll 1$).

In maniera simile (esercizio 16–55), il secondo coefficiente del viriale per l'equazione di Redlich-Kwong è

$$B_{2V}(T) = B - \frac{A}{RT^{3/2}} \qquad (16.46)$$

mentre il secondo coefficiente del viriale per l'equazione di Peng-Robinson è (esercizio 16–56)

$$B_{2V}(T) = \beta - \frac{\alpha}{RT} \qquad (16.47)$$

Il secondo coefficiente del viriale a partire dall'equazione di van der Waals e quello a partire dall'equazione di Peng-Robinson hanno la stessa forma funzionale, ma possiedono differenti valori numerici perché i valori delle costanti sono differenti. Per di più, il parametro α è una funzione della temperatura nell'equazione di Peng-Robinson.

Esercizi

16–1. Alcuni anni fa, in un articolo della rivista *Science*, un gruppo di ricerca discuteva esperimenti di determinazione della struttura dei cristalli di ioduro di cesio ad una pressione di 302 gigapascal (GPa). A quante atmosfere e bar corrisponde questa pressione?

16–2. In meteorologia, le pressioni sono espresse in unità di millibar (mbar). Convertire la quantità 985 mbar in torr ed in atmosfere.

16–3. Calcolare il valore della pressione (in atm) esercitata da una colonna d'acqua alta 33 9 piedi (1 piede = 0 30488 metri). Si assuma che la densità dell'acqua sia 1.00 g·mL^{-1}.

16–4. A quale temperatura le scale Celsius e Farenheit si equivalgono?

16–5. Una guida turistica afferma che per convertire le temperature da Celsius a Farenheit, bisogna raddoppiare la temperatura Celsius ed aggiungere 30. Si faccia un commento su questa ricetta.

16–6. La ricerca in scienza delle superfici viene condotta facendo uso di camere a vuoto ultra-spinto che possono sostenere basse pressioni come 10^{-12} torr. All'interno di un tale apparato, quante molecole sono presenti in un volume di 1.00 cm^3 a 298 K? Qual è il volume molare $\overline{V}$ corrispondente a questa pressione e temperatura?

16–7. Si usino i seguentti dati di un gas sconosciuto a 300 K per determinare la sua massa molecolare

P/bar	0.1000	0.5000	1.000	1.01325	2.000
ρ/g·L^{-1}	0.1771	0 8909	1.796	1.820	3.652

16–8. Dalla chimica generale va ricordato che la legge di Dalton sulle pressioni parziali afferma che ogni gas in una miscela di gas ideali agisce come se gli altri gas non fossero presenti. Si usi questo fatto per dimostrare che la pressione parziale esercitata da ciascun gas è data da

$$P_j = \left(\frac{n_j}{\sum n_j}\right) P_{\text{totale}} = y_j P_{\text{totale}}$$

dove P_j è la pressione parziale del gas j-esimo e y_j è la sua frazione molare.

16–9. Una miscela di H_2(g) e N_2(g) possiede la densità di 0.216 g·L^{-1} a 300 K e 500 torr. Qual è la composizione in frazioni molari della miscela?

16–10. Un litro di N_2(g) a 2 1 bar e due litri di Ar(g) a 3.4 bar vengono mescolati in una beuta di 4.0 L per formare una miscela di gas ideali. Calcolare il valore della pressione finale della miscela se le temperature iniziali e finali dei gas sono uguali. Ripetere questo calcolo se le temperature iniziali di N_2(g) e di Ar(g) sono rispettivamente 304 K e 402 K, e la temperatura finale della miscela è 377 K. (Si assuma un comportamento di gas ideale)

16–11. Sono necessari 0 3625 g di azoto per riempire un contenitore di vetro a 298 2 K e alla pressione di 0.0100 bar. Sono necessari 0 9175 g di un gas biatomico omonucleare sconosciuto per riempire lo stesso contenitore sotto le stesse condizioni. Di che gas si tratta?

16–12. Calcolare il valore della costante molare dei gas in unità di dm^3·torr·K^{-1}·mol^{-1}.

16–13. Si usi l'equazione di van der Waals per disegnare un grafico del fattore di compressibilità, Z, in funzione di P per il metano a T = 180 K, 189 K, 190 K, 200 K e 250 K. *Suggerimento*: Calcolare Z come funzione di $\overline{V}$ e P come funzione di $\overline{V}$, poi disegnare Z in funzione di P.

16–14. Si usi l'equazione di Redlich-Kwong per disegnare il fattore di compressibilità, Z, in funzione di P per il metano a T = 180 K, 189 K, 190 K, 200 K e 250 K. *Suggerimento*: Si calcoli Z come funzione di $\overline{V}$ e P come funzione di $\overline{V}$, poi si disegni Z in funzione di P

16–15. Usare sia l'equazione di van der Waals, sia quella di Redlich-Kwong per calcolare il volume molare di CO a 200 K e 1000 bar. Fare un confronto tra il risultato ottenuto e ciò che si ottiene utilizzando l'equazione del gas ideale. Il valore sperimentale è 0.04009 L·mol^{-1}.

16–16. Si confrontino le pressioni date (a) dall'equazione del gas ideale, (b) dall'equazione di van der Waals, (c) da quella di Redlich-Kwong e (d) da quella di Peng-Robinson per il propano a 400 K e ρ = 10.62 mol dm^{-3}. Il valore sperimentale è 400 bar. Si assuma α = 9.6938 L^2·bar·mol^{-2} e β = 0.05632 L·mol^{-1} per l'equazione di Peng-Robinson.

16–17. Si faccia uso dell'equazione di van der Waals e di quella di Redlich-Kwong per calcolare il valore della pressione di una mole di etano a 400.0 K confinata ad un volume di 83.26 cm^3. Il valore sperimentale è 400 bar.

16–18. Si faccia uso dell'equazione di van der Waals e di quella di Redlich-Kwong per calcolare la densità molare di una mole di metano a 500 K e 500 bar Il valore sperimentale è 10.06 mol·L^{-1}.

16–19. Usare l'equazione di Redlich-Kwong per calcolare la pressione del metano a 200 K e ad una densità di 27.41 mol·L^{-1}. Il valore sperimentale è 1600 bar. Che risultato fornisce l'equazione di van der Waals?

16–20. La pressione del propano in funzione della densità a 400 K può essere adattata all'espressione

$$\begin{aligned} P/\text{bar} \;=\; & 33.258(\rho/\text{mol·L}^{-1}) - 7.5884(\rho/\text{mol·L}^{-1})^2 \\ & +1.0306(\rho/\text{mol·L}^{-1})^3 - 0\,058757(\rho/\text{mol·L}^{-1})^4 \\ & -0.0033566(\rho/\text{mol·L}^{-1})^5 + 0.00060696(\rho/\text{mol·L}^{-1})^6 \end{aligned}$$

per $0 \le \rho/\text{mol·L}^{-1} \le 12.3$. Si faccia uso dell'equazione di van der Waals e di quella di Redlich-Kwong per calcolare la pressione per ρ = 0 mol·L^{-1} fino a 12 3 mol·L^{-1}. Si disegnino i risultati in un grafico Come si confrontano con l'espressione fornita sopra?

16–21. Spesso l'equazione di Peng-Robinson è migliore dell'equazione di Redlich-Kwong per temperature vicine a quella critica. Si faccia uso di queste due equazioni per calcolare la pressione di CO_2(g) ad una densità di 22.0 mol·L^{-1} a 280 K [la temperatura critica di CO_2(g) è 304.2 K] Si usi α = 4.192 bar·L^2·mol^{-2} e β = 0.02665 L·mol^{-1} per l'equazione di Peng-Robinson.

16–22. Dimostrare che l'equazione di van der Waals per l'argon a T = 142 69 K e P = 35.00 atm può essere scritta nella maniera seguente

$$\overline{V}^3 - 0.3664\,\overline{V}^2 + 0.03802\,\overline{V} - 0\,001210 = 0$$

dove, per convenienza, abbiamo omesso le unità di misura dei coefficienti. Utilizzare il metodo di Newton-Raphson (Appendice G) per trovare le tre radici di questa equazione e calcolare i valori della densità del liquido e del vapore che, in queste condizioni, sono equilibrio tra loro

16–23. Si usino l'equazione di Redlich-Kwong e quella di Peng-Robinson per calcolare le densità delle fasi coesistenti di liquido e di gas dell'argon a 142 69 K e 35.00 atm. Si utilizzino le costanti di Redlich-Kwong fornite nella tabella 16.4 e si assuma $\alpha = 1.4915$ atm L^2 mol^{-2} e $\beta = 0.01981$ L mol^{-1} per l'equazione di Peng-Robinson.

16–24. Il butano liquido e il suo vapore coesistono a 370.0 K e 14.35 bar. Le densità delle fasi liquida e di vapore sono rispettivamente 8 128 mol L^{-1} e 0.6313 mol L^{-1}. Utilizzare l'equazione di van der Waals, l'equazione di Redlich-Kwong e quella di Peng-Robinson per calcolare queste densità. Assumere $\alpha = 16.44$ bar L^2 mol^{-2} e $\beta = 0.07245$ L mol^{-1} per l'equazione di Peng-Robinson.

16–25. Un altro modo di ottenere espressioni per le costanti di van der Waals in termini dei parametri critici è quello di porre $(\partial P/\partial \overline{V})_T$ e $(\partial^2 P/\partial \overline{V}^2)_T$ uguali a zero al punto critico. Perché queste grandezze si annullano al punto critico? Dimostrare che questo procedimento porta alle equazioni 16.12 e 16 13.

16–26. Dimostrare che l'equazione di Redlich-Kwong si può scrivere nella forma

$$\overline{V}^3 - \frac{RT}{P}\overline{V}^2 - \left(B^2 + \frac{BRT}{P} - \frac{A}{PT^{1/2}}\right)\overline{V} - \frac{AB}{PT^{1/2}} = 0$$

Ora si confronti questa equazione con $(\overline{V} - \overline{V}_c)^3 = 0$ per ottenere

$$3\overline{V}_c = \frac{RT_c}{P_c} \quad (1)$$

$$3\overline{V}_c^2 = \frac{A}{P_c T_c^{1/2}} - \frac{BRT_c}{P_c} - B^2 \quad (2)$$

e

$$\overline{V}_c^3 = \frac{AB}{P_c T_c^{1/2}} \quad (3)$$

Notare che l'equazione 1 dà

$$\frac{P_c \overline{V}_c}{RT_c} = \frac{1}{3} \quad (4)$$

Risolvere ora l'equazione 3 rispetto a A e sostituire ciò che risulta assieme all'equazione 4 all'interno della 2 per avere

$$B^3 + 3\overline{V}_c B^2 + 3\overline{V}_c^2 B - \overline{V}_c^3 = 0 \quad (5)$$

Dividere questa equazione per $\overline{V}_c^3$ e porre $B/\overline{V}_c = x$ al fine di avere

$$x^3 + 3x^2 + 3x - 1 = 0$$

Risolvere questa equazione cubica col metodo di Newton-Raphson (Appendice G) per ottenere $x = 0.25992$, cioè

$$B = 0.25992\overline{V}_c \quad (6)$$

Sostituire ora questo risultato e l'equazione 4 nella 3 ottenendo

$$A = 0.42748\frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c}$$

16–27. Si sfruttino i risultati dell'esercizio precedente per ricavare le equazioni 16.14.

16–28. Si scriva l'equazione di Peng-Robinson come un'equazione polinomiale cubica in $\overline{V}$ (con i coefficienti di $\overline{V}^3$ uguali ad uno) e la si confronti con $(\overline{V} - \overline{V}_c)^3 = 0$ al punto critico ottenendo

$$\frac{RT_c}{P_c} - \beta = 3\overline{V}_c \quad (1)$$

$$\frac{\alpha_c}{P_c} - 3\beta^2 - 2\beta\frac{RT_c}{P_c} = 3\overline{V}_c^2 \quad (2)$$

e

$$\frac{\alpha_c \beta}{P_c} - \beta^2\frac{RT_c}{P_c} - \beta^3 = \overline{V}_c^3 \quad (3)$$

(Scriviamo α_c perché α dipende dalla temperatura.) A questo punto, si elimini α_c/P_c dalle equazioni 2 e 3, poi si usi l'equazione 1 per $\overline{V}_c$ per avere

$$64\beta^3 + 6\beta^2\frac{RT_c}{P_c} + 12\beta\left(\frac{RT_c}{P_c}\right)^2 - \left(\frac{RT_c}{P_c}\right)^3 = 0$$

Posto $\beta/(RT_c/P_c) = x$ si ottiene

$$64x^3 + 6x^2 + 12x - 1 = 0$$

Si risolva questa equazione facendo uso del metodo di Newton-Raphson ottenendo

$$\beta = 0.077796\frac{RT_c}{P_c}$$

Si sostituisca questo risultato assieme all'equazione 1 nella 2 per ottenere

$$\alpha_c = 0.45724\frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

Infine, si usi l'equazione 1 per dimostrare che

$$\frac{P_c \overline{V}_c}{RT_c} = 0.30740$$

16–29. Considerare i punti di ebollizione dei gas elencati nella tabella 16.5 e disegnare questi valori in funzione delle temperature critiche T_c. Esiste una qualche correlazione? Fornire una ragione per giustificare le conclusioni che si sono tratte riguardo al grafico.

16–30. Dimostrare che il fattore di compressibilità Z per l'equazione di Redlich-Kwong può essere scritto come nell'equazione 16.21.

16–31. Si usino i dati seguenti per l'etano e l'argon a $T_R = 1.64$ per illustrare la legge degli stati corrispondenti facendo un grafico di Z in funzione di $\overline{V}_R$.

Etano (T = 500 K)		Argon (T = 247 K)	
P/bar	$\overline{V}$/L mol^{-1}	P/atm	$\overline{V}$/L mol^{-1}
0:500	83.076	0.500	40.506
2.00	20.723	2.00	10.106
10.00	4.105	10.00	1.999
20.00	2.028	20.00	0.9857
40 00	0.9907	40.00	0.4795
60.00	0 6461	60.00	0.3114
80.00	0.4750	80.00	0.2279
100.0	0 3734	100.0	0.1785
120 0	0.3068	120 0	0 1462
160.0	0 2265	160.0	0.1076
200.0	0.1819	200.0	0 08630
240.0	0 1548	240.0	0.07348
300 0	0.1303	300 0	0.06208
350.0	0.1175	350.0	0.05626
400.0	0.1085	400.0	0 05219
450.0	0 1019	450.0	0.04919
500 0	0.09676	500 0	0.04687
600.0	0 08937	600.0	0.04348
700.0	0.08421	700 0	0 04108

16–32. Si usino i dati dell'esercizio 16–31 per illustrare la legge degli stati corrispondenti facendo un grafico di Z in funzione di P_R.

16–33. Si usino i dati dell'esercizio 16.31 per verificare l'attendibilità quantitativa dell'equazione di van der Waals confrontando un grafico di Z in funzione di $\overline{V}_R$ ricavato dall'equazione 16.20 con un grafico simile costruito coi dati

16–34. Si usino i dati dell'esercizio 16.31 per verificare l'attendibilità quantitativa dell'equazione di Redlich-Kwong confrontando un grafico di Z in funzione di $\overline{V}_R$ ricavato dall'equazione 16.21 con un grafico simile costruito coi dati.

16–35. Sfruttare la figura 16.10 per dare una stima del volume molare di CO a 200 K e 180 bar. Un valore sperimentale abbastanza accurato è 78.3 $cm^3 \cdot mol^{-1}$.

16–36. Dimostrare che $B_{2V}(T) = RTB_{2P}(T)$ (si veda l'equazione 16.24).

16–37. Si usino i dati seguenti per $NH_3(g)$ a 273 K per determinare $B_{2P}(T)$ a 273 K.

P/bar	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70
$(Z-1)/10^{-4}$	1.519	3 038	4 557	6.071	7.583	9.002	10.551

16–38. Qui sotto è elencata la densità dell'ossigeno in funzione della pressione a 273.15 K.

P/atm	0 2500	0.5000	0 7500	1.0000
ρ/g dm^{-3}	0.356985	0 714154	1.071485	1.428962

Usare i dati per determinare $B_{2V}(T)$ dell'ossigeno. Si assuma che la massa atomica dell'ossigeno sia 15.9994 ed il valore della costante molare dei gas sia 8.31451 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = 0.0820578$ dm^3 atm $K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

16–39. Si faccia vedere che il potenziale di Lennard-Jones si può scrivere nella maniera seguente

$$u(r) = \varepsilon \left(\frac{r^*}{r}\right)^{12} - 2\varepsilon \left(\frac{r^*}{r}\right)^{6}$$

dove r^* è il valore di r nel quale $u(r)$ è minimo.

16–40. Usando i parametri di Lennard-Jones forniti nella tabella 16 7, confrontare la profondità di un tipico potenziale di Lennard-Jones con l'intensità di un legame covalente.

16–41. Mettere a confronto il potenziale di Lennard-Jones di $H_2(g)$ con quello $O_2(g)$ disegnandoli entrambi sul medesimo grafico.

16–42. Si usino i dati delle tabelle 16.5 e 16.7 per far vedere che *grosso modo* si ha $\epsilon/k = 0\ 75\ T_c$ e $b_0 = 0\ 7\ \overline{V}_c$. Pertanto, le costanti critiche possono essere utilizzate come una prima stima grossolana di ϵ r b_0 $(= 2\pi N_0 \sigma^3/3)$

16–43. Dimostrare che il secondo coefficiente del viriale calcolato a partire da un potenziale intermolecolare generale della forma

$$u(r) = (\text{parametro di energia}) \times f\left(\frac{r}{\text{parametro di distanza}}\right)$$

obbedisce rigorosamente alla legge degli stati corrispondenti. Il potenziale di Lennard-Jones soddisfa questa condizione?

16–44. Si faccia uso dei seguenti dati per l'argon a 300.0 K per determinare il valore di B_{2V}. Il valore accettato è $-15\ 05$ $cm^3 \cdot mol^{-1}$.

P/atm	ρ/mol L^{-1}	P/atm	ρ/mol L^{-1}
0.01000	0.000406200	0.4000	0.0162535
0.02000	0.000812500	0.6000	0.0243833
0.04000	0.00162500	0 8000	0.0325150
0.06000	0 00243750	1.000	0 0406487
0.08000	0 00325000	1 500	0 0609916
0 1000	0 00406260	2.000	0.0813469
0.2000	0 00812580	3.000	0.122094

16–45. Usando la figura 16.15 ed i parametri di Lennard-Jones elencati nella tabella 16 7, fornire una stima di $B_{2V}(T)$ per $CH_4(g)$ a 0 °C.

16–46. Dimostrare che $B_{2V}(T)$ obbedisce alla legge degli stati corrispondenti per un potenziale di buca quadrata avente un valore *fissato* di λ (in altre parole, tutte le molecole hanno lo stesso valore di λ).

16–47. Usando i parametri di Lennard-Jones della tabella 16 7, far vedere che i seguenti dati del secondo coefficiente del viriale soddisfano la legge degli stati corrispondenti.

	Argon		Azoto		Etano
T/K	$B_{2V}(T)$ /10^{-3} $dm^3 \cdot mol^{-1}$	T/K	$B_{2V}(T)$ /10^{-3} $dm^3 \cdot mol^{-1}$	T/K	$B_{2V}(T)$ /10^{-3} $dm^3 \cdot mol^{-1}$
173	−64.3	143	−79 8	311	−164.9
223	−37.8	173	−51 9	344	−132 5
273	−22 1	223	−26.4	378	−110.0
323	−11 0	273	−10.3	411	−90.4
423	+1 2	323	−0.3	444	−74.2
473	4 7	373	+6 1	478	−59.9
573	11 2	423	11.5	511	−47.4
673	15.3	473	15 3		
		573	20.6		
		673	23.5		

16–48. Nel paragrafo 16–4, abbiamo espresso l'equazione di van der Waals in unità ridotte dividendo P, $\overline{V}$ e T per i rispettivi valori critici. Ciò suggerisce che possiamo scrivere il secondo coefficiente del viriale in forma ridotta dividendo $B_{2V}(T)$ per $\overline{V}_c$ e T per T_c (anziché $2\pi N_A \sigma^3/3$ e ε/k come abbiamo fatto nel paragrafo 16–5). Si riducano i dati del secondo coefficiente del viriale forniti nell'esercizio precedente usando i valori di $\overline{V}_c$ e T_c della tabella 16.5 e si verifichi che i dati ridotti soddisfano la legge degli stati corrispondenti.

16–49. Qui sotto elencati, vi sono i dati sperimentali del secondo coefficiente del viriale per l'argon, il cripton e lo xeno.

	$B_{2V}(T)/10^{-3}$dm$^3 \cdot$ mol^{-1}		
T/K	Argon	Cripton	Xeno
173.16	−63.82		
223.16	−36 79		
273.16	−22.10	−62.70	−154.75
298.16	−16.06		−130.12
323.16	−11.17	−42.78	−110.62
348.16	−7.37		− 95.04
373.16	−4.14	−29.28	− 82.13
398.16	−0.96		
423.16	+1.46	−18.13	− 62.10
473 16	4.99	−10.75	− 46 74
573.16	10.77	+0.42	− 25.06
673 16	15.72	7.42	− 9 56
773.16	17 76	12.70	− 0.13
873.16	19.48	17.19	+ 7.95
973.16			14.22

Usare i parametri di Lennard-Jones della tabella 16.7 per disegnare $B^*_{2V}(T^*)$, il secondo coefficiente del viriale ridotto, in funzione di T^*, la temperatura ridotta, e illustrare la legge degli stati corrispondenti.

16–50. Utilizzare le temperature critiche e i volumi molari critici dell'argon, del cripton e dello xeno per illustrare la legge degli stati corrispondenti con i dati forniti nell'esercizio 16–49.

16–51. Calcolare numericamente $B^*_{2V}(T^*)$, che compare nell'equazione 16.31, da $T^* = 1.00$ a 10.0 usando un pacchetto di programmi di integrazione numerica, come *MathCad* o *Mathematica*. Confrontare i dati sul secondo coefficiente del viriale tratti dall'esercizio 16–49 con $B^*_{2V}(T^*)$ disegnandoli sullo stesso grafico.

16–52. Si faccia vedere che il membro di destra dell'equazione 16.35 possiede le unità di misura dell'energia.

16–53. Mostrare che la somma delle equazioni 16.33, 16.35 e 16.36 dà l'equazione 16.37.

16–54. Confrontare i valori del coefficiente di r^{-6} per $N_2(g)$ usando l'equazione 16.37 ed i parametri di Lennard-Jones dati nella tabella 16.7.

16–55. Si dimostri che

$$B_{2V}(T) = B - \frac{A}{RT^{3/2}}$$

e

$$B_{3V}(T) = B^2 + \frac{AB}{RT^{3/2}}$$

per l'equazione di Redlich-Kwong.

16–56. Far vedere che il secondo ed il terzo coefficiente del viriale dell'equazione di Peng-Robinson sono

$$B_{2V}(T) = \beta - \frac{\alpha}{RT}$$

e

$$B_{3V}(T) = \beta^2 + \frac{2\alpha\beta}{RT}$$

16–57. I parametri di buca quadrata per il cripton sono $\epsilon/k = 136.5$ K, $\sigma = 327.8$ pm e $\lambda = 1.68$. Fate un grafico di $B_{2V}(T)$ in funzione di T e confrontate i vostri risultati con i dati forniti nell'esercizio 16–49.

16–58. Il coefficiente di espansione termica α è definito come

$$\alpha = \frac{1}{\overline{V}}\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P$$

Si dimostri che vale

$$\alpha = \frac{1}{T}$$

per un gas ideale.

16–59. La compressibilità isoterma κ è definita come segue

$$\kappa = -\frac{1}{\overline{V}}\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial P}\right)_T$$

Si dimostri che vale

$$\kappa = \frac{1}{P}$$

per un gas ideale

Appendice H

Le derivate parziali

Dal corso di analisi, va rammentato che la derivata di una funzione $y(x)$ in un certo punto x è definita nella maniera seguente

$$\frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{y(x + \Delta x) - y(x)}{\Delta x} \tag{H.1}$$

Fisicamente, dy/dx esprime la variazione di y al variare di x. I corsi di analisi matematica dedicano gran parte del tempo a ricavare, partendo dall'equazione H.1, le formule per calcolare le derivate delle funzioni più comunemente ricorrenti. La funzione y dell'equazione H.1 dipende solamente da una variabile, x. Relativamente alla funzione $y(x)$, x viene chiamata variabile indipendente mentre y, il cui valore dipende da quello di x, si chiama variabile dipendente.

Le funzioni possono dipendere da più di una variabile. Per esempio, sappiamo che la pressione di un gas ideale dipende dalla temperatura, dal volume e dal numero di moli, attraverso l'equazione

$$P = \frac{nRT}{V} \tag{H.2}$$

In questo caso, vi sono tre variabili indipendenti, infatti la temperatura, il volume e la quantità di gas possono variare indipendentemente. La pressione è la variabile dipendente. Possiamo mettere in rilievo questa dipendenza scrivendo

$$P = P(n, T, V)$$

Sperimentalmente, possiamo trovarci nella situazione di voler produrre un cambiamento di pressione variando soltanto una delle tre variabili indipendenti (diciamo la temperatura) e lasciando costanti le altre due (volume e numero di moli fissati). Per costruire la derivata di P rispetto a T tenendo n e V costanti, ci riferiamo semplicemente all'equazione H.1 e scriviamo

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{n,V} = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{P(n, T + \Delta T, V) - P(n, T, V)}{\Delta T} \tag{H.3}$$

Denominiamo $(\partial P/\partial T)_{n,V}$ derivata parziale di P rispetto a T, a n e V costanti. Nella pratica, per calcolare questa derivata parziale, semplicemente deriviamo P

rispetto a T nell'equazione H.2, trattando n e V come se fossero delle costanti. Perciò, per un gas ideale si ha

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{n,V} = \frac{nR}{V}$$

Possiamo anche avere

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_{T,V} = \frac{RT}{V}$$

e

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{n,T} = -\frac{nRT}{V^2}$$

ESEMPIO H.1 Calcolare le prime due derivate parziali di P per l'equazione di van der Waals

$$P = \frac{RT}{\overline{V} - b} - \frac{a}{\overline{V}^2} \tag{H.4}$$

Soluzione
In tal caso, P dipende da T e da $\overline{V}$, quindi abbiamo $P = P(T, \overline{V})$. Le prime due derivate parziali di P sono

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}} = \frac{R}{\overline{V} - b} \tag{H.5}$$

e

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \overline{V}}\right)_{T} = -\frac{RT}{(\overline{V} - b)^2} + \frac{2a}{\overline{V}^3} \tag{H.6}$$

Le derivate parziali fornite nelle equazioni H.5 e H.6 sono esse stesse funzioni di T e $\overline{V}$, pertanto possiamo costruire le derivate seconde parziali derivando le equazioni H.5 e H.6:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{\overline{V}} = 0$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \overline{V}^2}\right)_{T} = \frac{2RT}{(\overline{V} - b)^3} - \frac{6a}{\overline{V}^4}$$

Tuttavia, possiamo generare anche un altro tipo di derivata seconda. Ad esempio, possiamo formare

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial}{\partial \overline{V}}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}}\right]_T &= \left[\frac{\partial}{\partial \overline{V}}\left(\frac{R}{\overline{V} - b}\right)\right]_T \\ &= -\frac{R}{(\overline{V} - b)^2}\end{aligned} \tag{H.7}$$

inoltre possiamo anche costruire

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial \overline{V}}\right)_T\right]_{\overline{V}} &= \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{RT}{(\overline{V} - b)^2} + \frac{2a}{\overline{V}^3}\right)\right]_{\overline{V}} \\ &= -\frac{R}{(\overline{V} - b)^2}\end{aligned} \tag{H.8}$$

Queste ultime due derivate seconde vengono chiamate derivate incrociate, derivate miste, o derivate seconde parziali incrociate. Tali derivate si scrivono comunemente come segue

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \overline{V} \partial T}\right) \quad \text{o} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial \overline{V}}\right)$$

Non indichiamo quale variabile viene mantenuta costante perché in ciascuna operazione di derivazione esse sono diverse. Notare che queste due derivate miste sono uguali (si vedano le equazioni H.7 e H.8), cosicché

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \overline{V} \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial \overline{V}}\right) \tag{H.9}$$

Quindi, in questo caso non fa differenza l'ordine con il quale calcoliamo le due derivate parziali di P. Ne risulta che le derivate miste sono generalmente uguali.

ESEMPIO H.2 Si supponga che

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad \text{e} \quad P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

dove A, S e P sono funzioni di T e V. Dimostrare che

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Soluzione
Si faccia la derivata parziale di S rispetto a V, a T costante:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}\right)$$

la derivata parziale di P rispetto a T, a V costante:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V}\right)$$

infine si pongano uguali le due derivate miste di A per ottenere

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Le derivate parziali date nelle equazioni H.5 e H.6 indicano come P varia con una variabile indipendente, tenendo l'altra fissata. Spesso vogliamo sapere come cambia una variabile dipendente al variare del valore di entrambe (o più) le sue variabili indipendenti. Usando l'esempio $P = P(T, \overline{V})$ (per una mole), scriviamo

$$\Delta P = P(T + \Delta T, \overline{V} + \Delta \overline{V}) - P(T, \overline{V})$$

Aggiungendo e sottraendo $P(T, \overline{V} + \Delta \overline{V})$ a questa equazione, otteniamo

$$\begin{aligned}\Delta P &= [P(T + \Delta T, \overline{V} + \Delta \overline{V}) - P(T, \overline{V} + \Delta \overline{V})] \\ &\quad + [P(T, \overline{V} + \Delta \overline{V}) - P(T, \overline{V})]\end{aligned}$$

Ora vanno moltiplicati i primi due termini tra parentesi quadre per $\Delta T/\Delta T$ ed i secondi due termini per $\Delta\overline{V}/\Delta\overline{V}$ per avere

$$\begin{aligned}\Delta P &= \left[\frac{P(T+\Delta T,\overline{V}+\Delta\overline{V})-P(T,\overline{V}+\Delta\overline{V})}{\Delta T}\right]\Delta T \\ &\quad+\left[\frac{P(T,\overline{V}+\Delta\overline{V})-P(T,\overline{V})}{\Delta\overline{V}}\right]\Delta\overline{V}\end{aligned}$$

Ora sia $\Delta T \to 0$ e $\Delta\overline{V} \to 0$, nel qual caso abbiamo

$$\begin{aligned}dP &= \lim_{\Delta T\to 0}\left[\frac{P(T+\Delta T,\overline{V})-P(T,\overline{V})}{\Delta T}\right]\Delta T \\ &\quad+\lim_{\Delta\overline{V}\to 0}\left[\frac{P(T,\overline{V}+\Delta\overline{V})-P(T,\overline{V})}{\Delta\overline{V}}\right]\Delta\overline{V} \qquad \text{(H.10)}\end{aligned}$$

Il primo limite dà $(\partial P/\partial T)_{\overline{V}}$ (per definizione) e il secondo dà $(\partial P/\partial\overline{V})_T$, cosicché l'equazione H.10 fornisce il risultato desiderato:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial\overline{V}}\right)_T d\overline{V} \qquad \text{(H.11)}$$

L'equazione H.11 si chiama derivata totale di P. Essa afferma semplicemente che la variazione di P è data dalla variazione di P con T (a $\overline{V}$ costante) moltiplicata per la variazione infinitesima di T più la variazione di P con $\overline{V}$ (a T costante) moltiplicata per la variazione infinitesima di $\overline{V}$.

ESEMPIO H.3 Possiamo utilizzare l'equazione H.11 per calcolare la variazione di pressione quando la temperatura e il volume molare variano entrambi leggermente. A questo scopo, per valori finiti di ΔT e $\Delta\overline{V}$, scriviamo l'equazione H.11 nella maniera seguente

$$\Delta P \approx \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}}\Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial\overline{V}}\right)_T \Delta\overline{V}$$

Si faccia uso di questa equazione per stimare la variazione di pressione di una mole di gas ideale se la temperatura viene fatta variare da 273.15 K a 274.00 K e il volume cambia da 10.00 L a 9.90 L.

Soluzione
Per prima cosa, abbiamo bisogno di

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{\overline{V}}\right)\right]_{\overline{V}} = \frac{R}{\overline{V}}$$

e

$$\left(\frac{\partial P}{\partial\overline{V}}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial\overline{V}}\left(\frac{RT}{\overline{V}}\right)\right]_{\overline{V}} = -\frac{RT}{\overline{V}^2}$$

perciò

$$\begin{aligned}\Delta P &\approx \frac{R}{\overline{V}}\Delta T - \frac{RT}{\overline{V}^2}\Delta\overline{V} \\ &\approx \frac{(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})}{(10.00\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1})}(0.85\ \text{K}) \\ &\quad -\frac{(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(273.15\ \text{K})}{(10.00\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1})^2}(-0.10\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}) \\ &\approx 3.0\ \text{J}\cdot\text{L}^{-1} \\ &\approx 3.0\times 10^3\ \text{J}\cdot\text{m}^{-3} = 3.0\times 10^3\ \text{Pa} = 0.030\ \text{bar}\end{aligned}$$

Incidentalmente, in questo caso particolarmente semplice, noi calcoliamo la variazione esatta di P dal momento che si ha

$$\begin{aligned}\Delta P &= \frac{RT_2}{\overline{V}_2} - \frac{RT_1}{\overline{V}_1} \\ &= (8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\left(\frac{274.00\ \text{K}}{9.90\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}} - \frac{273.15\ \text{K}}{10.00\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}}\right) \\ &= 3.0\ \text{J}\cdot\text{L}^{-1} = 3.0\ \text{J}\cdot\text{dm}^{-3} = 0.030\ \text{bar}\end{aligned}$$

L'equazione H.4 dà P come funzione di T e $\overline{V}$, cioè $P = P(T,\overline{V})$. Possiamo costruire la derivata totale di P derivando il membro di destra dell'equazione H.4 rispetto a T e $\overline{V}$ per ottenere

$$\begin{aligned}dP &= \frac{R}{\overline{V}-b}dT - \frac{RT}{(\overline{V}-b)^2}d\overline{V} + \frac{2a}{\overline{V}^3}d\overline{V} \\ &= \frac{R}{\overline{V}-b}dT + \left[-\frac{RT}{(\overline{V}-b)^2} + \frac{2a}{\overline{V}^3}\right]d\overline{V} \qquad \text{(H.12)}\end{aligned}$$

Grazie all'esempio H–1 possiamo osservare che l'equazione H.12 è proprio l'equazione H.11 scritta per l'equazione di van der Waals. Tuttavia, supponiamo che ci venga data un'espressione arbitraria per dP, diciamo

$$dP = \frac{RT}{\overline{V}-b}dT + \left[\frac{RT}{(\overline{V}-b)^2} - \frac{a}{T\overline{V}^2}\right]d\overline{V} \qquad \text{(H.13)}$$

e ci venga chiesto di determinare l'equazione di stato di $P = P(T,\overline{V})$ che porta all'equazione H.13. Di fatto, una richiesta più semplice è quella di domandare se esiste almeno una funzione $P(T,\overline{V})$, la cui derivata totale sia data dall'equazione H.13. Come possiamo stabilirlo? Se esiste una siffatta funzione $P(T,\overline{V})$, allora la sua derivata totale è (equazione H.11)

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial\overline{V}}\right)_T d\overline{V}$$

Inoltre, per l'equazione H.9, le derivate miste di una funzione $P(T,\overline{V})$,

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial\overline{V}\partial T}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial\overline{V}}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}}\right]_T$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T\partial\overline{V}}\right) = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial\overline{V}}\right)_T\right]_{\overline{V}}$$

devono essere uguali. Se applichiamo questa condizione all'equazione H.13, troviamo che

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{RT}{(\overline{V}-b)^2} - \frac{a}{T\overline{V}^2}\right] = \frac{R}{(\overline{V}-b)^2} + \frac{a}{T^2\overline{V}^2}$$

e

$$\frac{\partial}{\partial\overline{V}}\left(\frac{RT}{\overline{V}-b}\right) = -\frac{RT}{(\overline{V}-b)^2}$$

Perciò, osserviamo che le derivate miste non sono uguali, così l'espressione data nell'equazione H.13 non è la derivata di una qualche funzione $P(T,\overline{V})$. Il differenziale contenuto nell'equazione H.13 si chiama *differenziale inesatto*.

Possiamo ricavare un esempio di *differenziale esatto* semplicemente derivando in modo esplicito una qualche funzione $P(T,\overline{V})$, come abbiamo fatto per l'equazione di

van der Waals al fine di ottenere l'equazione H.12. Le equazioni H.7 e H.8 mostrano che le derivate miste sono uguali, come deve essere nel caso di un differenziale esatto.

ESEMPIO H.4 Il seguente differenziale

$$dP = \left[\frac{R}{\overline{V}-B} + \frac{A}{2T^{3/2}\overline{V}(\overline{V}+B)}\right]dT + \left[-\frac{RT}{(\overline{V}-B)^2} + \frac{A(2\overline{V}+B)}{T^{1/2}\overline{V}^2(\overline{V}+B)^2}\right]d\overline{V} \qquad \text{(H.14)}$$

è esatto?

Soluzione
Calcoliamo le due derivate

$$\left[\frac{\partial}{\partial \overline{V}}\left\{\frac{R}{\overline{V}-B} + \frac{A}{2T^{3/2}\overline{V}(\overline{V}+B)}\right\}\right]_T = -\frac{R}{(\overline{V}-B)^2} - \frac{A(2\overline{V}+B)}{2T^{3/2}\overline{V}^2(\overline{V}+B)^2}$$

e

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left\{-\frac{RT}{(\overline{V}-B)^2} + \frac{A(2\overline{V}+B)}{T^{1/2}\overline{V}^2(\overline{V}+B)^2}\right\}\right]_{\overline{v}} = -\frac{R}{(\overline{V}-B)^2} - \frac{A(2\overline{V}+B)}{2T^{3/2}\overline{V}^2(\overline{V}+B)^2}$$

Queste derivate sono uguali, pertanto l'equazione H.14 rappresenta un differenziale esatto. L'equazione H.14 è la derivata totale di P per l'equazione di stato di Redlick-Kwong.

I differenziali esatti ed inesatti giocano un ruolo significativo in chimica fisica. Se dy è un differenziale esatto, allora

$$\int_1^2 dy = y_2 - y_1 \qquad \text{(differenziale esatto)}$$

così l'integrale dipende solamente dai punti estremi (1 e 2) e non dal cammino che va da 1 a 2. Questa affermazione non è valida per un differenziale inesatto, quindi

$$\int_1^2 dy \neq y_2 - y_1 \qquad \text{(differenziale inesatto)}$$

In questo caso, l'integrale non dipende solamente dai punti estremi, bensì anche dal cammino che va da 1 a 2.

Esercizi

H–1. La compressibilità isoterma, κ_T, di una sostanza è definita nella maniera seguente

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Ricavare un'espressione per la compressibilità isoterma di un gas ideale.

H–2. Il coefficiente di espansione termica, α, di una sostanza è definito nella maniera seguente

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Ricavare un'espressione per il coefficiente di espansione termica di un gas ideale.

H–3. Dimostrare che si ha

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{n,T} = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{n,T}}$$

per un gas ideale e per un gas la cui equazione di stato è $P = nRT/(V - nb)$, dove b è una costante. Questa relazione è vera in generale e viene chiamata identità reciproca. Notare che in entrambi i lati dell'identità devono rimanere fisse le stesse variabili.

H–4. Dato che

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V}$$

dove

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} V^N$$

e k_B, m, h sono costanti, determinare U come funzione di T.

H–5. Dimostrare che la derivata totale di P per l'equazione di Redlich-Kwong,

$$P = \frac{RT}{\overline{V}-B} - \frac{A}{T^{1/2}\overline{V}(\overline{V}+B)}$$

è data dall'equazione H.14.

H–6. Far vedere esplicitamente che

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \overline{V} \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial \overline{V}}\right)$$

per l'equazione di Redlich-Kwong (esercizio H–5).

H–7. Nel capitolo 19 ricaveremo la seguente equazione:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

Calcolare $(\partial U/\partial V)_T$ per un gas ideale, per un gas di van der Waals (equazione H.4) e per un gas di Redlich-Kwong (esercizio H–5).

H–8. Dato che la capacità termica a volume costante è definita da

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

e data l'espressione dell'esercizio H–7, ricavare l'equazione

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

H–9. Si faccia uso dell'espressione nell'esercizio H–8 per determinare $(\partial C_V/\partial V)_T$ per un gas ideale, un gas di van der Waals (equazione H.4) ed un gas di Redlich-Kwong (si veda l'esercizio H–5).

H–10. Il seguente differenziale

$$dV = \pi r^2 dh + 2\pi r h dr$$

è esatto o inesatto?

H–11. Il seguente differenziale

$$dx = C_V(T)dT + \frac{nRT}{V}dV$$

è esatto o inesatto? La grandezza $C_V(T)$ è semplicemente una funzione arbitraria di T. Che cosa si può dire di dx/T?

H–12. Dimostrare che

$$\tfrac{1}{Y}\left(\tfrac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,n} = \tfrac{1}{\overline{Y}}\left(\tfrac{\partial \overline{Y}}{\partial P}\right)_T$$

e che

$$\left(\tfrac{\partial P}{\partial \overline{Y}}\right)_T = n\left(\tfrac{\partial P}{\partial Y}\right)_{T,n}$$

dove $Y = Y(P,T,n)$ è una variabile estensiva.

H–13. L'equazione 16.5 fornisce P per l'equazione di van der Waals come funzione di $\overline{V}$ e T. Si dimostri che P espressa come funzione di V, T e n è

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \qquad (1)$$

Ora si calcoli $(\partial P/\partial \overline{V})_T$ a partire dall'equazione 16 5 e $(\partial P/\partial V)_{T,n}$ dalla precedente equazione 1 e si faccia vedere che (si veda l'esercizio H–12)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \overline{V}}\right)_T = n\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,n}$$

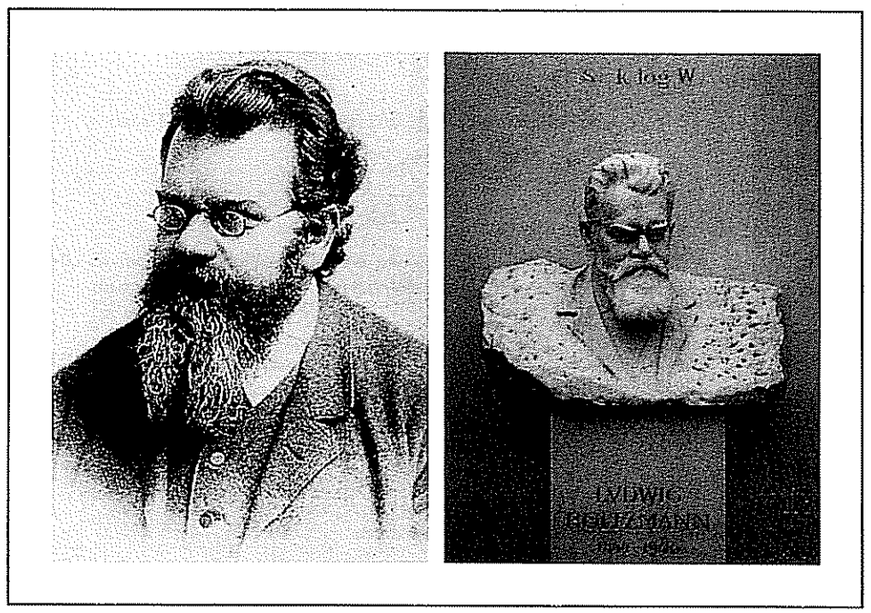
H–14. Riferendosi all'esercizio H–13, mostrare che

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n}$$

ed in generale che

$$\left[\frac{\partial y(x,\overline{V})}{\partial x}\right]_{\overline{V}} = \left[\frac{\partial y(x,n,V)}{\partial x}\right]_{V,n}$$

dove y e x sono variabili intensive e $y(x,n,V)$ si può scrivere come $y(x,V/n)$.



Ludwig Boltzmann nacque a Vienna, in Austria, il 20 febbraio 1844, e morì nel 1906. Nel 1867 ricevette il dottorato dall'Università di Vienna, dove studiò con Stefan (sull'equazione di Stefan-Boltzmann). Durante il suo soggiorno in questa città, lavorò alla teoria cinetica dei gas e fece un lavoro sperimentale sui gas e la radiazione. Sebbene sia famoso per il suo contributo teorico, egli fu un abile sperimentatore, ma era limitato da una vista scarsa. Fu uno dei primi a proporre la teoria atomica e gran parte del suo lavoro riguardava lo studio di tale teoria. Nel 1869, Boltzmann estese la teoria di Maxwell sulla distribuzione delle energie tra le molecole in collisione all'interno dei gas e fornì una nuova espressione di questa distribuzione, ora conosciuta come fattore di Boltzmann. Inoltre, la distribuzione delle velocità e delle energie delle molecole di un gas viene ora chiamata distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Nel 1877, pubblicò la sua famosa equazione, $S = k_B \ln W$, che esprime la relazione tra l'entropia e la probabilità. A quel tempo, la natura atomica della materia non era generalmente accettata, e il lavoro di Boltzmann fu criticato da un certo numero di eminenti scienziati. Sfortunatamente, Boltzmann non visse abbastanza a lungo per assistere alla conferma della teoria atomica e del proprio lavoro. Aveva sempre sofferto di depressione e nel 1906 si suicidò annegandosi.

Capitolo 17

Il fattore di Boltzmann e le funzioni di partizione

Nei precedenti capitoli, abbiamo appreso che gli stati energetici degli atomi e delle molecole, in realtà di tutti i sistemi, sono quantizzati. Gli stati energetici permessi si trovano risolvendo l'equazione di Schrödinger. Una questione pratica che emerge è come le molecole siano distribuite tra questi stati energetici ad una data temperatura. Ad esempio, possiamo chiederci quale frazione di molecole si trova nello stato vibrazionale fondamentale, nel primo stato eccitato, e così via. Si potrebbe avere la sensazione intuitiva che le popolazioni degli stati eccitati aumentino al crescere della temperatura e in questo capitolo vedremo che questo è proprio ciò che accade. I due temi centrali di questo capitolo sono il fattore di Boltzmann e la funzione di partizione. Il fattore di Boltzmann è una delle quantità più fondamentali ed utili della chimica fisica. Esso ci dice che se un sistema possiede stati con energie E_1, E_2, E_3, ..., la probabilità p_j che il sistema si trovi nello stato con energia E_j dipende esponenzialmente dall'energia di tale stato, cioè

$$p_j \propto e^{-E_j/k_B T}$$

dove k_B è la costante di Boltzmann e T è la temperatura in kelvin. Ricaveremo questo risultato nel paragrafo 17–2 e poi discuteremo le sue implicazioni ed applicazioni nella parte restante del capitolo.

La somma delle probabilità deve essere uguale a 1, così la costante di normalizzazione della precedente probabilità è $1/Q$ dove

$$Q = \sum_j e^{-E_j/k_B T}$$

La grandezza Q si chiama funzione di partizione ed osserveremo che essa gioca un ruolo centrale nel calcolo delle proprietà di ogni sistema. Per esempio, mostreremo che possiamo calcolare l'energia, la capacità termica e la pressione di un sistema in termini di Q. Nel capitolo 18, useremo le funzioni di partizione per calcolare le capacità termiche dei gas ideali monoatomici e poliatomici.

17.1. Il fattore di Boltzmann è una delle quantità più importanti nell'ambito delle scienze fisiche

Si consideri un determinato sistema macroscopico come un litro di gas, un litro d'acqua o un chilogrammo di un certo solido. Dal punto di vista meccanico, tale sistema si può descrivere specificando il numero di particelle, N, il volume, V e le forze agenti tra le particelle. Anche se il sistema contiene un numero di particelle dell'ordine del numero di Avogadro, possiamo ancora considerare il suo operatore hamiltoniano e le sue funzioni d'onda associate, che dipenderanno dalle coordinate di tutte le particelle. L'equazione di Schrödinger di questo sistema a N corpi è

$$\hat{H}_N \Psi_j = E_j \Psi_j \qquad j = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \tag{17.1}$$

dove le energie dipendono sia da N, sia da V, cosa che metteremo in rilievo scrivendo $E_j(N,V)$.

Per il caso speciale di un gas ideale, l'energia totale $E_j(N,V)$ sarà semplicemente la somma delle singole energie molecolari,

$$E_j(N,V) = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \cdots + \epsilon_N \tag{17.2}$$

perché le molecole di un gas ideale sono indipendenti tra loro. Per esempio, per un gas ideale monoatomico in un contenitore cubico avente i lati di lunghezza a, se ignoriamo gli stati elettronici e ci concentriamo solamente sugli stati traslazionali, allora gli ϵ_j sono proprio le energie traslazionali date da (equazione 3.60)

$$\epsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \tag{17.3}$$

Notare che $E_j(N,V)$ dipende da N attraverso il numero di termini che appaiono nell'equazione 17.2 e da V per il fatto che si ha $a = V^{1/3}$ nell'equazione 17.3.

Per un sistema più generale in cui le particelle interagiscono tra loro, la $E_j(N,V)$ non si può scrivere come somma di singole energie particellari, ma possiamo ancora considerare l'insieme di energie macroscopiche permesse $\{E_j(N,V)\}$, almeno in principio.

Ciò che vogliamo fare ora è determinare la probabilità che un sistema si trovi nello stato j con energia $E_j(N,V)$. Per fare questo, consideriamo un'enorme collezione di tali sistemi in contatto termico con un bagno termico essenzialmente infinito (chiamato serbatoio di calore) alla temperatura T. Ciascun sistema possiede gli stessi valori di N, V e T, ma è probabile che si trovi in uno stato quantico differente, compatibile con i valori di N e V. Tale collezione di sistemi si chiama *ensemble** (figura 17.1). Indicheremo con a_j il numero di sistemi nello stato j aventi energia $E_j(N,V)$ e con $\mathcal{A}$ il numero totale di sistemi dell'ensemble.

Ora vogliamo conoscere il numero relativo di sistemi dell'ensemble che verranno rinvenuti in ciascuno stato. Come esempio, fissiamo l'attenzione su due stati particolari, 1 e 2, aventi energie $E_1(N,V)$ e $E_2(N,V)$. Il numero relativo di sistemi che si trovano negli stati con energie E_1 e E_2 deve dipendere da E_1 e E_2, pertanto scriviamo

$$\frac{a_2}{a_1} = f(E_1, E_2) \tag{17.4}$$

dove a_1 e a_2 sono il numero di sistemi dell'ensemble negli stati 1 e 2 e dove la forma funzionale di f deve essere determinata. A questo punto, siccome l'energia è una grandezza che deve sempre essere riferita ad uno zero, la dipendenza da E_1 e E_2 nell'equazione 17.4 deve essere della forma

$$f(E_1, E_2) = f(E_1 - E_2) \tag{17.5}$$

*Talvolta viene chiamato insieme canonico

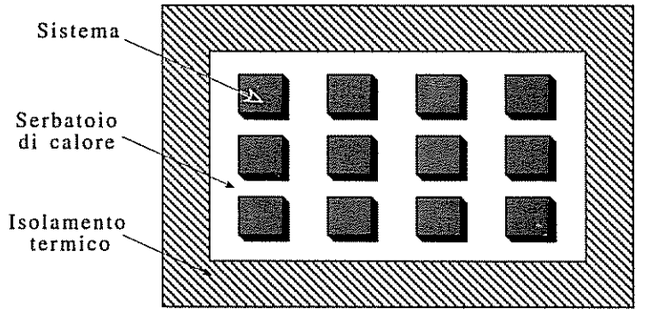


Figura 17.1
Un ensemble, o collezione, di sistemi (macroscopici) in equilibrio termico con un serbatoio di calore. Il numero di sistemi nello stato j [con energia $E_j(N,V)$] è a_j e il numero totale di sistemi dell'ensemble è $\mathcal{A}$. Dal momento che l'ensemble è una costruzione concettuale, possiamo considerare $\mathcal{A}$ grande quanto vogliamo.

In tal modo, scomparirà ogni zero arbitrario dell'energia associato a E_1 e E_2. Così, finora abbiamo

$$\frac{a_2}{a_1} = f(E_1 - E_2) \tag{17.6}$$

L'equazione 17.6 deve essere valida per una coppia qualsiasi di stati energetici, perciò possiamo anche scrivere

$$\frac{a_3}{a_2} = f(E_2 - E_3) \quad \text{e} \quad \frac{a_3}{a_1} = f(E_1 - E_3) \tag{17.7}$$

Ma

$$\frac{a_3}{a_1} = \frac{a_2}{a_1}\,\frac{a_3}{a_2}$$

così, utilizzando le equazioni 17.6 e 17.7, scopriamo che la funzione f deve soddisfare

$$f(E_1 - E_3) = f(E_1 - E_2)\, f(E_2 - E_3) \tag{17.8}$$

La forma della funzione f che soddisfa questa equazione può non essere ovvia a prima vista, me se ci si ricorda che

$$e^{x+y} = e^x e^y$$

allora si può vedere che

$$f(E) = e^{\beta E}$$

dove β è una costante arbitraria (si veda anche l'esercizio 17–2). Verifichiamo che questa forma funzionale di $f(E)$ soddisfa in effetti l'equazione 17.8, sostituendola al suo interno:

$$e^{\beta(E_1 - E_3)} = e^{\beta(E_1 - E_2)} e^{\beta(E_2 - E_3)} = e^{\beta(E_1 - E_3)}$$

Quindi, dall'equazione 17.6 ricaviamo che

$$\frac{a_2}{a_1} = e^{\beta(E_1 - E_2)} \tag{17.9}$$

Non vi è nulla di speciale negli stati 1 e 2, perciò possiamo scrivere l'equazione 17.9 in maniera più generale come

$$\frac{a_n}{a_m} = e^{\beta(E_m - E_n)} \tag{17.10}$$

La forma di questa equazione implica che a_m e a_n sono entrambi dati da

$$a_j = Ce^{-\beta E_j} \tag{17.11}$$

dove j rappresenta lo stato m o n, e C è una costante.

17.2. La probabilità che un sistema di un ensemble si trovi nello stato j con energia $E_j(N,V)$ è proporzionale a $e^{-E_j(N,V)/k_BT}$

L'equazione 17.11 contiene due quantità, C e β, che dobbiamo fissare. La determinazione di C è abbastanza semplice. Sommiamo entrambi i lati dell'equazione 17.11 su j per ottenere

$$\sum_j a_j = C \sum_j e^{-\beta E_j}$$

Ma la sommatoria di a_j deve essere uguale a $\mathcal{A}$, il numero totale di sistemi dell'ensemble. Pertanto, abbiamo

$$C = \frac{\sum_j a_j}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = \frac{\mathcal{A}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$$

Sostituendo questo risultato all'interno dell'equazione 17.11, otteniamo

$$\frac{a_j}{\mathcal{A}} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \tag{17.12}$$

Il rapporto $a_j/\mathcal{A}$ è la frazione di sistemi del nostro ensemble che si trova nello stato j con energia E_j. Al limite per grandi valori di $\mathcal{A}$, che possiamo certamente assumere perché possiamo rendere il nostro ensemble grande tanto quanto vogliamo, $a_j/\mathcal{A}$ diventa una probabilità (Appendice B), perciò l'equazione 17.12 si può scrivere nella maniera seguente

$$p_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \tag{17.13}$$

dove p_j è la probabilità che un sistema scelto casualmente sia nello stato j con energia $E_j(N,V)$.

L'equazione 17.13 è un risultato basilare della chimica fisica. Di solito, noi indichiamo il denominatore di questa espressione con Q e, se includiamo specificatamente la dipendenza di E_j da N e V, allora scriviamo

$$Q(N,V,\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i(N,V)} \tag{17.14}$$

L'equazione 17.13 diventa

$$p_j(N,V,\beta) = \frac{e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q(N,V,\beta)} \tag{17.15}$$

Non siamo abbastanza pronti per determinare β a questo punto, ma in seguito presenteremo alcune argomentazioni differenti per far vedere che

$$\beta = \frac{1}{k_BT} \tag{17.16}$$

dove k_B è la costante di Boltzmann e T è la temperatura in kelvin. Pertanto, possiamo scrivere l'equazione 17.15 nella maniera seguente

$$p_j(N,V,T) = \frac{e^{-E_j(N,V)/k_BT}}{Q(N,V,T)} \tag{17.17}$$

Useremo le equazioni 17.15 e 17.17 alternativamente. L'equazione 17.15 è accettabile tanto quanto l'equazione 17.17. Spesso accade che dal punto di vista teorico, β, cioè $1/k_BT$, sia una quantità più conveniente da usare rispetto alla stessa T.

La grandezza $Q(N,V,\beta)$, o $Q(N,V,T)$, viene chiamata la *funzione di partizione* del sistema e nei prossimi capitoli vedremo che possiamo esprimere tutte le proprietà macroscopiche di un sistema in termini di $Q(N,V,\beta)$. A questo punto, può non sembrare possibile la determinazione di tutti gli stati energetici $\{E_j(N,V)\}$ per calcolarsi $Q(N,V,\beta)$, ma si imparerà che si può determinare $Q(N,V,\beta)$ per un certo numero di sistemi importanti ed interessanti.

17.3. Postuliamo che l'energia media calcolata sull'ensemble sia uguale all'energia osservata di un sistema

Usando l'equazione 17.15, possiamo calcolare l'energia media di un sistema in un ensemble. Se indichiamo l'energia media con $\langle E\rangle$, allora (si veda l'appendice B)

$$\langle E\rangle = \sum_j p_j(N,V,\beta)E_j(N,V) = \sum_j \frac{E_j(N,V)e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q(N,V,\beta)} \tag{17.18}$$

Notare che $\langle E\rangle$ è una funzione di N, V e β. Possiamo esprimere l'equazione 17.18 interamente in termini di $Q(N,V,\beta)$. Per prima cosa, deriviamo $\ln Q(N,V,\beta)$ rispetto a β, con N e V costanti:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \ln Q(N,V,\beta)}{\partial\beta}\right)_{N,V} &= \frac{1}{Q(N,V,\beta)}\left(\frac{\partial \sum e^{-\beta E_j(N,V)}}{\partial\beta}\right)_{N,V}\\ &= \frac{1}{Q(N,V,\beta)}\sum_j[-E_j(N,V)]e^{-\beta E_j(N,V)}\\ &= -\sum_j \frac{E_j(N,V)e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q(N,V,\beta)}\end{aligned} \tag{17.19}$$

Confrontando l'equazione 17.19 con la 17.18, deduciamo che

$$\langle E\rangle = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial\beta}\right)_{N,V} \tag{17.20}$$

Possiamo anche esprimere l'equazione 17.20 come derivata rispetto alla temperatura anziché rispetto a β. Utilizzando la regola di concatenamento del calcolo differenziale, per ogni funzione f possiamo scrivere che

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial f}{\partial\beta}\cdot\frac{\partial\beta}{\partial T} = \frac{\partial f}{\partial\beta}\cdot\frac{d(1/k_BT)}{dT} = -\frac{1}{k_BT^2}\frac{\partial f}{\partial\beta}$$

cioè

$$\frac{\partial f}{\partial\beta} = -k_BT^2\frac{\partial f}{\partial T}$$

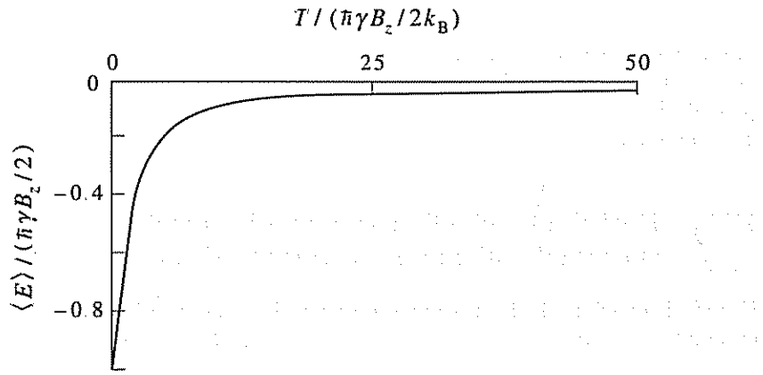
L'applicazione di questo risultato all'equazione 17.20 con $f = \ln Q$ ci dà la formula alternativa

$$\langle E\rangle = k_BT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} \tag{17.21}$$

Tuttavia, l'equazione 17.20 è spesso più facile da utilizzare.

ESEMPIO 17.1 Ricavare un'equazione per $\langle E\rangle$ nel caso di un semplice sistema di protoni (nudi) in presenza di un campo magnetico B_z.

Figura 17.2
L'energia media di un protone (nudo) in presenza di un campo magnetico disegnata in funzione della temperatura (si veda l'esempio 17–1).



Soluzione
Secondo l'equazione 14.16, l'energia può assumere uno dei due valori

$$E_{\pm\frac{1}{2}} = \mp\frac{1}{2}\hbar\gamma B_z$$

in cui γ è il rapporto giromagnetico. La funzione di partizione consiste di due termini soltanto:

$$\begin{aligned} Q(T, B_z) &= e^{\beta\hbar\gamma B_z/2} + e^{-\beta\hbar\gamma B_z/2} \\ &= e^{\hbar\gamma B_z/2k_B T} + e^{-\hbar\gamma B_z/2k_B T} \end{aligned}$$

L'energia media si ottiene sia dall'equazione 17.20, sia dalla 17.21:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{B_z} = -\frac{1}{Q(\beta, B_z)}\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right)_{B_z} \\ &= -\frac{\hbar\gamma B_z}{2}\left(\frac{e^{\beta\hbar\gamma B_z/2} - e^{-\beta\hbar\gamma B_z/2}}{e^{\beta\hbar\gamma B_z/2} + e^{-\beta\hbar\gamma B_z/2}}\right) \\ &= -\frac{\hbar\gamma B_z}{2}\left(\frac{e^{\hbar\gamma B_z/2k_B T} - e^{-\hbar\gamma B_z/2k_B T}}{e^{\hbar\gamma B_z/2k_B T} + e^{-\hbar\gamma B_z/2k_B T}}\right) \end{aligned}$$

Questa espressione di $\langle E \rangle$ (in unità di $\hbar\gamma B_z/2$) è disegnata in funzione di T (in unità di $\hbar\gamma B_z/2k_B$) nella figura 17.2. Si noti che $\langle E \rangle \to -\hbar\gamma B_z/2$ per $T \to 0$ e che $\langle E \rangle \to 0$ per $T \to \infty$. Nel caso $T \to 0$, non vi è energia termica, perciò il protone si orienta con certezza nella direzione parallela al campo magnetico. Tuttavia, per $T \to \infty$ l'energia termica del protone cresce a tal punto che esso punta in modo equiprobabile in entrambe le direzioni.

Nel capitolo 18 apprenderemo che, per un gas ideale monoatomico,

$$Q(N, V, \beta) = \frac{[q(V, \beta)]^N}{N!} \tag{17.22}$$

in cui

$$q(V, \beta) = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} V \tag{17.23}$$

Per un gas ideale monoatomico che si trova nel suo stato elettronico fondamentale, l'energia del sistema è dovuta solamente ai gradi di libertà traslazionali.

Prima di sostituire l'equazione 17.22 nella 17.20, per convenienza scriviamo $\ln Q$ come una somma di termini che contengono β e termini indipendenti da β:

$$\begin{aligned} \ln Q &= N \ln q - \ln N! \\ &= -\frac{3N}{2}\ln\beta + \frac{3N}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right) + N\ln V - \ln N! \\ &= -\frac{3N}{2}\ln\beta + \text{termini contenenti solo } N \text{ e } V \end{aligned}$$

Ora possiamo constatare più facilmente che

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -\frac{3N}{2}\frac{d\ln\beta}{d\beta} = -\frac{3N}{2\beta} = -\frac{3}{2}Nk_B T$$

e che (equazione 17.20)

$$\langle E \rangle = \tfrac{3}{2}Nk_B T$$

Per n moli, si ha $N = nN_A$ e $k_B N_A = R$, quindi

$$\langle E \rangle = \tfrac{3}{2}nRT$$

Giungeremo allo stesso risultato quando studieremo la teoria cinetica dei gas nel capitolo 27. Questa osservazione ci porta ad un postulato fondamentale della chimica fisica, il quale afferma che per ogni grandezza il valor medio di ensemble, calcolato facendo uso della distribuzione di probabilità dell'equazione 17.17, è uguale al valore sperimentalmente osservato.

Se denotiamo l'energia sperimentalmente osservata con U, allora abbiamo

$$\overline{U} = \langle \overline{E} \rangle = \tfrac{3}{2}RT$$

per una mole di gas ideale monoatomico. (Indichiamo una quantità molare con una barra posta al di sopra del simbolo.)

ESEMPIO 17.2 Nel prossimo capitolo impareremo che per il modello del rotatore rigido-oscillatore armonico di un gas ideale biatomico, la funzione di partizione è data da

$$Q(N, V, \beta) = \frac{[q(V, \beta)]^N}{N!}$$

dove

$$q(V, \beta) = \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2} V \cdot \frac{8\pi^2 I}{h^2\beta} \cdot \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

In questa espressione, I è il momento di inerzia e ν è la frequenza vibrazionale fondamentale della molecola biatomica. Si noti che $q(V, \beta)$ per una molecola biatomica è uguale all'espressione di $q(V, \beta)$ per un gas monoatomico (equazione 17.23, un termine traslazionale), eccetto per il fatto di essere moltiplicata per un termine rotazionale, $8\pi^2 I/h^2\beta$ ed un termine vibrazionale, $e^{-\beta h\nu/2}/(1 - e^{-\beta h\nu})$. La ragione di tale differenza diverrà chiara nel paragrafo 17–8. Si usi questa funzione di partizione per calcolare l'energia media di una mole di gas ideale monoatomico.

Soluzione
Ancora una volta, per convenienza scriviamo $\ln Q$ come una somma di termini che contengono β e termini che sono indipendenti da β:

$$\begin{aligned} \ln Q &= N \ln q - \ln N! \\ &= -\frac{3N}{2}\ln\beta - N\ln\beta - \frac{N\beta h\nu}{2} - N\ln(1 - e^{-\beta h\nu}) \\ &\qquad + \text{termini non contenenti } \beta \end{aligned}$$

Ora

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -\frac{3N}{2}\frac{d\ln\beta}{d\beta} - N\frac{d\ln\beta}{d\beta} - \frac{Nh\nu}{2} - N\frac{d\ln(1-e^{-\beta h\nu})}{d\beta}$$
$$= -\frac{3N}{2\beta} - \frac{N}{\beta} - \frac{Nh\nu}{2} - \frac{Nh\nu e^{-\beta h\nu}}{1-e^{-\beta h\nu}}$$

ovvero

$$U = \langle E\rangle = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T + Nk_{\mathrm{B}}T + \frac{Nh\nu}{2} + \frac{Nh\nu e^{-\beta h\nu}}{1-e^{-\beta h\nu}}$$

Per una mole, si ha $N = N_{\mathrm{A}}$ e $N_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{B}} = R$, perciò

$$\overline{U} = \frac{3}{2}RT + RT + \frac{N_{\mathrm{A}}h\nu}{2} + \frac{N_{\mathrm{A}}h\nu e^{-\beta h\nu}}{1-e^{-\beta h\nu}} \qquad (17.24)$$

L'equazione 17.24 possiede un'attraente interpretazione fisica. Il primo termine rappresenta l'energia traslazionale media, il secondo termine rappresenta l'energia rotazionale media, il terzo rappresenta l'energia vibrazionale di punto zero, infine il quarto termine rappresenta la media dell'energia vibrazionale. Per molti gas, il quarto termine è trascurabile a basse temperature, però cresce all'aumentare della temperatura poiché gli stati vibrazionali eccitati diventano popolati.

17.4. La capacità termica a volume costante è la derivata dell'energia media rispetto alla temperatura

La capacità termica a volume costante, C_V, di un sistema è definita nel modo seguente

$$C_V = \left(\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} \qquad (17.25)$$

La capacità termica C_V è allora una misura di come l'energia del sistema varia con la temperatura a quantità e volume costanti. Di conseguenza, C_V può essere espressa in termini di $Q(N,V,T)$ per mezzo dell'equazione 17.21. Abbiamo visto che si ha $\overline{U} = 3RT/2$ per una mole di gas ideale monoatomico, pertanto

$$\overline{C}_V = \tfrac{3}{2}R \qquad \begin{pmatrix}\text{gas ideale}\\ \text{monoatomico}\end{pmatrix} \qquad (17.26)$$

Per un gas ideale biatomico, dall'equazione 17.24 otteniamo

$$\overline{C}_V = \frac{5}{2}R + N_{\mathrm{A}}h\nu\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{e^{-\beta h\nu}}{1-e^{-\beta h\nu}}\right)$$
$$= \frac{5}{2}R - \frac{N_{\mathrm{A}}h\nu}{k_{\mathrm{B}}T^2}\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{e^{-\beta h\nu}}{1-e^{-\beta h\nu}}\right)$$
$$= \frac{5}{2}R + R\left(\frac{h\nu}{k_{\mathrm{B}}T}\right)^2\frac{e^{-h\nu/k_{\mathrm{B}}T}}{(1-e^{-h\nu/k_{\mathrm{B}}T})^2} \qquad \begin{pmatrix}\text{gas ideale}\\ \text{biatomico}\end{pmatrix} \qquad (17.27)$$

La figura 17.3 illustra la capacità termica molare di $O_2(g)$ teorica (equazione 17.27) confrontata con quella sperimentale in funzione della temperatura. Si osservi che l'accordo tra le due quantità è eccellente.

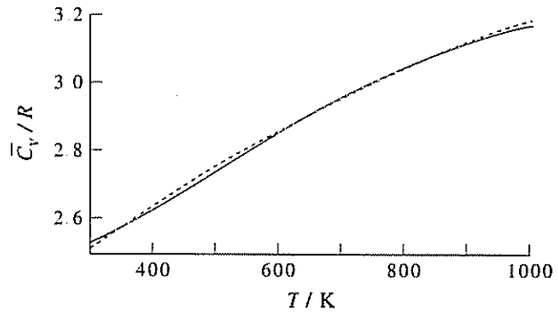


Figura 17.3
La capacità termica molare di $O_2(g)$ teorica (equazione 17.27) e sperimentale da 300 K a 1000 K. La curva teorica (linea continua) è stata calcolata usando $h\nu/k = 2240$ K.

ESEMPIO 17.3 Nel 1905, per descrivere un cristallo atomico Einstein propose un semplice modello, che può essere utilizzato per calcolare la capacità termica molare. Egli rappresentò un cristallo atomico come un insieme di N atomi situati in corrispondenza dei siti di un reticolo, con ciascun atomo che vibra come un oscillatore armonico tridimensionale. Siccome tutti i siti reticolari sono identici, egli assunse ulteriormente che ogni atomo vibrasse con la stessa frequenza. La funzione di partizione associata a questo modello è (esercizio 17–20)

$$Q = e^{-\beta U_0}\left(\frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1-e^{-\beta h\nu}}\right)^{3N} \qquad (17.28)$$

dove ν, che è caratteristica del particolare cristallo, è la frequenza con la quale gli atomi vibrano attorno alle loro posizioni reticolari e U_0 è l'energia di sublimazione a 0 K, ovvero l'energia necessaria per separare tutti gli atomi l'uno dall'altro a 0 K. Calcolare la capacità termica molare di un cristallo atomico a partire da questa funzione di partizione.

Soluzione
L'energia media è data da (equazione 17.20)

$$U = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial\beta}\right)_{N,V}$$
$$= -\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\left[-\beta U_0 - \frac{3N}{2}\beta h\nu - 3N\ln(1-e^{-\beta h\nu})\right]\right)_{N,V}$$
$$= U_0 + \frac{3Nh\nu}{2} + \frac{3Nh\nu e^{-\beta h\nu}}{1-e^{-\beta h\nu}}$$

Notare che U consiste di tre termini: U_0, l'energia di sublimazione a 0 K; $3Nh\nu/2$, l'energia di punto zero di N oscillatori armonici tridimensionali ed un termine che rappresenta la crescita di energia vibrazionale con l'incremento della temperatura.

La capacità termica a volume costante è data da

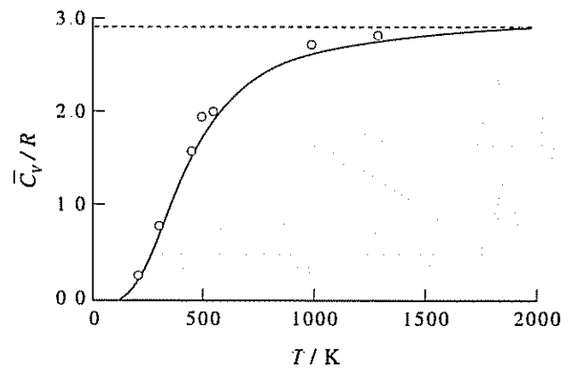
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} = -\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial\beta}\right)_{N,V}$$
$$= -\frac{3Nh\nu}{k_{\mathrm{B}}T^2}\left[-\frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{1-e^{-\beta h\nu}} - \frac{h\nu e^{-2\beta h\nu}}{(1-e^{-\beta h\nu})^2}\right]$$

ovvero

$$\overline{C}_V = 3R\left(\frac{h\nu}{k_{\mathrm{B}}T}\right)^2\frac{e^{-h\nu/k_{\mathrm{B}}T}}{(1-e^{-h\nu/k_{\mathrm{B}}T})^2} \qquad (17.29)$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che $N = N_{\mathrm{A}}$ e $N_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{B}} = R$ per una mole.

Figura 17.4
La capacità termica molare osservata e teorica (modello di Einstein) del diamante in funzione della temperatura. La curva continua è stata calcolata usando l'equazione 17 29, mentre i cerchi rappresentano i dati sperimentali.



L'equazione 17.29 contiene un parametro regolabile, la frequenza vibrazionale ν. La figura 17.4 mostra la capacità termica molare del diamante in funzione della temperatura calcolata con $\nu = 2.75 \times 10^{13}$ s^{-1}. L'accordo con l'esperimento è ragionevolmente buono considerando la semplicità del modello.

È interessante dare un'occhiata al limite di alta temperatura dell'equazione 17.29. Ad alte temperature, $h\nu/k_BT$ è piccolo, perciò possiamo utilizzare il fatto che $e^x \approx 1 + x$ per x piccolo (Appendice I). Così, l'equazione 17.29 diventa

$$\begin{aligned}\overline{C}_V &\approx 3R\left(\frac{h\nu}{k_BT}\right)^2 \frac{1-\frac{h\nu}{k_BT}+\cdots}{\left(1-1+\frac{h\nu}{k_BT}+\cdots\right)^2} \\ &\approx 3R\left(\frac{h\nu}{k_BT}\right)^2 \frac{1}{\left(\frac{h\nu}{k_BT}\right)^2} = 3R\end{aligned}$$

Questo risultato prevede che la capacità termica dei cristalli atomici si assesti sul valore di $3R = 24.9$ J K^{-1} mol^{-1} ad alte temperature. Questa previsione è conosciuta come la legge di Dulong e Petit, che nel diciannovesimo secolo giocò un ruolo importante nella determinazione delle masse atomiche. Tale previsione si trova in buon accordo con i dati illustrati nella figura 17.4.

17.5. Possiamo esprimere la pressione in termini di una funzione di partizione

Nel paragrafo 19–6 mostreremo che la pressione di un sistema macroscopico è data da

$$P_j(N,V) = -\left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N \tag{17.30}$$

Usando il fatto che la pressione media è data da

$$\langle P\rangle = \sum_j p_j(N,V,\beta)P_j(N,V)$$

possiamo scrivere

$$\langle P\rangle = \sum_j p_j(N,V,\beta)\left(-\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N = \sum_j \left(-\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N \frac{e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q(N,V,\beta)} \tag{17.31}$$

Questa espressione si può scrivere in una forma più compatta. Cominciamo con

$$Q(N,V,\beta) = \sum_j e^{-\beta E_j(N,V)}$$

e deriviamo rispetto a V tenendo N e β costanti:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_{N,\beta} = -\beta \sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N e^{-\beta E_j(N,V)}$$

Il confronto di questo risultato con la seconda uguaglianza che appare nell'equazione 17.31 mostra che

$$\langle P\rangle = \frac{k_BT}{Q(N,V,\beta)}\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_{N,\beta}$$

o equivalentemente,

$$\langle P\rangle = k_BT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,\beta} \tag{17.32}$$

Così come abbiamo uguagliato la media sull'ensemble dell'energia con l'energia osservata, ora uguagliamo la media sull'ensemble della pressione con la pressione osservata, $P = \langle P\rangle$. Perciò vediamo che possiamo calcolare la pressione osservata se conosciamo $Q(N,V,\beta)$.

Possiamo utilizzare questo risultato per ricavare l'equazione di stato di un gas ideale. Per prima cosa, consideriamo un gas ideale monoatomico. Ricordiamo dall'equazione 17.22 che in questo caso $Q(N,V,\beta)$ è data da

$$Q(N,V,\beta) = \frac{[q(V,\beta)]^N}{N!}$$

dove

$$q(V,\beta) = \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2} V$$

Sfruttiamo questo risultato per calcolare la pressione di un gas ideale monoatomico. Per valutare l'equazione 17.32, per convenienza scriviamo prima $\ln Q$ per esteso:

$$\begin{aligned}\ln Q &= N\ln q - \ln N! \\ &= -\frac{3N}{2}\ln\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right) + N\ln V - \ln N!\end{aligned}$$

Dal momento che N e β sono costanti nell'equazione 17.32, scriviamo $\ln Q$ nella seguente maniera

$$\ln Q = N\ln V + \text{termini solamente in } N \text{ e } \beta$$

Pertanto,

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,\beta} = \frac{N}{V}$$

e sostituendo questo risultato nell'equazione 17.32 si ha

$$P = \frac{Nk_BT}{V}$$

come ci si poteva aspettare.

Si noti che l'equazione del gas ideale si ricava per il fatto che vale $\ln Q = N\ln V +$ termini in N e β, che deriva dal fatto che $q(V,T)$ è direttamente proporzionale a V nell'equazione 17.22. L'esempio 17–2 fa vedere che $q(V,T)$ è direttamente

proporzionale a V anche per un gas ideale biatomico, perciò vale $PV = Nk_BT$. La proporzionalità ricavata nell'esempio 17–2 è valida anche nel caso di un gas ideale poliatomico, pertanto l'equazione del gas ideale si ricava per ogni gas ideale, monoatomico, biatomico o poliatomico.

ESEMPIO 17.4 Si calcoli l'equazione di stato associata con la funzione di partizione

$$Q(N,V,\beta) = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3N/2}(V-Nb)^N e^{\beta aN^2/V}$$

dove a e b sono costanti. Si può identificare l'equazione di stato risultante?

Soluzione
Usiamo l'equazione 17.32 per calcolare l'equazione di stato. Per prima cosa, calcoliamo $\ln Q$, che dà

$$\ln Q = N\ln(V-Nb) + \frac{\beta aN^2}{V} + \text{termini soltanto in } N \text{ e } \beta$$

Ora deriviamo rispetto a V, mantenendo N e β costanti, per ottenere

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,\beta} = \frac{N}{V-Nb} - \frac{\beta aN^2}{V^2}$$

quindi

$$P = \frac{Nk_BT}{V-Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$

Portando l'ultimo termine a sinistra e moltiplicando per $V - Nb$ abbiamo

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V-Nb) = Nk_BT$$

che è l'equazione di van der Waals.

17.6. La funzione di partizione di un sistema di molecole distinguibili e indipendenti è il prodotto delle funzioni di partizione molecolari

I risultati generali che abbiamo finora ricavato sono validi per sistemi arbitrari. Per applicare queste equazioni, abbiamo bisogno dell'insieme di autovalori $\{E_j(N,V)\}$ dell'equazione di Schrödinger a N corpi. In generale, questo è un compito impossibile. Comunque, per molti sistemi fisici importanti, è una buona approssimazione scrivere l'energia totale del sistema come la somma delle singole energie. (Si dia un'occhiata al paragrafo 3–9.) Questo procedimento porta ad una grande semplificazione della funzione di partizione e ci permette di applicare i risultati con relativa facilità.

Per prima cosa, consideriamo un sistema che consiste di particelle distinguibili e indipendenti. Anche se in generale gli atomi e le molecole certamente non sono distinguibili, si possono considerare come tali in un certo numero di casi. Un esempio eccellente è quello del cristallo perfetto, nel quale ogni atomo è confinato a stare in uno ed un solo sito reticolare, che possiamo identificare, almeno in principio, con un insieme di tre coordinate. Allora, dal momento che ciascuna particella è confinata in un sito reticolare e i siti reticolari sono distinguibili, le particelle stesse

sono distinguibili. Ad un buon livello di approssimazione, possiamo trattare in maniera indipendente la vibrazione di ciascuna particella attorno al suo sito reticolare, proprio come abbiamo fatto per i modi normali delle molecole poliatomiche.

Indicheremo le energie delle singole particelle con $\{\varepsilon_j^a\}$, dove l'indice in alto rappresenta la particella (sono distinguibili), e l'indice in basso classifica lo stato energetico della particella. In questo caso, l'energia totale del sistema $E_l(N,V)$ può essere scritta come

$$E_l(N,V) = \underbrace{\varepsilon_i^a(V) + \varepsilon_j^b(V) + \varepsilon_k^c(V) + \cdots}_{N \text{ termini}}$$

e la funzione di partizione del sistema diventa

$$Q(N,V,T) = \sum_l e^{-\beta E_l} = \sum_{i,j,k,\ldots} e^{-\beta(\varepsilon_i^a + \varepsilon_j^b + \varepsilon_k^c + \cdots)}$$

Siccome le particelle sono distinguibili e indipendenti, possiamo sommare indipendentemente su i, j, k, ..., nel qual caso $Q(N,V,T)$ si può scrivere come prodotto di singole sommatorie (esercizio 17–21):

$$\begin{aligned} Q(N,V,T) &= \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i^a}\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j^b}\sum_k e^{-\beta\varepsilon_k^c}\cdots \\ &= q_a(V,T)q_b(V,T)q_c(V,T)\cdots \end{aligned} \tag{17.33}$$

dove ciascuna delle $q(V,T)$ è data da

$$q(V,T) = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = \sum_i e^{-\varepsilon_i/k_BT} \tag{17.34}$$

In molti casi, $\{\varepsilon_i\}$ è un insieme di energie molecolari; perciò $q(V,T)$ viene chiamata *funzione di partizione molecolare*.

L'equazione 17.33 costituisce un importante risultato. Essa dimostra che se possiamo scrivere l'energia totale come una somma di singoli termini indipendenti e se gli atomi o le molecole sono *distinguibili*, allora la funzione di partizione del sistema $Q(N,V,T)$ si riduce ad un prodotto di funzioni di partizione molecolari $q(V,T)$. Dal momento che $q(V,T)$ richiede solamente la conoscenza delle energie permesse dei singoli atomi o delle singole molecole, il suo calcolo è spesso fattibile, come vedremo per un certo numero di casi nel capitolo 18.

Se gli stati energetici di tutti gli atomi o molecole sono uguali (come per il cristallo monoatomico), allora l'equazione 17.33 diventa

$$Q(N,V,T) = [q(V,T)]^N \quad \begin{pmatrix}\text{atomi o molecole}\\ \text{indipendenti e distinguibili}\end{pmatrix} \tag{17.35}$$

in cui

$$q(V,T) = \sum_j e^{-\varepsilon_j/k_BT}$$

Il modello di Einstein dei cristalli atomici (esempio 17–3) considera gli atomi fissi in corrispondenza dei siti reticolari, perciò l'equazione 17.35 dovrebbe essere applicabile a tale modello. Notare che la funzione di partizione di questo modello (equazione 17.28) può essere scritta nella forma dell'equazione 17.35 se indichiamo con $u_0 = U_0/N$ l'energia di sublimazione per atomo a 0 K, caso in cui abbiamo

$$Q = \left[e^{-\beta u_0}\left(\frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1-e^{-\beta h\nu}}\right)^3\right]^N \tag{17.36}$$

17.7. La funzione di partizione di un sistema di atomi o molecole indistinguibili ed indipendenti può essere di solito scritta come $[q(V,T)]^N/N!$

L'equazione 17.35 è un'attraente risultato, ma gli atomi e le molecole non sono, in generale, distinguibili; così l'utilità dell'equazione 17.35 è fortemente limitata. La riduzione della funzione di partizione di un sistema $Q(N,V,T)$ alle funzioni di partizione molecolari $q(V,T)$ diventa un po' più complicata quando l'indistinguibilità propria degli atomi e delle molecole non può essere ignorata. Per le particelle indistinguibili, l'energia totale è

$$E_{ijk\ldots} = \underbrace{\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \cdots}_{N \text{ termini}}$$

(notare l'assenza in alto di indici di distinzione, come nell'equazione 17.33) e la funzione di partizione del sistema è

$$Q(N,V,T) = \sum_{i,j,k,\ldots} e^{-\beta(\varepsilon_i+\varepsilon_j+\varepsilon_k+\cdots)} \tag{17.37}$$

Dal momento che le particelle sono indistinguibili, non possiamo sommare su i, j, k, ... separatamente, come abbiamo fatto nell'equazione 17.33. Per capirne la ragione, dobbiamo considerare una proprietà fondamentale di tutte le particelle.

Nel capitolo 8 abbiamo imparato che una conseguenza del principio di esclusione di Pauli è che le funzioni d'onda elettroniche devono essere antisimmetriche rispetto allo scambio di due elettroni e che in un atomo o in una molecola nessuna coppia di elettroni può occupare lo stesso stato energetico. Il principio di esclusione di Pauli, che abbiamo applicato agli elettroni, fa parte di un principio più generale della natura che è valido per tutte le particelle. Tutte le particelle conosciute appartengono ad una delle due classi: quelle le cui funzioni d'onda devono essere simmetriche rispetto all'interscambio di due particelle identiche e quelle le cui funzioni d'onda devono essere antisimmetriche sotto tale interscambio. Le particelle del primo tipo si chiamano *bosoni*, mentre le particelle del secondo tipo si chiamano *fermioni*. Sperimentalmente, si osserva che le particelle di spin intero sono bosoni e le particelle di spin semi-intero sono fermioni. Perciò, gli elettroni, avendo spin 1/2, si comportano come fermioni e le loro funzioni d'onda devono soddisfare il requisito di antisimmetria. Altri esempi di fermioni sono i protoni (spin 1/2) e i neutroni (spin 1/2). Esempi di bosoni sono i fotoni (spin 1) e i deuteroni (spin 0). Anche se nessuna coppia di fermioni identici può occupare lo stesso stato energetico di singola particella, tale restrizione non esiste per i bosoni. Queste restrizioni sono importanti da riconoscere quando tentiamo di eseguire la somma nell'equazione 17.37.

Ora ritorniamo alla sommatoria che appare nell'equazione 17.37 per il caso dei fermioni. Dal momento che nessuna coppia di fermioni identici può occupare lo stesso stato energetico di singola particella, i termini in cui due o più indici sono uguali non possono essere inclusi nella somma. Quindi, gli indici i, j, k, ... *non* sono indipendenti tra loro, così un calcolo diretto di $Q(N,V,T)$ per mezzo dell'equazione 17.37 presenta problemi nel caso dei fermioni.

ESEMPIO 17.5 Si consideri un sistema di due fermioni identici non interagenti, ognuno dei quali possiede stati con energie ε_1, ε_2, ε_3 e ε_4. Enumerare le energie totali permesse nella somma che appare nell'equazione 17.37.

Soluzione
Per questo sistema, si ha

$$Q(2,V,T) = \sum_{i,j=1}^{4} e^{-\beta(\varepsilon_i+\varepsilon_j)}$$

Dei 16 termini che comparirebbero nel calcolo senza restrizioni di Q, per due fermioni identici sono permessi soltanto sei termini aventi le energie

$$\begin{array}{ll} \varepsilon_1+\varepsilon_2 & \varepsilon_2+\varepsilon_3 \\ \varepsilon_1+\varepsilon_3 & \varepsilon_2+\varepsilon_4 \\ \varepsilon_1+\varepsilon_4 & \varepsilon_3+\varepsilon_4 \end{array}$$

I sei termini per i quali le ε_j si scrivono in ordine inverso sono gli stessi di quelli elencati sopra (perché le particelle sono indistinguibili) e i quattro termini nei quali le ε_j sono uguali non sono permessi (perché le particelle sono dei fermioni).

I bosoni non possiedono la restrizione per la quale due particelle dello stesso tipo non possono occupare lo stesso stato di singola particella, ma la somma nell'equazione 17.37 è ancora complicata. Per capire il perché, si consideri un termine dell'equazione 17.37 in cui tutti gli indici sono uguali eccetto uno; per esempio, un termine come

$$E = \underbrace{\varepsilon_2 + \varepsilon_{10} + \varepsilon_{10} + \varepsilon_{10} + \cdots + \varepsilon_{10}}_{N \text{ particelle, } N \text{ termini}}$$

(in realtà, questi indici potrebbero essere numeri enormi). Dal momento che le particelle sono indistinguibili, la posizione del termine ε_2 non è importante e allo stesso modo potremmo avere $\varepsilon_{10}+\varepsilon_2+\varepsilon_{10}+\varepsilon_{10}+\cdots+\varepsilon_{10}$ oppure $\varepsilon_{10}+\varepsilon_{10}+\varepsilon_2+\varepsilon_{10}+\cdots+\varepsilon_{10}$ e così via.

Siccome questi termini rappresentano tutti lo stesso stato, tale stato dovrebbe essere incluso solo una volta nell'equazione 17.37, ma una somma senza restrizioni su tutti gli indici (sommando indipendentemente su i, j, k, ...) nell'equazione 17.37 produrrebbe N termini di questo tipo (ε_2 può essere situata in una delle N posizioni).

Ora si consideri l'altro estremo in cui tutte le N particelle si trovano in stati molecolari differenti; cioè, ad esempio, un'energia di sistema di $\varepsilon_1+\varepsilon_2+\varepsilon_3+\varepsilon_4+\cdots+\varepsilon_N$. Siccome le particelle sono indistinguibili, tutte le $N!$ disposizioni ottenute permutando questi N termini sono identiche e dovrebbero apparire soltanto una volta nell'equazione 17.37. Eppure, in una somma senza restrizioni, tali termini compaiono $N!$ volte. Di conseguenza, il calcolo diretto di $Q(N,V,T)$ per mezzo dell'equazione 17.37 presenta problemi per i bosoni tanto quanto per i fermioni.

ESEMPIO 17.6 Si consideri l'esempio 17–5 per i bosoni anziché per i fermioni.

Soluzione
In questo caso vi sono 10 termini permessi: i sei che sono permessi nel caso dell'esempio 17–5 ed i quattro in cui le ε_j sono uguali (sui bosoni non agisce la restrizione per la quale nessuna coppia può occupare lo stesso stato).

Notare che, in ogni caso, i termini dell'equazione 17.37 che provocano difficoltà sono quelli in cui due o più indici sono uguali. Se non vi fossero tali termini, potremmo eseguire la somma dell'equazione 17.37 senza vincoli (ottenendo $[q(V,T)]^N$

come nel paragrafo 17–6) e poi divideremmo per $N!$ (per avere $[q(V,T)]^N/N!$) per tenere in considerazione il conteggio eccessivo. Per esempio, se potessimo ignorare termini come $\varepsilon_1+\varepsilon_1$, $\varepsilon_2+\varepsilon_2$, ecc. nel calcolo di $Q(2,V,T)$, ci sarebbero in totale 12 termini, i sei enumerati nell'esempio 17–5 ed i sei in cui le energie sono scritte in ordine inverso. Dividendo per 2!, otterremmo il numero corretto di termini permessi.

Naturalmente, se il numero di stati quantistici di cui ogni particella dispone fosse molto maggiore del numero di particelle, sarebbe improbabile che due particelle si trovino nello stesso stato. Sebbene molti dei sistemi quantistici che abbiamo studiato possiedano un numero infinito di stati energetici, ad ogni data temperatura molti di questi non saranno facilmente accessibili perché le energie di tali stati sono molto maggiori di k_BT, che è grosso modo l'energia media di una molecola. Comunque, se il numero di stati quantistici con energia minore di circa k_BT è molto maggiore del numero di particelle, allora praticamente tutti i termini dell'equazione 17.37 conterranno delle ε con indici differenti, perciò possiamo calcolare $Q(N,V,T)$ con un buon grado di approssimazione sommando indipendentemente su i, j, k, ... nell'equazione 17.37 e poi dividendo per $N!$ per ottenere

$$Q(N,V,T)=\frac{[q(V,T)]^N}{N!}\quad\begin{pmatrix}\text{atomi o molecole}\\ \text{indipendenti e indistinguibili}\end{pmatrix} \tag{17.38}$$

dove

$$q(V,T)=\sum_j e^{-\varepsilon_j/k_BT} \tag{17.39}$$

Di solito, il numero di stati traslazionali è sufficiente da solo a garantire che il numero di stati energetici alla portata di ogni atomo o molecola sia più grande del numero di particelle nel sistema. Pertanto, in molti casi questo procedimento produce un'eccellente approssimazione. Il criterio secondo il quale il numero di stati disponibili è superiore al numero di particelle, al punto che si possa utilizzare l'equazione 17.38, è

$$\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{8mk_BT}\right)^{3/2}\ll 1 \tag{17.40}$$

Si noti che questo criterio è favorito da una grande massa delle particelle, dall'alta temperatura e dalla bassa densità.

Anche se fino a questo punto abbiamo limitato la nostra discussione ai gas ideali (particelle indipendenti e indistinguibili), nella tabella 17.1 elenchiamo i valori di $(N/V)(h^2/8mk_BT)^{3/2}$ anche per alcuni liquidi al loro punto di fusione, giusto per far vedere che la disuguaglianza 17.40 viene facilmente soddisfatta in molti casi. Notare che i sistemi che fanno eccezione includono l'elio e l'idrogeno allo stato

Tabella 17.1
La quantità $(N/V)(h^2/8mk_BT)^{3/2}$ alla pressione di un bar per un certo numero di semplici sistemi

Sistema	T/K	$\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{8mk_BT}\right)^{3/2}$
Elio liquido	4	1.5
Elio gassoso	4	0.11
Elio gassoso	20	1.8×10^{-3}
Elio gassoso	100	3.3×10^{-5}
Idrogeno liquido	20	0.29
Idrogeno gassoso	20	5.1×10^{-3}
Idrogeno gassoso	100	9.4×10^{-5}
Neon liquido	27	1.0×10^{-2}
Neon gassoso	27	7.8×10^{-5}
Cripton liquido	127	5.1×10^{-5}
Elettroni nei metalli (Na)	300	1400

liquido (a causa delle loro piccole masse e delle basse temperature) e gli elettroni nei metalli (a causa della loro massa molto piccola). Questi sono gli esempi tipici per eccellenza dei sistemi quantistici che devono essere trattati attraverso metodi speciali (che noi non affronteremo).

Quando è valida l'equazione 17.38, cioè quando il numero di stati molecolari disponibili è più grande del numero di particelle, diciamo che le particelle seguono la *statistica di Boltzmann*. Come indicato nella disuguaglianza 17.40, la statistica di Boltzmann diventa sempre più valida all'aumentare della temperatura. Verifichiamo la disuguaglianza 17.40 per N_2(g) a 20°C e ad un bar. Sotto queste condizioni, si ha

$$\begin{aligned}\frac{N}{V}&=\frac{P}{k_BT}=\frac{10^5\text{ Pa}}{(1.381\times10^{-23}\text{ J·K}^{-1})(293.2\text{ K})}\\ &=2.470\times10^{25}\text{ m}^{-3}\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}\frac{h^2}{8mk_BT}&=\frac{(6.626\times10^{-34}\text{ J·s})^2}{(8)(4.653\times10^{-26}\text{ kg})(1.381\times10^{-23}\text{ J·K}^{-1})(293.2\text{ K})}\\ &=2.913\times10^{-22}\text{ m}^2\end{aligned}$$

perciò

$$\begin{aligned}\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{8mk_BT}\right)^{3/2}&=(2.470\times10^{25}\text{ m}^{-3})(2.913\times10^{-22}\text{ m}^2)^{3/2}\\ &=1.23\times10^{-7}\end{aligned}$$

che è molto minore di uno.

Facciamo ora un test della disuguaglianza 17.40 per l'azoto liquido al suo punto di ebollizione, −195.8°C. Sperimentalmente, la densità di N_2(l) è 0.808 g·mL^{-1} al punto di ebollizione. Quindi,

$$\begin{aligned}\frac{N}{V}&=(0.808\text{ g·mL}^{-1})\left(\frac{1\text{ mol }N_2}{28.02\text{ g }N_2}\right)\left(\frac{6.022\times10^{23}}{1\text{ mol}}\right)\left(\frac{10^6\text{ mL}}{1\text{ m}^3}\right)\\ &=1.737\times10^{28}\text{ m}^{-3}\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{8mk_BT}\right)^{3/2}&=(1.737\times10^{28}\text{ m}^{-3})(1.104\times10^{-21}\text{ m}^2)^{3/2}\\ &=6.37\times10^{-4}\end{aligned}$$

Così, l'equazione 17.38 è valida anche per l'azoto liquido al punto di ebollizione.

17.8. Una funzione di partizione molecolare si può decomporre nelle funzioni di partizione di ciascun grado di libertà

In questo paragrafo, esploreremo l'analogia tra la funzione di partizione di un sistema, equazione 17.14, e la funzione di partizione molecolare, equazione 17.39. Cominceremo sostituendo l'equazione 17.38 nell'equazione 17.21:

$$\begin{aligned}\langle E\rangle&=k_BT^2\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_{N,V}\\ &=Nk_BT^2\left(\frac{\partial\ln q}{\partial T}\right)_V\\ &=N\sum_j\varepsilon_j\frac{e^{-\varepsilon_j/k_BT}}{q(V,T)}\end{aligned} \tag{17.41}$$

Ma l'equazione 17.38 è valida solo per particelle indipendenti, così

$$\langle E\rangle = N\langle\varepsilon\rangle \tag{17.42}$$

dove $\langle\varepsilon\rangle$ è l'energia media di ciascuna molecola. Se confrontiamo le equazioni 17.41 e 17.42, vediamo che

$$\langle\varepsilon\rangle = \sum_j \varepsilon_j \frac{e^{-\varepsilon_j/k_BT}}{q(V,T)} \tag{17.43}$$

Da questa equazione possiamo concludere che la probabilità che una molecola si trovi nel suo stato energetico molecolare j-esimo, π_j, è data da

$$\pi_j = \frac{e^{-\varepsilon_j/k_BT}}{q(V,T)} = \frac{e^{-\varepsilon_j/k_BT}}{\sum_j e^{-\varepsilon_j/k_BT}} \tag{17.44}$$

Si noti come questa equazione assomigli alla 17.13.

L'equazione 17.44 si può ridurre ulteriormente assumendo che l'energia di una molecola si possa scrivere nel modo seguente

$$\varepsilon = \varepsilon_i^{\text{tras}} + \varepsilon_j^{\text{rot}} + \varepsilon_k^{\text{vib}} + \varepsilon_l^{\text{elet}} \tag{17.45}$$

Siccome i vari termini energetici sono qui distinguibili, possiamo applicare il ragionamento che sostiene l'equazione 17.33 e scrivere

$$q(V,T) = q_{\text{tras}}q_{\text{rot}}q_{\text{vib}}q_{\text{elet}} \tag{17.46}$$

dove, ad esempio

$$q_{\text{tras}} = \sum_j e^{-\varepsilon_j^{\text{tras}}/k_BT} \tag{17.47}$$

Notare che la funzione di partizione di una molecola biatomica che abbiamo utilizzato nell'esempio 17–2 era espressa come

$$q(V,\beta) = q_{\text{tras}}(V,T)q_{\text{rot}}(T)q_{\text{vib}}(T)$$

dove

$$\begin{aligned} q_{\text{tras}}(V,T) &= \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2} V \\ q_{\text{rot}}(T) &= \frac{8\pi^2 I}{h^2\beta} \end{aligned}$$

e

$$q_{\text{vib}}(T) = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1-e^{-\beta h\nu}}$$

Sostituendo le equazioni 17.45 e 17.46 nell'equazione 17.44, otteniamo

$$\pi_{ijkl} = \frac{e^{-\varepsilon_i^{\text{tras}}/k_BT}e^{-\varepsilon_j^{\text{rot}}/k_BT}e^{-\varepsilon_k^{\text{vib}}/k_BT}e^{-\varepsilon_l^{\text{elet}}/k_BT}}{q_{\text{tras}}q_{\text{rot}}q_{\text{vib}}q_{\text{elet}}} \tag{17.48}$$

dove π_{ijkl} è la probabilità che una molecola sia nello stato traslazionale i-esimo, nello stato rotazionale j-esimo, nello stato vibrazionale k-esimo e nello stato elettronico l-esimo. Se ora sommiamo l'equazione 17.48 su i (tutti gli stati traslazionali), j (tutti gli stati rotazionali) e l (tutti gli stati elettronici), otteniamo

$$\begin{aligned} \pi_k^{\text{vib}} &= \sum_{i,j,l}\pi_{ijkl} = \frac{\left(\sum_i e^{-\varepsilon_i^{\text{tras}}/k_BT}\right)\left(\sum_j e^{-\varepsilon_j^{\text{rot}}/k_BT}\right)\left(\sum_l e^{-\varepsilon_l^{\text{elet}}/k_BT}\right)e^{-\varepsilon_k^{\text{vib}}/k_BT}}{q_{\text{tras}}q_{\text{rot}}q_{\text{vib}}q_{\text{elet}}} \\ &= \frac{e^{-\varepsilon_k^{\text{vib}}/k_BT}}{q_{\text{vib}}} = \frac{e^{-\varepsilon_k^{\text{vib}}/k_BT}}{\sum_k e^{-\varepsilon_k^{\text{vib}}/k_BT}} \end{aligned} \tag{17.49}$$

in cui, come suggerito dalla notazione, π_k^{vib} è la probabilità che una molecola si trovi nel suo stato vibrazionale k-esimo. Inoltre, l'energia vibrazionale media di una molecola è data da

$$\begin{aligned} \langle\varepsilon^{\text{vib}}\rangle &= \sum_k \varepsilon_k^{\text{vib}} \frac{e^{-\varepsilon_k^{\text{vib}}/k_BT}}{q_{\text{vib}}} \\ &= k_BT^2\frac{\partial \ln q_{\text{vib}}}{\partial T} = -\frac{\partial \ln q_{\text{vib}}}{\partial\beta} \end{aligned} \tag{17.50}$$

Ancora una volta, si noti la similitudine con l'equazione 17.21. Ovviamente, abbiamo anche le relazioni

$$\langle\varepsilon^{\text{tras}}\rangle = k_BT^2\left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}}{\partial\beta}\right)_V \tag{17.51}$$

e

$$\langle\varepsilon^{\text{rot}}\rangle = k_BT^2\frac{\partial \ln q_{\text{rot}}}{\partial T} = -\frac{\partial \ln q_{\text{rot}}}{\partial\beta} \tag{17.52}$$

ESEMPIO 17.7 Si usi la funzione di partizione di una molecola biatomica fornita nell'esempio 17–2 per calcolare $\langle\varepsilon^{\text{vib}}\rangle$

Soluzione
Per l'esempio 17–2, possiamo scrivere

$$q_{\text{vib}}(T) = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1-e^{-\beta h\nu}}$$

e quindi

$$\begin{aligned} \langle\varepsilon^{\text{vib}}\rangle &= -\left(\frac{\partial \ln q_{\text{vib}}}{\partial\beta}\right) \\ &= \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{1-e^{-\beta h\nu}} \end{aligned}$$

in accordo con l'equazione 17.24

Giunti a questo punto, abbiamo scritto le funzioni di partizione come somme sugli *stati* di energia. Ciascuno stato è rappresentato da una funzione d'onda avente un'energia associata. Pertanto, scriviamo

$$q(V,T) = \sum_{\substack{j\\(\text{stati})}} e^{-\varepsilon_j/k_BT} \tag{17.53}$$

Chiameremo gli insiemi di stati che possiedono la stessa energia col nome di *livelli*. Possiamo scrivere $q(V,T)$ come una somma sui livelli includendo la degenerazione, g_j, del livello:

$$q(V,T) = \sum_{\substack{j\\(\text{livelli})}} g_j e^{-\varepsilon_j/k_BT} \tag{17.54}$$

nella notazione dell'equazione 17.53, i termini rappresentanti un livello degenere vengono ripetuti g_j volte, mentre nell'equazione 17.54, essi vengono scritti una

volta e moltiplicati per g_j. Per esempio, nel paragrafo 5–8 abbiamo appreso (equazione 5.57) che l'energia e la degenerazione di un rotatore rigido sono

$$\varepsilon_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

e

$$g_J = 2J + 1$$

Perciò, possiamo scrivere la funzione di partizione rotazionale sommando sui livelli:

$$q_{\text{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\hbar^2 J(J+1)/2Ik_{\text{B}}T} \tag{17.55}$$

Di solito è più conveniente includere esplicitamente le degenerazioni come si è fatto nell'equazione 17.54, pertanto nei prossimi capitoli utilizzeremo questa equazione piuttosto che la 17.53.

Esercizi

17–1. Come descrivereste un ensemble i cui sistemi sono contenitori da un litro di acqua a 25°C?

17–2. Si faccia vedere che l'equazione 17.8 è equivalente a $f(x+y) = f(x)f(y)$. In questo esercizio, dimostreremo che $f(x) \propto e^{ax}$. Per prima cosa, si prenda il logaritmo della precedente equazione per ottenere

$$\ln f(x+y) = \ln f(x) + \ln f(y)$$

Si derivino entrambi i lati rispetto a x (tenendo y costante) per avere

$$\left[\frac{\partial \ln f(x+y)}{\partial x}\right]_y = \frac{d \ln f(x+y)}{d(x+y)} \left[\frac{\partial (x+y)}{\partial x}\right]_y = \frac{d \ln f(x+y)}{d(x+y)} = \frac{d \ln f(x)}{dx}$$

Ora si derivi rispetto a y (tenendo x costante) e si faccia vedere che

$$\frac{d \ln f(x)}{dx} = \frac{d \ln f(y)}{dy}$$

Affinché questa relazione sia vera per tutte le x e le y, ciascun membro deve essere uguale ad una costante, diciamo a. Si dimostri che

$$f(x) \propto e^{ax} \qquad \text{e} \qquad f(y) \propto e^{ay}$$

17–3. Dimostrare che $a_l/a_i = e^{\beta(E_i - E_l)}$ implica che $a_j = Ce^{-\beta E_j}$.

17–4. Dimostrare che $\sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_j e^{-\beta E_j}$.

17–5. Si faccia vedere che la funzione di partizione dell'esempio 17–1 può essere scritta nella forma

$$Q(\beta, B_z) = 2\cosh\left(\frac{\beta\hbar\gamma B_z}{2}\right) = 2\cosh\left(\frac{\hbar\gamma B_z}{2k_{\text{B}}T}\right)$$

Si usi il fatto che $d\cosh x/dx = \sinh x$ per mostrare che

$$\langle E \rangle = -\frac{\hbar\gamma B_z}{2} \tanh\frac{\beta\hbar\gamma B_z}{2} = -\frac{\hbar\gamma B_z}{2} \tanh\frac{\hbar\gamma B_z}{2k_{\text{B}}T}$$

17–6. Si faccia uso dell'espressione per $\langle E \rangle$ dell'esempio 17–1 o di quella contenuta nell'esercizio 17–5 per dimostrare che

$$\langle E \rangle \longrightarrow -\frac{\hbar\gamma B_z}{2} \qquad \text{per} \qquad T \longrightarrow 0$$

e che

$$\langle E \rangle \longrightarrow 0 \qquad \text{per} \qquad T \longrightarrow \infty$$

17–7. Generalizzare i risultati dell'esempio 17–1 al caso di un nucleo di spin 1. Determinare i limiti di bassa e di alta temperatura di $\langle E \rangle$.

17–8. Se N_c è il numero di protoni allineati con un campo magnetico B_z e N_o è il numero di protoni opposti al campo, dimostrare che

$$\frac{N_o}{N_c} = e^{-h\gamma B_z/k_B T}$$

Dato che $\gamma = 26.7522 \times 10^7$ rad T^{-1} s^{-1} per un protone, calcolare N_o/N_c come funzione della temperatura per un'intensità del campo magnetico uguale a 5.0 T. A quale temperatura si ha $N_o = N_w$? Interpretare fisicamente questo risultato.

17–9. Nel paragrafo 17-3, abbiamo ricavato un'espressione per $\langle E \rangle$ nel caso di un gas ideale monoatomico applicando l'equazione 17.20 a $Q(N,V,T)$ data nell'equazione 17.22. Si applichi l'equazione 17.21 a

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} V^N$$

per ottenere lo stesso risultato. Si noti che questa espressione di $Q(N,V,T)$ è semplicemente l'equazione 17.22 con β rimpiazzato da $1/k_B T$.

17–10. Un gas assorbito su una superficie può essere talvolta descritto come un gas ideale bidimensionale. Nel capitolo 18 impareremo che la funzione di partizione di un gas ideale bidimensionale è

$$Q(N,A,T) = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{N} A^N$$

dove A è l'area della superficie. Si ricavi un'espressione per $\langle E \rangle$ e si confronti il risultato con il caso tridimensionale.

17–11. Anche se non lo faremo nel corso di questo libro, è possibile ricavare la funzione di partizione di un gas di van der Waals monoatomico.

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} (V - Nb)^N e^{aN^2/Vk_B T}$$

dove a e b sono le costanti di van der Waals. Ricavare un'espressione per l'energia di un gas di van der Waals monoatomico.

17–12. Si può ottenere una funzione di partizione approssimata per un gas di sfere rigide, a partire dalla funzione di partizione di un gas monoatomico sostituendo V nell'equazione 17.22 (e quella successiva) con $V - b$, dove b è legata al volume delle N sfere rigide. Si ricavino espressioni per l'energia e la pressione di questo sistema.

17–13. Utilizzare la funzione di partizione dell'esercizio 17–10 per calcolare la capacità termica di un gas ideale bidimensionale.

17–14. Si usi la funzione di partizione di un gas di van der Waals monoatomico data nell'esercizio 17–11 per calcolare la capacità termica di tale sistema. Si confronti il risultato con quello di un gas ideale monoatomico.

17–15. Usando la funzione di partizione data nell'esempio 17–2, dimostrare che la pressione di un gas ideale biatomico segue la legge $PV = Nk_B T$, proprio come nel caso di un gas ideale monoatomico.

17–16. Si dimostri che se una funzione di partizione è della forma

$$Q(N,V,T) = \frac{[q(V,T)]^N}{N!}$$

e se $q(V,T) = f(T)V$ [come succede per un gas ideale monoatomico (equazione 17.22) ed un gas ideale biatomico (esempio 17–2)], allora come risultato si ha l'equazione di stato del gas ideale.

17–17. Si faccia uso dell'equazione 17.27 e del valore di $\tilde{\nu}$ per O_2 dato nella tabella 5.1 per calcolare il valore della capacità termica molare di O_2(g) a partire da 300 K fino a 1000 K (si veda la figura 17.3).

17–18. Dimostrare che la capacità termica fornita nell'equazione 17.29 dell'esempio 17–3 segue una legge degli stati corrispondenti.

17–19. Si consideri un sistema di particelle distinguibili ed indipendenti che possiede solo due stati quantici con energie ε_0 (sia $\varepsilon_0 = 0$) e ε_1. Si mostri che la capacità termica molare di tale sistema è data da

$$\overline{C}_V = R(\beta\varepsilon)^2 \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{(1 + e^{-\beta\varepsilon})^2}$$

e che $\overline{C}_V$ disegnata in funzione di $\beta\varepsilon$ passa attraverso un valore massimo in $\beta\varepsilon$, dato dalla soluzione dell'equazione $\beta\varepsilon/2 = \coth \beta\varepsilon/2$. Si usi una tavola dei valori di $\coth x$ (ad esempio, *CRC Standard Mathematical Tables*) per far vedere che $\beta\varepsilon = 2.40$.

17–20. Non è un compito difficile ricavare la funzione di partizione per un cristallo di Einstein (si veda l'esempio 17–3). Si assume che ognuno degli N atomi del cristallo vibri indipendentemente attorno alla sua posizione reticolare, cosicché il cristallo viene raffigurato come N oscillatori armonici indipendenti, ciascuno dei quali vibra in tre direzioni. La funzione di partizione di un oscillatore armonico è

$$\begin{aligned} q_{ho}(T) &= \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta(v+\frac{1}{2})h\nu} \\ &= e^{-\beta h\nu/2} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta v h\nu} \end{aligned}$$

Questa sommatoria è facile da calcolare se si riconosce che si tratta della cosiddetta serie geometrica (Appendice I)

$$\sum_{v=0}^{\infty} x^v = \frac{1}{1-x}$$

Si dimostri che

$$q_{ho}(T) = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

e che

$$Q = e^{-\beta U_0}\left(\frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}\right)^{3N}$$

dove U_0 rappresenta semplicemente lo zero dell'energia, in cui tutti gli N atomi sono infinitamente separati.

17–21. Far vedere che

$$S = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=0}^{1} x^i y^j = x(1+y) + x^2(1+y) = (x + x^2)(1 + y)$$

sommando prima su j e poi su i. Ora si ottenga lo stesso risultato scrivendo S come un prodotto di due somme separate.

17–22. Calcolare

$$S = \sum_{i=0}^{2}\sum_{j=0}^{1} x^{i+j}$$

sommando prima su j e poi su i. Ora si ottenga lo stesso risultato scrivendo S come un prodotto di due somme separate.

17–23. Quanti termini sono contenuti nelle somme seguenti?

a. $S = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{2} x^i y^j$ b. $S = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=0}^{2} x^i y^j$ c. $S = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{2}\sum_{k=1}^{2} x^i y^j z^k$

17–24. Si consideri un sistema di due fermioni identici non interagenti, ciascuno dei quali possiede stati con energie ε_1, ε_2, e ε_3. Quanti termini sono contenuti nel calcolo senza restrizioni di $Q(2, V, T)$? Si enumerino le energie totali permesse nella somma dell'equazione 17 37 (si veda l'esempio 17–5). Quanti termini sono presenti in $Q(2, V, T)$ quando viene presa in considerazione la restrizione fermionica?

17–25. Rieseguire l'esercizio 17–24 nel caso in cui si ha a che fare con bosoni anziché fermioni.

17–26. Si consideri un sistema di tre fermioni identici non interagenti, ciascuno dei quali possiede stati con energie ε_1, ε_2 e ε_3. Quanti termini sono contenuti nel calcolo senza restrizioni di $Q(3, V, T)$? Si enumerino le energie totali permesse nella somma dell'equazione 17 37 (si veda l'esempio 17–5). Quanti termini sono presenti in $Q(3, V, T)$ quando viene presa in considerazione la restrizione fermionica?

17–27. Rieseguire l'esercizio 17–26 nel caso in cui si ha a che fare con bosoni anziché fermioni.

17–28. Si valuti la quantità $(N/V)(h^2/8mk_BT)^{3/2}$ (si veda la tabella 17 1) per O_2(g) al suo punto di ebollizione normale, 90 20 K. Si usi l'equazione di stato del gas ideale per calcolare la densità di O_2(g) a 90.20 K.

17–29. Si valuti la quantità $(N/V)(h^2/8mk_BT)^{3/2}$ (si veda la tabella 17.1) per He(g) al suo punto di ebollizione normale, 4 22 K. Si usi l'equazione di stato del gas ideale per calcolare la densità di He(g) a 4 22 K.

17–30. Si valuti la quantità $(N/V)(h^2/8mk_BT)^{3/2}$ per gli elettroni nel sodio metallico a 298 K. Si prenda la densità del sodio uguale a 0.97 g mL^{-1} Si confronti il risultato col valore fornito nella tabella 17 1.

17–31. Si valuti la quantità $(N/V)(h^2/8mk_BT)^{3/2}$ (si veda la tabella 17.1) per l'idrogeno liquido al suo punto di ebollizione normale, 20.3 K. La densità di H_2(l) al punto di ebollizione è 0.067 g mL^{-1}.

17–32. Siccome le molecole di un gas ideale sono indipendenti, la funzione di partizione di una miscela di gas ideali monoatomici è della forma

$$Q(N_1, N_2, V, T) = \frac{[q_1(V,T)]^{N_1}}{N_1!}\frac{[q_2(V,T)]^{N_2}}{N_2!}$$

dove

$$q_j(V,T) = \left(\frac{2\pi m_j k_B T}{h^2}\right)^{3/2} V \qquad j = 1, 2$$

Dimostrare che

$$\langle E\rangle = \frac{3}{2}(N_1 + N_2)k_BT$$

e che

$$PV = (N_1 + N_2)k_BT$$

per una miscela di gas ideali monoatomici

17–33. Nel capitolo 18 impareremo che la funzione di partizione rotazionale di una molecola descritta come un rotatore asimmetrico è data da

$$q_{rot}(T) = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 I_A k_B T}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_B k_B T}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 I_C k_B T}{h^2}\right)^{1/2}$$

dove σ è una costante e I_A, I_B, I_C sono i tre momenti di inerzia (distinti). Si dimostri che il contributo rotazionale alla capacità termica molare è $\overline{C}_{V,rot} = \frac{3}{2}R$.

17–34. Le energie permesse di un oscillatore armonico sono date da $\varepsilon_v = (v + \frac{1}{2})h\nu$ La corrispondente funzione di partizione è data da

$$q_{vib}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-(v+\frac{1}{2})h\nu/k_BT}$$

Sia $x = e^{-h\nu/k_BT}$ e si usi la formula che dà la somma di una serie geometrica (esercizio 17–20) per dimostrare che

$$q_{vib}(T) = \frac{e^{-h\nu/2k_BT}}{1 - e^{-h\nu/k_BT}}$$

17–35. Ricavare un'espressione per la probabilità che un oscillatore armonico venga trovato nello stato v-esimo. Calcolare la probabilità che i primi stati vibrazionali siano occupati per HCl(g) a 300 K (Vedere la tabella 5–1 e l'esercizio 17–34.)

17–36. Dimostrare che la frazione di oscillatori armonici nello stato vibrazionale fondamentale è data da

$$f_0 = 1 - e^{-h\nu/k_BT}$$

Calcolare f_0 per N_2(g) a 300 K, 600 K e 1000 K (dare un'occhiata alla tabella 5.1).

17–37. Si usi l'equazione 17.55 per mostrare che la frazione di rotatori rigidi nel livello rotazionale J-esimo è data da

$$f_J = \frac{(2J+1)e^{-\hbar^2 J(J+1)/2Ik_BT}}{q_{rot}(T)}$$

Fare un grafico della frazione nel livello J-esimo relativa al livello $J = 0$ (f_J/f_0) in funzione di J per HCl(g) a 300 K. Si assuma che $\tilde{B} = 10\,44\ cm^{-1}$.

17–38. Le equazioni 17.20 e 17.21 danno la media sull'ensemble di E, che affermiamo essere uguale al valore sperimentalmente osservato. In questo esercizio, esamineremo la deviazione standard attorno a $\langle E\rangle$ (Appendice B). Cominciamo con l'equazione 17.20 oppure con la 17.21:

$$\langle E\rangle = U = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} = k_BT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V}$$

Deriviamo ancora rispetto a β o rispetto a T per mostrare che (Appendice B)

$$\sigma_E^2 = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = k_BT^2C_V$$

dove C_V è la capacità termica. Per esaminare la grandezza relativa della diffusione attorno a $\langle E\rangle$, consideriamo

$$\frac{\sigma_E}{\langle E\rangle} = \frac{(k_BTC_V)^{1/2}}{\langle E\rangle}$$

Per avere un'idea della grandezza di questo rapporto, si usino i valori di $\langle E\rangle$ e C_V per un gas ideale (monoatomico), cioè, rispettivamente $\frac{3}{2}Nk_BT$ e $\frac{3}{2}Nk_B$, e si dimostri che $\sigma_E/\langle E\rangle$ va come $N^{-1/2}$. Che cosa dice questo andamento sulle probabili deviazioni osservate rispetto all'energia media macroscopica?

17–39. Seguendo l'esercizio 17–38, dimostrare che la varianza attorno ai valori medi di un'energia *molecolare* è data da

$$\sigma_\varepsilon^2 = \langle\varepsilon^2\rangle - \langle\varepsilon\rangle^2 = \frac{k_BT^2C_V}{N}$$

e che $\sigma_\varepsilon/\langle\varepsilon\rangle$ cresce dell'ordine dell'unità. Che cosa dice questo risultato circa le deviazioni rispetto all'energia media molecolare?

17–40. Si usi il risultato dell'esercizio 17–38 per dimostrare che C_V non è mai negativa

17–41. Qui sotto vengono elencati gli stati elettronici di bassa energia di Na(g).

Simbolo di termine	Energia/cm^{-1}	Degenerazione
$^2S_{1/2}$	0.000	2
$^2P_{1/2}$	16 956.183	2
$^2P_{3/2}$	16 973.379	4
$^2S_{1/2}$	25 739.86	2

Calcolare la frazione di atomi che si trova in ognuno di questi stati elettronici per un campione di Na(g) a 1000 K. Ripetere questo calcolo per una temperatura di 2500 K.

17–42. La frequenza vibrazionale di NaCl(g) è 159.23 cm^{-1}. Si calcoli la capacità termica molare, $\overline{C}_V$, a 1000 K. (Si veda l'equazione 17.27.)

17–43. Qui sotto sono elencate le energie e le degenerazioni dei due stati elettronici di energia più bassa dello iodio atomico.

Energia/cm^{-1}	Degenerazione
0	4
7603.2	2

Quale temperatura è richesta affinché il 2% degli atomi si trovi nello stato eccitato?

Appendice I

I limiti e le serie

Frequentemente, ci troviamo nella necessità di studiare il comportamento di un'equazione per piccoli valori (o forse grandi valori) di una delle sue variabili. Per esempio, possiamo desiderare di conoscere il comportamento a bassa frequenza della legge di distribuzione di Planck per la radiazione del corpo nero (equazione 1.2):

$$\rho_\nu(T)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu}-1} \tag{I.1}$$

Per fare ciò, dobbiamo per prima cosa sfruttare il fatto che e^x si può scrivere come la serie infinita (cioè, una serie con un numero interminabile di termini)

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{x^n}{n!} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots \tag{I.2}$$

e poi renderci conto che se x è piccola, allora x^2, x^3, ecc. lo sono ancora di più. Possiamo esprimere questo risultato scrivendo

$$e^x = 1 + x + O(x^2)$$

dove $O(x^2)$ è un simbolo di conteggio che ci ricorda che stiamo trascurando i termini che contengono x^2 e potenze superiori di x. Se applichiamo questo risultato all'equazione I.1, abbiamo

$$\begin{aligned}\rho_\nu(T)d\nu &= \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3 d\nu}{1+\beta h\nu + O[(\beta h\nu)^2]-1}\\ &\approx \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3 d\nu}{\beta h\nu}\\ &= \frac{8\pi k_B T}{c^3}\nu^2 d\nu\end{aligned}$$

Perciò osserviamo che $\rho_\nu(T)$ va come ν^2 per piccoli valori di ν. In questa appendice, passeremo in rassegna alcune utili serie e le applicheremo ad alcuni problemi fisici.

Una delle serie più utili che sfrutteremo è quella geometrica:

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty}x^n = 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots \qquad |x| < 1 \tag{I.3}$$

Questo risultato può essere ricavato algebricamente dividendo per $1-x$, oppure attraverso il seguente trucco. Si consideri la serie finita (cioè, una serie con un numero finito di termini)

$$S_N = 1 + x + x^2 + \cdots + x^N$$

Ora si moltiplichi S_N per x:

$$xS_N = x + x^2 + \cdots + x^{N+1}$$

Si noti che

$$S_N - xS_N = 1 - x^{N+1}$$

ossia che

$$S_N = \frac{1 - x^{N+1}}{1 - x} \tag{I.4}$$

Se $|x| < 1$, allora $x^{N+1} \to 0$ per $N \to \infty$, perciò si ha di nuovo l'equazione I.3.

Il ritrovare l'equazione I.3 dalla I.4 ci fa giungere ad un punto importante che interessa le serie infinite: l'equazione I.3 è valida soltanto se $|x| < 1$. Essa non ha minimamente senso se $|x| \geq 1$. Noi diciamo che la serie infinita dell'equazione I.3 converge per $|x| < 1$ e diverge per $|x| \geq 1$. Come possiamo sapere se una data serie infinita converge o diverge? Esiste un certo numero di cosiddetti criteri di convergenza, ma uno semplice ed utile è costituito dal *criterio del rapporto*. Per applicare il criterio del rapporto, costruiamo il rapporto tra il termine $(n+1)$-esimo, u_{n+1}, e il termine n-esimo, u_n, poi facciamo diventare n molto grande:

$$r = \lim_{n\to\infty} \left| \frac{u_{n+1}}{u_n} \right| \tag{I.5}$$

Se $r < 1$, la serie converge; se $r > 1$, la serie diverge; infine se $r = 1$, il criterio è inconclusivo. Applichiamo questo test alla serie geometrica (equazione I.3). In questo caso, $u_{n+1} = x^{n+1}$ e $u_n = x^n$, così

$$r = \lim_{n\to\infty} \left| \frac{x^{n+1}}{x^n} \right| = |x|$$

Quindi, vediamo che la serie converge se $|x| < 1$ e diverge se $|x| > 1$. In realtà essa diverge per $x = 1$, ma il criterio del rapporto non ci dà questa informazione. Dovremmo utilizzare criteri di convergenza più sofisticati per determinare il comportamento in $x = 1$.

Per la serie esponenziale (equazione I.2), abbiamo

$$r = \lim_{n\to\infty} \left| \frac{x^{n+1}/(n+1)!}{x^n/n!} \right| = \lim_{n\to\infty} \left| \frac{x}{n+1} \right|$$

Pertanto, concludiamo che la serie esponenziale converge per tutti i valori di x.

Nel capitolo 18, incontreremo la sommatoria

$$S = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-vh\nu/k_B T} \tag{I.6}$$

dove ν rappresenta la frequenza vibrazionale di una molecola biatomica e gli altri simboli possiedono il loro significato usuale. Possiamo sommare questa serie ponendo

$$x = e^{-h\nu/k_B T}$$

nel qual caso abbiamo

$$S = \sum_{v=0}^{\infty} x^v$$

La quantità x è minore di 1 e secondo l'equazione I.3, $S = 1/(1-x)$, ovvero

$$S = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \tag{I.7}$$

Noi diciamo che S è stata calcolata in forma chiusa perché la sua stima numerica richiede solamente un numero finito di passaggi, in contrasto con l'equazione I.6, che ne richiederebbe un numero infinito.

Una questione pratica che emerge, è come trovare la serie infinita che corrisponde ad una data funzione. Per esempio, come ricaviamo l'equazione I.2? Per prima cosa, si assuma che la funzione $f(x)$ si possa esprimere come serie di potenze in x:

$$f(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3 + \cdots$$

in cui i c_j sono da determinare. Poi si ponga $x = 0$ e si scopra che $c_0 = f(0)$. Ora si derivi una volta rispetto a x

$$\frac{df}{dx} = c_1 + 2c_2 x + 3c_3 x_2 + \cdots$$

e si ponga $x = 0$ per trovare che $c_1 = (df/dx)_{x=0}$. Si derivi ancora,

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = 2c_2 + 3 \cdot 2c_3 x + \cdots$$

e si ponga $x = 0$ per ottenere $c_2 = (d^2 f/dx^2)_{x=0}/2$. Ancora una volta si derivi,

$$\frac{d^3 f}{dx^3} = 3 \cdot 2c_3 + 4 \cdot 3 \cdot 2x + \cdots$$

e ponendo $x = 0$ si ha $c_3 = (d^3 f/dx^3)_{x=0}/3!$. Il risultato generale è

$$c_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n f}{dx^n} \right)_{x=0} \tag{I.8}$$

così possiamo scrivere

$$f(x) = f(0) + \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 f}{dx^2} \right)_{x=0} x^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 f}{dx^3} \right)_{x=0} x^3 + \cdots \tag{I.9}$$

L'equazione I.9 si chiama serie di Maclaurin di $f(x)$. Applicando l'equazione I.9 a $f(x) = e^x$, troviamo che

$$\left(\frac{d^n e^x}{dx^n} \right)_{x=0} = 1$$

perciò

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots$$

Alcune altre importanti serie di Maclaurin, che si possono ottenere dall'applicazione diretta dell'equazione I.9 (esercizio I–7) sono

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \cdots \tag{I.10}$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \cdots \tag{I.11}$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \cdots \qquad -1 < x \leq 1 \tag{I.12}$$

$$(1+x)^n = 1 + nx + \frac{n(n-1)}{2!}x^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^3 + \cdots \qquad x^2 < 1 \tag{I.13}$$

Le serie I.10 e I.11 convergono per tutti i valori di x, ma, come indicato, la serie I.12 converge soltanto per $-1 < x \leq 1$ e la serie I.13 converge soltanto per $x^2 < 1$. Notare che se n è un intero positivo nella serie I.13, la serie si tronca. Per esempio, se $n = 2$ o 3, abbiamo

$$(1+x)^2 = 1 + 2x + x^2$$

e

$$(1+x)^3 = 1 + 3x + 3x^2 + x^3$$

Per un intero positivo l'equazione I.13 si chiama sviluppo binomiale. Se n non è un intero positivo, la serie continua indefinitamente e l'equazione I.13 viene chiamata serie binomiale. Ogni manuale di tavole matematiche conterrà le serie di Maclaurin di molte funzioni. L'esercizio I–13 prende in esame una serie di Taylor, che è un'estensione di una serie di Maclaurin.

Possiamo utilizzare le serie qui presentate per ricavare un certo numero di risultati utili nel corso del libro. Per esempio, il limite

$$\lim_{x\to 0} \frac{\sin x}{x}$$

si presenta varie volte. Siccome questo limite dà 0/0, potremmo utilizzare la regola di l'Hôpital, secondo la quale

$$\lim_{x\to 0} \frac{\sin x}{x} = \lim_{x\to 0} \frac{\dfrac{d\sin x}{dx}}{\dfrac{dx}{dx}} = \lim_{x\to 0} \cos x = 1$$

Si potrebbe ottenere lo stesso risultato dividendo l'equazione I.10 per x e poi facendo tendere $x \to 0$. (Questi due metodi sono in realtà equivalenti. Si veda l'esercizio I–14.)

Ora facciamo un esempio finale contenente serie e limiti. Secondo una teoria di Debye, la dipendenza dalla temperatura della capacità termica molare di un cristallo è data da

$$\overline{C}_V(T) = 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x-1)^2} \qquad \text{(I.14)}$$

In questa equazione, T è la temperatura in kelvin, R è la costante molare dei gas e Θ_D è un parametro caratteristico del particolare cristallo. Il parametro Θ_D possiede le unità della temperatura e si chiama temperatura di Debye del cristallo. Vogliamo determinare sia il limite di bassa temperatura che quello di alta temperatura di $\overline{C}_V(T)$. Nel limite di bassa temperatura, l'estremo superiore di integrazione diventa molto grande. Per grandi valori di x, possiamo trascurare 1 in confronto a e^x nel denominatore dell'integrando, mettendo in evidenza che per grandi x l'integrando va come $x^4 e^{-x}$. Ma $x^4 e^{-x} \to 0$ per $x \to \infty$, perciò l'estremo superiore di integrazione può essere tranquillamente posto a ∞, ottenendo

$$\lim_{T\to 0} \overline{C}_V(T) = 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x-1)^2}$$

Qualunque sia il valore di questo integrale, si tratta solamente di una costante, quindi vediamo che

$$\overline{C}_V(T) \to \text{costante} \times T^3 \quad \text{per} \quad T \to 0$$

Questo famoso risultato per la capacità termica di un cristallo a bassa temperatura si chiama legge T^3. La capacità termica a bassa temperatura va a zero come T^3. Utilizzeremo la legge T^3 nel capitolo 21.

Ora diamo un'occhiata al limite di alta temperatura. Per alte temperature, il limite superiore dell'integrale nell'equazione I.14 diventa molto piccolo. Di conseguenza, durante l'integrazione da 0 a Θ_D/T, x è sempre piccola. Pertanto, possiamo utilizzare l'equazione I.2 per e^x, ricavando

$$\begin{aligned}
\lim_{T\to\infty} \overline{C}_V(T) &= 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4[1+x+O(x^2)]dx}{[1+x+O(x^2)-1]^2} \\
&= 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^2 dx \\
&= 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3 = 3R
\end{aligned}$$

Questo risultato si chiama legge di Dulong e Petit; la capacità termica molare di un cristallo diventa $3R = 24.9\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ per i cristalli monoatomici ad alte temperature. Per "alte temperature" in realtà intendiamo dire $T \gg \Theta_D$, che per molte sostanze si raggiunge per valori minori di 1000 K.

Esercizi

I–1. Calcolare la differenza percentuale tra e^x e $1 + x$ per $x = 0.0050, 0.0100, 0.0150, \ldots, 0.1000$.

I–2. Calcolare la differenza percentuale tra $\ln(1 + x)$ e x per $x = 0.0050, 0.0100, 0.0150, \ldots, 0.1000$

I–3. Si scriva per esteso lo sviluppo di $(1 + x)^{1/2}$ fino all'ordine quadratico.

I–4. Si calcoli la serie

$$S = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-(v+\frac{1}{2})\beta h\nu}$$

I–5. Dimostrare che

$$\frac{1}{(1-x)^2} = 1 + 2x + 3x^2 + 4x^3 + \cdots$$

I–6. Si calcoli la serie

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} + \frac{1}{16} + \cdots$$

I–7. Si faccia uso dell'equazione I.9 per ricavare le equazioni I.10 e I.11.

I–8. Si dimostri che le equazioni I.2, I.10 e I.11 sono compatibili con la relazione $e^{ix} = \cos x + i \sin x$.

I–9. Nell'esempio 17–3, abbiamo ricavato una semplice formula per la capacità termica molare di un solido basata su un modello di Einstein:

$$\overline{C}_V = 3R\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{-\Theta_E/T}}{(1 - e^{-\Theta_E/T})^2}$$

dove R è la costante molare dei gas e $\Theta_E = h\nu/k_B$ è una costante, chiamata costante di Einstein, che è caratteristica del solido. Dimostrare che questa equazione riproduce il limite di Dulong e Petit ($\overline{C}_V \to 3R$) per alte temperature.

I–10. Calcolare il limite di

$$f(x) = \frac{e^{-x} \sin^2 x}{x^2}$$

per $x \to 0$.

I–11. Calcolare l'integrale

$$I = \int_0^a x^2 e^{-x} \cos^2 x dx$$

per piccoli valori di a sviluppando I in potenze di a fino ai termini quadratici.

I–12. Dimostrare che la serie di $\sin x$ converge per tutti i valori di x.

I–13. Una serie di Maclaurin è uno sviluppo attorno al punto $x = 0$. Una serie della forma

$$f(x) = c_0 + c_1(x - x_0) + c_2(x - x_0)^2 + \cdots$$

è uno sviluppo attorno al punto x_0 e viene chiamata serie di Taylor. Per prima cosa, si faccia vedere che $c_0 = f(x_0)$. Ora si derivino entrambi i membri di questo sviluppo rispetto a x e poi si ponga $x = x_0$, per mostrare che $c_1 = (df/dx)_{x=x_0}$. Ora si dimostri che

$$c_n = \frac{1}{n!}\left(\frac{d^n f}{dx^n}\right)_{x=x_0}$$

perciò

$$f(x) = f(x_0) + \left(\frac{df}{dx}\right)_{x_0}(x - x_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2 f}{dx^2}\right)_{x_0}(x - x_0)^2 + \cdots$$

I–14. Dimostrare che la regola di l'Hôpital equivale a costruire uno sviluppo di Taylor sia del numeratore sia del denominatore. Calcolare il limite

$$\lim_{x \to 0} \frac{\ln(1+x) - x}{x^2}$$

in entrambi i modi.

I–15. Nell'esercizio 18–45, avremo bisogno di sommare la serie

$$s_1 = \sum_{v=0}^{\infty} v x^v$$

e

$$s_2 = \sum_{v=0}^{\infty} v^2 x^v$$

Per sommare la prima, si parta da (equazione I.3)

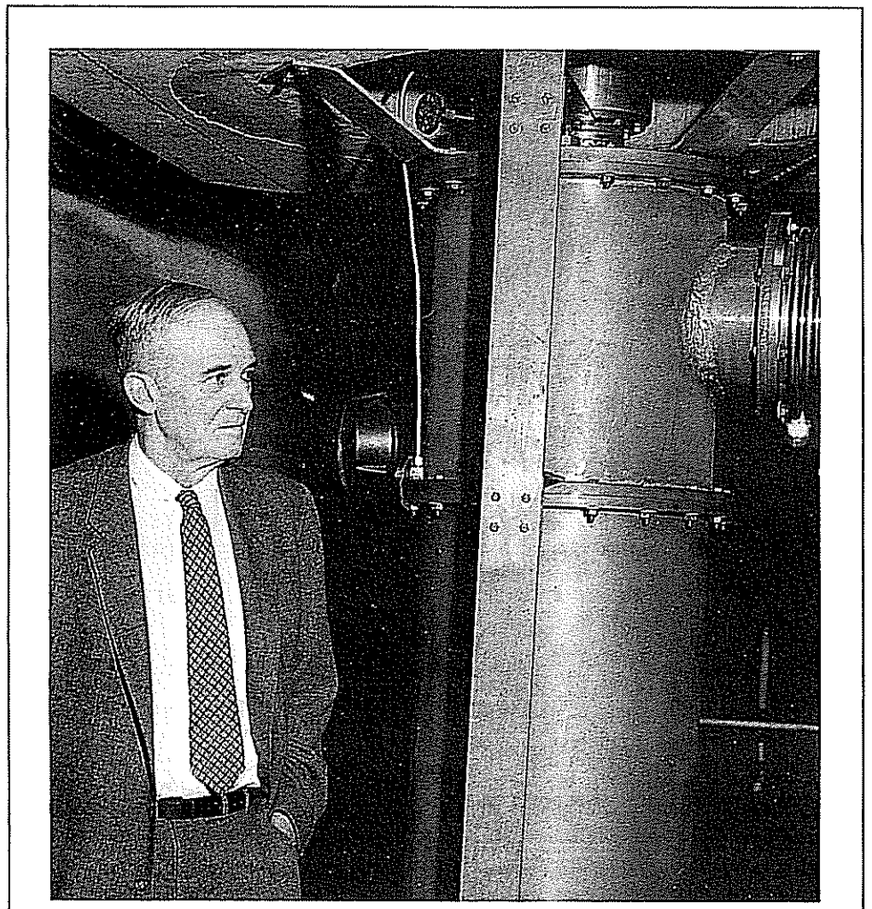
$$s_0 = \sum_{v=0}^{\infty} x^v = \frac{1}{1-x}$$

Si derivi rispetto a x e poi si moltiplichi per x per ottenere

$$s_1 = \sum_{v=0}^{\infty} v x^v = x\frac{ds_0}{dx} = x\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{x}{(1-x)^2}$$

Sfruttando lo stesso metodo, si dimostri che

$$s_2 = \sum_{v=0}^{\infty} v^2 x^v = \frac{x + x^2}{(1-x)^3}$$



William Francis Giauque nacque il 12 maggio 1895, a Niagara Falls, nell'Ontario, in Canada, da genitori americani e morì nel 1982. Dopo aver lavorato per due anni nel laboratorio della compagnia elettrochimica Hooker a Niagara Falls, entrò all'Università della California a Berkeley con l'intenzione di diventare un ingegnere chimico. Decise comunque di studiare chimica e rimase a Berkeley per conseguire il Ph.D. in chimica con una materia complementare in fisica nel 1922. La sua tesi ebbe per oggetto il comportamento dei materiali a temperature molto basse. Ricevuto il Ph.D., Giauque accettò un posto di docente nel College of Chemistry a Berkeley e vi rimase per il resto della sua vita. Fece completi e meticolosi studi termochimici che esploravano la terza legge della termodinamica. In particolare, i suoi studi delle entropie delle sostanze a temperature molto basse convalidarono la terza legge. Giauque sviluppò la tecnica della demagnetizzazione adiabatica per raggiungere le basse temperature. Raaggiunse la temperatura di 0.25 K, e in seguito altri gruppi di ricerca usando la tecnica di Giauque raggiunsero temperature bassissime come 0.0014 K. Insieme al suo studente di dottorato Herrick Johnston, nel 1929 identificò spettroscopicamente i due isotopi dell'ossigeno 17 e 18 fino ad allora sconosciuti. Fu insignito del premio Nobel per la chimica nel 1949 "per i suoi contributi nel campo della termodinamica chimica, in particolare riguardo il comportamento delle sostanze a temperature estremamente basse."

Capitolo 18

Le funzioni di partizione e i gas ideali

In questo capitolo, applicheremo i risultati generali del capitolo precedente per calcolare la funzione di partizione e la capacità termica dei gas ideali. Nel paragrafo 17–7 abbiamo dimostrato che se il numero di stati quantistici disponibili è molto più grande del numero di particelle, possiamo scrivere la funzione di partizione dell'intero sistema in termini delle singole funzioni di partizione atomiche o molecolari:

$$Q(N,V,T) = \frac{[q(V,T)]^N}{N!}$$

Questa equazione è applicabile in modo particolare ai gas ideali perché le molecole sono indipendenti e le densità dei gas che si comportano idealmente sono abbastanza basse da soddisfare la disuguaglianza 17.40. Discuteremo prima il gas ideale monoatomico e successivamente i gas ideali biatomici e poliatomici.

18.1. La funzione di partizione traslazionale di un atomo di un gas ideale monoatomico è $(2\pi m k_B T/h^2)^{3/2}V$

L'energia di un atomo appartenente ad un gas ideale monoatomico può essere scritta come somma della sua energia traslazionale e della sua energia elettronica

$$\varepsilon_{\text{atomica}} = \varepsilon_{\text{tras}} + \varepsilon_{\text{elet}}$$

perciò la funzione di partizione atomica può essere scritta come

$$q(V,T) = q_{\text{tras}}(V,T)q_{\text{elet}}(T) \qquad (18.1)$$

Per prima cosa, calcoleremo la funzione di partizione traslazionale.

Gli stati energetici traslazionali in un contenitore cubico sono dati da (paragrafo 3–9)

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \qquad n_x, n_y, n_z = 1,\ 2,\ \ldots \qquad (18.2)$$

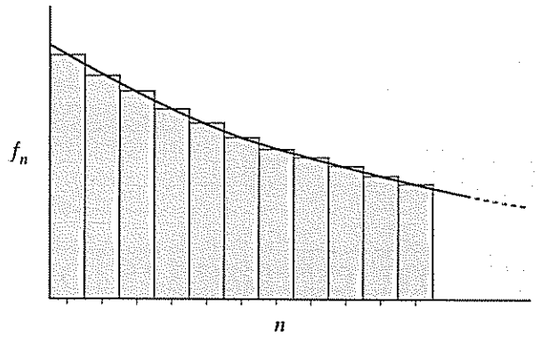


Figura 18.1
Rappresentazione grafica dell'approssimazione di una sommatoria $\sum_{n=1}^{\infty} f_n$ per mezzo di un integrale. La somma è uguale alle aree dei rettangoli, mentre l'integrale è uguale all'area sottesa dalla curva ottenuta facendo diventare n una variabile continua.

Sostituiamo l'equazione 18.2 in q_{tras} (equazione 17.47) per avere

$$q_{\text{tras}} = \sum_{n_x,n_y,n_z=1}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_{n_x n_y n_z}} = \sum_{n_x=1}^{\infty}\sum_{n_y=1}^{\infty}\sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta h^2}{8ma^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)\right] \tag{18.3}$$

Dal momento che vale $e^{a+b+c} = e^a e^b e^c$, possiamo scrivere la tripla sommatoria come prodotto di tre singole sommatorie:

$$q_{\text{tras}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n_x^2}{8ma^2}\right) \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n_y^2}{8ma^2}\right) \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n_z^2}{8ma^2}\right)$$

Ora, queste tre singole sommatorie si somigliano, perché ognuna è semplicemente

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n^2}{8ma^2}\right) = e^{-\beta h^2/8ma^2} + e^{-4\beta h^2/8ma^2} + e^{-9\beta h^2/8ma^2} + \cdots$$

Così, possiamo scrivere l'equazione 18.3 nel modo seguente

$$q_{\text{tras}}(V,T) = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n^2}{8ma^2}\right)\right]^3 \tag{18.4}$$

Questa somma non può essere espressa in termini di una qualche semplice funzione analitica. Tuttavia, questa situazione non presenta alcuna difficoltà, per la seguente ragione. Graficamente, una somma come $\sum_{n=1}^{\infty} f_n$ è uguale alla somma delle aree dei rettangoli di lunghezza unitaria centrati in 1, 2, 3, ... e di altezza f_1, f_2, f_3, ... come illustrato nella figura 18.1. Se le altezze dei rettangoli successivi differiscono di poco, l'area dei rettangoli è essenzialmente uguale all'area sottesa dalla curva continua ottenuta permettendo all'indice di somma n di essere una variabile continua (figura 18.1). L'esercizio 18–2 è un aiuto nella dimostrazione che, in molti casi, i termini successivi della somma nell'equazione 18.4 differiscono in effetti molto poco tra loro.

Quindi, è un'eccellente approssimazione rimpiazzare la sommatoria dell'equazione 18.4 con un integrale:

$$q_{\text{tras}}(V,T) = \left(\int_0^{\infty} e^{-\beta h^2 n^2/8ma^2} dn\right)^3 \tag{18.5}$$

Notare che l'integrale parte da $n = 0$, mentre la somma dell'equazione 18.4 parte da $n = 1$. Per i piccoli valori di $\beta h^2/8ma^2$ che stiamo qui considerando, la differenza è trascurabile (esercizio 18–41). Se denominiamo $\beta h^2/8ma^2$ con α, l'integrale

precedente diventa (si veda l'appendice B)

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha n^2} dn = \left(\frac{\pi}{4\alpha}\right)^{1/2}$$

quindi abbiamo che

$$q_{\text{tras}}(V,T) = \left(\frac{2\pi m k_{\text{B}} T}{h^2}\right)^{3/2} V \tag{18.6}$$

in cui abbiamo scritto V al posto di a^3. Si noti che q_{tras} è una funzione di V e T.

Possiamo calcolare l'energia media traslazionale di un atomo di un gas ideale a partire da questa funzione di partizione utilizzando l'equazione 17.51:

$$\begin{aligned}\langle\varepsilon_{\text{tras}}\rangle &= k_{\text{B}}T^2\left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}}{\partial T}\right)_V \\ &= k_{\text{B}}T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{3}{2}\ln T + \text{termini indipendenti da } T\right]\right)_V \\ &= \tfrac{3}{2}k_{\text{B}}T\end{aligned} \tag{18.7}$$

in accordo con ciò che abbiamo trovato nel paragrafo 17–3.

18.2. A temperatura ambiente, molti atomi si trovano nel loro stato elettronico fondamentale

In questo paragrafo, studieremo i contributi elettronici a $q(V,T)$. È più conveniente scrivere la funzione di partizione elettronica come una somma sui livelli piuttosto che come una somma sugli stati (paragrafo 17–8), pertanto scriviamo

$$q_{\text{elet}} = \sum_i g_{ei} e^{-\beta\varepsilon_{ei}} \tag{18.8}$$

dove g_{ei} è la degenerazione e ε_{ei} l'energia del livello elettronico i-esimo. Prima fissiamo lo zero arbitrario dell'energia in modo tale che $\varepsilon_{e1} = 0$; cioè, misureremo tutte le energie elettroniche relativamente allo stato elettronico fondamentale. Il contributo elettronico a q si può allora scrivere come

$$q_{\text{elet}}(T) = g_{e1} + g_{e2}e^{-\beta\varepsilon_{e2}} + \cdots \tag{18.9}$$

dove ε_{ej} è l'energia dello stato elettronico j-esimo relativa allo stato fondamentale. Si noti che q_{elet} è una funzione di T ma non di V.

Come abbiamo visto nel capitolo 8, queste ε sono tipicamente dell'ordine di decine di migliaia di muneri d'onda. Usando il fatto che 1.986×10^{-23} J $= 1$ cm^{-1}, la costante di Boltzmann in numeri d'onda è $k_{\text{B}} = 0.6950$ cm^{-1}·K^{-1}. Perciò, vediamo che tipicamente

$$\beta\varepsilon_{\text{elet}} \approx \frac{40\,000 \text{ cm}^{-1}}{0.6950 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\frac{1}{T} \approx \frac{10^4 \text{ K}}{T}$$

che è uguale a 10 anche per $T = 1000$ K. Quindi, nell'equazione 18.9 $e^{-\beta\varepsilon_{e2}}$ è uguale a circa 10^{-5} per molti atomi a temperature ordinarie, pertanto solamente il primo termine della somma che appare nell'espressione per q_{elet} è significativamente diverso da zero.

Comunque, esistono alcuni casi, come gli atomi degli alogeni, per i quali il primo stato eccitato si trova a sole poche centinaia di numeri d'onda al di sopra dello stato fondamentale, di modo che nell'espressione di q_{elet} sono necessari alcuni

Tabella 18.1
Alcuni livelli energetici atomici.[a]

Atomo	Configurazione elettronica	Simbolo di termine	Degenerazione $g_e = 2J+1$	Energia/cm^{-1}
H	$1s$	$^2S_{1/2}$	2	0.
	$2p$	$^2P_{1/2}$	2	82 258.907
	$2s$	$^2S_{1/2}$	2	82 258.942
	$2p$	$^2P_{3/2}$	4	82 259.272
He	$1s^2$	$^1S_0$	1	0.
	$1s2p$	$^3S_1$	3	159 850.318
		$^1S_0$	1	166 271.70
Li	$1s^22s$	$^2S_{1/2}$	2	0.
	$1s^22p$	$^2P_{1/2}$	2	14 903.66
		$^2P_{3/2}$	4	14 904.00
	$1s^23s$	$^2S_{1/2}$	2	27 206.12
F	$1s^22s^22p^5$	$^2P_{3/2}$	4	0.
		$^2P_{1/2}$	2	404.0
	$1s^22s^22p^43s$	$^4P_{5/2}$	6	102 406.50
		$^4P_{3/2}$	4	102 681 24
		$^4P_{1/2}$	2	102 841 20
		$^2P_{3/2}$	4	104 731 86
		$^2P_{1/2}$	2	105 057 10

[a] Tratto da C E. Moore, "Atomic Energy Levels" *Natl. Bur. Std, Circ.* 1 467, U.S. Government Printing Office, Washington D C., 1949

termini. Anche in questi casi, la somma che appare nell'equazione 18.9 converge molto rapidamente.

Come abbiamo appreso nel capitolo 8, le energie elettroniche degli atomi e degli ioni vengono determinate per mezzo della spettroscopia atomica e di esse esistono valori tabulati. Le tabelle utilizzate come standard di riferimento, "le tavole di Moore," elencano i livelli energetici e le energie di molti atomi e ioni. La tabella 18.1 riporta una lista dei primi livelli di H, He, Li e F.

Da tavole come quella della tabella 18.1 si possono trarre alcune osservazioni generali. Gli atomi dei gas nobili possiedono uno stato fondamentale $^1S_0$ con il primo stato eccitato dell'ordine di 10^5 cm^{-1} o superiore; gli atomi dei metalli alcalini hanno uno stato fondamentale $^2S_{1/2}$ con lo stato successivo dell'ordine di 10^4 cm^{-1} o superiore; gli atomi degli alogeni possiedono uno stato fondamentale $^2P_{3/2}$ con lo stato seguente, uno stato $^2P_{1/2}$, solamente dell'ordine di 10^2 cm^{-1} più alto. Quindi, a temperature ordinarie, la funzione di partizione elettronica dei gas nobili è essenzialmente uno e quella degli atomi dei metalli alcalini è due, mentre quella degli atomi degli alogeni consiste di due termini.

Usando i dati della tabella 18.1, possiamo ora calcolare la frazione di atomi di elio che si trova nel primo stato di tripletto $^3S_1$. Questa frazione è data da

$$\begin{aligned} f_2 &= \frac{g_{e2}e^{-\beta\varepsilon_{e2}}}{q_{\text{elet}}(T)} \\ &= \frac{g_{e2}e^{-\beta\varepsilon_{e2}}}{g_{e1}+g_{e2}e^{-\beta\varepsilon_{e2}}+g_{e3}e^{-\beta\varepsilon_{e3}}+\cdots} \\ &= \frac{3e^{-\beta\varepsilon_{e2}}}{1+3e^{-\beta\varepsilon_{e2}}+e^{-\beta\varepsilon_{e3}}+\cdots} \end{aligned} \tag{18.10}$$

A 300 K, $\beta\varepsilon_{e2} = 770$, pertanto $f_2 \approx 10^{-334}$. Perfino a 3000 K, si ha $f_2 \approx 10^{-33}$. Questo è tipico dei gas nobili. La separazione energetica tra i livelli fondamentale ed eccitato deve essere minore di poche migliaia di cm^{-1} o un valore simile prima che la popolazione del livello eccitato diventi significativa.

ESEMPIO 18.1 Usando i dati della tabella 18.1, calcolare la frazione di atomi di fluoro nel primo stato eccitato a 300 K, 1000 K e 2000 K.

Soluzione
Usando la seconda linea dell'equazione 18.10 con $g_{e1} = 4$, $g_{e2} = 2$ e $g_{e3} = 6$, abbiamo

$$f_2 = \frac{2e^{-\beta\varepsilon_{e2}}}{4+2e^{-\beta\varepsilon_{e2}}+6e^{-\beta\varepsilon_{e3}}+\cdots}$$

con $\varepsilon_{e2} = 404.0$ cm^{-1} e $\varepsilon_{e3} = 102\,406.50$ cm^{-1}. Inoltre abbiamo

$$\beta\varepsilon_{e2} = \frac{404.0 \text{ cm}^{-1}}{(0.6950 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})T} = \frac{581.3 \text{ K}}{T}$$

e

$$\beta\varepsilon_{e3} = \frac{147\,300 \text{ K}}{T}$$

Ovviamente, possiamo trascurare il terzo termine che appare nel denominatore di f_2.

Il valore di f_2 per le varie temperature è

$$\begin{aligned} f_2(T = 300 \text{ K}) &= \frac{2e^{-581/300}}{4+2e^{-581/300}} = 0.0672 \\ f_2(T = 1000 \text{ K}) &= \frac{2e^{-581/1000}}{4+2e^{-581/1000}} = 0.219 \\ f_2(T = 2000 \text{ K}) &= 0.272 \end{aligned}$$

Così, la popolazione del primo stato eccitato è significativa a queste temperature e quindi bisogna calcolare i primi due termini della somma nell'equazione 18.9 per determinare $q_{\text{elet}}(T)$.

Per molti atomi e molecole, sono sufficienti i primi due termini della funzione di partizione elettronica, ossia

$$q_{\text{elet}}(T) \approx g_{e1} + g_{e2}e^{-\beta\varepsilon_{e2}} \tag{18.11}$$

A temperature per le quali il secondo termine non è trascurabile rispetto al primo, dobbiamo controllare anche il possibile contributo dei termini superiori.

Questo completa la nostra discussione sulla funzione di partizione dei gas ideali monoatomici. Riassumendo, abbiamo

$$Q(N,V,T) = \frac{(q_{\text{tras}}q_{\text{elet}})^N}{N!} \tag{18.12}$$

dove

$$\begin{aligned} q_{\text{tras}}(V,T) &= \left(\frac{2\pi m k_{\text{B}}T}{h^2}\right)^{3/2} V \\ q_{\text{elet}}(T) &= g_{e1} + g_{e2}e^{-\beta\varepsilon_{e2}} + \cdots \end{aligned} \tag{18.13}$$

Ora possiamo calcolare alcune proprietà di un gas ideale monoatomico. L'energia media è

$$U = k_{\text{B}}T^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} = Nk_{\text{B}}T^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T + \frac{Ng_{e2}\varepsilon_{e2}e^{-\beta\varepsilon_{e2}}}{q_{\text{elet}}} + \cdots \tag{18.14}$$

Il primo termine rappresenta l'energia cinetica media e il secondo termine l'energia elettronica media (superiore all'energia dello stato fondamentale). Il contributo dei

gradi di libertà elettronici all'energia media è piccolo a temperature ordinarie. Se ignoriamo il contributo molto ridotto che proviene dai gradi di libertà elettronici, la capacità termica molare a volume costante è data da

$$\overline{C}_V = \left(\frac{d\overline{U}}{dT}\right)_{N,V} = \frac{3}{2}R$$

La pressione è

$$\begin{aligned} P &= k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T} = N k_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T \\ &= N k_B T \left[\frac{\partial}{\partial V}(\ln V + \text{termini indipendenti da } V)\right]_T \\ &= \frac{N k_B T}{V} \end{aligned} \tag{18.15}$$

che è l'equazione di stato del gas ideale. Notare che si ha come risultato l'equazione 18.15 perché $q(V,T)$ è della forma $f(T)V$ e alla pressione contrubuisce soltanto l'energia traslazionale degli atomi. Questo è ciò che ci si aspetta intuitivamente, perché la pressione è dovuta al bombardamento delle pareti del contenitore da parte degli atomi o delle molecole del gas.

Nei prossimi paragrafi, prenderemo in considerazione un gas ideale biatomico. Oltre ai gradi di libertà traslazionali ed elettronici, le molecole biatomiche possiedono anche gradi di libertà vibrazionali e rotazionali. Il procedimento generale sarebbe quello di costruire l'equazione di Schrödinger per due nuclei e n elettroni e risolverla ricavando l'insieme di autovalori della molecola biatomica. Fortunatamente, si possono utilizzare una serie di approssimazioni molto buone per ridurre questo complicato problema con due nuclei ed n elettroni ad un insieme di problemi più facili. La più semplice di queste approssimazioni è quella del rotatore rigido-oscillatore armonico, che abbiamo descritto nei capitoli 5 e 13. Costruiremo questa approssimazione nel prossimo paragrafo e poi discuteremo le funzioni di partizione vibrazionale e rotazionale nell'ambito di tale approssimazione nei paragrafi 18–4 e 18–5.

18.3. Si può approssimare l'energia di una molecola biatomica con una somma di termini distinti

Quando trattiamo le molecole biatomiche o poliatomiche, noi utilizziamo l'approssimazione del rotatore rigido-oscillatore armonico (paragrafo 13–2). In questo caso, possiamo scrivere l'energia totale di una molecola come una somma delle sue energie traslazionale, rotazionale, vibrazionale ed elettronica:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{tras}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{elet}} \tag{18.16}$$

Come per un gas ideale monoatomico, la disuguaglianza fornita dall'equazione 17.40 viene facilmente soddisfatta a temperature normali, perciò possiamo scrivere

$$Q(N,V,T) = \frac{[q(V,T)]^N}{N!} \tag{18.17}$$

Inoltre, l'equazione 18.16 ci permette di scrivere

$$q(V,T) = q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{elet}} \tag{18.18}$$

quindi la funzione di partizione di un gas ideale molecolare è data da

$$Q(N,V,T) = \frac{(q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{elet}})^N}{N!} \tag{18.19}$$

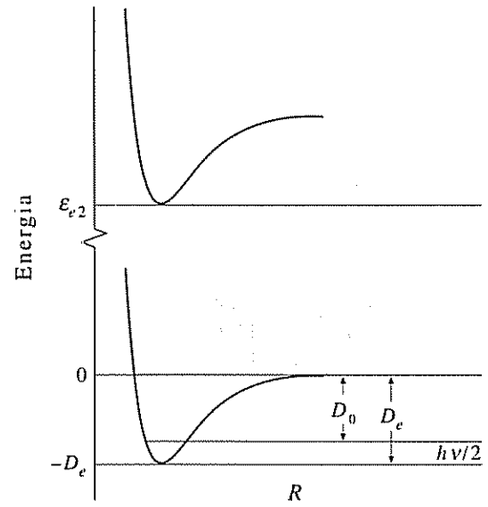


Figura 18.2
L'energia dello stato fondamentale e del primo stato eccitato in funzione della distanza internucleare. Sono illustrate le quantità D_e e D_0 dello stato fondamentale e ε_{e2}. Le quantità D_e e D_0 sono in relazione attraverso $D_e = D_0 + h\nu/2$ come mostrato nella figura.

La funzione di partizione traslazionale di una molecola biatomica è simile al risultato che abbiamo trovato nel paragrafo 18–1 per un atomo:

$$q_{\text{tras}}(V,T) = \left[\frac{2\pi(m_1+m_2)k_B T}{h^2}\right]^{3/2} V \tag{18.20}$$

Si noti che l'equazione 18.20 è essenzialmente uguale alla 18.6. La funzione di partizione elettronica sarà simile all'equazione 18.9. Nei prossimi due paragrafi tratteremo il contributo vibrazionale e rotazionale alla funzione di partizione. Sebbene l'equazione 18.19 non sia esatta, essa costituisce spesso una buona approssimazione, soprattutto per piccole molecole.

Prima di prendere in considerazione q_{rot} e q_{vib}, dobbiamo scegliere uno zero dell'energia per gli stati rotazionali, vibrazionali ed elettronici. La scelta naturale per lo zero dell'energia rotazionale è lo stato con $J = 0$, in cui l'energia rotazionale è nulla. Nel caso vibrazionale, comunque, abbiamo due scelte ragionevoli. Una consiste nell'assumere che lo zero dell'energia vibrazionale sia quello dello stato fondamentale, l'altra è quella di prendere come zero il fondo della buca di potenziale internucleare. Nel primo caso, l'energia dello stato vibrazionale fondamentale è nulla, mentre ne secondo caso è $h\nu/2$. Noi sceglieremo come zero dell'energia vibrazionale il fondo della buca di potenziale internucleare dello stato elettronico inferiore, pertanto l'energia dello stato vibrazionale fondamentale sarà $h\nu/2$.

Infine, assumiamo che lo zero dell'energia elettronica sia quella degli atomi separati a riposo nel loro stato elettronico fondamentale (si veda la figura 18.2). Va ricordato che la profondità della buca di potenziale dello stato elettronico fondamentale viene indicata con D_e (D_e è un numero positivo; si dia un'occhiata al paragrafo 13–6), perciò l'energia dello stato elettronico fondamentale è $\varepsilon_{e1} = -D_e$ e la funzione di partizione elettronica è

$$q_{\text{elet}} = g_{e1} e^{D_e/k_B T} + g_{e2} e^{-\varepsilon_{e2}/k_B T} \tag{18.21}$$

dove D_e e ε_{e2} sono illustrate nella figura 18.2. Nel paragrafo 13–6 abbiamo introdotto anche la grandezza D_0 che è uguale a $D_e - \frac{1}{2}h\nu$. Come illustra la figura 18.2, D_0 è la differenza tra lo stato vibrazionale più basso e la molecola dissociata. La grandezza D_0 può essere misurata spettroscopicamente, e nella tabella 18.2 sono elencati i valori di D_0 e D_e per alcune molecole biatomiche.

Tabella 18.2
Costanti molecolari di alcune molecole biatomiche. Questi parametri sono stati ricavati da diverse fonti e non rappresentano i valori più accurati, perché sono stati ottenuti con l'approssimazione del rotatore rigido-oscillatore armonico.

Molecola	Stato elettronico	Θ_{vib}/K	Θ_{rot}/K	D_0/kJ mol^{-1}	D_e/kJ mol^{-1}
H_2	$^1\Sigma_g^+$	6215	85.3	432.1	457.6
D_2	$^1\Sigma_g^+$	4394	42.7	435.6	453.9
Cl_2	$^1\Sigma_g^+$	805	0.351	239.2	242.3
Br_2	$^1\Sigma_g^+$	463	0.116	190.1	191.9
I_2	$^1\Sigma_g^+$	308	0.0537	148.8	150.3
O_2	$^3\Sigma_g^-$	2256	2.07	493.6	503.0
N_2	$^1\Sigma_g^+$	3374	2.88	941.6	953.0
CO	$^1\Sigma^+$	3103	2.77	1070	1085
NO	$^2\Pi_{1/2}$	2719	2.39	626.8	638.1
HCl	$^1\Sigma^+$	4227	15.02	427.8	445.2
HBr	$^1\Sigma^+$	3787	12.02	362.6	377.7
HI	$^1\Sigma^+$	3266	9.25	294.7	308.6
Na_2	$^1\Sigma_g^+$	229	0.221	71.1	72.1
K_2	$^1\Sigma_g^+$	133	0.081	53.5	54.1

18.4. A temperatura ambiente, molte molecole si trovano nello stato vibrazionale fondamentale

In questo paragrafo, calcolaremo la parte vibrazionale della funzione di partizione di una molecola biatomica con l'approssimazione dell'oscillatore armonico. Misurando i livelli energetici vibrazionali relativamente al fondo della buca di potenziale internucleare, le energie sono date da (paragrafo 5–4)

$$\varepsilon_v = \left(v + \tfrac{1}{2}\right) h\nu \qquad v = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{18.22}$$

con $\nu = (k/\mu)^{1/2}/2\pi$, dove k è la costante di forza della molecola e μ è la sua massa ridotta. La funzione di partizione vibrazionale q_{vib} diventa

$$\begin{aligned} q_{vib}(T) &= \sum_v e^{-\beta\varepsilon_v} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu} \\ &= e^{-\beta h\nu/2} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu v} \end{aligned}$$

Questa somma può essere facilmente calcolata se si riconosce la serie geometrica (Appendice I):

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

con $x = e^{-\beta h\nu} < 1$. Quindi, possiamo scrivere

$$\sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu v} = \sum_{v=0}^{\infty} \left(e^{-\beta h\nu}\right)^v = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

così $q_{vib}(T)$ diventa

$$q_{vib}(T) = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \tag{18.23}$$

Notare che questo è il termine vibrazionale incontrato nell'esempio 17–2, il quale presentava la funzione di partizione per il modello del rotatore rigido-oscillatore

armonico di un gas ideale biatomico. Se introduciamo la grandezza $\Theta_{vib} = h\nu/k_B$, chiamata *temperatura vibrazionale*, $q_{vib}(T)$ può essere scritta come segue

$$q_{vib}(T) = \frac{e^{-\Theta_{vib}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{vib}/T}} \tag{18.24}$$

Questo è uno dei rari casi in cui q si può sommare direttamente senza doverla approssimare con un integrale, come abbiamo fatto per il caso traslazionale nel paragrafo 18–1 e come faremo tra breve per il caso rotazionale nel paragrafo 18–5.

Possiamo calcolare l'energia media vibrazionale a partire da $q_{vib}(T)$

$$\langle E_{vib}\rangle = Nk_BT^2 \frac{d\ln q_{vib}}{dT} = Nk_B\left(\frac{\Theta_{vib}}{2} + \frac{\Theta_{vib}}{e^{\Theta_{vib}/T} - 1}\right) \tag{18.25}$$

La tabella 18.2 fornisce il valore di Θ_{vib} per alcune molecole biatomiche. Il contributo vibrazionale alla capacità termica molare è

$$\overline{C}_{V,vib} = \frac{d\langle\overline{E}_{vib}\rangle}{dT} = R\left(\frac{\Theta_{vib}}{T}\right)^2 \frac{e^{-\Theta_{vib}/T}}{\left(1 - e^{-\Theta_{vib}/T}\right)^2} \tag{18.26}$$

La figura 18.3 illustra il contributo vibrazionale di un gas ideale biatomico alla capacità termica molare in funzione della temperatura. Il limite di alta temperatura di $\overline{C}_{V,vib}$ è R e $\overline{C}_{V,vib}$ è la metà di questo valore per $T/\Theta_{vib} = 0.34$.

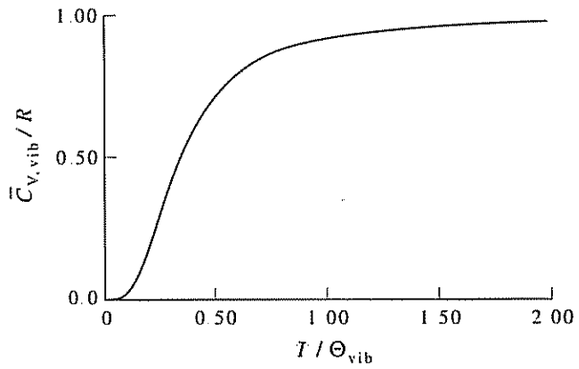


Figura 18.3
Il contributo vibrazionale alla capacità termica molare di un gas ideale biatomico in funzione della temperatura ridotta, T/Θ_{vib}.

ESEMPIO 18.2 Si calcoli il contributo vibrazionale alla capacità termica molare di N_2(g) a 1000 K. Il valore sperimentale è 3.43 J K^{-1} mol^{-1}.

Soluzione
Utilizziamo l'equazione 18.26 con $\Theta_{vib} = 3374$ (tabella 18.2). Perciò, abbiamo $\Theta_{vib}/T = 3.374$ e

$$\frac{\overline{C}_{V,vib}}{R} = (3.374)^2 \frac{e^{-3.374}}{(1 - e^{-3.374})^2} = 0.418$$

cioè

$$\overline{C}_{V,vib} = (0.418)(8.314\ \text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}) = 3.48\ \text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$$

L'accordo col valore sperimentale è abbastanza buono.

Una grandezza interessante da calcolare è la frazione di molecole presenti nei vari stati vibrazionali. La frazione di molecole nello stato vibrazionale v-esimo è

$$f_v = \frac{e^{-\beta h\nu(v+\frac{1}{2})}}{q_{\text{vib}}} \tag{18.27}$$

Se sostituiamo l'equazione 18.23 all'interno di questa equazione, otteniamo

$$f_v = \left(1 - e^{-\beta h\nu}\right) e^{-\beta h\nu v} = \left(1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}\right) e^{-v\Theta_{\text{vib}}/T} \tag{18.28}$$

L'esempio seguente illustra l'utilizzo di questa equazione.

ESEMPIO 18.3 Si usi l'equazione 18.28 per calcolare la frazione di molecole di $N_2(g)$ negli stati vibrazionali $v = 0$ e $v = 1$ a 300 K.

Soluzione
Calcoliamo prima $\exp(-\Theta_{\text{vib}}/T)$ per 300 K:

$$e^{-\Theta_{\text{vib}}/T} = e^{-3374\text{ K}/300\text{ K}} = e^{-11.25} = 1.31 \times 10^{-5}$$

Quindi,

$$f_0 = 1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T} \approx 1$$

e

$$f_1 = (1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T})e^{-\Theta_{\text{vib}}/T} \approx 1.31 \times 10^{-5}$$

Notare che a 300 K le molecole di azoto si trovano praticamente tutte nello stato vibrazionale fondamentale

La figura 18.4 mostra la popolazione dei livelli vibrazionali di $Br_2(g)$ a 300 K. Notare che la maggior parte delle molecole si trova nello stato vibrazionale fondamentale e che la popolazione degli stati vibrazionali superiori decresce esponenzialmente. Comunque, il bromo possiede una costante di forza minore e una massa più grande (e quindi un minor valore di Θ_{vib}) rispetto alla maggior parte delle molecole biatomiche, (cf. la tabella 18.2), così la popolazione degli stati vibrazionali eccitati di $Br_2(g)$ ad una data temperatura è maggiore rispetto a molte altre molecole.

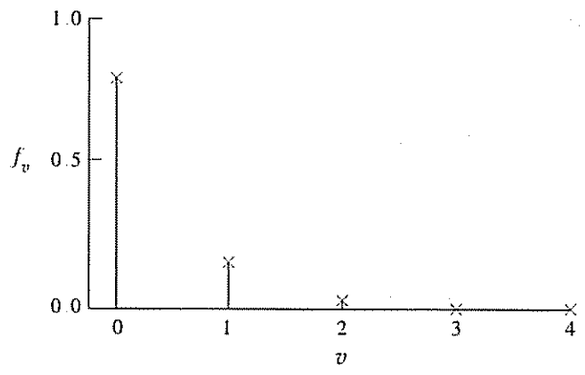


Figura 18.4
La popolazione dei livelli vibrazionali di $Br_2(g)$ a 300 K.

Possiamo utilizzare l'equazione 18.28 per calcolare la frazione di molecole in tutti gli stati vibrazionali eccitati. Questa quantità è data da $\sum_{v=1}^{\infty} f_v$ ma siccome $\sum_{v=0}^{\infty} f_v = 1$, possiamo scrivere

$$f_{v>0} = \sum_{v=1}^{\infty} f_v = 1 - f_0 = 1 - (1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T})$$

ossia semplicemente

$$f_{v>0} = e^{-\Theta_{\text{vib}}/T} = e^{-\beta h\nu} \tag{18.29}$$

La tabella 18.3 fornisce la frazione di molecole negli stati vibrazional eccitati per alcune molecole biatomiche.

Gas	Θ_{vib}/K	$f_{v>0}$ (T = 300 K)	$f_{v>0}$ (T = 1000 K)
H_2	6215	1.01×10^{-9}	2.00×10^{-3}
HCl	4227	7.59×10^{-7}	1.46×10^{-2}
N_2	3374	1.30×10^{-5}	3.43×10^{-2}
CO	3103	3.22×10^{-5}	4.49×10^{-2}
Cl_2	805	6.82×10^{-2}	4.47×10^{-1}
I_2	308	3.58×10^{-1}	7.35×10^{-1}

Tabella 18.3
La frazione di molecole negli stati vibrazionali eccitati a 300 K e 1000 K.

18.5. A temperature ordinarie, molte molecole si trovano in stati rotazionali eccitati

I livelli energetici di un rotatore rigido sono dati da (paragrafo 5–8)

$$\varepsilon_J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2I} \qquad J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{18.30a}$$

in cui I è il momento di inerzia del rotatore. Ogni livello energetico possiede degenerazione

$$g_J = 2J + 1 \tag{18.30b}$$

Usando le equazioni 18.30a e 18.30b, possiamo scrivere la funzione di partizione rotazionale di un rotatore rigido nel modo seguente

$$q_{\text{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta\hbar^2 J(J+1)/2I} \tag{18.31}$$

dove sommiamo sui livelli anziché sugli stati includendo esplicitamente la degenerazione. Per convenienza, introduciamo una grandezza che possiede le unità della temperatura ed è chiamata *temperatura rotazionale*, Θ_{rot}:

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2Ik_{\text{B}}} = \frac{hB}{k_{\text{B}}} \tag{18.32}$$

dove $B = h/8\pi^2 I$ (equazione 5.62). La sostituzione dell'equazione 18.32 nella 18.31 dà

$$q_{\text{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\Theta_{\text{rot}} J(J+1)/T} \tag{18.33}$$

Diversamente dalla funzione di partizione dell'oscillatore armonico, la somma dell'equazione 18.33 non si può scrivere in forma chiusa. Tuttavia, come verificheranno

i dati della tabella 18.2, il valore di Θ_{rot}/T è abbastanza piccolo a temperature ordinarie per le molecole biatomiche che non contengono atomi di idrogeno. Per esempio, per CO(g) Θ_{rot} è 2 77 K, quindi Θ_{rot}/T è circa 10^{-2} a temperatura ambiente. Proprio allo stesso modo in cui eravamo in grado di approssimare molto efficacemente la sommatoria che appare nell'equazione 18.4 per mezzo di un integrale, perché $\alpha = \beta h^2/8ma^2$ è tipicamente piccola a temperature normali, siamo ora capaci di approssimare la sommatoria dell'equazione 18.33 con un integrale perché Θ_{rot}/T è piccola per molte molecole a temperature ordinarie. Pertanto, è un'eccellente approssimazione scrivere $q_{rot}(T)$ come

$$q_{rot}(T) = \int_0^\infty (2J+1)e^{-\Theta_{rot}J(J+1)/T}dJ$$

Questo integrale è facile da calcolare perché se poniamo $x = J(J+1)$, allora $dx = (2J+1)dJ$ e $q_{rot}(T)$ diventa

$$\begin{aligned} q_{rot}(T) &= \int_0^\infty e^{-\Theta_{rot}x/T}dx \\ &= \frac{T}{\Theta_{rot}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \qquad \Theta_{rot} \ll T \end{aligned} \tag{18.34}$$

Si noti che questo è il termine rotazionale incontrato nell'esempio 17–2, il quale ha offerto una presentazione della funzione di partizione per il modello del rotatore rigido-oscillatore armonico di un gas ideale biatomico. Questa approssimazione migliora all'aumentare della temperatura e viene chiamato limite di alta temperatura. Per basse temperature o per molecole con grandi valori di Θ_{rot}, ad esempio $H_2(g)$ con $\Theta_{rot} = 85.3$ K, possiamo utilizzare direttamente l'equazione 18.33. Per esempio, i primi quattro termini dell'equazione 18 33 sono sufficienti per calcolare $q_{rot}(T)$ entro lo 0.1% per $T < 3\Theta_{rot}$. Per semplicità, faremo uso solamente del limite di alta temperatura, perché si ha $\Theta_{rot} \ll T$ per molte molecole a temperatura ambiente. (Si veda la tabella 18.2.)

L'energia rotazionale media è

$$\langle E_{rot}\rangle = Nk_BT^2\left(\frac{d\ln q_{rot}}{dT}\right) = Nk_BT$$

e il contributo rotazionale alla capacità termica molare è

$$\overline{C}_{V,rot} = R$$

Una molecola biatomica possiede due gradi di libertà rotazionali e ognuno fornisce il contributo $R/2$ a $\overline{C}_{V,rot}$.

Possiamo anche calcolare la frazione di molecole che si trovano nel livello rotazionale J:

$$\begin{aligned} f_J &= \frac{(2J+1)e^{-\Theta_{rot}J(J+1)/T}}{q_{rot}} \\ &= (2J+1)(\Theta_{rot}/T)e^{-\Theta_{rot}J(J+1)/T} \end{aligned} \tag{18.35}$$

ESEMPIO 18.4 Si usi l'equazione 18.35 per calcolare la popolazione dei livelli rotazionali di CO a 300 K.

Soluzione
Usando il valore $\Theta_{rot} = 2.77$ K, tratto dalla tabella 18.2, abbiamo che $\Theta_{rot}/T = 0.00923$ a 300 K. Quindi,

$$f_J = (2J+1)(0.00923)e^{-0.00923J(J+1)}$$

Possiamo presentare i nostri risultati in forma di tabella:

J	f_J
0	0.00923
2	0.0437
4	0.0691
6	0.0814
8	0.0807
10	0.0702
12	0.0547
16	0 0247
18	0.0145

Questi risultati sono disegnati nel grafico della figura 18.5.

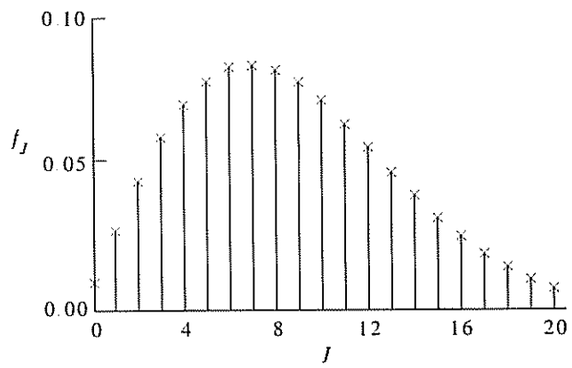


Figura 18.5
Frazione di molecole nel livello rotazionale J per CO a 300 K.

Contrariamente al caso dei livelli vibrazionali, a temperature ordinarie molte molecole si trovano nei livelli rotazionali eccitati. Possiamo stimare il valore più probabile di J trattando l'equazione 18.35 come se J fosse continuo e ponendo a zero la derivata rispetto a J per ottenere (esercizio 18–18)

$$J_{mp} \approx \left(\frac{T}{2\Theta_{rot}}\right)^{1/2} - \frac{1}{2} \tag{18.36}$$

Questa equazione fornisce il valore di 7 per CO a 300 K (in accordo con la figura 18 5).

Possiamo anche utilizzare l'equazione 18 35 per razionalizzare le intensità osservate delle linee dei rami P e R dello spettro vibro-rotazionale di una molecola biatomica (figura 13.2). Notare che nella figura 18.5 l'inviluppo delle righe è simile alle righe nei rami P e R della figura 13 2. La ragione per cui le due figure sono simili è che le intensità delle righe rotazionali sono proporzionali al numero di molecole nel livello rotazionale dal quale avviene la transizione. Perciò, osserviamo che la forma dei rami P e R rispecchia la popolazione termica dei livelli energetici rotazionali.

18.6. Le funzioni di partizione rotazionali contengono un numero di simmetria

Sebbene non sia evidente dal modo in cui abbiamo ricavato $q_{\text{rot}}(T)$, le equazioni 18.33 e 18.34 si applicano soltanto alle molecole biatomiche eteronucleari. La ragione sottostante è che la funzione d'onda di una molecola biatomica omonucleare deve possedere una certa simmetria rispetto all'interscambio dei due nuclei identici della molecola. In particolare, se i due nuclei possiedono spin intero (bosoni), la funzione d'onda molecolare deve essere simmetrica rispetto allo scambio dei due nuclei; se i nuclei possiedono spin semi-intero (fermioni), la funzione d'onda molecolare deve essere antisimmetrica. Questa richiesta di simmetria ha un profondo effetto sulla popolazione dei livelli energetici rotazionali di una molecola biatomica omonucleare, che si può comprendere solamente per mezzo di un'analisi accurata delle proprietà generali di simmetria della funzione d'onda di una molecola biatomica. Questa analisi è alquanto complicata e non verrà condotta in questa sede, tuttavia abbiamo bisogno del risultato finale. A temperature tali che $\Theta_{\text{rot}} \ll T$, relazione che abbiamo visto essere valida per la maggior parte delle molecole a temperature ordinarie, q_{rot} per una molecola biatomica omonucleare è

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{T}{2\Theta_{\text{rot}}} \tag{18.37}$$

Notare che questa equazione è uguale alla 18.34 per una molecola biatomica eteronucleare, eccetto il fattore 2 che compare al denominatore. Questo fattore proviene dalla simmetria addizionale della molecola biatomica omonucleare; in particolare, una molecola biatomica omonucleare possiede due orientazioni indistinguibili Esiste un asse di simmetria binario perpendicolare all'asse internucleare.

Le equazioni 18.34 e 18.37 si possono scrivere come un'equazione scrivendo q_{rot} nel modo seguente

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{T}{\sigma\Theta_{\text{rot}}} \tag{18.38}$$

dove $\sigma = 1$ per una molecola biatomica eteronucleare e 2 per una molecola biatomica omonucleare. Il fattore σ si chiama *numero di simmetria* della molecola e rappresenta il numero di orientazioni indistinguibili della molecola.

Avendo studiato ciascun contributo alla funzione di partizione molecolare di una molecola biatomica, possiamo ora includere l'approssimazione del rotatore rigido-oscillatore armonico nella funzione di partizione di una molecola biatomica per ottenere

$$\begin{aligned} q(V,T) &= q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{elet}} \\ &= \left(\frac{2\pi M k_{\text{B}} T}{h^2}\right)^{3/2} V \cdot \frac{T}{\sigma\Theta_{\text{rot}}} \cdot \frac{e^{-\Theta_{\text{vib}}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}} \cdot g_{e1} e^{D_e/k_{\text{B}}T} \end{aligned} \tag{18.39}$$

Va ricordato che questa espressione richiede che $\Theta_{\text{rot}} \ll T$, che sia popolato soltanto lo stato elettronico fondamentale, che lo zero dell'energia elettronica sia quello degli atomi separati a riposo nel loro stato fondamentale, infine che lo zero dell'energia vibrazionale sia quello al fondo della buca di potenziale internucleare dello stato elettronico più basso. Si noti che solamente q_{tras} è una funzione di V e che questa funzione è della forma $f(T)V$, la quale, come abbiamo visto in precedenza, è responsabile dell'equazione di stato del gas ideale.

ESEMPIO 18.5 Si ricavi un'espressione per l'energia molare $\overline{U}$ di un gas ideale biatomico, a partire dall'equazione 18.39 Si identifichi ciascuno dei termini

Soluzione
Cominciamo con

$$Q(N,V,T) = \frac{[q(V,T)]^N}{N!}$$

e

$$U = k_{\text{B}}T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} = N k_{\text{B}} T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$$

Facendo uso dell'equazione 18.39 per $q(V,T)$, abbiamo

$$\begin{aligned} \ln q &= \frac{3}{2}\ln T + \ln T - \frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T} - \ln(1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}) + \frac{D_e}{k_{\text{B}}T} \\ &\quad + \text{termini non contenenti } T \end{aligned}$$

Quindi,

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2T} + \frac{1}{T} + \frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T^2} + \frac{(\Theta_{\text{vib}}/T^2)e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}} - \frac{D_e}{k_{\text{B}}T^2}$$

e ponendo $N = N_{\text{A}}$ e $N_{\text{A}}k_{\text{B}} = R$ per una mole,

$$\overline{U} = \frac{3}{2}RT + RT + R\frac{\Theta_{\text{vib}}}{2} + R\frac{\Theta_{\text{vib}}e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}} - N_{\text{A}}D_e \tag{18.40}$$

Il primo termine rappresenta l'energia traslazionale media ($RT/2$ per ognuno dei tre gradi di libertà traslazionali), il secondo termine rappresenta l'energia rotazionale media ($RT/2$ per ciascuno dei due gradi di libertà rotazionali), il terzo termine rappresenta l'energia vibrazionale di punto zero, il quarto termine rappresenta la media dell'energia vibrazionale in eccedenza sull'energia vibrazionale di punto zero, infine l'ultimo termine rispecchia l'energia elettronica relativa allo zero che abbiamo scelto, cioè i due atomi separati a riposo nei rispettivi stati elettronici fondamentali.

La capacità termica si ottiene derivando l'equazione 18.40 rispetto a T:

$$\frac{\overline{C}_V}{R} = \frac{5}{2} + \left(\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}\right)^2 \frac{e^{-\Theta_{\text{vib}}T}}{(1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}T})^2} \tag{18.41}$$

La figura 17.3 presenta un confronto tra l'equazione 18.41 e i dati sperimentali per l'ossigeno. L'accordo è buono ed è caratteristico di ciò che si trova per altre proprietà. L'accordo può essere migliorato considerevolmente includendo le prime correzioni al modello del rotatore rigido-oscillatore armonico. Queste prendono in considerazione effetti come la distorsione centrifuga e l'anarmonicità. Il considerare questi effetti introduce un nuovo insieme di costanti molecolari, le quali possono essere tutte determinate spettroscopicamente e i loro valori sono disponibili in apposite tavole. L'utilizzo di tali parametri addizionali tratti dai dati spettroscopici può fornire valori calcolati della capacità termica che sono di fatto più precisi di quelli calorimetrici.

18.7. La funzione di partizione vibrazionale di una molecola poliatomica è il prodotto delle funzioni di partizione dell'oscillatore armonico per ciascuna coordinata normale

La discussione del paragrafo 18–3 sulle molecole biatomiche si applica altrettanto bene alle molecole poliatomiche, perciò si ha

$$Q(N,V,T) = \frac{[q(V,T)]^N}{N!}$$

Come prima, il numero di stati energetici traslazionali è sufficiente da solo a garantire che il numero di stati energetici a disposizione di ogni molecola sia molto maggiore del numero di molecole che si trovano nel sistema.

Come per le molecole biatomiche, usiamo l'approssimazione del rotatore rigido-oscillatore armonico. Ciò ci permette di separare il moto rotazionale dal moto vibrazionale della molecola, cosicché possiamo trattarli separatamente. Entrambi i problemi sono assai più complicati nel caso delle molecole poliatomiche rispetto alle molecole biatomiche. Ciò nonostante, possiamo scrivere l'analogo poliatomico dell'equazione 18.19:

$$Q(N,V,T) = \frac{(q_{\text{tras}}q_{\text{rot}}q_{\text{vib}}q_{\text{elet}})^N}{N!} \tag{18.42}$$

Nell'equazione 18.42, q_{tras} è data da

$$q_{\text{tras}}(V,T) = \left[\frac{2\pi M k_B T}{h^2}\right]^{3/2} V \tag{18.43}$$

dove M è la massa totale della molecola. Come zero dell'energia, scegliamo gli n atomi completamente separati nei loro rispettivi stati elettronici fondamentali. Pertanto, l'energia dello stato elettronico fondamentale è $-D_e$, quindi la funzione di partizione elettronica è

$$q_{\text{elet}} = g_{e1}e^{D_e/k_BT} + \cdots \tag{18.44}$$

Per calcolare $Q(N,V,T)$ dobbiamo esaminare q_{rot} e q_{vib}.

Nel paragrafo 13–9 abbiamo imparato che il moto vibrazionale di una molecola poliatomica si può esprimere in termini di coordinate normali (o modi normali). Introducendo le coordinate normali, il moto vibrazionale di una molecola poliatomica si può esprimere come un insieme di oscillatori armonici *indipendenti*. Quindi, l'energia vibrazionale di una molecola poliatomica può essere scritta nel modo seguente

$$\varepsilon_{\text{vib}} = \sum_{j=1}^{\alpha}\left(v_j + \tfrac{1}{2}\right)h\nu_j \qquad v_j = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{18.45}$$

in cui ν_j è la frequenza vibrazionale associata al modo normale j-esimo e α è il numero di gradi di libertà vibrazionali ($3n-5$ per una molecola lineare e $3n-6$ per una molecola non lineare, dove n è il numero di atomi della molecola). Dal momento che i modi normali sono indipendenti, si ha

$$q_{\text{vib}} = \prod_{j=1}^{\alpha}\frac{e^{-\Theta_{\text{vib},j}/2T}}{(1-e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T})} \tag{18.46}$$

$$E_{\text{vib}} = Nk_B\sum_{j=1}^{\alpha}\left(\frac{\Theta_{\text{vib},j}}{2} + \frac{\Theta_{\text{vib},j}e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}}{1-e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}}\right) \tag{18.47}$$

e

$$C_{\text{V,vib}} = Nk_B\sum_{j=1}^{\alpha}\left[\left(\frac{\Theta_{\text{vib},j}}{T}\right)^2\frac{e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}}{(1-e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T})^2}\right] \tag{18.48}$$

dove $\Theta_{\text{vib},j}$ è una temperatura vibrazionale caratteristica definita da

$$\Theta_{\text{vib},j} = \frac{h\nu_j}{k_B} \tag{18.49}$$

La tabella 18.4 riporta i valori di $\Theta_{\text{vib},j}$ per alcune molecole poliatomiche.

Tabella 18.4
Valori delle temperature rotazionali caratteristiche, delle temperature vibrazionali caratteristiche, di D_0 per lo stato fondamentale e del numero di simmetria, σ, per alcune molecole poliatomiche. I numeri tra parentesi indicano la degenerazione del modo

Molecola	Θ_{rot}/K	$\Theta_{\text{vib},j}$/K	D_0/kJ mol^{-1}	σ
CO_2	0.561	3360, 954(2), 1890	1596	2
H_2O	40.1, 20.9, 13.4	5360, 5160, 2290	917.6	2
NH_3	13.6, 13.6, 8.92	4800, 1360, 4880(2), 2330(2)	1158	3
ClO_2	2.50, 0.478, 0.400	1360, 640, 1600	378	2
SO_2	2.92, 0.495, 0.422	1660, 750, 1960	1063	2
N_2O	0.603	3200, 850(2), 1840	1104	2
NO_2	11.5, 0.624, 0.590	1900, 1080, 2330	928.0	2
CH_4	7.54, 7.54, 7.54	4170, 2180(2), 4320(3), 1870(3)	1642	12
CH_3Cl	7.32, 0.637, 0.637	4270, 1950, 1050, 4380(2) 2140(2), 1460(2)	1551	3
CCl_4	0.0823, 0.0823, 0.0823	660, 310(2), 1120(3), 450(3)	1292	12

ESEMPIO 18.6 Calcolare il contributo di ciascun modo normale alla capacità termica vibrazionale di CO_2 a 400 K.

Soluzione
I valori di $\Theta_{\text{vib},j}$ sono elencati nella tabella 18.4. Notare che il modo $\Theta_{\text{vib}} = 954$ K (modo di piegamento) è doppiamente degenere. Per $\Theta_{\text{vib},j} = 954$ K (il modo di piegamento doppiamente degenere),

$$\frac{\overline{C}_{V,j}}{R} = \left(\frac{954}{400}\right)^2\frac{e^{-954/400}}{(1-e^{-954/400})^2} = 0.635$$

Per $\Theta_{\text{vib},j} = 1890$ K (lo stiramento asimmetrico),

$$\frac{\overline{C}_{V,j}}{R} = \left(\frac{1890}{400}\right)^2\frac{e^{-1890/400}}{(1-e^{-1890/400})^2} = 0.202$$

Per $\Theta_{\text{vib},j} = 3360$ K (lo stiramento simmetrico),

$$\frac{\overline{C}_{V,j}}{R} = \left(\frac{3360}{400}\right)^2\frac{e^{-3360/400}}{(1-e^{-3360/400})^2} = 0.016$$

La capacità termica vibrazionale totale a 400 K è

$$\frac{\overline{C}_{\text{V,vib}}}{R} = 2(0.635) + 0.202 + 0.016 = 1.488$$

Notare che il contributo proveniente da ciascun modo decresce all'aumentare di $\Theta_{\text{vib},j}$. Siccome $\Theta_{\text{vib},j}$ è proporzionale alla frequenza del modo, sono richieste alte temperature per eccitare i modi aventi valori più grandi di $\Theta_{\text{vib},j}$. Nella figura 18.6 è illustrato il contributo da parte di ciascun modo alla capacità termica molare vibrazionale da 200 K a 2000 K.

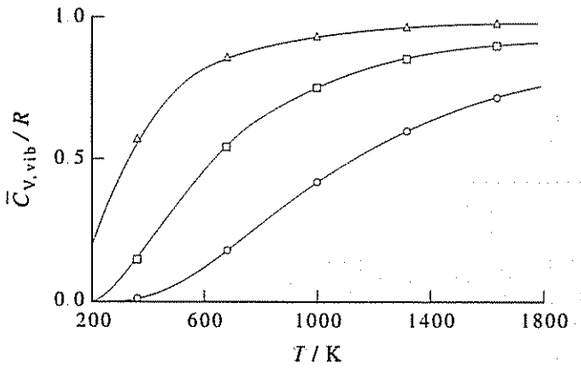


Figura 18.6
Il contributo di ciascun modo normale alla capacità termica molare vibrazionale di CO_2. La curva indicata con i triangoli corrisponde a $\Theta_{vib,j} = 954$ K; la curva indicata con i quadrati a $\Theta_{vib,j} = 1890$ K; infine la curva indicata con i cerchi a $\Theta_{vib,j} = 3360$ K. Si noti che i modi aventi i valori minori di $\Theta_{vib,j}$, o ν_j, contribuiscono di più ad una data temperatura.

18.8. L'espressione della funzione di partizione rotazionale di una molecola poliatomica dipende dalla forma della molecola stessa

In questo paragrafo discuteremo le funzioni di partizione rotazionali delle molecole poliatomiche. Consideriamo prima una molecola poliatomica lineare. Nell'ambito dell'approssimazione del rotatore rigido, le energie e le degenerazioni di una molecola poliatomica lineare sono uguali a quelle di una molecola biatomica, $\varepsilon_J = J(J+1)h^2/8\pi^2 I$ con $J = 0, 1, 2, \ldots$ e $g_J = 2J+1$. In questo caso, il momento di inerzia I è

$$I = \sum_{j=1}^{n} m_j d_j^2$$

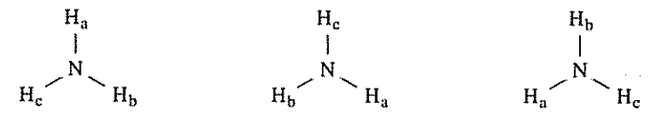
in cui d_j è la distanza del nucleo j-esimo dal centro di massa della molecola. Di conseguenza, la funzione di partizione rotazionale di una molecola poliatomica lineare è la stessa di quella di una molecola biatomica, cioè,

$$q_{rot} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \Theta_{rot}} \tag{18.50}$$

Come prima, abbiamo introdotto un numero di simmetria, che è uguale ad uno per molecole non simmetriche come N_2O e COS, mentre è uguale a due per molecole simmetriche come CO_2 e C_2H_2. Va ricordato che il numero di simmetria è il numero di modi differenti in cui si può ruotare la molecola, orientandola in una configurazione indistinguibile dall'originale.

ESEMPIO 18.7 Qual è il numero di simmetria dell'ammoniaca, NH_3?

Soluzione
L'ammoniaca è una molecola piramidale triangolare e, guardando lungo la direzione dell'asse ternario di simmetria, possiede le tre orientazioni indistinguibili mostrate qui sotto.



Quindi, il numero di simmetria è uguale a tre.

Nel capitolo 13, abbiamo appreso che le proprietà rotazionali delle molecole poliatomiche non lineari dipendono dalle grandezze relative dei loro momenti principali di inerzia. Se i tre momenti principali di inerzia sono tutti uguali, la molecola si chiama *rotatore sferico*. Se, fra i tre momenti, due sono uguali la molecola si chiama *rotatore simmetrico*. Se sono tutti e tre differenti, la molecola si chiama *rotatore asimmetrico*. Allo stesso modo in cui abbiamo definito una temperatura rotazionale caratteristica di una molecola biatomica per mezzo dell'equazione 18.32, $\Theta_{rot} = \hbar^2/2Ik_B$, ora definiamo tre temperature rotazionali caratteristiche in termini dei tre momenti principali di inerzia secondo la formula

$$\Theta_{rot,j} = \frac{\hbar^2}{2I_j k_B} \qquad j = A, B, C \tag{18.51}$$

Perciò, abbiamo a che fare coi vari casi

$$\Theta_{rot,A} = \Theta_{rot,B} = \Theta_{rot,C} \qquad \text{rotatore sferico}$$
$$\Theta_{rot,A} = \Theta_{rot,B} \neq \Theta_{rot,C} \qquad \text{rotatore simmetrico}$$
$$\Theta_{rot,A} \neq \Theta_{rot,B} \neq \Theta_{rot,C} \qquad \text{rotatore asimmetrico}$$

Il problema quantomeccanico del rotatore sferico può essere risolto esattamente e dà come risultato

$$\varepsilon_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \qquad g_J = (2J+1)^2 \qquad J = 0, 1, 2, \ldots \tag{18.52}$$

La funzione di partizione rotazionale è

$$q_{rot}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)^2 e^{-\hbar^2 J(J+1)/2Ik_B T} \tag{18.53}$$

Per quasi tutte le molecole descrivibili come rotatori sferici si ha $\Theta_{rot} \ll T$ a temperature ordinarie, pertanto convertiamo la somma dell'equazione 18.53 in un integrale:

$$q_{rot}(T) = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2J+1)^2 e^{-\Theta_{rot} J(J+1)/T} dJ$$

Notare che abbiamo incluso il numero di simmetria σ. Per $\Theta_{rot} \ll T$, i valori più importanti di J sono quelli elevati (esercizio 18–26), perciò possiamo trascurare il termine 1 in confronto con J nell'integrando dell'espressione precedente di q_{rot}, per ottenere

$$q_{rot}(T) = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} 4J^2 e^{-\Theta_{rot} J^2/T} dJ$$

Ponendo $\Theta_{rot}/T = a$, possiamo scrivere

$$q_{rot}(T) = \frac{4}{\sigma} \int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{4}{\sigma} \cdot \frac{1}{4a} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

ovvero, dopo aver rimpiazzato a con Θ_{rot}/T,

$$q_{rot}(T) = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T}{\Theta_{rot}}\right)^{3/2} \qquad \text{rotatore sferico} \tag{18.54}$$

Le espressioni corrispondenti per il rotatore simmetrico e per quello asimmetrico sono

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot,A}}}\right)\left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot,C}}}\right)^{1/2} \quad \text{rotatore simmetrico} \tag{18.55}$$

e

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_{\text{rot,A}}\Theta_{\text{rot,B}}\Theta_{\text{rot,C}}}\right)^{1/2} \quad \text{rotatore asimmetrico} \tag{18.56}$$

Si noti come l'equazione 18.56 si riduce alla 18.55 quando $\Theta_{\text{rot,A}} = \Theta_{\text{rot,B}}$ e come le equazioni 18.55 e 18.56 si riducono entrambe all'equazione 18.54 quando $\Theta_{\text{rot,A}} = \Theta_{\text{rot,B}} = \Theta_{\text{rot,C}}$. La tabella 18.4 riporta i valori di $\Theta_{\text{rot,A}}$, $\Theta_{\text{rot,B}}$ e $\Theta_{\text{rot,C}}$ di alcune molecole poliatomiche.

La media dell'energia rotazionale molare di una molecola poliatomica non lineare è

$$\begin{aligned}\overline{U}_{\text{rot}} &= N_{\text{A}}k_{\text{B}}T^2\left(\frac{d\ln q_{\text{rot}}(T)}{dT}\right)\\ &= RT^2\left(\frac{d\ln T^{3/2}}{dT}\right) = \frac{3RT}{2}\end{aligned}$$

cioè, $RT/2$ per ogni grado di libertà rotazionale e $\overline{C}_{V,\text{rot}} = 3R/2$.

18.9. I calcoli delle capacità termiche molari sono in ottimo accordo con i dati sperimentali

Ora possiamo utilizzare i risultati dei paragrafi 18–7 e 18–8 per costruire $q(V,T)$ per le molecole poliatomiche. Per un gas ideale di molecole poliatomiche lineari, $q(V,T)$ è il prodotto delle equazioni 18.43, 18.44, 18.46 e 18.50:

$$q(V,T) = \left(\frac{2\pi Mk_{\text{B}}T}{h^2}\right)^{3/2} V \cdot \frac{T}{\sigma\Theta_{\text{rot}}} \cdot \left(\prod_{j=1}^{3n-5}\frac{e^{-\Theta_{\text{vib},j}/2T}}{1-e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}}\right) \cdot g_{e1}e^{D_e/k_{\text{B}}T} \tag{18.57}$$

L'energia è

$$\frac{U}{Nk_{\text{B}}T} = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \sum_{j=1}^{3n-5}\left(\frac{\Theta_{\text{vib},j}}{2T} + \frac{\Theta_{\text{vib},j}/T}{e^{\Theta_{\text{vib},j}/T}-1}\right) - \frac{D_e}{k_{\text{B}}T} \tag{18.58}$$

e la capacità termica è

$$\frac{C_V}{Nk_{\text{B}}} = \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \sum_{j=1}^{3n-5}\left(\frac{\Theta_{\text{vib},j}}{T}\right)^2\frac{e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}}{(1-e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T})^2} \tag{18.59}$$

Per un gas ideale di molecole poliatomiche non lineari, si ha

$$\begin{aligned}q(V,T) = \left(\frac{2\pi Mk_{\text{B}}T}{h^2}\right)^{3/2} V \cdot \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_{\text{rot,A}}\Theta_{\text{rot,B}}\Theta_{\text{rot,C}}}\right)^{1/2}\\ \times\left[\prod_{j=1}^{3n-6}\frac{e^{-\Theta_{\text{vib},j}/2T}}{(1-e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T})}\right]\cdot g_{e1}e^{D_e/k_{\text{B}}T}\end{aligned} \tag{18.60}$$

$$\frac{U}{Nk_{\text{B}}T} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \sum_{j=1}^{3n-6}\left(\frac{\Theta_{\text{vib},j}}{2T} + \frac{\Theta_{\text{vib},j}/T}{e^{\Theta_{\text{vib},j}/T}-1}\right) - \frac{D_e}{k_{\text{B}}T} \tag{18.61}$$

e

$$\frac{C_V}{Nk_{\text{B}}} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \sum_{j=1}^{3n-6}\left(\frac{\Theta_{\text{vib},j}}{T}\right)^2\frac{e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}}{(1-e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T})^2} \tag{18.62}$$

ESEMPIO 18.8 Calcolare la capacità termica molare dell'acqua allo stato gassoso a 300 K.

Soluzione

Usiamo l'equazione 18.62 con $\Theta_{\text{vib},j}$ = 2290 K, 5160 K e 5360 K (tabella 18.4). Per $\Theta_{\text{vib},j}$ = 2290 K,

$$\frac{\overline{C}_{V,j}}{R} = \left(\frac{2290}{300}\right)^2\frac{e^{2290/300}}{(e^{2290/300}-1)^2} = 0.0282$$

Analogamente, si ha $\overline{C}_{V,j}/R = 1.00\times10^{-5}$ per $\Theta_{\text{vib},j}$ = 5160 K e 5.56×10^{-6} per $\Theta_{\text{vib},j}$ = 5360 K. La capacità termica molare totale dell'acqua a 300 K è

$$\frac{\overline{C}_V}{R} = 3.000 + 0.0282 + 1.00\times10^{-5} + 5.56\times10^{-6} = 3.028$$

Il valore sperimentale è 3.011. Notare che i gradi di libertà vibrazionali contribuiscono molto poco alla capacità termica molare dell'acqua a 300 K. Il valore calcolato e quello sperimentale a 1000 K sono rispettivamente 3.948 e 3.952. La figura 18.7 illustra la capacità termica molare dell'acqua da 300 K a 1200 K.

La tabella 18.5 fornisce il contributo vibrazionale alla capacità termica molare a 300 K per una varietà di molecole di diversa forma. Si può osservare che i contributi vibrazionali sono lontani dai loro limiti di alta temperatura e che l'accordo tra il valore calcolato e quello sperimentale di $\overline{C}_V/R$ è buono. Un calcolo per molecole più complicate mostrerebbe un simile accordo tra i valori calcolati ed i dati sperimentali.

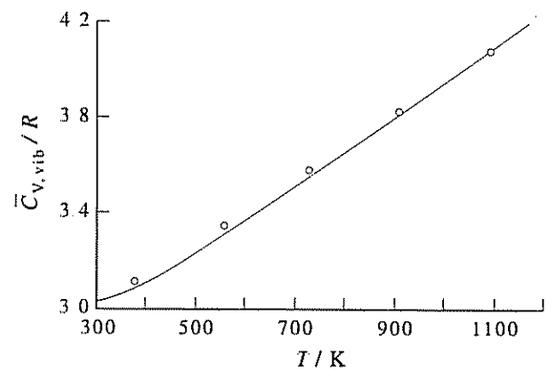


Figura 18.7
Confronto tra la capacità termica molare del vapore d'acqua calcolata con l'equazione 18.62 ed il valore sperimentale. I dati sperimentali sono indicati per mezzo di cerchi.

Tabella 18.5
Contributi vibrazionali alla capacità termica molare di alcune molecole poliatomiche a 300 K.

Molecola	Θ_{vib}/K	Degenerazione	Contributo vibrazionale a $\overline{C}_V$	$\overline{C}_{V,vib}/R$	$\overline{C}_V/R$ totale (calc.)	$\overline{C}_V/R$ totale (sper.)
CO_2	1890	1	0.073			
	3360	1	0.000			
	954	2	0.458	0.99	3.49	3.46
N_2O	1840	1	0.082			
	3200	1	0.003			
	850	2	0.533	1.15	2.65	
NH_3	4800	1	0.000			
	1360	1	0.226			
	4880	2	0.000			
	2330	2	0.026	0.28	3.28	
CH_4	4170	1	0.000			
	2180	2	0.037			
	4320	3	0.000			
	1870	3	0.077	0.30	3.30	3.29
H_2O	2290	1	0.028			
	5160	1	0.000			
	5360	1	0.000	0.03	3.03	3.01

Esercizi

18–1. L'equazione 18.7 mostra che $\langle\varepsilon_{tras}\rangle = \frac{3}{2}k_BT$ in tre dimensioni, e l'esercizio 18–3 mostra che $\langle\varepsilon_{tras}\rangle = \frac{1}{2}k_BT$ in una dimensione e $\frac{2}{2}k_BT$ in due dimensioni. Far vedere che i valori tipici dei numeri quantici traslazionali a temperatura ambiente sono $O(10^9)$ per $m = 10^{-26}$ kg, $a = 1$ dm e $T = 300$ K.

18–2. Dimostrare che la differenza tra i termini successivi nella sommatoria dell'equazione 18.4 è molto piccola per $m = 10^{-26}$ kg, $a = 1$ dm e $T = 300$ K. Dall'esercizio 18–1 va ricordato che i valori tipici di n sono $O(10^9)$.

18–3. Si mostri che

$$q_{tras}(a,T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{1/2} a$$

in una dimensione e che

$$q_{tras}(a,T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right) a^2$$

in due dimensioni. Si usino questi risultati per far vedere che $\langle\varepsilon_{tras}\rangle$ riceve un contributo al suo valore totale di $k_BT/2$ per ogni dimensione.

18–4. Utilizzando i dati della tabella 8.6, calcolare la frazione di atomi di sodio nel primo stato eccitato a 300 K, 1000 K e 2000 K.

18–5. Utilizzando i dati della tabella 18.1, calcolare la frazione di atomi di litio nel primo stato eccitato a 300 K, 1000 K e 2000 K.

18–6. Dimostrare che ogni dimensione dà un contributo di $R/2$ alla capacità termica molare traslazionale

18–7. Usando i valori di Θ_{vib} e D_0 della tabella 18.2, si calcolino i valori di D_e per CO, NO e K_2.

18–8. Calcolare la temperatura vibrazionale caratteristica Θ_{vib} per H_2(g) e D_2(g) ($\tilde{\nu}_{H_2} = 4320$ cm^{-1} e $\tilde{\nu}_{D_2} = 3054$ cm^{-1}).

18–9. Si faccia un grafico del contributo vibrazionale alla capacità termica molare di Cl_2(g) da 250 K a 1000 K.

18–10. Disegnare un grafico della frazione di molecole di HCl(g) nei primi stati vibrazionali a 300 K e 1000 K.

18–11. Si calcoli la frazione di molecole che si trovano nello stato vibrazionale fondamentale ed in tutti gli stati eccitati a 300 K per ognuna delle molecole elencate nella tabella 18.2.

18–12. Si calcoli il valore della temperatura rotazionale caratteristica Θ_{rot} per $H_2(g)$ e $D_2(g)$. (Le lunghezze di legame di H_2 e D_2 sono 74.16 pm.) La massa atomica del deuterio è 2.014.

18–13. La media dell'energia rotazionale molare di una molecola biatomica è RT. Dimostrare che i valori tipici di J sono dati da $J(J+1) = T/\Theta_{rot}$. Quali sono i valori tipici di J per $N_2(g)$ a 300 K?

18–14. Esiste una procedura matematica per calcolare l'errore che si commette nel sostituire una sommatoria con un integrale, come noi facciamo per le funzioni di partizione traslazionali e rotazionali. Questa viene detta formula di sommatoria di Eulero-Maclaurin e possiede il seguente andamento:

$$\sum_{n=a}^{b} f(n) = \int_a^b f(n)dn + \frac{1}{2}\{f(b)+f(a)\} - \frac{1}{12}\left\{\left.\frac{df}{dn}\right|_{n=a} - \left.\frac{df}{dn}\right|_{n=b}\right\} + \frac{1}{720}\left\{\left.\frac{d^3f}{dn^3}\right|_{n=a} - \left.\frac{d^3f}{dn^3}\right|_{n=b}\right\} + \cdots$$

Si applichi questa formula all'equazione 18.33 per ottenere

$$q_{rot}(T) = \frac{T}{\Theta_{rot}}\left\{1 + \frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_{rot}}{T}\right) + \frac{1}{15}\left(\frac{\Theta_{rot}}{T}\right)^2 + O\left[\left(\frac{\Theta_{rot}}{T}\right)^3\right]\right\}$$

Si calcoli la correzione sostituendo l'equazione 18.33 con un integrale per $N_2(g)$ a 300 K; $H_2(g)$ a 300 K (essendo così leggero, H_2 è un esempio estremo).

18–15. Si applichi la formula di sommatoria di Eulero-Maclaurin (esercizio 18–14) alla versione unidimensionale dell'equazione 18.4 per ottenere

$$q_{tras}(a,T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{1/2} a + \left[\frac{1}{2} + \frac{h^2}{48ma^2k_BT}\right] e^{-h^2/8ma^2k_BT}$$

Si faccia vedere che la correzione ammonta a circa il 10^{-8}% per $m = 10^{-26}$ kg, $a = 1$ dm e $T = 300$ K.

18–16. Siamo stati capaci di calcolare esattamente la funzione di partizione vibrazionale di un oscillatore armonico riconoscendo la sommatoria come una serie geometrica. Si applichi la formula di sommatoria di Eulero-Maclaurin (esercizio 18–14) a questo caso e si dimostri che

$$\sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta(v+\frac{1}{2})h\nu} = e^{-\Theta_{vib}/2T}\sum_{v=0}^{\infty} e^{-v\Theta_{vib}/T} = e^{-\Theta_{vib}/2T}\left[\frac{T}{\Theta_{vib}} + \frac{1}{2} + \frac{\Theta_{vib}}{12T} + \cdots\right]$$

Si mostri che le correzioni dovute alla sostituzione della sommatoria con un integrale sono molto importanti per $O_2(g)$ a 300 K. Fortunatamente, in questo caso non abbiamo bisogno di sostituire la sommatoria con un integrale.

18–17. Si faccia un grafico della frazione di molecole di NO(g) nei vari livelli rotazionali a 300 K e a 1000 K.

18–18. Dimostrare che il valore di J nel punto di massimo del grafico di f_J in funzione di J (equazione 18.35) è dato da

$$J_{max} \approx \left(\frac{T}{2\Theta_{rot}}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

Suggerimento: Considerare J come una variabile continua. Usare questo risultato per verificare i valori di J in corrispondenza dei massimi nei grafici dell'esercizio 18–17.

18–19. La capacità termica sperimentale di $N_2(g)$ si può adattare alla formula empirica

$$\overline{C}_V(T)/R = 2.283 + (6.291\times10^{-4}\ \text{K}^{-1})T - (5.0\times10^{-10}\ \text{K}^{-2})T^2$$

sull'intervallo di temperature 300 K $< T <$ 1500 K. Disegnare $\overline{C}_V(T)/R$ in funzione di T su questo intervallo facendo uso dell'equazione 18.41 e confrontare il risultato con la curva sperimentale.

18–20. La capacità termica sperimentale di CO(g) si può adattare alla formula empirica

$$\overline{C}_V(T)/R = 2.192 + (9.240\times10^{-4}\ \text{K}^{-1})T - (1.41\times10^{-7}\ \text{K}^{-2})T^2$$

sull'intervallo di temperature 300 K $< T <$ 1500 K. Disegnare $\overline{C}_V(T)/R$ in funzione di T su questo intervallo facendo uso dell'equazione 18.41 e confrontare il risultato con la curva sperimentale.

18–21. Si calcoli il contributo di ciascun modo mormale alla capacità termica molare vibrazionale di $H_2O(g)$ a 600 K.

18–22. In analogia alla temperatura vibrazionale caratteristica, possiamo definire una temperatura elettronica caratteristica per mezzo di

$$\Theta_{elet,j} = \frac{\varepsilon_{ej}}{k_B}$$

dove ε_{ej} è l'energia dello stato eccitato j-esimo relativa allo stato fondamentale. Dimostrare che se definiamo come zero dell'energia lo stato fondamentale, allora

$$q_{elet} = g_0 + g_1 e^{-\Theta_{elet\,1}/T} + g_2 e^{-\Theta_{elet\,2}/T} + \cdots$$

I primo ed il secondo stato elettronico eccitato di O(g) si trovano a 158.2 cm^{-1} e 226.5 cm^{-1} al di sopra dello stato elettronico fondamentale. Dati $g_0 = 5$, $g_1 = 3$ e $g_2 = 1$, calcolare i valori di $\Theta_{elet\,1}$, $\Theta_{elet\,2}$ e q_{elet} (ignorando ogni stato superiore) per O(g) a 5000 K.

18–23. Determinare i numeri di simmetria per H_2O, HOD, CH_4, SF_6, C_2H_2 e C_2H_4.

18–24. La molecola di HCN(g) è lineare e le risultanti costanti determinate spettroscopicamente sono $I = 18.816\times10^{-47}$ kg·m^2, $\tilde{\nu}_1 = 2096.7$ cm^{-1} (stiramento HC–N), $\tilde{\nu}_2 = 713.46$ cm^{-1} (piegamento H–C–N, doppiamente degenere) e $\tilde{\nu}_3 = 3311.47$ cm^{-1} (stiramento H–C). Calcolare i valori di Θ_{rot}, Θ_{vib} e $\overline{C}_V$ a 3000 K.

18–25. La molecola dell'acetilene è lineare, la lunghezza del legame C≡C è di 120.3 pm, mentre la lunghezza del legame C–H è di 106.0 pm. Qual è il numero di simmetria dell'acetilene? Determinare il momento di inerzia (paragrafo 13–8) dell'acetilene e calcolare il valore di Θ_{rot}. Le frequenze fondamentali dei modi normali sono $\tilde{\nu}_1 = 1975$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}_2 = 3370$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}_3 = 3277$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}_4 = 729$ cm^{-1}, e $\tilde{\nu}_5 = 600$ cm^{-1}. I modi normali $\tilde{\nu}_4$ e $\tilde{\nu}_5$ sono doppiamente degeneri. Tutti gli altri modi sono non degeneri. Calcolare $\Theta_{vib,j}$ e $\overline{C}_V$ a 300 K.

18–26. Si faccia il grafico dell'argomento della sommatoria che appare nell'equazione 18.53 in funzione di J e si dimostri che i valori più importanti di J sono grandi per $T \gg \Theta_{rot}$. Si sfrutti questo fatto nel passare dall'equazione 18.53 alla 18.54.

18–27. Si usi la formula di sommatoria di Eulero-Maclaurin (esercizio 18–14) per dimostrare che

$$q_{rot}(T) = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{T}{\Theta_{rot}}\right)^{3/2} + \frac{1}{6} + O\left(\frac{\Theta_{rot}}{T}\right)$$

per una molecola descrivibile come rotatore sferico. Si faccia vedere che l'errore dovuto alla sostituzione dell'equazione 18.53 con un integrale è di circa l'1% per CH_4 e 0.001% per CCl_4 a 300 K.

18–28. Le lunghezze dei legami N–N e N–O nella molecola (lineare) N_2O sono rispettivamente di 109 8 pm e 121 8 pm. Calcolare il centro di massa e il momento di inerzia di $^{14}N^{14}N^{16}O$. Confrontare il risultato con il valore ottenuto da Θ_{rot} nella tabella 18.4.

18–29. La molecola triatomica $NO_2(g)$ è piegata. I dati determinati con misurazioni spettroscopiche sono $\tilde{\nu}_1 = 1319.7\ cm^{-1}$, $\tilde{\nu}_2 = 749.8\ cm^{-1}$, $\tilde{\nu}_3 = 1617.75\ cm^{-1}$, $\tilde{A}_0 = 8.0012\ cm^{-1}$, $\tilde{B}_0 = 0.43304\ cm^{-1}$ e $\tilde{C}_0 = 0.41040\ cm^{-1}$. Determinare le tre temperature vibrazionali caratteristiche e le temperature rotazionali caratteristiche per ciascuno degli assi principali di $NO_2(g)$ a 1000 K. Calcolare il valore di $\overline{C}_V$ a 1000 K.

18–30. La capacità termica sperimentale di $NH_3(g)$ si può adattare alla formula empirica

$$\overline{C}_V(T)/R = 2.115 + (3.919 \times 10^{-3}\ K^{-1})T - (3.66 \times 10^{-7}\ K^{-2})T^2$$

sull'intervallo di temperature 300 K $< T <$ 1500 K. Disegnare il grafico di $\overline{C}_V(T)/R$ in funzione di T in questo intervallo usando l'equazione 18.62 ed i parametri molecolari della tabella 18.4. Infine, confrontare i risultati con la curva sperimentale.

18–31. La capacità termica sperimentale di $SO_2(g)$ si può adattare alla formula empirica

$$\overline{C}_V(T)/R = 6.8711 - \frac{1454.62\ K}{T} + \frac{160\,351\ K^2}{T^2}$$

sull'intervallo di temperature 300 K $< T <$ 1500 K. Disegnare il grafico di $\overline{C}_V(T)/R$ in funzione di T in questo intervallo usando l'equazione 18.62 ed i parametri molecolari della tabella 18 4. Infine, confrontare i risultati con la curva sperimentale.

18–32. La capacità termica sperimentale di $CH_4(g)$ si può adattare alla formula empirica

$$\overline{C}_V(T)/R = 1.099 + (7.27 \times 10^{-3}\ K^{-1})T + (1.34 \times 10^{-7}\ K^{-2})T^2 - (8.67 \times 10^{-10}\ K^{-3})T^3$$

sull'intervallo di temperature 300 K $< T <$ 1500 K. Disegnare il grafico di $\overline{C}_V(T)/R$ in funzione di T in questo intervallo usando l'equazione 18.62 ed i parametri molecolari della tabella 18 4. Infine, confrontare i risultati con la curva sperimentale.

18–33. Dimostrare che il momento di inerzia di una molecola biatomica è μR_e^2, dove μ è la massa ridotta e R_e è la lunghezza di legame di equilibrio.

18–34. Dato che i valori di Θ_{rot} e Θ_{vib} per H_2 sono rispettivamente 85 3 K e 6215 K, si calcolino queste quantità per HD e D_2. *Suggerimento*: Si usi l'approssimazione di Born-Oppenheimer.

18–35. Utilizzando il risultato per $q_{rot}(T)$ ottenuto nell'esercizio 18–14, si ricavino le correzioni alle espressioni $\langle E_{rot}\rangle = RT$ e $C_{V,rot} = R$ date nel paragrafo 18–5. Si esprima il risultato in termini di potenze di Θ_{rot}/T.

18–36. Dimostrare che le grandezze termodinamiche P e C_V sono indipendenti dalla scelta dello zero dell'energia.

18–37. Una certa quantità di azoto molecolare viene riscaldata in un arco elettrico. Qui sotto sono elencate determinazioni spettroscopiche delle popolazioni relative dei livelli vibrazionali eccitati.

v	0	1	2	3	4	...
$\frac{f_v}{f_0}$	1 000	0 200	0.040	0.008	0.002	...

L'azoto si trova in equilibrio termodinamico rispetto all'energia vibrazionale? Qual è la temperatura vibrazionale del gas? Questo valore è necessariamente uguale alla temperatura traslazionale? Perché?

18–38. Si consideri un sistema di molecole biatomiche indipendenti vincolate a muoversi su un piano, cioè, un gas ideale biatomico bidimensionale. Quanti gradi di libertà possiede una molecola biatomica bidimensionale? Dato che gli autovalori dell'energia di un rotatore rigido bidimensionale sono

$$\varepsilon_J = \frac{\hbar^2 J^2}{2I} \qquad J = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

(dove I è il momento di inerzia della molecola) aventi una degenerazione $g_J = 2$ per tutti i valori di J eccetto $J = 0$, si ricavi un'espressione per la funzione di partizione rotazionale. La funzione di partizione vibrazionale è uguale a quella di un gas biatomico tridimensionale. Si scriva per esteso

$$q(T) = q_{trasl}(T)q_{rot}(T)q_{vib}(T)$$

e si ottenga un'espressione per l'energia media di questo gas ideale biatomico bidimensionale.

18–39. Quali capacità termiche molari a volume costante vi aspettereste per i gas seguenti, sotto condizioni classiche: (a) Ne, (b) O_2, (c) H_2O, (d) CO_2 e (e) $CHCl_3$?

18–40. Nel capitolo 13, abbiamo imparato che il modello dell'oscillatore armonico può essere corretto per includere l'anarmonicità. L'energia dell'oscillatore anarmonico era data da (equazione 13 21)

$$\tilde{\varepsilon}_v = \left(v + \tfrac{1}{2}\right)\tilde{\nu}_e - \tilde{x}_e\tilde{\nu}_e\left(v + \tfrac{1}{2}\right)^2 + \cdots$$

dove la frequenza $\tilde{\nu}_e$ viene espressa in cm^{-1}. Sostituire questa espressione di $\tilde{\varepsilon}_v$ nella sommatoria della funzione di partizione vibrazionale per ottenere

$$q_{vib}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta\tilde{\nu}_e(v+\frac{1}{2})}e^{\beta\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e(v+\frac{1}{2})^2}$$

Sviluppare ora il secondo fattore nell'argomento della sommatoria, tenendo solamente il termine lineare in $\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e$, ottenendo

$$q_{vib}(T) = \frac{e^{-\Theta_{vib}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{vib}/T}} + \beta\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e e^{-\Theta_{vib}/2T}\sum_{v=0}^{\infty}\left(v + \tfrac{1}{2}\right)^2 e^{-\Theta_{vib}v/T} + \cdots$$

dove $\Theta_{vib}/T = \beta\tilde{\nu}_e$. Dato che (esercizio I–15)

$$\sum_{v=0}^{\infty} vx^v = \frac{x}{(1-x)^2}$$

e

$$\sum_{v=0}^{\infty} v^2x^v = \frac{x^2 + x}{(1-x)^3}$$

dimostrare che

$$q_{vib}(T) = q_{vib,ho}(T)\left[1 + \beta\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e\left(\tfrac{1}{4} + 2q_{vib,ho}^2(T)\right) + \cdots\right]$$

in cui $q_{vib,oa}(T)$ è la funzione di partizione dell'oscillatore armonico. Fare una stima della grandezza della correzione per $Cl_2(g)$ a 300 K, per cui si ha $\Theta_{vib} =$ 805 K e $\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e = 2.675\ cm^{-1}$.

18–41. Si dimostri che

$$\int_0^\infty e^{-\alpha n^2} dn \approx \int_1^\infty e^{-\alpha n^2} dn$$

se α è molto piccola. *Suggerimento*: Si fornisca una prova che

$$\int_0^1 e^{-\alpha n^2} dn \ll \int_0^\infty e^{-\alpha n^2} dn$$

sviluppando l'esponenziale che appare nel primo integrale.

18–42. In questo esercizio, ricaveremo un'espressione per il numero di stati energetici traslazionali aventi energia (traslazionale) compresa tra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$. Questa espressione è essenzialmente la degenerazione dello stato la cui energia è

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad n_x,\ n_y,\ n_z = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots \tag{1}$$

La degenerazione è data dal numero di modi in cui l'intero $M = 8ma^2\varepsilon/h^2$ può essere scritto come la somma dei quadrati di tre interi positivi. In generale, questa è una funzione irregolare e discontinua di M (il numero di modi sarà zero per molti valori di M), ma diventa regolare per grandi M e possiamo ricavare una semplice espressione per essa. Si consideri lo spazio tridimensionale generato da n_x, n_y e n_z. Esiste una corrispondenza uno ad uno tra gli stati energetici dati dall'equazione 1 ed i punti in questo spazio n_x, n_y, n_z aventi le coordinate assegnate da interi positivi. La figura 18.8 illustra una versione bidimensionale di questo spazio. L'equazione 1 è l'equazione di una sfera di raggio $R = (8ma^2\varepsilon/h^2)^{1/2}$ in questo spazio

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{8ma^2\varepsilon}{h^2} = R^2$$

Noi vogliamo calcolare il numero di punti reticolari che giacciono ad una qualche distanza fissa dall'origine in questo spazio. In generale, ciò è molto difficile, ma per grandi R possiamo procedere come segue. Trattiamo R, o ε, come una variabile continua e ci domandiamo qual è il numero di punti del reticolo che si trovano tra ε e $\varepsilon + \Delta\varepsilon$. Per calcolare questa quantità è conveniente calcolare prima il numero di punti reticolari corrispondenti ad un'energia $\leq \varepsilon$. Per grandi ε, si può fare un'eccellente approssimazione uguagliando il numero di punti reticolari in accordo con un'energia $\leq \varepsilon$ con il volume di un ottante di una sfera di raggio R. Prendiamo in considerazione soltanto un ottante perché n_x, n_y e n_z sono vincolati ad essere interi positivi. Se indichiamo il numero di tali stati con $\Phi(\varepsilon)$, possiamo scrivere

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{8}\left(\frac{4\pi R^3}{3}\right) = \frac{\pi}{6}\left(\frac{8ma^2\varepsilon}{h^2}\right)^{3/2}$$

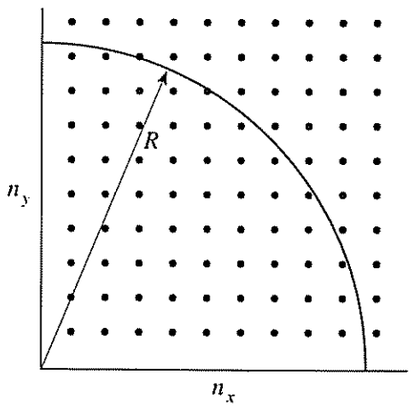


Figura 18.8
Versione bidimensionale dello spazio (n_x, n_y, n_z), lo spazio avente i numeri quantici n_x, n_y e n_z come assi. Ciascun punto corrisponde ad un'energia di una particella in una scatola (bidimensionale).

Il numero di stati con energia compresa tra ε e $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ ($\Delta\varepsilon/\varepsilon \ll 1$) è

$$\omega(\varepsilon, \Delta\varepsilon) = \Phi(\varepsilon + \Delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon)$$

Si dimostri che vale la relazione

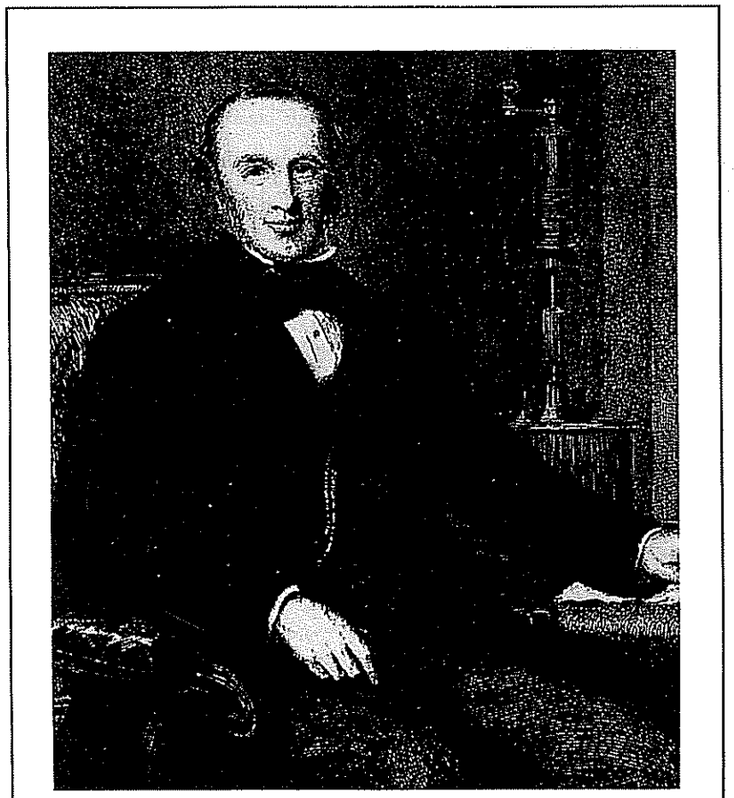
$$\omega(\varepsilon, \Delta\varepsilon) = \frac{\pi}{4}\left(\frac{8ma^2}{h^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}\Delta\varepsilon + O[(\Delta\varepsilon)^2]$$

Si faccia vedere che se prendiamo $\varepsilon = 3k_B T/2$, $T = 300$ K, $m = 10^{-25}$ kg, $a = 1$ dm e $\Delta\varepsilon$ uguale a 0.010ε (in altre parole il 1% di ε), allora $\omega(\varepsilon, \Delta\varepsilon)$ è $O(10^{28})$ Così, anche per un sistema semplice come una singola particella contenuta in una scatola, la degenerazione può essere molto grande a temperatura ambiente.

18–43. Si può scrivere la funzione di partizione traslazionale come un singolo integrale sulle energie ε se includiamo la degenerazione

$$q_{\text{tras}}(V, T) = \int_0^\infty \omega(\varepsilon) e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon$$

in cui $\omega(\varepsilon)d\varepsilon$ è il numero di stati con energia compresa tra ε e $\varepsilon + d\varepsilon$. Utilizzando il risultato dell'esercizio precedente, si dimostri che $q_{\text{tras}}(V, T)$ è la stessa di quella fornita nell'equazione 18 6.



James Prescott Joule nacque a Salford, vicino a Manchester, in Inghilterra, il 24 dicembre 1818, e morì nel 1889. Egli e il suo fratello maggiore ebbero come insegnante a domicilio John Dalton, quando quest'ultimo aveva circa 70 anni. Il padre di Joule era un ricco produttore di birra, che permise a Joule di essere libero dal doversi procurare un lavoro. Joule condusse i suoi esperimenti in laboratori che costruì a proprie spese in casa sua o nella birreria del padre. Dal 1837 al 1847 eseguì una serie di esperimenti che condussero alla legge generale della conservazione dell'energia e all'equivalente meccanico del calore. Joule annunciò tutte le sue misurazioni in una conferenza pubblica alla chiesa di Sant'Anna a Manchester, e, siccome le sue prime relazioni furono bocciate dalla British Association, più tardi pubblicò le sue lezioni nel *Manchester Courier*, un quotidiano per il quale suo fratello scriveva critiche musicali. Nel 1847, presentò i suoi risultati al convegno della British Association a Oxford, dove il ventiduenne William Thomson (più tardi Lord Kelvin) apprezzò immediatamente l'importanza del lavoro di Joule. In seguito Thomson chiese a Joule di eseguire degli esperimenti sull'espansione dei gas. Il suo lavoro condusse alla scoperta dell'effetto Joule-Thomson, che dimostrò che un gas non ideale si raffredda quando viene sottoposto ad un'espansione libera. Joule fu eletto alla Royal Society nel 1850. In tarda età subì importanti perdite finanziarie, e nel 1878 alcuni amici ottennero per lui una pensione dal governo. L'unità di energia SI porta il suo nome.

Capitolo 19

La prima legge della termodinamica

La termodinamica è lo studio delle varie proprietà e, in particolare, delle relazioni tra le varie proprietà dei sistemi in equilibrio. Essa è in primo luogo una scienza sperimentale che fu sviluppata nel secolo diciannovesimo ed è ancora di grande valore pratico in molti campi, come la chimica, la biologia, la geologia, la fisica e l'ingegneria. Per esempio, faremo uso della termodinamica per dimostrare la relazione quantitativa tra la pressione di vapore di un liquido ed il suo calore di vaporizzazione, o per dimostrare che se un gas obbedisce all'equazione di stato $P\overline{V} = RT$, allora la sua energia dipende soltanto dalla temperatura. Una delle più importanti e fruttuose applicazioni della termodinamica è l'analisi degli equilibri chimici, dove la termodinamica può essere utilizzata per determinare la temperatura e la pressione che ottimizza i prodotti di una data reazione chimica. Nessun processo industriale verrebbe mai intrapreso senza una profonda analisi termodinamica delle reazioni chimiche coinvolte.

Tutti i risultati della termodinamica si basano su tre leggi fondamentali. Queste leggi riassumono un'enorme quantità di dati sperimentali e in modo assoluto non si conoscono eccezioni. Infatti, sulla termodinamica Einstein disse:

> " Una teoria è tanto più convincente quanto maggiore è la semplicità delle sue premesse, quanto più varie sono le cose che mette in relazione e quanto più estesa è la sua area di applicabilità. Per questo, la termodinamica classica mi fece un'impressione così profonda. È la sola teoria fisica di contenuto universale che sono certo non verrà mai sovvertita, entro i limiti in cui i suoi concetti fondamentali sono applicabili.* "

La valutazione di Einstein merita un commento. Bisogna rendersi conto che la termodinamica fu sviluppata nel diciannovesimo secolo, prima che la teoria atomica

*Da *Albert Einstein: Philosopher-Scientist*, a cura di P.A. Schlipp, Open Court Publishing Company, La Salle, IL (1973)

della materia venisse generalmente accettata. Le leggi ed i risultati della termodinamica non sono basati su alcuna teoria atomica o molecolare; essi sono indipendenti dai modelli atomici e molecolari. Lo sviluppo della termodinamica lungo questo percorso si chiama *termodinamica classica*. Questo aspetto della termodinamica classica costituisce sia un elemento di forza, sia una debolezza. Possiamo essere sicuri che i risultati della termodinamica classica non avranno mai bisogno di modifiche mano a mano che la nostra conoscenza della struttura atomica e molecolare progredisce, ma a livello molecolare la termodinamica classica ci fornisce soltanto una visione limitata.

Con lo sviluppo della teoria atomica e di quella molecolare alla fine del diciannovesimo secolo e all'inizio del ventesimo, alla termodinamica fu data un'interpretazione molecolare, ovvero una base molecolare. Questo campo si chiama *termodinamica statistica* perché essa mette in relazione le medie delle grandezze molecolari con le grandezze termodinamiche macroscopiche come la temperatura o la pressione. Il materiale contenuto nel capitoli 17 e 18 è in realtà una trattazione elementare della termodinamica statistica. Molti risultati della termodinamica statistica dipendono dal modello molecolare utilizzato, perciò essi non possiedono basi così solide come i risultati della termodinamica classica. Ciò nonostante, il vantaggio intuitivo di possedere una rappresentazione molecolare di certe quantità o processi è molto conveniente. Di conseguenza, nel nostro sviluppo della termodinamica in questo capitolo e nei successivi, useremo un misto di termodinamica classica e statistica, anche se questo modo di procedere ci costerà la perdita di un po' di rigore nei risultati.

La prima legge della termodinamica è la legge di conservazione dell'energia applicata ai sistemi macroscopici. Per presentare la prima legge, dobbiamo introdurre il concetto di lavoro e di calore così come vengono impiegati in termodinamica. Come vedremo nel prossimo paragrafo, il lavoro ed il calore sono modi di trasferimento di energia tra un sistema e il suo intorno.

19.1. Un tipo comune di lavoro è il lavoro pressione-volume

I concetti di lavoro e di calore giocano ruoli importanti in termodinamica. Il lavoro ed il calore si riferiscono entrambi alla maniera in cui l'energia viene trasferita tra un certo sistema in considerazione e il suo ambiente. Per *sistema* intendiamo dire quella parte dell'universo che stiamo studiando e per *ambiente* ogni altra cosa. Definiamo *calore*, q, la maniera di trasferire energia che deriva da una differenza di temperatura tra il sistema e ciò che lo circonda. Il calore immesso dentro un sistema è una quantità che viene considerata positiva; il calore ceduto da un sistema viene considerato una quantità negativa. Definiamo *lavoro*, w, il modo di trasferire energia tra il sistema che ci interessa e l'ambiente come risultato dell'esistenza di forze non bilanciate tra i due. Se l'energia del sistema viene accresciuta dal lavoro, diciamo che il lavoro è stato compiuto *sul* sistema da parte dell'ambiente e assumiamo che esso sia una quantità positiva. D'altra parte, se l'energia del sistema diminuisce per effetto del lavoro, diciamo che il sistema compie lavoro sull'ambiente, ossia che il lavoro viene compiuto *dal* sistema e assumiamo che esso sia una quantità negativa. Un esempio comune di lavoro in chimica fisica si presenta durante l'espansione e la compressione di un gas come risultato della differenza delle pressioni esercitate dal gas e sul gas.

Un aspetto importante del lavoro è che esso può essere sempre messo in relazione con il sollevamento o l'abbassamento di una massa nell'ambiente. Per comprendere le conseguenze di questa affermazione, si consideri la situazione descritta dalla figura 19.1, in cui un gas viene rinchiuso in un cilindro che esercita una forza Mg sul gas. Nella figura 19.1a, la pressione iniziale del gas, P_i, è sufficiente a

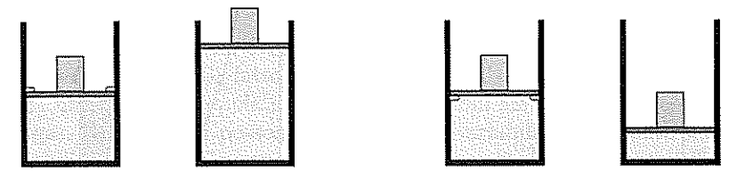


Figura 19.1
L'effetto del lavoro è equivalente al sollevamento o all'abbassamento di una massa nell'ambiente. In (a) viene compiuto lavoro *dal* sistema perché la massa viene sollevata, mentre in (b) viene compiuto lavoro *sul* sistema perché la massa si abbassa. (Il sistema è definito come il gas contenuto nel cilindro.)

spingere il pistone verso l'alto, per questo vi sono degli spinotti per mantenerlo in posizione. Ora, rimuoviamo gli spinotti e permettiamo che il gas sollevi la massa verso l'alto fino alla nuova posizione illustrata; la pressione del gas sia ora P_f. In questo processo, la massa M è stata sollevata percorrendo una distanza h, perciò il lavoro compiuto dal sistema è

$$w = -Mgh$$

Il segno negativo è in accordo con la nostra convenzione secondo la quale il lavoro fatto *dal* sistema si assume essere negativo. Se dividiamo Mg per A, l'area del pistone e moltiplichiamo per h e per A, allora abbiamo

$$w = -\frac{Mg}{A} \cdot Ah$$

Ma Mg/A è la pressione esterna esercitata sul gas e Ah è la variazione di volume subita dal gas, pertanto abbiamo

$$w = -P_{\text{est}}\Delta V \tag{19.1}$$

Si noti che in un'espansione si ha $\Delta V > 0$, quindi $w < 0$. Ovviamente, la pressione esterna deve essere minore della pressione dello stato iniziale del gas, affinché avvenga l'espansione. Dopo l'espansione, si ha $P_{\text{est}} = P_f$.

Ora si consideri la situazione della figura 19.1b, in cui la pressione iniziale del gas è minore di quella esterna $P_{\text{est}} = Mg/A$, così il gas viene compresso quando vengono rimossi gli spinotti. In questo caso, la massa M si abbassa di una distanza h ed il lavoro è dato da

$$w = -Mgh = -\frac{Mg}{A}(Ah) = -P_{\text{est}}\Delta V$$

Ma ora $\Delta V < 0$, quindi $w > 0$. Dopo la compressione, abbiamo $P_{\text{est}} = P_f$. Il lavoro è positivo perché esso viene compiuto *sul* gas quando si comprime.

Se P_{est} non è costante durante l'espansione, il lavoro è dato da

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} P_{\text{est}}\,dV \tag{19.2}$$

in cui i limiti dell'integrale indicano uno stato iniziale ed uno finale; dobbiamo essere a conoscenza di come P_{est} varia con V lungo il cammino che connette questi due stati per poter eseguire l'integrazione nella 19.2. L'equazione 19.2 è applicabile all'espansione o alla compressione. Se P_{est} è costante, l'equazione 19.2 dà la 19.1

$$w = -P_{\text{est}}\,(V_f - V_i\,) = -P_{\text{est}}\,\Delta V$$

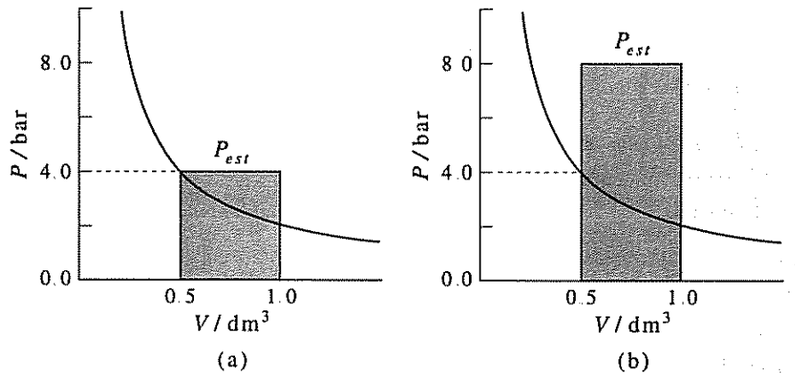


Figura 19.2
Illustrazione del lavoro coinvolto in una compressione isoterma a pressione costante da $V_i = 1.00$ dm^3 a $V_f = 0.500$ dm^3 per valori differenti di P_{est}. La curva regolare è un'isoterma (P in funzione di V a T costante) di un gas ideale. In (a) P_{est} è uguale a P_f, la pressione finale del gas, mentre in (b) P_{est} è maggiore di $P_f = 4.00$ bar, e bisogna fare uso degli spinotti per fermare la compressione a $V_f = 0.500$ dm^3. Diversamente, il gas verrebbe compresso ulteriormente fino a raggiungere il volume che corrisponde a P_{est} sulla isoterma. Il lavoro è uguale all'area dei rettangoli P_{est}-V.

ESEMPIO 19.1 Si consideri un gas ideale che occupa 1.00 dm^3 alla pressione di 2.00 bar. Se il gas viene compresso isotermicamente a pressione esterna costante, P_{est}, al punto che il volume finale è 0.500 dm^3, qual è il più piccolo valore che P_{est} può avere? Si calcoli il lavoro coinvolto utilizzando questo valore di P_{est}.

Soluzione
Affinché avvenga una compressione, il valore di P_{est} deve essere almeno uguale alla pressione finale del gas. Data la pressione iniziale, il volume iniziale ed il volume finale, possiamo determinare la pressione finale del gas, che è

$$P_f = \frac{P_i V_i}{V_f} = \frac{(2.00 \text{ bar})(1.00 \text{ dm}^3)}{0.500 \text{ dm}^3} = 4.00 \text{ bar}$$

Questo è il valore più piccolo che può assumere P_{est} per comprimere il gas isotermicamente da 1.00 dm^3 a 0.500 dm^3. Il lavoro coinvolto, calcolato con questo valore di P_{est} è

$$\begin{aligned} w = -P_{est}\,\Delta V &= -(4.00 \text{ bar})(-0.500 \text{ dm}^3) = 2.00 \text{ dm}^3 \cdot \text{bar} \\ &= (2.00 \text{ dm}^3 \cdot \text{bar})(10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{dm}^{-3})(10^5 \text{ Pa} \cdot \text{bar}^{-1}) \\ &= 200 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 200 \text{ J} \end{aligned}$$

Naturalmente, P_{est} può assumere qualsiasi valore più grande di 4.00 bar, pertanto 200 J rappresenta il minimo valore di w per la compressione isoterma a pressione costante da un volume di 1.00 dm^3 a 0.500 dm^3.

La figura 19.2 illustra il lavoro coinvolto nell'esempio 19–1. Come implica l'equazione 19.2, il lavoro è l'area sottesa dalla curva P_{est} in funzione di V. La curva regolare è un'isoterma (P in funzione di V a T costante) di un gas ideale; la figura 19.2a mostra una compressione a pressione esterna costante uguale a P_f, la pressione finale del gas; mentre la figura 19.2b ne illustra una a pressione esterna costante maggiore di P_f. Osserviamo che il lavoro è differente per valori differenti di P_{est}.

19.2. Il lavoro e il calore non sono funzioni di stato, al contrario dell'energia

Il lavoro ed il calore possiedono una proprietà che li rende abbastanza diversi dall'energia. Per apprezzare questa differenza, dobbiamo prima discutere cosa si intende

con stato di un sistema. Si dice che un sistema si trova in uno stato definito quando tutte le variabili necessarie per descriverlo completamente sono definite. Per esempio, lo stato di una mole di un gas ideale può essere descritto completamente specificando P, $\overline{V}$ e T. Di fatto, siccome P, $\overline{V}$ e T sono legate dalla relazione $P\overline{V} = RT$, una qualsiasi coppia di queste tre variabili sarà sufficiente a definire lo stato del gas. Altri sistemi possono richiedere più variabili, ma di solito il numero delle variabili necessarie è contenuto. Una *funzione di stato* è una proprietà che dipende solamente dallo stato del sistema e non da come il sistema è stato portato in quello stato, cioè dalla storia del sistema. L'energia è un esempio di funzione di stato. Una proprietà matematica importante di una funzione di stato è che il suo differenziale può essere integrato nella maniera usuale:

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U \tag{19.3}$$

Come suggerito dalla notazione, il valore di ΔU è *indipendente* dal cammino percorso tra gli stati iniziale e finale 1 e 2; esso dipende soltanto dagli stati iniziale e finale per mezzo della relazione $\Delta U = U_2 - U_1$.

Il lavoro ed il calore *non* sono funzioni di stato. Ad esempio, la pressione esterna usata per comprimere un gas può assumere qualsiasi valore purché sia abbastanza grande da comprimere il gas. Di conseguenza, il lavoro compiuto sul gas,

$$w = -\int_1^2 P_{est}\,dV$$

dipenderà dalla pressione utilizzata per comprimere il gas. Per comprimere un gas il valore di P_{est} deve essere superiore alla pressione del gas. Il minimo lavoro richiesto si ha quando P_{est} è giusto in misura infinitesimale superiore alla pressione del gas ad ogni stadio della compressione, il che significa che il gas è essenzialmente in equilibrio durante l'intera compressione. In questo caso particolare ma importante, possiamo sostituire P_{est} con la pressione del gas (P) nell'equazione 19.2. Quando P_{est} e P differiscono solo di una quantità infinitesima, il processo di dice *reversibile* perché esso si può invertire (dalla compressione all'espansione) diminuendo la pressione esterna in maniera infinitesima. Un processo strettamente reversibile richiederebbe necessariamente un tempo infinito per essere eseguito, perché la trasformazione va fatta evolvere di una quantità infinitesima ad ogni stadio. Tuttavia, un processo reversibile è utile come limite idealizzato.

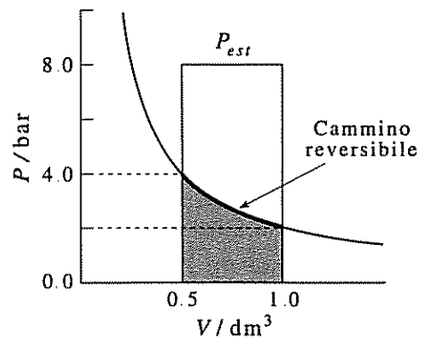


Figura 19.3
Il lavoro della compressione isoterma è l'area sottesa dalla curva P_{est} in funzione di V mostrata nella figura. In una compressione, la pressione esterna deve essere superiore alla pressione del gas. La quantità minima di lavoro si ha quando la compressione viene eseguita in maniera reversibile; cioè, quando P_{est} è superiore in misura appena infinitesimale alla pressione del gas ad ogni stadio della compressione. L'area grigia rappresenta il minimo lavoro necessario per comprimere il gas da $V_1 = 1.00$ dm^3 a $V_2 = 0.500$ dm^3. Le curve di compressione a pressione costante sono le stesse di quelle illustrate nella figura 19.2.

La figura 19.3 mostra che una compressione reversibile isoterma di un gas richiede la minima quantità possibile di lavoro. Sia w_{rev} il lavoro reversibile. Per calcolare w_{rev} per la compressione isoterma di un gas ideale da V_1 a V_2, facciamo

uso dell'equazione 19.2, con P_{est} rimpiazzata dal valore di equilibrio della pressione del gas, che per un gas ideale è nRT/V. Quindi,

$$\begin{aligned} w_{rev} &= -\int_1^2 P_{gas}dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V}dV = -nRT\int_1^2 \frac{dV}{V} \\ &= -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \tag{19.4}$$

Dal momento che, per una compressione, si ha $V_2 < V_1$, vediamo che $w_{rev} > 0$, come dovrebbe essere; in altre parole, abbiamo compiuto un lavoro sul gas.

ESEMPIO 19.2 Si consideri un gas ideale che occupa 1.00 dm^3 a 2.00 bar. Si calcoli il lavoro richiesto per comprimere il gas isotermicamente fino ad un volume di 0.667 dm^3 ad una pressione costante di 3.00 bar, seguita da un'altra compressione isoterma fino a 0.500 dm^3 alla pressione costante di 4.00 bar (Figura 19.4). Si confronti il risultato col lavoro di compressione isoterma reversibile da 1.00 dm^3 a 0.500 dm^3. Si faccia un confronto di entrambi i risultati con quello ottenuto nell'esempio 19–1.

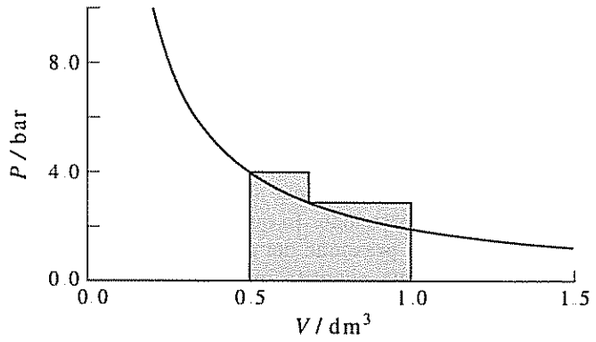


Figura 19.4
Illustrazione della compressione a pressione costante di un gas descritta nell'esempio 19–2. Il lavoro richiesto è dato dalle aree dei due rettangoli

Soluzione
Nella compressione a due stadi, si ha $\Delta V = -(1.00 - 0.667)$ dm^3 nel primo passaggio e $-(0.667 - 0.500)$ dm^3 nel secondo. Quindi,

$$\begin{aligned} w &= -(3.00 \text{ bar})(-0.333 \text{ dm}^3) - (4.00 \text{ bar})(-0.167 \text{ dm}^3) \\ &= 1.67 \text{ dm}^3 \text{ bar} = 167 \text{ J} \end{aligned}$$

Si usi l'equazione 19.4 per il processo reversibile

$$w_{rev} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{0.500 \text{ dm}^3}{1.00 \text{ dm}^3}$$

Siccome il gas è ideale e la trasformazione è isoterma, nRT è uguale a P_1V_1 o P_2V_2, i quali sono entrambi uguali a 2.00 dm^3 bar, perciò

$$w_{rev} = -(2.00 \text{ dm}^3 \text{ bar})\ln 0.500 = 1.39 \text{ dm}^3 \text{ bar} = 139 \text{ J}$$

Si noti che w_{rev} è minore di quello che si ha per il processo a due stadi e che quest'ultimo è minore di quello richiesto nell'esempio 19–1 (200 J). (Si confrontino le figure 19.2, 19.3 e 19.4.)

Esattamente allo stesso modo in cui la compressione isoterma reversibile di un gas richiede la minima quantità di lavoro da compiere sul gas, un'espansione isoterma reversibile richiede che il gas compia la massima quantità di lavoro durante il processo. In un'espansione reversibile, la pressione esterna è minore di una quantità infinitesima rispetto alla pressione del gas in ciascuno stadio. Se P_{est} fosse un poco più grande, l'espansione non avverrebbe. Il lavoro coinvolto durante l'espansione isoterma reversibile di un gas ideale è dato anch'esso dall'equazione 19.4. Dal momento che si ha $V_2 > V_1$ per l'espansione, vediamo che $w_{rev} < 0$; il gas ha compiuto lavoro sull'ambiente e, di fatto, il massimo possibile.

ESEMPIO 19.3 Ricavare un'espressione per il lavoro di un'espansione isoterma reversibile di un gas di van der Waals.

Soluzione
L'espressione per il lavoro reversibile è

$$w_{rev} = -\int_1^2 PdV$$

dove

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

Sostituiamo questa espressione per P in w_{rev} per ottenere

$$\begin{aligned} w_{rev} &= -nRT\int_1^2 \frac{dV}{V - nb} - an^2\int_1^2 \frac{dV}{V^2} \\ &= -nRT\ln\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \end{aligned}$$

Notare che questa equazione si riduce alla 19.4 quando si ha $a = b = 0$.

19.3. La prima legge della termodinamica afferma che l'energia è una funzione di stato

Siccome il lavoro svolto in un processo dipende da come esso viene eseguito, il lavoro *non* è una funzione di stato. Perciò scriviamo

$$\int_1^2 \delta w = w \qquad (\text{non } \Delta w \text{ o } w_2 - w_1) \tag{19.5}$$

Non ha del tutto senso scrivere w_2, w_1, $w_2 - w_1$, oppure Δw. Il valore di w ottenuto dall'equazione 19.5 dipende dal *cammino* percorso per portarsi dallo stato 1 allo stato 2, per questo il lavoro viene chiamato *funzione di cammino*. Matematicamente, δw nell'equazione 19.5 si chiama *differenziale inesatto*, come contrario di un *differenziale esatto* come dU, il quale può essere integrato nel modo usuale per ottenere $U_2 - U_1$ (si veda l'appendice H).

Il lavoro ed il calore sono definiti solamente per processi in cui l'energia viene trasferita tra un sistema ed il suo ambiente. Il lavoro e il calore sono entrambe funzioni di cammino. Sebbene un sistema in un dato stato possieda una certa quantità di energia, esso non possiede lavoro o calore. La differenza tra energia, lavoro e calore si può riassumere scrivendo

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U \qquad (U \text{ è una funzione di stato}) \tag{19.6}$$

$$\int_1^2 \delta w = w \quad (\text{non } w_2 - w_1) \qquad \text{(funzione di cammino)} \qquad (19.7)$$

e

$$\int_1^2 \delta q = q \quad (\text{non } q_2 - q_1) \qquad \text{(funzione di cammino)} \qquad (19.8)$$

Per un processo in cui l'energia viene trasferita sia sotto forma di lavoro sia come calore, la legge di conservazione dell'energia afferma che l'energia del sistema segue l'equazione

$$dU = \delta q + \delta w \qquad (19.9)$$

in forma differenziale, oppure

$$\Delta U = q + w \qquad (19.10)$$

in forma integrata. Le equazioni 19.9 e 19.10 sono enunciati della *prima legge della termodinamica*. La prima legge della termodinamica, che è essenzialmente un enunciato della legge di conservazione dell'energia, dice inoltre che anche se δq e δw sono separatamente funzioni di cammino, ossia differenziali inesatti, la loro somma è una funzione di stato, cioè un differenziale esatto. Tutte le funzioni di stato sono differenziali esatti.

19.4. Una trasformazione adiabatica è un processo in cui non viene trasferita energia sotto forma di calore

Non solo è vero che il lavoro e il calore non sono funzioni di stato, ma possiamo dimostrare con un calcolo diretto che anche il lavoro reversibile ed il calore reversibile non sono funzioni di stato. Si considerino i tre cammini, disegnati nella figura 19.5, che sono compresi tra gli stessi stati iniziale e finale, P_1, V_1, T_1 e P_2, V_2, T_1. Il cammino A è un'espansione isoterma reversibile di un gas ideale da P_1, V_1, T_1 a P_2, V_2, T_1. Dal momento che l'energia di un gas ideale dipende soltanto dalla temperatura (si veda l'equazione 18.40, per esempio),

$$\Delta U_{\text{A}} = 0 \qquad (19.11)$$

così si ha

$$\delta w_{\text{rev,A}} = -\delta q_{\text{rev,A}}$$

per una trasformazione isoterma che coinvolge un gas ideale. Inoltre, siccome il processo è reversibile,

$$\delta w_{\text{rev,A}} = -\delta q_{\text{rev,A}} = -\frac{RT_1}{V} dV \qquad (19.12)$$

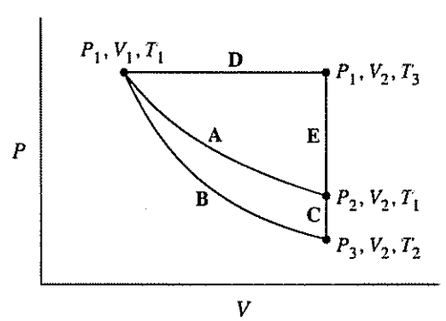


Figura 19.5
Illustrazione di tre cammini differenti (A, B + C e D + E) per condurre un gas ideale da P_1, V_1, T_1 a P_2, V_2, T_1. In ciascun caso, il valore di ΔU è lo stesso (ΔU è una funzione di stato), ma i valori di q e w sono diversi (q e w sono funzioni di cammino).

perciò

$$w_{\text{rev,A}} = -q_{\text{rev,A}} = -RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (19.13)$$

Notare che w_{rev} è negativo ($V_2 > V_1$) perché è il gas che compie lavoro. In aggiunta, q_{rev} è positivo perché è entrata energia nel sistema sotto forma di calore per mantenere la temperatura costante, poiché il sistema ha usato la sua energia per compiere il lavoro.

Un altro cammino (B + C) della figura 19.5 consiste di due parti. La prima (B) è un'espansione reversibile da P_1, V_1, T_1 a P_3, V_2, T_2 ed è eseguita in maniera tale che non vi sia trasferimento di energia sotto forma di calore tra il sistema e l'ambiente. Una trasformazione in cui non c'è trasferimento di calore si chiama *trasformazione adiabatica*. Per una trasformazione adiabatica, si ha $q = 0$, preciò

$$dU = \delta w \qquad (19.14)$$

Il tratto C del cammino B + C è un riscaldamento reversibile del gas a volume costante da P_3, V_2, T_2 a P_2, V_2, T_1. Come affermato in precedenza, ΔU dipende solamente dalla temperatura, e per un gas ideale essa è indipendente da P e da V. Per calcolare ΔU in una trasformazione dallo stato 1 con temperatura T_1 allo stato 2 con temperatura T_2, ricordiamoci che la capacità termica a volume costante è definita nel modo seguente (equazione 17.25)

$$C_V(T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

e quindi, per un gas ideale

$$\frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V(T)$$

ovvero $dU = C_V(T)dT$, che si può integrare per dare

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T)dT$$

Ora possiamo calcolare il lavoro totale compiuto nel cammino B + C. Dal momento che il processo B è adiabatico,

$$q_{\text{rev,B}} = 0 \qquad (19.15)$$

perciò

$$w_{\text{rev,B}} = \Delta U_{\text{B}} = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T)dT \qquad (19.16)$$

Per la trasformazione C, non viene svolto alcun lavoro pressione-volume (è un processo a volume costante), pertanto

$$q_{\text{rev,C}} = \Delta U_{\text{C}} = \int_{T_2}^{T_1} C_V(T)dT \qquad (19.17)$$

Per il cammino complessivo B + C, allora si ha

$$\begin{aligned} q_{\text{rev,B+C}} &= q_{\text{rev,B}} + q_{\text{rev,C}} = 0 + \int_{T_2}^{T_1} C_V(T)dT \\ &= \int_{T_2}^{T_1} C_V(T)dT \end{aligned} \qquad (19.18)$$

e

$$\begin{aligned} w_{\text{rev,B+C}} &= w_{\text{rev,B}} + w_{\text{rev,C}} = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T)dT + 0 \\ &= \int_{T_1}^{T_2} C_V(T)dT \end{aligned} \qquad (19.19)$$

Si noti che

$$\Delta U_{B+C} = \Delta U_B + \Delta U_C = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T)dT + \int_{T_2}^{T_1} C_V(T)dT = 0$$

che è la stessa che nel cammino A, perché l'energia U è una funzione di stato. Tuttavia, $w_{rev,A} \neq w_{rev,B+C}$ e $q_{rev,A} \neq q_{rev,B+C}$, perché il lavoro ed il calore sono entrambe funzioni di cammino.

ESEMPIO 19.4 Calcolare ΔU, w_{rev} e q_{rev} per il percorso D + E della figura 19.5, in cui D rappresenta un'espansione reversibile a pressione costante (P_1) di un gas ideale da V_1, T_1 a V_2, T_3, mentre E rappresenta il raffreddamento reversibile del gas da T_3 a T_1 a volume costante V_2.

Soluzione
Per il cammino D, si ha

$$\begin{aligned} \Delta U_D &= \int_{T_1}^{T_3} C_V(T)dT \\ w_{rev\,D} &= -P_1(V_2 - V_1) \\ q_{rev\,D} &= \Delta U_D - w_{rev,D} = \int_{T_1}^{T_3} C_V(T)dT + P_1(V_2 - V_1) \end{aligned}$$

Per il cammino E, si ha

$$\begin{aligned} \Delta U_E &= \int_{T_3}^{T_1} C_V(T)dT \\ w_{rev\,E} &= 0 \\ q_{rev\,E} &= \Delta U_E = \int_{T_3}^{T_1} C_V(T)dT \end{aligned}$$

Quindi, per la trasformazione complessiva,

$$\Delta U_{D+E} = \Delta U_D + \Delta U_E = \int_{T_1}^{T_3} C_V(T)dT + \int_{T_3}^{T_1} C_V(T)dT = 0$$

$$w_{rev,D+E} = w_{rev,D} + w_{rev,E} = -P_1(V_2 - V_1)$$

e

$$q_{rev,D+E} = q_{rev,D} + q_{rev,E} = P_1(V_2 - V_1)$$

Notare che vale $\Delta U = 0$ per tutti i tre processi indicati nella figura 19.5, ma che w_{rev} e q_{rev} sono in ciascun caso differenti.

19.5. In un'espansione adiabatica reversibile, la temperatura di un gas decresce

Il percorso B della figura 19.5 rappresenta l'espansione adiabatica reversibile di un gas ideale da T_1, V_1 a T_2, V_2. Come suggerito dalla figura, si ha $T_2 < T_1$, il che significa che il gas si raffredda durante un'espansione adiabatica (reversibile). Possiamo determinare la temperatura finale T_2 di questa trasformazione. Per una trasformazione adiabatica, si ha $q = 0$, perciò

$$dU = \delta w = dw$$

Si noti che questa espressione dice che $\delta w = dw$ è un differenziale esatto quando $\delta q = 0$. Allo stesso modo, $\delta q = dq$ è un differenziale esatto quando $\delta w = 0$. Il lavoro compiuto dal gas (il sistema) durante l'espansione si "paga" con un decremento dell'energia del gas, che comporta un calo della temperatura del gas. Dal momento che il lavoro coinvolto in un'espansione reversibile è massimo, il gas deve subire la massima caduta di temperatura in un'espansione adiabatica reversibile.

Va ricordato che per un gas ideale U dipende solamente dalla temperatura e $dU = C_V(T)dT = n\overline{C}_V(T)dT$, dove $\overline{C}_V(T)$ è la capacità termica molare a volume costante. Usando il fatto che $dw = -PdV = -nRTdV/V$ per un'espansione reversibile, la relazione $dU = dw$ dà

$$C_V(T)dT = -\frac{nRT}{V}dV \tag{19.20}$$

Dividiamo entrambi i lati per T e per n, poi integriamo per ottenere

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\overline{C}_V(T)}{T}dT = -R\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -R\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{19.21}$$

Nel capitolo 18–2 abbiamo imparato che vale $\overline{C}_V = 3R/2$ per un gas ideale monoatomico, così l'equazione 19.21 diventa

$$\frac{3R}{2}\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{3R}{2}\ln\frac{T_2}{T_1} = -R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

ovvero

$$\frac{3}{2}\ln\frac{T_2}{T_1} = -\ln\frac{V_2}{V_1} = \ln\frac{V_1}{V_2}$$

cioè

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} = \frac{V_1}{V_2} \qquad \begin{pmatrix}\text{gas ideale}\\ \text{monoatomico}\end{pmatrix} \tag{19.22}$$

Quindi, in un'espansione adiabatica reversibile ($V_2 > V_1$) il gas si raffredda.

ESEMPIO 19.5 Una certa quantità di argon (supposto essere ideale) alla temperatura iniziale di 300 K si espande reversibilmente e adiabaticamente da un volume di 50.0 L a 200 L. Si calcoli la temperatura finale

Soluzione
Si risolva prima l'equazione 19.22 rispetto a T_2/T_1,

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{2/3}$$

e poi si ponga $T_1 = 300$ K, $V_1 = 50.0$ L e $V_2 = 200$ L per ottenere

$$T_2 = (300\text{K})\left(\frac{50.0\text{ L}}{200\text{ L}}\right)^{2/3} = 119\text{ K}$$

Possiamo esprimere l'equazione 19.22 in termini di pressione e volume facendo uso di $PV = nRT$ per eliminare T_1 e T_2:

$$\left(\frac{P_2V_2}{P_1V_1}\right)^{3/2} = \frac{V_1}{V_2}$$

Dopo aver elevato entrambi i membri alla potenza 2/3 e aver risistemato, otteniamo

$$P_1V_1^{5/3} = P_2V_2^{5/3} \quad \text{(gas ideale monoatomico)} \tag{19.23}$$

Questa equazione mostra quale sia la relazione tra pressione e volume in una trasformazione adiabatica reversibile di un gas ideale monoatomico. Si confronti questo risultato con la legge di Boyle, che afferma che

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

per una trasformazione isoterma.

ESEMPIO 19.6 Si ricavi l'analogo delle equazioni 19.22 e 19.23 per un gas ideale biatomico. Si assuma che la temperatura sia tale per cui si possa ignorare il contributo vibrazionale alla capacità termica.

Soluzione
Assumendo che $\overline{C}_{V,\text{vib}} \approx 0$, dall'equazione 18.41 abbiamo che $\overline{C}_V = 5R/2$. L'equazione 19.20 per un gas ideale biatomico diventa

$$\frac{5R}{2}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = \frac{5R}{2}\ln\frac{T_2}{T_1} = -R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

così

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{5/2} = \frac{V_1}{V_2} \qquad \text{(gas ideale biatomico)}$$

Sostituendo $T = PV/nR$ all'interno della precedente equazione si ha

$$\left(\frac{P_2V_2}{P_1V_1}\right)^{5/2} = \frac{V_1}{V_2}$$

cioè

$$P_1V_1^{7/5} = P_2V_2^{7/5} \qquad \text{(gas ideale biatomico)}$$

19.6. Il lavoro ed il calore possiedono una semplice interpretazione molecolare

Ritorniamo indietro all'equazione 17.18 per l'energia media di un sistema macroscopico,

$$U = \sum_j p_j(N,V,\beta)E_j(N,V) \tag{19.24}$$

con

$$p_j(N,V,\beta) = \frac{e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q(N,V,\beta)} \tag{19.25}$$

L'equazione 19.24 rappresenta l'energia media di un sistema in equilibrio in cui le variabili N, V e T sono fissate. Facendo il differenziale dell'equazione 19.24, otteniamo

$$dU = \sum_j p_j dE_j + \sum_j E_j dp_j \tag{19.26}$$

Dal momento che $E_j = E_j(N,V)$, possiamo considerare dE_j come la variazione di E_j dovuta ad un piccolo cambiamento di volume, dV, tenendo N costante. Quindi, la sostituzione di $dE_j = (\partial E_j/\partial V)_N dV$ nell'equazione 19.26 dà

$$dU = \sum_j p_j\left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N dV + \sum_j E_j dp_j$$

Questo risultato suggerisce l'interpretazione del primo termine dell'equazione 19.26 come la variazione media di energia del sistema causata da una piccola variazione del suo volume, in altre parole, il lavoro medio.

In aggiunta, se questa variazione viene eseguita reversibilmente, in modo tale che il sistema rimanga essenzialmente in equilibrio ad ogni stadio, allora le p_j che appaiono nell'equazione 19.26 saranno date dalla 19.25 durante l'intero processo. Possiamo dare enfasi a ciò, scrivendo

$$dU = \sum_j p_j(N,V,\beta)\left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N dV + \sum_j E_j(N,V)dp_j(N,V,\beta) \tag{19.27}$$

Se confrontiamo questo risultato con l'equazione macroscopica (equazione 19.9)

$$dU = \delta w_{\text{rev}} + \delta q_{\text{rev}} \tag{19.28}$$

vediamo che

$$\delta w_{\text{rev}} = \sum_j p_j(N,V,\beta)\left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N dV \tag{19.29}$$

e

$$\delta q_{\text{rev}} = \sum_j E_j(N,V)dp_j(N,V,\beta) \tag{19.30}$$

Pertanto, constatiamo che il lavoro reversibile, δw_{rev}, risulta da una variazione infinitesima delle energie permesse di un sistema, senza cambiare la distribuzione di probabilità dei suoi stati. Il calore reversibile, d'altra parte, risulta da una variazione della distribuzione di probabilità degli stati di un sistema, senza variare le energie permesse.

Se confrontiamo l'equazione 19.29 con

$$\delta w_{\text{rev}} = -PdV$$

vediamo che possiamo identificare la pressione di un gas con

$$P = -\sum_j p_j(N,V,\beta)\left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N = -\left\langle\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_N\right\rangle \tag{19.31}$$

Bisogna ricordare che avevamo utilizzato questa equazione, senza averla dimostrata, nel paragrafo 17–5 per far vedere che vale $PV = RT$ per una mole di gas ideale.

19.7. La variazione di entalpia è uguale all'energia trasferita come calore in un processo a pressione costante che coinvolge solo lavoro P–V

Per un processo reversibile in cui si compie soltanto lavoro pressione-volume, la prima legge ci dice che

$$\Delta U = q + w = q - \int_{V_1}^{V_2} PdV \tag{19.32}$$

Se il processo viene eseguito a volume costante, allora si ha $V_1 = V_2$ e

$$\Delta U = q_V \tag{19.33}$$

dove l'indice V in q sottolinea che l'equazione 19.33 si applica ad una trasformazione a volume costante. Quindi, vediamo che ΔU si può determinare sperimentalmente

misurando l'energia come calore (per mezzo di un calorimetro) associato al processo a volume costante (in un contenitore rigido chiuso).

Molti processi, in particolare le reazioni chimiche, vengono eseguiti a pressione costante (a cielo aperto). L'energia sotto forma di calore associata ad un processo a pressione costante, q_P, non è uguale a ΔU. Sarebbe conveniente disporre di una funzione di stato analoga a U, in modo tale da poter scrivere un'espressione come quella che compare nell'equazione 19.33. A questo scopo, sia P costante nell'equazione 19.32, cosicché

$$q_P = \Delta U + P_{\text{est}} \int_{V_1}^{V_2} dV = \Delta U + P\Delta V \tag{19.34}$$

dove abbiamo utilizzato l'indice P in q_P per sottolineare che questo è un processo a pressione costante. Questa equazione suggerisce di definire una nuova funzione di stato per mezzo di

$$H = U + PV \tag{19.35}$$

A pressione costante, si ha

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \qquad \text{(pressione costante)} \tag{19.36}$$

L'equazione 19.34 mostra che

$$q_P = \Delta H \tag{19.37}$$

Quindi, questa nuova funzione di stato H, chiamata *entalpia*, in una trasformazione a pressione costante gioca lo stesso ruolo che U gioca in una trasformazione a volume costante. Il valore di ΔH può essere determinato sperimentalmente misurando l'energia sotto forma di calore associato ad una trasformazione a pressione costante, o inversamente, si può determinare q_P da ΔH. Dal momento che le reazioni chimiche hanno luogo a pressione costante, l'entalpia è una funzione termodinamica utile ed importante.

Applichiamo questi risultati alla fusione del ghiaccio a 0 °C ed una atm. In questo processo, si ha $q_P = 6.01\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Usando l'equazione 19.37, troviamo che

$$\Delta\overline{H} = q_P = 6.01\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

dove la barra sopra al simbolo H significa che $\Delta\overline{H}$ è una grandezza molare. Possiamo anche calcolare il valore di $\Delta\overline{U}$ facendo uso dell'equazione 19.36 ed il fatto che il volume molare del ghiaccio ($\overline{V}_s$) è $0.0196\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ e quello dell'acqua ($\overline{V}_l$) è $0.0180\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$\begin{aligned}
\Delta\overline{U} &= \Delta\overline{H} - P\Delta\overline{V} \\
&= 6.01\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (1\ \text{atm})(0.0180\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1} - 0.0196\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}) \\
&= 6.01\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (1.60\times10^{-3}\ \text{L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1})\left(\frac{8.314\ \text{J}}{0.08206\ \text{L}\cdot\text{atm}}\right)\left(\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right) \\
&\approx 6.01\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

Quindi, in questo caso, non vi è praticamente differenza tra $\Delta\overline{H}$ e $\Delta\overline{U}$.

Diamo un'occhiata alla vaporizzazione dell'acqua a 100 °C ed una atm. In questo processo, $q_P = 40.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\overline{V}_l = 0.0180\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\overline{V}_g = 30.6\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Perciò,

$$\Delta\overline{H} = q_P = 40.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Ma

$$\Delta\overline{V} = 30.6\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1} - 0.0180\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1} = 30.6\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Così

$$\begin{aligned}
\Delta\overline{U} &= \Delta\overline{H} - P\Delta\overline{V} \\
&= 40.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (1\ \text{atm})(30.6\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1})\left(\frac{8.314\ \text{J}}{0.08206\ \text{L}\cdot\text{atm}}\right) \\
&= 37.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

Notare che i valori numerici di $\Delta\overline{H}$ e $\Delta\overline{U}$ sono in questo caso significativamente differenti ($\approx 8\%$) perché $\Delta\overline{V}$ è abbastanza grande per questo processo. Possiamo dare un'interpretazione fisica di questi risultati. Dei 40.7 kJ che vengono assorbiti a pressione costante, 37.6 kJ ($q_V = \Delta\overline{U}$) vengono utilizzati per sopraffare le forze intermolecolari che mantengono le molecole d'acqua nello stato liquido (legami a idrogeno) e 3.1 kJ (40.7 kJ − 37 6 kJ) vengono utilizzati per aumentare il volume del sistema contro la pressione atmosferica.

ESEMPIO 19.7 Il valore di ΔH a 298 K ed un bar per la reazione descritta da

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

è −572 kJ. Calcolare ΔU per questa reazione come scritto nel testo.

Soluzione
Siccome la reazione viene condotta alla pressione costante di 1.00 bar, $\Delta H = q_P = -572$ kJ. Per calcolare ΔU, dobbiamo prima calcolare ΔV. Inizialmente, abbiamo tre moli di gas a 298 K e 1.00 bar, perciò

$$\begin{aligned}
V &= \frac{nRT}{P} = \frac{(3\ \text{mol})(0.08314\ \text{L}\cdot\text{bar}\cdot\text{K}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(298\ \text{K})}{1.00\ \text{bar}} \\
&= 74\,3\ \text{L}
\end{aligned}$$

Dopo, abbiamo due moli di acqua liquida, il cui volume è di circa 36 mL, che è trascurabile rispetto a 74.3 L. Pertanto, $\Delta V = -74.3$ L e

$$\begin{aligned}
\Delta U &= \Delta H - P\Delta V \\
&= -572\ \text{kJ} + (1.00\ \text{bar})(73.4\ \text{L})\left(\frac{1\ \text{kJ}}{10\ \text{bar}\cdot\text{L}}\right) = -572\ \text{kJ} + 7.43\ \text{kJ} \\
&= -565\ \text{kJ}
\end{aligned}$$

La differenza numerica tra ΔH e ΔU è in questo caso di circa l'1%.

L'esempio 19–7 è un caso speciale di un risultato generale che vale per le reazioni o i processi che riguardano i gas ideali, il quale afferma che

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n_{\text{gas}} \tag{19.38}$$

dove

$$\Delta n_{\text{gas}} = \begin{pmatrix}\text{numero di moli di}\\ \text{prodotti gassosi}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{numero di moli di}\\ \text{reagenti gassosi}\end{pmatrix}$$

Come vuol comunicare l'esempio 19–7, la differenza numerica tra ΔH e ΔU è spesso piccola.

19.8. La capacità termica è una funzione di cammino

Riportiamo alla mente che la capacità termica è definita come l'energia sotto forma di calore richiesta per innalzare di un grado la temperatura di una sostanza. La capacità termica dipende anche dalla temperatura T. Siccome l'energia richiesta per innalzare di un kelvin la temperatura di una sostanza dipende dalla quantità di sostanza, la capacità termica è una *grandezza estensiva*. La capacità termica è inoltre una funzione di cammino; per esempio, il suo valore dipende da come scaldiamo la sostanza a volume costante o a pressione costante. Se si riscalda la sostanza a volume costante, l'energia aggiunta sotto forma di calore è q_V e la capacità termica viene indicata con C_V. Dal momento che $\Delta U = q_V$, C_V è data da

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \approx \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{q_V}{\Delta T} \tag{19.39}$$

Se si riscalda la sostanza a pressione costante, l'energia aggiunta sotto forma di calore è q_P e la capacità termica viene indicata con C_P. Dal momento che $\Delta H = q_P$, C_P è data da

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \approx \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{q_P}{\Delta T} \tag{19.40}$$

Ci aspettiamo che C_P sia maggiore di C_V perché, quando somministriamo energia sotto forma di calore in una trasformazione a pressione costante, non solo aumentiamo la temperatura, ma compiamo anche un lavoro contro la pressione atmosferica all'espandersi della sostanza per effetto del riscaldamento. Il calcolo della differenza tra C_P e C_V per un gas ideale è una cosa facile. Cominciamo con $H = U + PV$ e sostituiamo PV con nRT per ottenere

$$H = U + nRT \qquad \text{(gas ideale)} \tag{19.41}$$

Si noti che siccome per un gas ideale U dipende solamente dalla temperatura (a n costante), H dipende anch'essa solamente dalla temperatura. Quindi, possiamo derivare l'equazione 19.41 rispetto alla temperatura per ottenere

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR \tag{19.42}$$

Ma

$$\frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \qquad \text{(gas ideale)}$$

e

$$\frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \qquad \text{(gas ideale)}$$

perciò l'equazione 19.42 diventa

$$C_P - C_V = nR \qquad \text{(gas ideale)} \tag{19.43}$$

Dal capitolo 17 va ricordato che C_V è uguale a $3R/2$ per una mole di gas ideale monoatomico ed è approssimativamente $3R$ per una mole di gas ideale poliatomico non lineare a temperatura ambiente. Pertanto, per i gas la differenza tra $\overline{C}_P$ e $\overline{C}_V$ è significativa, mentre per i solidi ed i liquidi è piccola.

ESEMPIO 19.8 Dimostreremo in maniera generale che (paragrafo 22–3)

$$\overline{C}_P - \overline{C}_{\overline{V}} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}}\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P$$

Per prima cosa, si utilizzi questo risultato per dimostrare che $\overline{C}_P - \overline{C}_V = R$ per un gas ideale e poi si ricavi un'espressione per $\overline{C}_P - \overline{C}_V$ nel caso di un gas che obbedisce all'equazione di stato

$$P\overline{V} = RT + B(T)P$$

Soluzione
Per un gas ideale, si ha $P\overline{V} = RT$, perciò

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}} = \frac{R}{\overline{V}} \qquad \text{e} \qquad \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

e così

$$\overline{C}_P - \overline{C}_V = T\left(\frac{R}{\overline{V}}\right)\left(\frac{R}{P}\right) = R\left(\frac{RT}{P\overline{V}}\right) = R$$

Per determinare $(\partial P/\partial T)_{\overline{V}}$ nel caso di un gas che obbedisce all'equazione di stato $P\overline{V} = RT + B(T)P$, dobbiamo prima risolvere quest'ultima rispetto a P

$$P = \frac{RT}{\overline{V} - B(T)}$$

e successivamente derivare rispetto alla temperatura:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}} = \frac{R}{\overline{V} - B(T)} + \frac{RT}{[\overline{V} - B(T)]^2}\frac{dB}{dT}$$

$$= \frac{P}{T} + \frac{P}{\overline{V} - B(T)}\frac{dB}{dT}$$

Analogamente,

$$\overline{V} = \frac{RT}{P} + B(T)$$

e

$$\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{dB}{dT}$$

Perciò, utilizzando l'equazione per $\overline{C}_P - \overline{C}_V$ fornita nell'enunciato di questo esempio,

$$\begin{aligned}
\overline{C}_P - \overline{C}_V &= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}}\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P \\
&= T\left[\frac{P}{T} + \frac{P}{\overline{V} - B(T)}\frac{dB}{dT}\right]\left[\frac{R}{P} + \frac{dB}{dT}\right] \\
&= R + \left[\frac{RT}{\overline{V} - B(T)} + P\right]\frac{dB}{dT} + \frac{PT}{\overline{V} - B(T)}\left(\frac{dB}{dT}\right)^2 \\
&= R + 2\left(\frac{dB}{dT}\right)P + \frac{1}{R}\left(\frac{dB}{dT}\right)^2 P^2
\end{aligned}$$

nel passare dalla terza all'ultima riga abbiamo sfruttato il fatto che $P = RT/[\overline{V} - B(T)]$. Si noti che se $B(T)$ è costante, allora questa espressione è uguale a quella ricavata nel caso del gas ideale.

19.9. Le entalpie relative si possono ricavare dai dati della capacità termica e dai calori di transizione

Integrando l'equazione 19.40, possiamo calcolare la differenza di entalpia per una sostanza che non subisce transizioni di fase tra due temperature:

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T)dT \tag{19.44}$$

Ponendo $T = 0$ K, abbiamo

$$H(T) - H(0) = \int_0^T C_P(T')dT' \tag{19.45}$$

[Notare che abbiamo scritto la variabile di integrazione dell'equazione 19.45 con un apice, che è la notazione matematica standard usata per distinguere un limite di integrazione (T in questo caso) dalla variabile di integrazione, T'.] Dall'equazione 19.44 potrebbe sembrare che se avessimo a disposizione i dati della capacità termica da 0 K ad una qualche altra temperatura, T, potremmo calcolare $H(T)$ relativamente a $H(0)$. Tuttavia, ciò non è del tutto vero. L'equazione 19.45 è applicabile in un intervallo di temperature in cui non avvengono transizioni di fase. Se è presente una transizione di fase, dobbiamo aggiungere la variazione di entalpia per quella transizione perché durante una transizione di fase viene assorbito calore senza una variazione di T. Ad esempio, se nell'equazione 19.45 T è nella regione liquida di una sostanza e l'unico cambiamento di fase tra 0 K e T è una transizione solido-liquido, allora

$$H(T) - H(0) = \int_0^{T_{\text{fus}}} C_P^{\text{s}}(T)dT + \Delta_{\text{fus}}H + \int_{T_{\text{fus}}}^{T} C_P^{\text{l}}(T')dT' \tag{19.46}$$

dove $C_P^{\text{s}}(T)$ e $C_P^{\text{l}}(T)$ simboleggiano la capacità termica rispettivamente delle fasi solida e liquida, T_{fus} è la temperatura di fusione e $\Delta_{\text{fus}}H$ è la variazione di entalpia dovuta alla fusione (il calore di fusione):

$$\Delta_{\text{fus}}H = H^{\text{l}}(T_{\text{fus}}) - H^{\text{s}}(T_{\text{fus}})$$

La figura 19.6 illustra la capacità termica molare del benzene in funzione della temperatura. Si noti che il grafico di C_P in funzione di T non è continuo, ma presenta salti di discontinuità alle temperature corrispondenti alle transizioni di fase. I punti di fusione e di ebollizione del benzene ad una atm sono rispettivamente

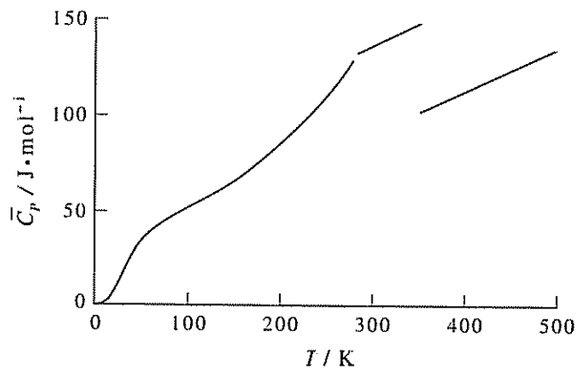


Figura 19.6
La capacità termica molare a pressione costante del benzene da 0 K a 500 K. I punti di fusione e di ebollizione del benzene ad una atm sono rispettivamente 278.7 K e 353.2 K.

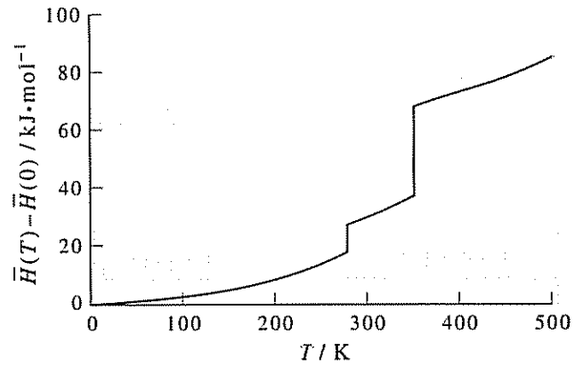


Figura 19.7
L'entalpia molare del benzene [relativa a $\overline{H}(0)$] da 0 K a 500 K.

278.7 K e 353.2 K. Come conseguenza dell'equazione 19.45, l'area sottesa dalla curva della figura 19.6 da 0 K a $T \leq 278.7$ K corrisponde all'entalpia molare del benzene allo stato solido [relativa a $\overline{H}(0)$]. Per calcolare l'entalpia molare del benzene liquido, diciamo, a 300 K ed una atm, prendiamo l'area sottesa dalla curva della figura 19.6 da 0 K a 300 K ed aggiungiamo l'entalpia molare di fusione, che è 9.95 kJ mol^{-1}. La figura 19.7 mostra l'entalpia molare del benzene in funzione della temperatura. Si noti che $\overline{H}(T) - \overline{H}(0)$ cresce regolarmente all'interno di una fase e presenta un salto in corrispondenza della transizione di fase.

19.10. Le variazioni di entalpia per le equazioni chimiche sono additive

Giacché gran parte delle reazioni chimiche hanno luogo a pressione costante (a cielo aperto), la variazione di entalpia associata a reazioni chimiche, $\Delta_{\text{r}}H$, (l'indice r denota che la variazione di entalpia è riferita ad una reazione chimica) gioca un ruolo centrale nella *termochimica*, che è la branca della termodinamica riguardante la misurazione dello sviluppo o dell'assorbimento di energia sotto forma di calore associato alle reazioni chimiche. Per esempio, la combustione del metano,

$$\text{CH}_4(\text{g}) + 2\,\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\,\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

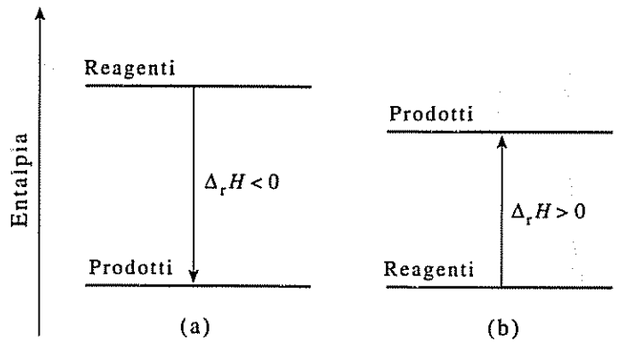
libera calore e viene chiamata reazione esotermica (*eso* = fuori). Molte reazioni di combustione sono altamente esotermiche. Il calore sviluppato durante una reazione di combustione si chiama *calore di combustione*. Le reazioni chimiche che assorbono calore si dicono endotermiche (*endo* = dentro). Le reazioni esotermiche ed endotermiche sono illustrate schematicamente nella figura 19.8.

La variazione di entalpia di una reazione chimica può essere vista come l'entalpia totale dei prodotti meno l'entalpia totale dei reagenti:

$$\Delta_{\text{r}}H = H_{\text{prod}} - H_{\text{reag}} \tag{19.47}$$

In una reazione esotermica, H_{prod} è minore di H_{reag}, così $\Delta_{\text{r}}H < 0$. La figura 19.8a rappresenta una reazione esotermica; l'entalpia dei reagenti è maggiore di quella dei prodotti, perciò $q_P = \Delta_{\text{r}}H < 0$ e viene liberato calore al procedere della reazione. In una reazione endotermica, H_{prod} è maggiore di H_{reag}, quindi $\Delta_{\text{r}}H > 0$. La figura 19.8b rappresenta una reazione endotermica; l'entalpia dei reagenti è minore di quella dei prodotti, perciò $q_P = \Delta_{\text{r}}H > 0$, e bisogna somministrare calore per guidare la reazione verso valori più alti dell'entalpia.

Figura 19.8
Diagramma di entalpia per (a) una reazione esotermica e (b) una reazione endotermica.



Prendiamo in considerazione alcuni esempi di reazioni chimiche condotte alla pressione di un bar. Per la combustione di una mole di metano a formare una mole di $CO_2(g)$ e due moli di $H_2O(l)$, il valore di $\Delta_r H$ è -890.36 kJ a 298 K. Il valore negativo di $\Delta_r H$ ci dice che la reazione emette energia sotto forma di calore e quindi è esotermica.

Un esempio di reazione endotermica è la reazione con acqua gassosa:

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

In questa reazione, si ha $\Delta_r H = +131$ kJ a 298 K, perciò bisogna somministrare calore per guidare la reazione da sinistra a destra.

Un'utile ed importante proprietà di $\Delta_r H$ per le equazioni chimiche è l'additività. Questa caratteristica di $\Delta_r H$ segue direttamente dal fatto che l'entalpia è una funzione di stato. Se sommiamo due equazioni chimiche per ottenere una terza equazione chimica, il valore di $\Delta_r H$ di ciò che risulta è uguale alla somma delle $\Delta_r H$ delle due equazioni sommate. L'additività di $\Delta_r H$ è meglio illustrata attraverso un esempio. Si considerino le due seguenti equazioni chimiche

$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO(g) \qquad \Delta_r H(1) = -110.5 \text{ kJ} \qquad (1)$$

$$CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta_r H(2) = -283.0 \text{ kJ} \qquad (2)$$

Sommando queste due equazioni chimiche come se fossero equazioni algebriche, otteniamo

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad (3)$$

La proprietà additiva di $\Delta_r H$ ci dice che $\Delta_r H$ per l'equazione 3 è semplicemente

$$\begin{aligned} \Delta_r H(3) &= \Delta_r H(1) + \Delta_r H(2) \\ &= -110.5 \text{ kJ} + (-283.0 \text{ kJ}) = -393.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

In effetti, possiamo immaginare le equazioni 1 e 2 come rappresentazioni di un processo a due stadi avente gli stessi stati iniziale e finale di quelli dell'equazione 3. La variazione di entalpia totale per l'insieme delle due equazioni deve essere identica a quella che si avrebbe se la reazione procedesse in un singolo stadio.

La proprietà di additività dei valori di $\Delta_r H$ è conosciuta come *legge di Hess*. Pertanto, se si conoscono i valori di $\Delta_r H(1)$ e $\Delta_r H(2)$, non abbiamo bisogno di determinare indipendentemente il valore sperimentale di $\Delta_r H(3)$, perché il suo valore è uguale alla somma $\Delta_r H(1) + \Delta_r H(2)$.

Ora si consideri la seguente combinazione di equazioni chimiche.

$$SO_2(g) \longrightarrow S(s) + O_2(g) \qquad (1)$$

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad (2)$$

Dal momento che l'equazione 2 è semplicemente l'inversa dell'equazione 1, per la legge di Hess concludiamo che

$$\Delta_r H(\text{inversa}) = -\Delta_r H(\text{diretta}) \qquad (19.48)$$

Come esempio dell'applicazione della legge di Hess, si consideri l'uso di

$$2P(s) + 3Cl_2(g) \longrightarrow 2PCl_3(l) \qquad \Delta_r H(1) = -640 \text{ kJ} \qquad (1)$$

e

$$2P(s) + 5Cl_2(g) \longrightarrow 2PCl_5(s) \qquad \Delta_r H(2) = -887 \text{ kJ} \qquad (2)$$

per calcolare il valore di $\Delta_r H$ per l'equazione

$$PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s) \qquad (3)$$

In questo caso, sommiamo l'equazione 2 all'inversa dell'equazione 1 al fine di ottenere l'equazione 4:

$$2PCl_3(l) + 2Cl_2(g) \longrightarrow 2PCl_5(s) \qquad (4)$$

Quindi, per la legge di Hess, abbiamo

$$\begin{aligned} \Delta_r H(4) &= \Delta_r H(2) - \Delta_r H(1) \\ &= -887 \text{ kJ} + 640 \text{ kJ} = -247 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Ora moltiplichiamo tutti i termini dell'equazione 4 per 1/2 per ottenere l'equazione 3:

$$PCl_3(l) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(s) \qquad (3)$$

pertanto

$$\Delta_r H(3) = \frac{1}{2}\Delta_r H(4) = \frac{-247 \text{ kJ}}{2} = -124 \text{ kJ}$$

ESEMPIO 19.9 Le entalpie molari della combustione dell'isobutano e dell'*n*-butano a 298K ed una atm sono rispettivamente -2871 kJ·mol^{-1} e -2878 kJ·mol^{-1}. Calcolare $\Delta_r H$ per la conversione di una mole di *n*-butano in una mole di isobutano.

Soluzione
Le equazioni per le due reazioni di combustione sono

$$n\text{-}C_4H_{10}(g) + \tfrac{13}{2}O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l) \qquad (1)$$
$$\Delta_r H(1) = -2877 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

e

$$i\text{-}C_4H_{10}(g) + \tfrac{13}{2}O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l) \qquad (2)$$
$$\Delta_r H(2) = -2869 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Se invertiamo la seconda equazione e sommiamo il risultato alla prima, allora otteniamo l'equazione desiderata

$$n\text{-}C_4H_{10}(g) \longrightarrow i\text{-}C_4H_{10}(g) \qquad (3)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H(3) &= \Delta_r H(1) - \Delta_r H(2) \\ &= -2877 \text{ kJ·mol}^{-1} - (-2869 \text{ kJ·mol}^{-1}) = -8 \text{ kJ·mol}^{-1} \end{aligned}$$

Il calore di questa reazione non può essere misurato direttamente perché sono presenti reazioni in competizione.

19.11. I calori di reazione si possono calcolare a partire dalle tavole numeriche dei calori di formazione

La variazione di entalpia di una reazione chimica, $\Delta_r H$, dipende dal numero di moli dei reagenti. Recentemente, la divisione di chimica fisica dell'unione internazionale di chimica pura ed applicata (IUPAC) ha proposto un procedimento sistematico per la compilazione di tavole sulle entalpie di reazione. L'*entalpia di reazione standard* di una reazione chimica viene indicata con $\Delta_r H^\circ$ e si riferisce alla variazione di entalpia associata ad una mole di un reagente specificato quando tutti i prodotti ed i reagenti si trovano nei loro stati standard. Per un gas lo stato standard è quello dell'ipotetico gas ideale equivalente alla pressione di un bar e alla temperatura di interesse.

Per esempio, si consideri la combustione del carbonio per formare il biossido di carbonio $CO_2(g)$. (Lo stato standard di un solido è la sostanza pura cristallina ad un bar di pressione e alla temperatura di interesse.) La reazione bilanciata si può scrivere in molti modi, tra cui

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \tag{19.49}$$

e

$$2\,C(s) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) \tag{19.50}$$

La grandezza $\Delta_r H^\circ$ si riferisce all'equazione 19.49 perché viene bruciata soltanto una mole del reagente (specificato) C(s). Il valore di $\Delta_r H^\circ$ di questa reazione a 298 K è $\Delta_r H^\circ = -393.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'entalpia di reazione corrispondente all'equazione 19.50 è

$$\Delta_r H = 2\Delta_r H^\circ = -787.0\ \text{kJ}$$

Osserviamo che $\Delta_r H$ è una grandezza estensiva, mentre $\Delta_r H^\circ$ è una grandezza intensiva. Il vantaggio della terminologia è che essa rimuove l'ambiguità su come si scrive la reazione bilanciata corrispondente ad una variazione di entalpia.

Al posto di "r" si fa uso di certi indici per classificare tipi specifici di processi. Per esempio, l'indice "c" viene utilizzato per una reazione di combustione e "vap" si usa per la vaporizzazione [ad esempio, $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$]. La tabella 19.1 elenca un buon numero di indici che si possono incontrare.

L'*entalpia molare standard di formazione*, $\Delta_f H^\circ$, è una quantità particolarmente utile. Questa grandezza intensiva è l'entalpia di reazione standard per la formazione di una mole di una molecola a partire dai suoi elementi costituenti. Il simbolo di grado ci informa che tutti i reagenti e tutti i prodotti si trovano nel loro stato standard. Il valore di $\Delta_f H^\circ$ per $H_2O(l)$ è $-285.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 298.15 K. Questa quantità implica che la reazione bilanciata si scrive nel modo seguente

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$$

perché $\Delta_f H^\circ$ si riferisce al calore di formazione di una mole di $H_2O(l)$. (Lo stato standard di un liquido è il suo lo stato normale ad un bar e alla temperatura di

Tabella 19.1
Indici usuali per classificare le variazioni di entalpia dei processi

Indice	Reazione
vap	Vaporizzazione, evaporazione
sub	Sublimazione
fus	Fusione
trs	Transizione tra fasi in generale
mix	Miscelazione di fluidi
ads	Assobimento
c	Combustione
f	Formazione

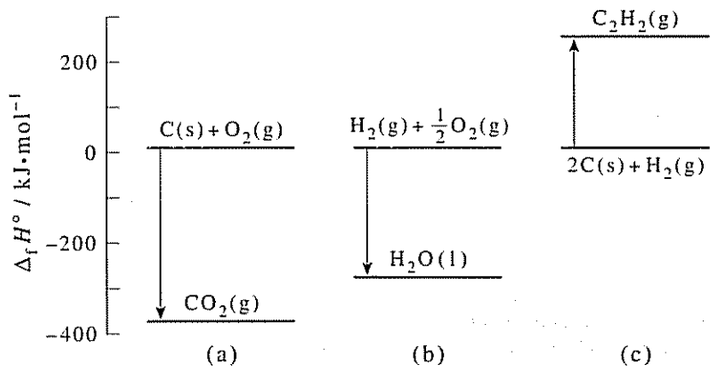


Figura 19.9
Variazioni di entalpia standard coinvolte nella formazione di $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ e $C_2H_2(g)$ a partire dai loro elementi, basate sulla convenzione che $\Delta_f H^\circ = 0$ per un elemento puro nella sua forma stabile ad un bar e alla temperatura di interesse.

interesse.) Un valore di $\Delta_f H^\circ$ per $H_2O(l)$ uguale a $-285.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ci dice che una mole di $H_2O(l)$ giace 285.8 kJ "più in basso" nella scala delle entalpie relativamente ai suoi elementi costituenti (figura 19.9b) quando i reagenti e i prodotti si trovano nei loro stati standard.

Gran parte dei composti non possono essere sintetizzati direttamente a partire dai loro elementi. Ad esempio, il tentativo di produrre l'acetilene (C_2H_2) per reazione diretta del carbonio con l'idrogeno

$$2\,C(s) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g) \tag{19.51}$$

non produce solo C_2H_2, ma una miscela complessa di vari idrocarburi come C_2H_4 e C_2H_6, tra gli altri. Ciò nonostante, possiamo determinare il valore di $\Delta_f H^\circ$ per l'acetilene facendo uso della legge di Hess, assieme ai dati disponibili di $\Delta_c H^\circ$ sulle reazioni di combustione. Tutte le tre specie che appaiono nell'equazione 19.51 bruciano in presenza di ossigeno e a 298 K abbiamo

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta_c H^\circ(1) = -393.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \tag{1}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta_c H^\circ(2) = -285.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \tag{2}$$

$$C_2H_2(g) + \tfrac{5}{2}\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + H_2O(l) \quad \Delta_c H^\circ(3) = -1299.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \tag{3}$$

Se moltiplichiamo per due l'equazione 1, invertiamo la 3 e sommiamo i risultati all'equazione 2, otteniamo

$$2\,C(s) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_2(g) \tag{4}$$

con

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ(4) &= 2\,\Delta_c H^\circ(1) + \Delta_c H^\circ(2) - \Delta_c H^\circ(3)\\ &= (2)(-393.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + (-285.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-1299.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})\\ &= +226.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Notare che i coefficienti stechiometrici sono sprovvisti di unità nella convenzione IUPAC. Siccome l'equazione 4 rappresenta la formazione di una mole di $C_2H_2(g)$ a partire dai suoi elementi, $\Delta_f H^\circ[C_2H_2(g)] = +226.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 298 K (figura 19.9c). Perciò, vediamo che possiamo ottenere i valori di $\Delta_f H^\circ$ anche se il composto non può essere sintetizzato direttamente a partire dai suoi elementi.

ESEMPIO 19.10 Sapendo che le entalpie standard di combustione di C(s), $H_2(g)$ e $CH_4(g)$, a 298 K, sono rispettivamente -393.5 kJ·mol^{-1}, -285.8 kJ·mol^{-1} e -890.4 kJ·mol^{-1}, calcolare l'entalpia standard di formazione del metano, $CH_4(g)$.

Soluzione
Le equazioni chimiche delle tre reazioni di combustione sono le seguenti:

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta_c H^\circ(1) = -393.51 \text{ kJ·mol}^{-1} \tag{1}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta_c H^\circ(2) = -285.83 \text{ kJ·mol}^{-1} \tag{2}$$

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \quad \Delta_c H^\circ(3) = -890.36 \text{ kJ·mol}^{-1} \tag{3}$$

Se invertiamo l'equazione 3, moltiplichiamo per due l'equazione 2 e aggiungiamo i risultati all'equazione 1, otteniamo l'equazione per la formazione di $CH_4(g)$ a partire dai suoi elementi.

$$C(s) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) \tag{4}$$

assieme a

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ(4) &= \Delta_c H^\circ(1) + 2\,\Delta_c H^\circ(2) - \Delta_c H^\circ(3)\\ &= (-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}) + (2)(-285\,83 \text{ kJ·mol}^{-1}) - (-890.36 \text{ kJ·mol}^{-1})\\ &= -74.81 \text{ kJ·mol}^{-1}\end{aligned}$$

Dal momento che l'equazione 4 rappresenta la formazione di una mole di $CH_4(g)$ direttamente dai suoi elementi, si ha $\Delta_f H^\circ[CH_4(g)] = -74.81$ kJ·mol^{-1} a 298 K.

Come suggerito dalla figura 19.9, possiamo allestire una tabella di valori di $\Delta_f H^\circ$ per i composti, ponendo a zero i valori di $\Delta_f H^\circ$ degli elementi. Cioè, per ciascun elemento puro nella sua forma stabile ad un bar e alla temperatura che si sta considerando, poniamo $\Delta_f H^\circ$ uguale a zero. Quindi, le entalpie standard di formazione dei composti sono fornite relativamente agli elementi nei rispettivi stati fisici normali ad un bar. La tabella 19.2 elenca i valori di $\Delta_f H^\circ$ a 25 °C per un certo numero di sostanze. Dando un'occhiata alla tabella 19.2, si vede che $\Delta_f H^\circ[C(\text{diamante})] = +1.897$ kJ·mol^{-1}, $\Delta_f H^\circ[Br_2(g)] = +30.907$ kJ·mol^{-1} e $\Delta_f H^\circ[I_2(g)] = +62.438$ kJ·mol^{-1}. I valori di $\Delta_f H^\circ$ degli elementi in queste forme non sono nulli perché C(diamante), $Br_2(g)$ r $I_2(g)$ non sono gli stati fisici normali di questi elementi a 25 °C ed un bar. Gli stati fisici normali di questi elementi a 25 °C ed un bar sono C(grafite), $Br_2(l)$ e $I_2(s)$.

ESEMPIO 19.11 Si usi la tabella 19.2 per calcolare l'entalpia molare di vaporizzazione $\Delta_{vap} H^\circ$ del bromo a 25 °C.

Soluzione
L'equazione che rappresenta la vaporizzazione di una mole di bromo è

$$Br_2(l) \longrightarrow Br_2(g)$$

Quindi,

$$\begin{aligned}\Delta_{vap} H^\circ &= \Delta_f H^\circ[Br_2(g)] - \Delta_f H^\circ[Br_2(l)]\\ &= 30.907 \text{ kJ·mol}^{-1}\end{aligned}$$

Si noti che questo risultato non è il valore di $\Delta_{vap} H^\circ$ al suo punto di ebollizione normale di 58.8 °C. Il valore di $\Delta_{vap} H^\circ$ a 58.8 °C è 29.96 kJ·mol^{-1}. (Nel prossimo paragrafo impareremo come calcolare la variazione di ΔH con la temperatura.)

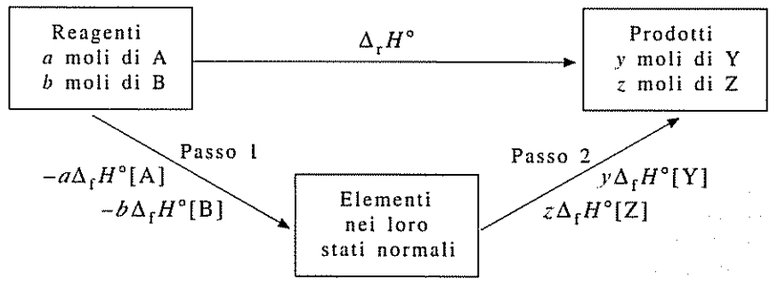
Sostanza	Formula	$\Delta_f H^\circ$/kJ·mol^{-1}
Acetilene	$C_2H_2(g)$	+226.73
Ammoniaca	$NH_3(g)$	−46.11
Benzene	$C_6H_6(l)$	+49.03
Bromo	$Br_2(g)$	+30.907
Butano	$C_4H_{10}(g)$	−125.6
Carbonio(diamante)	C(s)	+1.897
Carbonio(grafite)	C(s)	0
Biossido di carbonio	$CO_2(g)$	−393.509
Monossido di carbonio	$CO(g)$	−110.5
Cicloesano	$C_6H_{12}(l)$	−156.4
Etano	$C_2H_6(g)$	−84.68
Etanolo	$C_2H_5OH(l)$	−277.69
Etene	$C_2H_4(g)$	+52.28
Glucosio	$C_6H_{12}O_6(s)$	−1260
Esano	$C_6H_{14}(l)$	−198.7
Idrazina	$N_2H_4(l)$	+50.6
	$N_2H_4(g)$	+95.40
Bromuro di idrogeno	$HBr(g)$	−36.3
Cloruro di idrogeno	$HCl(g)$	−92.31
Fluouro di idrogeno	$HF(g)$	−273.3
Ioduro di idrogeno	$HI(g)$	+26.5
Perossido di idrogeno	$H_2O_2(l)$	−187.8
Iodio	$I_2(g)$	+62.438
Metano	$CH_4(g)$	−74.81
Metanolo	$CH_3OH(l)$	−239.1
	$CH_3OH(g)$	−201.5
Ossido di azoto	$NO(g)$	+90.37
Biossido di azoto	$NO_2(g)$	+33.85
Tetraossido di diazoto	$N_2O_4(g)$	+9.66
	$N_2O_4(l)$	−19.5
Ottano	$C_8H_{18}(l)$	−250.1
Pentano	$C_5H_{12}(l)$	−173.5
Propano	$C_3H_8(g)$	−103.8
Saccarosio	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	−2220
Biossido di zolfo	$SO_2(g)$	−296.8
Triossido di zolfo	$SO_3(g)$	−395.7
Tetraclorometano	$CCl_4(l)$	−135.44
	$CCl_4(g)$	−102.9
Acqua	$H_2O(l)$	−285.83
	$H_2O(g)$	−241.8

Tabella 19.2
Le entalpie molari standard di formazione, $\Delta_f H^\circ$, per varie sostanze a 25 °C ed un bar.

Possiamo utilizzare la legge di Hess per capire come le entalpie di formazione vengano sfruttate per calcolare le variazioni di entalpia. Si consideri la seguente equazione chimica generale

$$aA + bB \longrightarrow yY + zZ$$

in cui a, b, y e z sono il numero di moli delle rispettive specie. Possiamo calcolare $\Delta_r H$ in due passaggi, come mostrato nel seguente diagramma:



Per prima cosa, decomponiamo le sostanze A e B nei loro elementi costituenti (passo 1); poi combiniamo gli elementi per formare i componenti Y e Z (passo 2). Nella prima fase, abbiamo

$$\Delta_r H(1) = -a\Delta_f H^\circ[\mathrm{A}] - b\Delta H_f^\circ[\mathrm{B}]$$

Abbiamo omesso il simbolo di grado su $\Delta_r H$ perché questo valore non è necessariamente riferito ad una mole di un particolare reagente. Il segno meno compare qui perché la reazione coinvolta è l'inversa della formazione dei composti a partire dai loro elementi; stiamo formando gli elementi a partire dai composti. Nel secondo passaggio, abbiamo

$$\Delta_r H(2) = y\Delta_f H^\circ[\mathrm{Y}] + z\Delta_f H^\circ[\mathrm{Z}]$$

La somma di $\Delta_r H(1)$ con $\Delta_r H(2)$ dà $\Delta_r H$ per l'equazione generale:

$$\Delta_r H = y\Delta_f H^\circ[\mathrm{Y}] + z\Delta_f H^\circ[\mathrm{Z}] - a\Delta_f H^\circ[\mathrm{A}] - b\Delta_f H^\circ[\mathrm{B}] \qquad (19.52)$$

Si noti che il membro di destra dell'equazione 19.52 è l'entalpia totale dei prodotti meno l'entalpia totale dei reagenti (si veda l'equazione 19.47).

Quando si usa l'equazione 19.52, c'è bisogno di specificare se ciascuna sostanza è un gas, un liquido, o un solido perché il valore di $\Delta_f H^\circ$ dipende dallo stato fisico della sostanza. Sfruttando l'equazione 19.52, scopriamo che $\Delta_r H$ per la reazione

$$\mathrm{C_2H_2(g)} + \tfrac{5}{2}\,\mathrm{O_2(g)} \longrightarrow 2\,\mathrm{CO_2(g)} + \mathrm{H_2O(l)}$$

a 298 K è

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= (2)\Delta_f H^\circ[\mathrm{CO_2(g)}] + (1)\Delta_f H^\circ[\mathrm{H_2O(l)}] \\ &\quad -(1)\Delta_f H^\circ[\mathrm{C_2H_2(g)}] - (\tfrac{5}{2})\Delta_f H^\circ[\mathrm{O_2(g)}]\end{aligned}$$

Usando i dati della tabella 19.2, otteniamo

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= (2)(-393.509\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}) + (1)(-285.83\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}) \\ &\quad -(1)(+226.73\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}) - (\tfrac{5}{2})(0\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}) \\ &= -1299.58\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

Notare che $\Delta_f H^\circ[\mathrm{O_2(g)}] = 0$ perché il valore di $\Delta_f H^\circ$ per ogni elemento nel suo stato stabile a 298 K ed un bar è nullo. Per determinare $\Delta_r H$ nel caso di

$$2\,\mathrm{C_2H_2(g)} + 5\,\mathrm{O_2(g)} \longrightarrow 4\,\mathrm{CO_2(g)} + 2\,\mathrm{H_2O(l)}$$

moltiplichiamo $\Delta_r H = -1299.58\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ per due, ricavando $\Delta_r H = -2599.16$ kJ.

ESEMPIO 19.12 Si usino i dati di $\Delta_f H^\circ$ della tabella 19.2 per calcolare il valore di $\Delta_r H^\circ$ per la combustione di etanolo liquido, $\mathrm{C_2H_5OH(l)}$, a 25 °C:

$$\mathrm{C_2H_5OH(l)} + 3\ \mathrm{O_2(g)} \longrightarrow 2\,\mathrm{CO_2(g)} + 3\,\mathrm{H_2O(l)}$$

Soluzione
Riferendoci alla tabella 19.2, troviamo che $\Delta_f H^\circ[\mathrm{CO_2(g)}] = -393.509\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; $\Delta_f H^\circ[\mathrm{H_2O(l)}] = -285.83\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; $\Delta_f H^\circ[\mathrm{O_2(g)}] = 0$; infine $\Delta_f H^\circ[\mathrm{C_2H_5OH(l)}] = -277.69\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$. L'applicazione dell'equazione 19.52 produce

$$\begin{aligned}\Delta_c H &= (2)\Delta_f H^\circ[\mathrm{CO_2(g)}] + (3)\Delta_f H^\circ[\mathrm{H_2O(l)}] \\ &\quad -(1)\Delta_f H^\circ[\mathrm{C_2H_5OH(l)}] - (3)\Delta_f H^\circ[\mathrm{O_2(g)}] \\ &= (2)(-393.509\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}) + (3)(-285.83\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}) \\ &\quad -(1)(-277.69\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}) - (3)(0) \\ &= -1366.82\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

19.12. La dipendenza dalla temperatura di $\Delta_r H$ è data in termini delle capacità termiche dei reagenti e dei prodotti

Finora abbiamo calcolato le entalpie di reazione a 25 °C. In questo paragrafo vedremo che possiamo calcolare $\Delta_r H$ ad altre temperature se possediamo dati sufficienti sulla capacità termica. Si consideri la reazione generale

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \longrightarrow y\mathrm{Y} + z\mathrm{Z}$$

Possiamo esprimere $\Delta_r H$ alla temperatura T_2 nella forma

$$\begin{aligned}\Delta_r H(T_2) &= y[H_Y(T_2) - H_Y(0)] + z[H_Z(T_2) - H_Z(0)] \\ &\quad -a[H_A(T_2) - H_A(0)] - b[H_B(T_2) - H_B(0)] \qquad (19.53)\end{aligned}$$

dove, dall'equazione 19.45,

$$H_Y(T_2) - H_Y(0) = \int_0^{T_2} C_{P,Y}(T)dT \qquad (19.54)$$

e così via. Analogamente, $\Delta_r H(T_1)$ è data da

$$\begin{aligned}\Delta_r H(T_1) &= y[H_Y(T_1) - H_Y(0)] + z[H_Z(T_1) - H_Z(0)] \\ &\quad -a[H_A(T_1) - H_A(0)] - b[H_B(T_1) - H_B(0)] \qquad (19.55)\end{aligned}$$

con

$$H_Y(T_1) - H_Y(0) = \int_0^{T_1} C_{P,Y}(T)dT \qquad (19.56)$$

e così via. Se sostituiamo l'equazione 19.54 nella 19.53 e l'equazione 19.56 nella 19.55, poi sottraiamo $\Delta_r H(T_1)$ risultante da $\Delta_r H(T_2)$, otteniamo

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P(T)dT \qquad (19.57)$$

dove, come suggerisce la notazione,

$$\Delta C_P(T) = yC_{P,\mathrm{Y}}(T) + zC_{P,\mathrm{Z}}(T) - aC_{P,\mathrm{A}}(T) - bC_{P,\mathrm{B}}(T) \qquad (19.58)$$

Perciò, se conosciamo $\Delta_r H$ a T_1, diciamo 25 °C, possiamo calcolare $\Delta_r H$ ad ogni altra temperatura usando l'equazione 19.57. Nello scrivere l'equazione 19.57 abbiamo assunto che non vi siano transizioni di fase tra T_1 e T_2.

L'equazione 19.57 possiede una semplice interpretazione fisica, illustrata nella figura 19.10. Per calcolare il valore di $\Delta_r H$ ad una qualche temperatura T_2 dato il valore di $\Delta_r H$ a T_1, possiamo seguire il percorso 1—2—3 della figura 19.10. Questo percorso consiste nel portare i reagenti dalla temperatura T_2 a T_1, lasciare che la

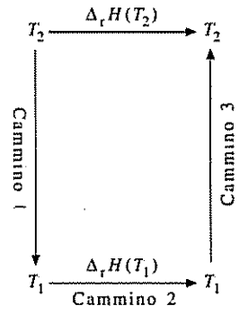


Figura 19.10
Una rappresentazione grafica dell'equazione 19.57. Lungo il cammino 1 portiamo i reagenti da T_2 a T_1. Lungo il cammino 2 lasciamo che la reazione avvenga a T_1. Poi lungo il cammino 3, riportiamo indietro i prodotti da T_1 a T_2. Siccome ΔH è una funzione di stato, abbiamo che $\Delta H(T_2) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$.

reazione avvenga a T_1, poi riportare indietro i prodotti da T_1 a T_2. Le espressioni matematiche per ΔH in ciascun passaggio sono

$$\Delta H_1 = \int_{T_2}^{T_1} C_P(\text{reagenti})dT = -\int_{T_1}^{T_2} C_P(\text{reagenti})dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta_r H(T_1)$$

$$\Delta H_3 = \int_{T_1}^{T_2} C_P(\text{prodotti})dT$$

quindi

$$\begin{aligned}\Delta H(T_2) &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [C_P(\text{prodotti}) - C_P(\text{reagenti})]\, dT\end{aligned}$$

Come semplice applicazione dell'equazione 19.57, si consideri

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$$

Calcoliamo $\Delta_{fus}H°$ dell'acqua a $-10\,°C$ ed un bar, dato che $\Delta_{fus}H°(0\,°C) = 6.01\ \text{kJ mol}^{-1}$, $C_P°(s) = 37.7\ \text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$ e $C_P°(l) = 75.3\ \text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$ Dal momento che l'equazione è scritta in termini di una mole di reagente, inoltre i reagenti assieme ai prodotti si trovano nei loro stati standard, facciamo uso del simbolo "o" sulle grandezze termodinamiche calcolate. Perciò,

$$\Delta C_P° = C_P°(l) - C_P°(s) = 37.6\ \text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$$

e

$$\begin{aligned}\Delta_{fus}H°(-10\,°C) &= \Delta_{fus}H°(0\,°C) + \int_{0\,°C}^{-10\,°C} (37.6\ \text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1})\, dT \\ &= 6.01\ \text{kJ mol}^{-1} - 376\ \text{J mol}^{-1} = 5.64\ \text{kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

ESEMPIO 19.13 L'entalpia molare standard di formazione, $\Delta_f H°$, di $NH_3(g)$ è $-46.11\ \text{kJ mol}^{-1}$ a 25 °C. Utilizzando i dati sulle capacità termiche forniti in seguito, si calcoli il calore molare standard di formazione di $NH_3(g)$ a 1000 K. Siano date

$$C_P°(H_2)/\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} = 29.07 - (0.837 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1})T + (2.012 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-2})T^2$$
$$C_P°(N_2)/\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} = 26.98 + (5.912 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1})T - (0.3376 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-2})T^2$$
$$C_P°(NH_3)/\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} = 25.89 + (32.58 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1})T - (3.046 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-2})T^2$$

in cui $298\ \text{K} < T < 1500\ \text{K}$

Soluzione
Facciamo uso dell'equazione

$$\Delta_f H°(1000\ \text{K}) = \Delta_f H°(298\ \text{K}) + \int_{298\ \text{K}}^{1000\ \text{K}} \Delta C_P°(T)dT$$

L'equazione chimica rilevante per la formazione di una mole di $NH_3(g)$ a partire dai suoi elementi è

$$\tfrac{1}{2}\,N_2(g) + \tfrac{3}{2}\,H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$$

perciò

$$\begin{aligned}\Delta C_P°(T)/\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} &= (1)\,C_P°(NH_3) - (\tfrac{1}{2})\,C_P°(N_2) - (\tfrac{3}{2})\,C_P°(H_2) \\ &= -31.21 + (30.88 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1})T - (5.895 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-2})T^2\end{aligned}$$

L'integrale di $\Delta C_P(T)$ è

$$\int_{298\ \text{K}}^{1000\ \text{K}} \left[-31.21 + (30.88 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1})T - (5.895 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-2})T^2\right] dT$$

$$\begin{aligned}&= (-21.91 + 14.07 - 1.913)\ \text{kJ mol}^{-1} \\ &= -9.75\ \text{kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

così

$$\begin{aligned}\Delta_f H°(1000\ \text{K}) &= \Delta_f H°(25\,°C) - 9.75\ \text{kJ mol}^{-1} \\ &= -46.11\ \text{kJ mol}^{-1} - 9.75\ \text{kJ mol}^{-1} \\ &= -55.86\ \text{kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

La dipendenza dalla pressione di $\Delta_r H$ (che studieremo nel capitolo 22) è di solito molto più ridotta rispetto alla sua dipendenza dalla temperatura.

Esercizi

19–1. Si supponga che una massa di ferro di 10 kg a 20 °C venga lasciata cadere da un'altezza di 100 m. Qual è l'energia cinetica della massa appena prima di colpire il suolo? Qual è la sua velocità? Quale sarebbe la temperatura finale della massa se tutta la sua energia cinetica all'impatto si trasformasse in energia interna? Si assuma che la capacità termica del ferro sia $\overline{C}_P = 25.1\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e la costante di accelerazione gravitazionale sia $9.80\ \text{m}\ \text{s}^{-2}$

19–2. Si consideri un gas ideale che occupa $2.50\ \text{dm}^3$ alla pressione di 3.00 bar. Se il gas viene compresso isotermicamente alla pressione esterna costante P_{est}, tale per cui il volume finale sia $0.500\ \text{dm}^3$, si calcoli il valore più piccolo che può avere P_{est}. Si determini il lavoro coinvolto usando questo valore di P_{est}

19–3. Un campione di una mole di CO_2(g) occupa $2.00\ \text{dm}^3$ alla temperature di 300 K. Se il gas viene compresso isotermicamente alla pressione esterna costante P_{est}, tale per cui il volume finale sia $0.750\ \text{dm}^3$, si calcoli il valore più piccolo che può avere P_{est}, assumendo che CO_2(g) soddisfi l'equazione di stato di van der Waals sotto queste condizioni. Si determini il lavoro coinvolto usando questo valore di P_{est}.

19–4. Calcolare il lavoro svolto quando una mole di gas ideale viene compressa reversibilmente da 1.00 bar a 5.00 bar alla temperatura costante di 300 K.

19–5. Calcolare il lavoro svolto quando una mole di gas ideale viene espansa reversibilmente da $20.0\ \text{dm}^3$ a $40.0\ \text{dm}^3$ alla temperatura costante di 300 K.

19–6. Si calcoli la minima quantità di lavoro richiesto per comprimere 5.00 moli di un gas ideale isotermicamente a 300 K dal volume di $100\ \text{dm}^3$ a $40.0\ \text{dm}^3$.

19–7. Si consideri un gas ideale che occupa 2.25 L a 1.33 bar. Si calcoli il lavoro compiuto per eseguire una compressione isoterma del gas ad un volume di 1.50 L alla pressione costante di 2.00 bar seguita da un'altra compressione isoterma a 0.800 L alla pressione costante di 2.50 bar (figura 19.4). Si confronti il risultato col lavoro di copressione isoterma e reversibile del gas da 2.25 L a 0.800 L.

19–8. Si mostri che in un'espansione isoterma reversibile dal volume molare $\overline{V}_1$ al volume molare finale $\overline{V}_2$, il lavoro è dato da

$$w = -RT\ln\left(\frac{\overline{V}_2 - B}{\overline{V}_1 - B}\right) - \frac{A}{BT^{1/2}}\ln\left[\frac{(\overline{V}_2 + B)\overline{V}_1}{(\overline{V}_1 + B)\overline{V}_2}\right]$$

per l'equazione di Redlich-Kwong.

19–9. Si usi il risultato dell'esercizio 19–8 per calcolare il lavoro compiuto nell'espansione isoterma reversibile di una mole di CH_4(g) dal volume di $1.00\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}$ a $5.00\ \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ a 300 K. (Si veda la tabella 16.4 per i valori di A e B.)

19–10. Ripetere il calcolo dell'esercizio 19-9 per un gas di van der Waals.

19–11. Si ricavi un'espressione per il lavoro isotermo reversibile di un'espansione di un gas che segue l'equazione di stato di Peng-Robinson

19–12. Una mole di gas ideale monoatomico inizialmente alla pressione di 2.00 bar e ad una temperatura di 273 K viene portato alla pressione finale di 4.00 bar lungo il cammino reversibile definito da $P/V =$ costante. Calcolare i valori di ΔU, ΔH, q e w per questo processo. Si prenda $\overline{C}_V$ uguale a $12.5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

19–13. La compressibilità isoterma di una sostanza è data da

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{1}$$

Per un gas ideale si ha $\beta = 1/P$, ma per un liquido, β è abbastanza costante su un intervallo moderato di pressioni. Se β è costante, dimostrare che

$$\frac{V}{V_0} = e^{-\beta(P-P_0)} \tag{2}$$

in cui V_0 è il volume alla pressione P_0. Sfruttare questo risultato per far vedere che il lavoro isotermo reversibile di compressione di un liquido da un volume V_0 (ad una pressione P_0) al volume V (ad una pressione P) è dato da

$$\begin{aligned} w &= -P_0(V - V_0) + \beta^{-1}V_0\left(\frac{V}{V_0}\ln\frac{V}{V_0} - \frac{V}{V_0} + 1\right) \\ &= -P_0V_0[e^{-\beta(P-P_0)} - 1] + \beta^{-1}V_0\{1 - [1 + \beta(P - P_0)]e^{-\beta(P-P_0)}\} \end{aligned} \tag{3}$$

(Bisogna usare la relazione $\int \ln x dx = x\ln x - x$)

L'incomprimibilità dei liquidi è rispecchiata dal fatto che β è piccola, pertanto si ha $\beta(P - P_0) \ll 1$ per pressioni moderate. Dimostrare che

$$\begin{aligned} w &= \beta P_0V_0(P - P_0) + \frac{\beta V_0(P - P_0)^2}{2} + O(\beta^2) \\ &= \frac{\beta V_0}{2}(P^2 - P_0^2) + O(\beta^2) \end{aligned} \tag{4}$$

Calcolare il lavoro richiesto per comprimere una mole di toluene reversibilmente e isotermicamente da 10 bar a 100 bar a 20 °C. Assumere il valore di β uguale a $8.95 \times 10^{-5}\ \text{bar}^{-1}$ e il volume molare uguale a $0.106\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a 20 °C.

19–14. Nell'esercizio precedente, si è ricavata un'espressione per il lavoro isotermo reversibile che si compie quando un liquido viene compresso. Dato che β è tipicamente $O(10^{-4})\ \text{bar}^{-1}$, si faccia vedere che $V/V_0 \approx 1$ per pressioni fino a circa 100 bar. Naturalmente, questo risultato rispecchia il fatto che i liquidi non sono molto comprimibili. Possiamo servirci di questo risultato sostituendo $dV = -\beta V dP$, che proviene dall'equazione che definisce β, all'interno di $w = -\int PdV$ e poi considerare V come una costante. Verificare che questa approssimazione dà l'equazione 4 dell'esercizio 19–13.

19–15. Si dimostri che vale

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/\overline{C}_V}$$

per un'espansione adiabatica reversibile di un gas ideale.

19–16. Si dimostri che vale

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} = \frac{\overline{V}_1 - b}{\overline{V}_2 - b}$$

per un'espansione adiabatica reversibile di un gas monoatomico che obbedisce all'equazione di stato $P(\overline{V} - b) = RT$. Si estenda questo risultato al caso di un gas biatomico.

19–17. Si dimostri che vale

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R/\overline{C}_P}$$

per un'espansione adiabatica reversibile di un gas ideale.

19–18. Si dimostri che vale

$$P_1 V_1^{(\overline{C}_V+R)/\overline{C}_V} = P_2 V_2^{(\overline{C}_V+R)/\overline{C}_V}$$

per un'espansione adiabatica di un gas ideale. Si faccia vedere che per un gas monoatomico questa formula si riduce all'equazione 19.23.

19–19. Calcolare il lavoro prodotto quando una mole di gas ideale monoatomico a 298 K si espande in modo reversibile ed adiabatico da una pressione di 10.00 bar ad una pressione di 5.00 bar.

19–20. Una certa quantità di $N_2(g)$ a 298 K viene compressa in modo reversibile ed adiabatico da un volume di 20.0 dm^3 a 5.00 dm^3. Assumendo un comportamento ideale, calcolare la temperatura finale di $N_2(g)$. Si prenda $\overline{C}_V = 5R/2$.

19–21. Una certa quantità di $CH_4(g)$ a 298 K viene compressa in modo reversibile ed adiabatico da 50 0 bar a 200 bar. Assumendo un comportamento ideale, calcolare la temperatura finale di $CH_4(g)$. Si prenda $\overline{C}_V = 3R$.

19–22. Una mole di etano a 25 °C ed una atm viene riscaldata a 1200 °C a pressione costante. Assumendo un comportamento ideale, calcolare i valori di w, q, ΔU e ΔH sapendo che la capacità termica molare dell'etano è data da

$$\begin{aligned}\overline{C}_P/R &= 0.06436 + (2.137 \times 10^{-2}\ \mathrm{K}^{-1})T \\ &\quad - (8.263 \times 10^{-6}\ \mathrm{K}^{-2})T^2 + (1.024 \times 10^{-9}\ \mathrm{K}^{-3})T^3\end{aligned}$$

sull'intervallo di temperature. Ripetere il calcolo per una trasformazione a volume costante.

19–23. Il valore di $\Delta_r H°$ a 25 °C ed un bar è +290 8 kJ per la reazione

$$2\ \mathrm{ZnO(s)} + 2\ \mathrm{S(s)} \longrightarrow 2\ \mathrm{ZnS(s)} + \mathrm{O_2(g)}$$

Assumendo un comportamento ideale, calcolare il valore di $\Delta_r U°$ per questa reazione.

19–24. Il sodio liquido è stato preso in considerazione come refrigerante per motori. Quanti grammi di sodio sono necessari per assorbire 1.0 MJ di calore, se la sua temperatura non può aumentare più di 10 °C. Si prenda $\overline{C}_P = 30.8\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ per Na(l) e $75.2\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ per $H_2O(l)$.

19–25. Un campione di rame di 25.0 g a 363 K viene posto in 100.0 g d'acqua a 293 K. Il rame e l'acqua raggiungono rapidamente la stessa temperatura grazie al processo di trasferimento di calore dal rame all'acqua. Calcolare la temperatura finale dell'acqua. La capacità termica molare del rame è $24.5\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$.

19–26. Un campione di 10.0 kg di acqua allo stato liquido viene utilizzato per raffreddare un motore. Calcolare il calore rimosso (in joule) dal motore quando la temperatura dell'acqua viene innalzata da 293 K a 373 K. Assumere $\overline{C}_P = 75.2\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ per $H_2O(l)$.

19–27. In questo esercizio, ricaveremo una relazione generale tra C_P e C_V. Cominciamo con $U = U(P,T)$ e scriviamo

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT \qquad (1)$$

Possiamo considerare anche V e T come variabili indipendenti di U e scrivere

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad (2)$$

Ora prendiamo $V = V(P,T)$ e sostituiamo la sua espressione differenziale dV nell'equazione 2 per ottenere

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right] dT$$

Confrontare questo risultato con l'equazione 1 per ottenere

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad (3)$$

e

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (4)$$

Infine, sostituire $U = H - PV$ nel membro di destra dell'equazione (4) e usare le definizioni di C_P e C_V per ottenere

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Dimostrare che $C_P - C_V = nR$ se $(\partial U/\partial V)_T = 0$, come nel caso di un gas ideale.

19–28. Seguendo l'esercizio 19–27, si dimostri che

$$C_P - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

19–29. Partendo da $H = U + PV$, dimostrare che

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Interpretare fisicamente questo risultato.

19–30. Dato che $(\partial U/\partial V)_T = 0$ per un gas ideale, si dimostri che in questo caso si ha $(\partial H/\partial V)_T = 0$.

19–31. Dato che $(\partial U/\partial V)_T = 0$ per un gas ideale, si dimostri che in questo caso si ha $(\partial C_V/\partial V)_T = 0$.

19–32. Dimostrare che vale la relazione $C_P - C_V = nR$ se $(\partial H/\partial P)_T = 0$, come è vero per un gas ideale

19–33. Si derivi $H = U + PV$ rispetto a V a temperatura costante per dimostrare che $(\partial H/\partial V)_T = 0$ per un gas ideale.

19–34. Si faccia un grafico di $\overline{H}(T) - \overline{H}(0)$ in funzione di T per il sodio avendo a disposizione i dati seguenti: punto di fusione, 361 K; punto di ebollizione, 1156 K; $\Delta_{fus}H° = 2.60\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$; $\Delta_{vap}H° = 97.4\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$; $\overline{C}_P(s) = 28.2\ \mathrm{J\ mol^{-1}\,K^{-1}}$; $\overline{C}_P(l) = 32.7\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$; $\overline{C}_P(g) = 20.8\ \mathrm{J\,mol^{-1}\ K^{-1}}$.

19–35. I valori di $\Delta_r H°$ per le seguenti equazioni sono

$$2\ \mathrm{Fe(s)} + \tfrac{3}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{Fe_2O_3(s)} \quad \Delta_r H° = -206\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

$$3\ \mathrm{Fe(s)} + 2\ \mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{Fe_3O_4(s)} \quad \Delta_r H° = -136\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

Si usino questi dati per calcolare il valore di $\Delta_r H$ per la reazione descritta da

$$4\ \mathrm{Fe_2O_3(s)} + \mathrm{Fe(s)} \longrightarrow 3\ \mathrm{Fe_3O_4(s)}$$

19–36. A conoscenza dei dati seguenti,

$$\tfrac{1}{2}\mathrm{H_2(g)} + \tfrac{1}{2}\mathrm{F_2(g)} \rightarrow \mathrm{HF(g)} \quad \Delta_r H° = -273.3\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

$$\mathrm{H_2(g)} + \tfrac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(l)} \quad \Delta_r H° = -285.8\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

si calcoli il valore di $\Delta_r H$ per la reazione descritta da

$$2\ \mathrm{F_2(g)} + 2\ \mathrm{H_2O(l)} \longrightarrow 4\ \mathrm{HF(g)} + \mathrm{O_2(g)}$$

19–37. I calori molari standard di combustione degli isomeri *m*-xilene e *p*-xilene sono rispettivamente -4553.9 kJ mol^{-1} e -4556.8 kJ mol^{-1}. Si usino i dati seguenti, assieme alla legge di Hess, per calcolare il valore di $\Delta_r H^\circ$ per la reazione descritta da

$$m\text{-xilene} \longrightarrow p\text{-xilene}$$

19–38. Sapendo che $\Delta_r H^\circ = -2826.7$ kJ per la combustione di una mole di fruttosio a 298.15 K,

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 6\,H_2O(l)$$

e facendo uso dei dati di $\Delta_f H^\circ$ della tabella 19.2, calcolare il valore di $\Delta_f H^\circ$ per il fruttosio a 298.15 K.

19–39. Si usino i dati di $\Delta_f H^\circ$ della tabella 19.2 per calcolare il valore di $\Delta_c H^\circ$ per le reazioni di combustione descritte dalle equazioni:

a. $CH_3OH(l) + \frac{3}{2}\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$

b. $N_2H_4(l) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(l)$

Si mettano a confronto i calori di combustione per grammo dei carburanti $CH_3OH(l)$ e $N_2H_4(l)$.

19–40. Usando la tabella 19.2, calcolare il calore richiesto per vaporizzare una mole di $CCl_4(l)$ a 298 K.

19–41. Usando i dati di $\Delta_f H^\circ$ forniti nella tabella 19.2, calcolare i valori di $\Delta_r H^\circ$ per le seguenti equazioni:

a. $C_2H_4(g) + H_2O(l) \longrightarrow C_2H_5OH(l)$

b. $CH_4(g) + 4\,Cl_2(g) \longrightarrow CCl_4(l) + 4\,HCl(g)$

Per ciascun caso, si dica se la reazione è endotermica o esotermica.

19–42. Si usino i dati che seguono per calcolare il valore di $\Delta_{vap} H^\circ$ dell'acqua a 298 K e si confronti il risultato con ciò che si ottiene dalla tabella 19.2: $\Delta_{vap} H^\circ$ a 373 K = 40.7 kJ mol^{-1}; $\overline{C}_P(l) = 75.2$ J mol^{-1} K^{-1}; $\overline{C}_P(g) = 33.6$ J mol^{-1} K^{-1}

19–43. Si faccia uso dei dati seguenti e di quelli elencati nella tabella 19.2 per calcolare l'entalpia standard della reazione acqua-gas a 1273 K. Si assuma che i gas si comportino idealmente sotto queste condizioni.

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$$

$$C_P^\circ[CO(g)]/R = 3.231 + (8.379 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1})T - (9.86 \times 10^{-8}\ \text{K}^{-2})T^2$$

$$C_P^\circ[H_2(g)]/R = 3.496 + (1.006 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1})T + (2.42 \times 10^{-7}\ \text{K}^{-2})T^2$$

$$C_P^\circ[H_2O(g)]/R = 3.652 + (1.156 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1})T + (1.42 \times 10^{-7}\ \text{K}^{-2})T^2$$

$$C_P^\circ[C(s)]/R = -0.6366 + (7.049 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1})T - (5.20 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-2})T^2 + (1.38 \times 10^{-9}\ \text{K}^{-3})T^3$$

19–44. L'entalpia molare standard di formazione di $CO_2(g)$ a 298 K è -393.509 kJ mol^{-1}. Si faccia uso dei dati seguenti per calcolare il valore di $\Delta_f H^\circ$ a 1000 K. Si assuma che sotto queste condizioni i gas si comportino idealmente.

$$C_P^\circ[CO_2(g)]/R = 2.593 + (7.661 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1})T - (4.78 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-2})T^2 + (1.16 \times 10^{-9}\ \text{K}^{-3})T^3$$

$$C_P^\circ[O_2(g)]/R = 3.094 + (1.561 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1})T - (4.65 \times 10^{-7}\ \text{K}^{-2})T^2$$

$$C_P^\circ[C(s)]/R = -0.6366 + (7.049 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1})T - (5.20 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-2})T^2 + (1.38 \times 10^{-9}\ \text{K}^{-3})T^3$$

19–45. Il valore dell'entalpia molare standard di reazione per

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

è -802.2 kJ mol^{-1} a 298 K. Si usino i dati della capacità termica riportati negli esercizi 19–43 e 19–44 oltre a

$$C_P^\circ[CH_4(g)]/R = 2.099 + (7.272 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1})T + (1.34 \times 10^{-7}\ \text{K}^{-2})T^2 - (8.66 \times 10^{-10}\ \text{K}^{-3})T^3$$

per ricavare un'equazione generale per il valore di $\Delta_r H^\circ$ ad ogni temperatura compresa tra 300 K e 1500 K. Disegnare un grafico di $\Delta_r H^\circ$ in funzione di T. Si assuma che sotto queste condizioni i gas si comportino idealmente.

19–46. In tutti i calcoli svolti finora, abbiamo assunto che la reazione avvenga a temperatura costante, cosicché tutta l'energia emessa sotto forma di calore viene assorbita dall'ambiente. Supponiamo, tuttavia, che la reazione avvenga in condizioni di adiabaticità, in modo che tutta l'energia rilasciata sotto forma di calore resti all'interno del sistema. In questo caso, la temperatura del sistema crescerà e la temperatura finale viene chiamata *temperatura adiabatica di combustione*. Un modo relativamente semplice di stimare questa temperatura è quello di supporre che la reazione avvenga alla temperatura iniziale dei reagenti e poi determinare a quale temperatura i prodotti risultano innalzati della quantità $\Delta_r H^\circ$. Si calcoli la temperatura adiabatica di combustione nel caso in cui si bruci una mole di $CH_4(g)$ in due moli di $O_2(g)$ alla temperatura iniziale di 298 K. Si usino i risultati dell'esercizio precedente.

19–47. Spiegare perché la temperatura adiabatica di combustione definita nell'esercizio precedente viene anche chiamata la temperatura massima di combustione.

19–48. Quanto calore è richiesto per innalzare la temperatura di 2.00 moli di $O_2(g)$ da 298 K a 1273 K a 1.00 bar? Assumere

$$\overline{C}_P[O_2(g)]/R = 3.094 + (1.561 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1})T - (4.65 \times 10^{-7}\ \text{K}^{-2})T^2$$

19–49. Quando una mole di gas ideale viene compressa adiabaticamente alla metà del suo volume originale, la temperatura del gas cresce da 273 K a 433 K. Assumendo che $\overline{C}_V$ sia indipendente dalla temperatura, si calcoli il valore di $\overline{C}_V$ per questo gas.

19–50. Usare l'equazione di van der Waals per calcolare il minimo lavoro necessario per espandere una mole di $CO_2(g)$ in modo isotermico da un volume di 0.100 dm^3 ad un volume di 100 dm^3 a 273 K. Confrontare il risultato con ciò che si ottiene assumendo un comportamento ideale.

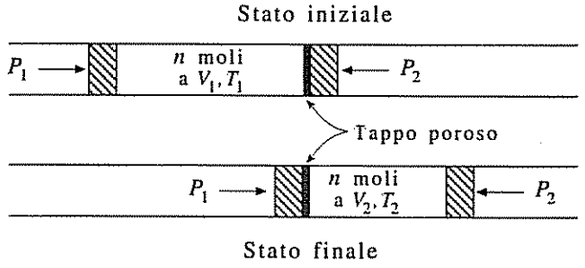
19–51. Dimostrare che il lavoro svolto nel corso di una variazione di pressione reversibile ed adiabatica di una mole di gas ideale è dato da

$$w = \overline{C}_V T_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/\overline{C}_P} - 1 \right]$$

dove T_1 è la temperatura iniziale, mentre P_1 e P_2 sono rispettivamente la pressione iniziale e finale.

19–52. In questo esercizio, discuteremo una famosa prova chiamata *esperimento di Joule-Thomson*. Durante la prima metà del diciannovesimo secolo, Joule tentò di misurare la variazione di temperatura che si ha quando un gas si espande nel vuoto. Comunque, il dispositivo sperimentale non era abbastanza sensibile ed egli trovò che non vi era cambiamento di temperatura, all'interno dei limiti del suo errore. Subito dopo, Joule e Thomson idearono un metodo molto più sensibile per misurare la variazione di temperatura dovuta all'espansione. Nei loro esperimenti (si veda la figura 19.11), l'applicazione di una pressione costante P_1 fa in modo che una certa quantità di gas fluisca lentamente da una camera all'altra attraverso un tappo di seta o cotone. Se un volume V_1 di gas viene spinto attraverso il tappo

Figura 19.11
Descrizione schematica dell'esperimento di Joule-Thomson.



poroso, il lavoro compiuto sul gas è P_1V_1. La pressione sull'altro lato del tappo è mantenuta a P_2, Così se un volume V_2 entra nella camera di destra, allora il lavoro netto è dato da

$$w = P_1V_1 - P_2V_2$$

L'apparato è costruito in modo tale che l'intero processo sia adiabatico, perciò $q = 0$. Si usi la prima legge della termodinamica per dimostrare che

$$U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1$$

ovvero che $\Delta H = 0$ per un'espansione di Joule-Thomson.

Partendo da

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

si dimostri che

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

Si interpreti fisicamente la derivata del membro di sinistra di questa equazione. Questa quantità si chiama *coefficiente di Joule-Thomson* e viene indicato con μ_{JT}. Nell'esercizio 19–54 si chiederà di dimostrare che esso è uguale a zero per un gas ideale. Valori non nulli di $(\partial T/\partial P)_H$ sono conseguenza diretta della presenza di interazioni molecolari. Gran parte dei gas si raffreddano per espansione [un valore positivo di $(\partial T/\partial P)_H$] e l'espansione di Joule-Thomson viene utilizzata per liquefare i gas.

19–53. Il coefficiente di Joule-Thomson (esercizio 19–52) dipende dalla temperatura e dalla pressione, ma assumendo che $N_2(g)$ abbia un valore medio costante di 0.15 $K \cdot bar^{-1}$, calcolare l'abbassamento di temperatura se $N_2(g)$ subisce una riduzione di pressione di 200 bar.

19–54. Si dimostri che il coefficiente di Joule-Thomson (esercizio 19–52) si può scrivere nel modo seguente

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial (PV)}{\partial P}\right)_T\right]$$

Si faccia vedere che per un gas ideale si ha $(\partial T/\partial P)_H = 0$.

19–55. Utilizzare il modello del rotatore rigido-oscillatore armonico ed i dati della tabella 18.2 per disegnare un grafico di $\overline{C}_P(T)$ per CO(g) da 300 K a 1000 K. Mettere a confronto il risultato con l'espressione data nell'esercizio 19–43.

19–56. Utilizzare il modello del rotatore rigido-oscillatore armonico ed i dati della tabella 18.4 per disegnare un grafico di $\overline{C}_P(T)$ per $CH_4(g)$ da 300 K a 1000 K. Mettere a confronto il risultato con l'espressione data nell'esercizio 19–45.

19–57. Perché pensate che le equazioni che esprimono la dipendenza della temperatura col volume per una trasformazione adiabatica reversibile (si veda l'equazione 19.22 e l'esempio 19.6) dipendono dal fatto che il gas sia monoatomico o poliatomico?

Appendice J

La distribuzione binomiale e l'approssimazione di Stirling

Nel prossimo capitolo, scopriremo che l'entropia è una funzione di stato termodinamica dotata dell'interpretazione molecolare di essere una misura del disordine del sistema. Nel fare questo, dovremo formulare il concetto di disordine di un sistema su basi quantitative. Un problema che incontreremo è quello di determinare in quanti modi possiamo sistemare N oggetti distinguibili in maniera tale che vi siano n_1 oggetti nel primo gruppo, n_2 oggetti nel secondo gruppo, e così via, tali che

$$n_1 + n_2 + n_3 + \cdots = N$$

cioè, in maniera da tener conto di tutti gli oggetti. Di fatto, questo è un problema abbastanza usuale in statistica.

Risolviamo prima il problema di dividere N oggetti distinguibili in due gruppi e poi generalizziamo i nostri risultati ad un numero qualsiasi di gruppi. Per prima cosa, calcoliamo il numero di permutazioni di N oggetti distinguibili, cioè, il numero di possibili disposizioni differenti o modi di ordinare N oggetti distinguibili. Scegliamo uno degli N oggetti e mettiamolo nella prima posizione, uno degli $N-1$ oggetti rimanenti e mettiamolo nella seconda posizione e continuiamo finché tutti gli N oggetti sono ordinati. Chiaramente, esistono N scelte per la prima posizione, $N-1$ scelte per la seconda e così via, finché finalmente vi rimane un solo oggetto a sinistra per la posizione N-esima. Il numero totale di modi di generare questo ordinamento è il prodotto di tutte le scelte:

$$N(N-1)(N-2)\cdots(2)(1) = N!$$

Poi, calcoliamo il numero di modi di dividere N oggetti distinguibili in due gruppi, uno contenente N_1 oggetti e l'altro contenente gli $N - N_1 = N_2$ oggetti rimanenti. Ci sono

$$\underbrace{N(N-1)\cdots(N-N_1+1)}_{N_1 \text{ termini}}$$

modi di formare il primo gruppo. Questo prodotto si può scrivere più convenien-

temente come

$$N(N-1)(N-2)\dots(N-N_1+1)=\frac{N!}{(N-N_1)!} \tag{J.1}$$

come si può vedere notando che

$$N!=(N)(N-1)\dots(N-N_1+1)\times(N-N_1)!$$

Il numero di modi di generare il secondo gruppo è $N_2!=(N-N_1)!$. Si potrebbe pensare che il numero totale di disposizioni sia il prodotto dei due fattori, $N!/(N-N_1)!$ e $N_2!$, ma questo prodotto rappresenta un conteggio drasticamente sovrabbondante perché l'ordine in cui disponiamo N_1 oggetti nel primo gruppo e N_2 oggetti nel secondo gruppo è irrilevante nel problema formulato. Tutti gli $N_1!$ ordinamenti del primo gruppo e gli $N_2!$ ordinamenti del secondo gruppo corrispondono ad una sola ripartizione di N oggetti distinguibili in due gruppi contenenti N_1 e N_2 oggetti. Quindi, dividiamo il prodotto di $N!/(N-N_1)!$ e $N_2!$ per $N_1!$ e $N_2!$ per ottenere

$$W(N_1,N_2)=\frac{N!}{(N-N_1)!N_1!}=\frac{N!}{N_1!N_2!} \tag{J.2}$$

dove il risultato viene indicato con $W(N_1,N_2)$. (L'esercizio J–12 mostra che $0!=1$.)

ESEMPIO J.1 Si usi l'equazione J.2 per calcolare il numero di modi di disporre quattro oggetti distinguibili in due gruppi, contenenti tre oggetti ed un oggetto. Verificare il risultato con un'enumerazione esplicita.

Soluzione
Abbiamo $N=4$, $N_1=3$ e $N_2=1$, perciò l'equazione J.2 dà

$$W(3,1)=\frac{4!}{3!1!}=4$$

Indicando con a, b, c, d i quattro oggetti distinguibili, le quattro disposizioni sono $abc:d$, $abd:c$, $acd:b$ e $bcd:a$. Non ve ne sono altre.

Il fattore combinatoriale che appare nell'equazione J.2 viene chiamato coefficiente binomiale perché lo sviluppo della potenza del binomio $(x+y)^N$ è dato da

$$(x+y)^N=\sum_{N_1=0}^{N}\frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}x^{N_1}y^{N-N_1} \tag{J.3}$$

Per esempio,

$$(x+y)^2=x^2+2xy+y^2=\sum_{N_1=0}^{2}\frac{2!}{N_1!(2-N_1)!}x^{N_1}y^{2-N_1}$$

e

$$(x+y)^3=x^3+3x^2y+3xy^2+y^3=\sum_{N_1=0}^{3}\frac{3!}{N_1!(3-N_1)!}x^{N_1}y^{3-N_1}$$

L'equazione J.3 si può scrivere in una forma più simmetrica:

$$(x+y)^N=\sum_{N_1=0}^{N}\sum_{N_2=0}^{N}{}^{*}\frac{N!}{N_1!N_2!}x^{N_1}y^{N_2} \tag{J.4}$$

dove l'asterisco sui simboli di sommatoria indica che sono compresi solo i termini con $N_1+N_2=N$. Questa forma simmetrica dello sviluppo binomiale suggerisce la formula dello sviluppo multinomiale data in seguito nell'equazione J.6. Semplici esempi numerici permettono di verificare che le equazioni J.3 e J.4 sono equivalenti.

La generalizzazione dell'equazione J.2 alla ripartizione di N oggetti distinguibili in r gruppi, il primo dei quali ne contiene N_1, il secondo N_2 e così via, è

$$W(N_1,N_2,\dots,N_r)=\frac{N!}{N_1!N_2!\cdots N_r!} \tag{J.5}$$

con $N_1+N_2+\cdots+N_r=N$. Questa quantità viene chiamata coefficiente multinomiale perché compare nello sviluppo multinomiale:

$$(x_1+x_2+\cdots+x_r)^N=\sum_{N_1=0}^{N}\sum_{N_2=0}^{N}\cdots\sum_{N_r=0}^{N}{}^{*}\frac{N!}{N_1!N_2!\cdots N_r!}x_1^{N_1}x_2^{N_2}\cdots x_r^{N_r} \tag{J.6}$$

in questo caso l'asterisco indica che sono compresi solo i termini tali che $N_1+N_2+\cdots+N_r=N$. Si noti come l'equazione J.6 sia una generalizzazione diretta dell'equazione J.4.

ESEMPIO J.2 Calcolare il numero di modi di ripartire 10 oggetti distinguibili in tre gruppi contenenti 2, 5 e 3 oggetti.

Soluzione
Facciamo uso dell'equazione J.5:

$$W(2,5,3)=\frac{10!}{2!5!3!}=2520$$

Se usiamo l'equazione J.5 per calcolare una quantità come il numero di modi di ripartire un numero di Avogadro di particelle nei loro stati energetici, allora siamo costretti ad avere a che fare con fattoriali di numeri giganteschi. Anche il calcolo di $100!$ costituirebbe un discreto lavoro, per non parlare di $10^{23}!$, a meno che non potessimo disporre di una buona approssimazione per $N!$. Vedremo che esiste un'approssimazione per $N!$, che in realtà migliora quando N diventa grande. Tale approssimazione si chiama approssimazione asintotica, cioè, un'approssimazione di una funzione che diventa migliore all'aumentare del suo argomento.

Dal momento che $N!$ è un prodotto, è conveniente trattare $\ln N!$ perché quest'ultima quantità è una somma. Lo sviluppo asintotico di $\ln N!$ si chiama approssimazione di Stirling ed è dato da

$$\ln N!=N\ln N-N \tag{J.7}$$

che è sicuramente molto più facile da gestire rispetto a calcolare $N!$ e poi fare il suo logaritmo. La tabella J.1 elenca il valore di $\ln N!$ confrontato con l'approssimazione di Stirling per un certo numero di valori di N. Notare che l'accordo, espresso in termini di errore relativo, migliora sensibilmente all'aumentare di N.

ESEMPIO J.3 Una versione più precisa dell'approssimazione di Stirling (che *non* dovremo utilizzare nel prossimo capitolo) dice che

$$\ln N! = N \ln N - N + \ln(2\pi N)^{1/2}$$

Si usi questa versione dell'approssimazione di Stirling per calcolare $\ln N!$ per $N = 10$ e si confronti l'errore relativo con quello della tabella J.1.

Soluzione
Per $N = 10$, si ha

$$\ln N! = N \ln N - N + \ln(2\pi N)^{1/2} = 15.096$$

ed usando il valore di $\ln 10!$ che appare nella tabella J.1, vediamo che

$$\text{errore relativo} = \frac{15.104 - 15.096}{15.104} = 0.0005$$

L'errore relativo è significativamente più piccolo di quello della tabella J.1. Gli errori relativi per gli altri valori che compaiono nella tabella J.1 sono essenzialmente zero per questa versione estesa dell'approssimazione di Stirling.

Tabella J.1
Confronto numerico tra $\ln N!$ e l'approssimazione di Stirling

N	$\ln N!$	$N \ln N - N$	Errore relativo[a]
10	15.104	13.026	0.1376
50	148.48	145.60	0.0194
100	363.74	360.52	0.0089
500	2611.3	2607.3	0.0015
1000	5912.1	5907.7	0.0007

[a]errore relativo $= (\ln N! - N \ln N + N)/\ln N!$

La dimostrazione dell'approssimazione di Stirling non è difficile. Dal momento che $N!$ è generato da $N! = N(N-1)(N-2)\ldots(2)(1)$, $\ln N!$ è dato da

$$\ln N! = \sum_{n=1}^{N} \ln n \tag{J.8}$$

La figura J.1 illustra il grafico di $\ln x$ in funzione di x per valori interi di x. Secondo l'equazione J.8, la somma delle aree dei rettangoli della figura J.1 fino a N è $\ln N!$. Sullo stesso grafico della figura J.1 è inoltre disegnata la curva continua $\ln x$. Così, si vede che $\ln x$ forma un inviluppo dei rettangoli, che diventa un'approssimazione più stabilmente regolare dei rettangoli al crescere di x. Quindi, possiamo approssimare l'area sottesa da questi rettangoli con l'integrale di $\ln x$. L'area sottesa da $\ln x$ approssimerà male i rettangoli solamente all'inizio. Se N è sufficientemente grande (stiamo ricavando uno sviluppo asintotico), quest'area costituirà un contributo trascurabile all'area totale. Allora, possiamo scrivere

$$\ln N! = \sum_{n=1}^{N} \ln n \approx \int_{1}^{N} \ln x dx = N \ln N - N \quad (N \text{ grande}) \tag{J.9}$$

che è l'approssimazione di Stirling applicata a $\ln N!$ Nell'equazione J.9, avremmo potuto porre il limite inferiore anche uguale a zero, perché N è grande. (Va ricordato che $x \ln x \to 0$ per $x \to 0$.) Nei prossimi capitoli faremo uso frequentemente dell'approssimazione di Stirling

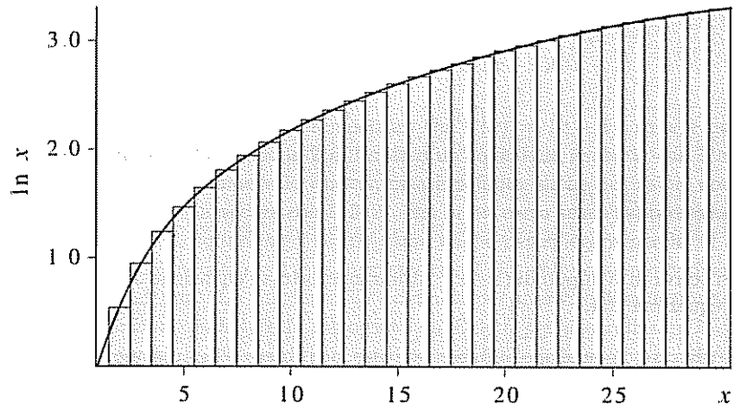


Figura J.1
Grafico di $\ln x$ in funzione di x. La somma delle aree sottese dai rettangoli fino a N è $\ln N!$.

Esercizi

J–1. Si scriva lo sviluppo di $(1+x)^5$ utilizzando prima l'equazione J.3 e successivamente l'equazione J.4.

J–2. Utilizzare l'equazione J.6 per scrivere per intero l'espressione di $(x + y + z)^2$. Confrontare il risultato con ciò che si ottiene moltiplicando $(x+y+z)$ per $(x+y+z)$.

J–3. Utilizzare l'equazione J.6 per scrivere per intero l'espressione di $(x + y + z)^4$. Confrontare il risultato con ciò che si ottiene moltiplicando $(x + y + z)^2$, che risulta dall'esercizio J–2, per se stessa.

J–4. Quante permutazioni delle lettere a, b, c esistono?

J–5. I coefficienti dello sviluppo di $(1 + x)^n$ si possono disporre nella maniera seguente:

n									
0					1				
1				1		1			
2			1		2		1		
3		1		3		3		1	
4	1		4		6		4		1

Riuscite ad intravedere uno schema nel passare da una riga all'altra? La disposizione triangolare qui rappresentata si chiama triangolo di Pascal.

J–6. In quanti modi da un gruppo di nove persone si può scegliere una commissione formata da tre di esse?

J–7. Calcolare l'errore relativo per $N = 50$ usando la formula dell'approssimazione di Stirling's data nell'esempio J–3 e confrontare il risultato con quello della tabella J.1 ottenuto utilizzando l'equazione J.7. Si assuma che $\ln N!$ abbia il valore di 148.47776 (*CRC Handbook of Chemistry and Physics*).

J–8. Dimostrare che $x \ln x \to 0$ per $x \to 0$.

J–9. Dimostrare che il massimo valore di $W(N, N_1) = N!/(N - N_1)!N_1!$ è dato da $N_1 = N/2$. (*Suggerimento*: Trattare N_1 come una variabile continua.)

J–10. Dimostrare che il massimo valore di $W(N_1, N_2, \ldots, N_r)$ nell'equazione J.5 è dato da $N_1 = N_2 = \cdots = N_r = N/r$.

J–11. Si dimostri che

$$\sum_{k=0}^{N} \frac{N!}{k!(N-k)!} = 2^N$$

J–12. La quantità $n!$, così come la abbiamo definita, esiste solamente per valori interi positivi di n. Si consideri ora la funzione di x *definita* dall'espressione

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt \tag{1}$$

Si integri per parti (ponendo $u = t^{x-1}$ e $dv = e^{-t}dt$) per ottenere

$$\Gamma(x) = (x-1) \int_0^\infty t^{x-2} e^{-t} dt = (x-1)\Gamma(x-1) \tag{2}$$

Ora si utilizzi l'equazione 2 per mostrare che $\Gamma(x) = (x-1)!$ se x è un intero positivo. Anche se l'equazione 2 ci fornisce un'equazione generale che è uguale a $(x-1)!$ quando x assume valori interi, essa è definita anche per valori non interi. Per esempio, si faccia vedere che $\Gamma(3/2)$, che in un certo senso rappresenta $(\frac{1}{2})!$, è uguale a $\pi^{1/2}/2$. L'equazione 1 si può usare anche per spiegare perché $0! = 1$. Si ponga $x = 1$ nell'equazione 1 per mostrare che $\Gamma(1)$, che possiamo scrivere come $0!$, è uguale ad uno. La funzione $\Gamma(x)$ definita per mezzo dell'equazione 1 viene chiamata *funzione gamma* e fu introdotta da Eulero per generalizzare il concetto di fattoriale a valori generici di n. La funzione gamma fa la sua comparsa in molti problemi di chimica e di fisica.



Rudolf Clausius nacque a Köslin, in Prussia (ora Koszalin, in Polonia), il 2 gennaio 1822, e morì nel 1888. Sebbene Clausius fosse inizialmente attratto dalla storia, alla fine ricevette il Ph.D. in fisica matematica dall'Università di Halle nel 1847. Per vari anni mantenne una posizione all'Università di Zurigo, ma ritornò in Germania e nel 1871 si stabilì all'Università di Bonn, dove rimase per il resto della sua vita. A Clausius viene attribuita la creazione dei primi fondamenti della termodinamica. Nel 1850, pubblicò il suo primo lavoro importante sulla teoria del calore, in cui rigettava la teoria calorica allora di moda e arguì che l'energia di un sistema è una funzione di stato termodinamica. Nel 1865, pubblicò il suo secondo articolo fondamentale, in cui introduceva una nuova funzione di stato termodinamica, che chiamò entropia, ed espresse la seconda legge della termodinamica in termini di quest'ultima. Clausius studiò anche la teoria cinetica dei gas e vi apportò importanti contributi. Era uno sciovinista ed un forte difensore delle conquiste tedesche contro ciò che egli considerava le violazioni degli altri. Gran parte del lavoro di Clausius fu realizzato prima del 1870 a causa di due eventi che gli sconvolsero la vita. Nel 1870 fu ferito mentre prestava servizio in un corpo di soccorso nella guerra franco-prussiana e patì dolore a causa di questo incidente per il resto della vita. Più tragicamente, sua moglie morì durante il parto, ed egli si assunse la responsabilità di crescere sei bambini.

Capitolo 20

L'entropia e la seconda legge della termodinamica

In questo capitolo, introdurremo e svilupperemo il concetto di entropia. Vedremo che semplici considerazioni energetiche non sono sufficienti per prevedere in quale direzione può avvenire spontaneamente un processo o una reazione chimica. Dimostreremo che i sistemi isolati non in equilibrio evolvono in una direzione che porta ad aumentare il loro disordine e successivamente introdurremo una funzione di stato termodinamica chiamata entropia, la quale fornisce una misura quantitativa del disordine di un sistema. Un enunciato della seconda legge della temodinamica, che regola la direzione nella quale i sistemi evolvono verso i loro stati di equilibrio, dice che l'entropia di un sistema isolato cresce sempre per effetto di una qualsiasi trasformazione spontanea (irreversibile). Nella seconda metà di questo capitolo, daremo una definizione molecolare quantitativa dell'entropia in termini della funzione di partizione.

20.1. La sola variazione di energia non è sufficiente per determinare la direzione di un processo spontaneo

Per anni, gli scienziati si sono domandati perché alcune reazioni o trasformazioni evolvono spontaneamente ed altre no. Tutti sanno che in determinate condizioni il ferro arrugginisce e che il processo inverso non avviene spontaneamente. Tutti sanno che l'idrogeno e l'ossigeno reagiscono in modo esplosivo per dare origine ad acqua, ma si richiede un apporto di energia tramite elettrolisi per decomporre l'acqua in idrogeno e ossigeno. Un tempo, gli scienziati credevano che il criterio per lo svolgimento spontaneo di una reazione o di un processo era che esso dovesse essere esotermico, cioè che liberasse energia. Questa convinzione era motivata dal fatto che i prodotti di una reazione esotermica si trovano ad un'energia o entalpia inferiore rispetto ai reagenti. Dopo tutto, *accade* che una pallina rotoli in discesa e che le cariche opposte si attraggano vicendevolmente. In effetti, il principio variazionale della meccanica quantistica (paragrafo 7–1) si basa sul fatto che un sistema va sempre alla ricerca dello stato di minima energia. I sistemi meccanici evolvono in maniera tale da rendere minima la loro energia.

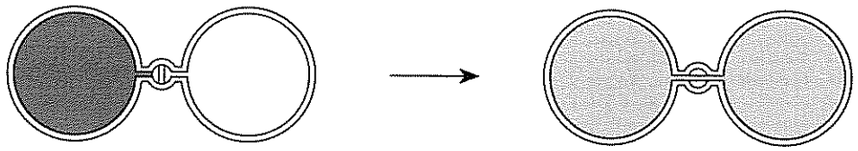


Figura 20.1
Due bulbi connessi da un rubinetto. Inizialmente, un bulbo contiene un gas colorato come il bromo, mentre nell'altro è stato fatto il vuoto. Quando i due bulbi vengono messi in comunicazione tramite l'apertura del rubinetto, il bromo occupa entrambi i bulbi con pressione uniforme, come si osserva dal colore uniforme.

Tuttavia, ora si consideri la situazione rappresentata nella figura 20.1, in cui un bulbo contiene un gas a pressione sufficientemente bassa da poterlo considerare ideale, mentre nell'altro bulbo è stato fatto il vuoto. Quando i due bulbi vengono messi in comunicazione tramite l'apertura di un apposito rubinetto, il gas si espande all'interno del bulbo vuoto finché le pressioni nei due bulbi sono uguali ed il sistema è in equilibrio. Eppure un'accurata determinazione dei processi termici di questo esperimento mostra che ΔU e ΔH sono entrambe essenzialmente nulle. Per di più, il processo inverso senza un aiuto esterno non è mai stato osservato. I gas non occupano spontaneamente soltanto una parte di un contenitore, lasciando l'altra parte vuota.

Un altro esempio di trasformazione spontanea non esotermica è rappresentato nella figura 20.2, in cui due gas allo stato puro sono separati da un rubinetto. Quando si apre il rubinetto, i due gas si mescolano e alla fine raggiungono una distribuzione uniforme tra i due bulbi, nel qual caso il sistema si trova in equilibrio. Eppure, ancora una volta, il valore di ΔU o ΔH di questo processo è essenzialmente nullo. Inoltre, il processo inverso non è mai stato osservato. Le miscele di gas non si separano spontaneamente nei gas puri.



Figura 20.2
Due bulbi connessi da un rubinetto. Inizialmente, ciascun bulbo è occupato da un gas puro, diciamo bromo e azoto. Quando i due bulbi vengono messi in comunicazione tramite l'apertura del rubinetto, i due gas si mescolano uniformemente, in modo che ciascun bulbo contenga la stessa miscela uniforme.

Esistono molti processi endotermici spontanei. Un semplice esempio di reazione endotermica spontanea è la fusione del ghiaccio ad una temparatura superiore a 0 °C. Questo processo spontaneo possiede un valore di $\Delta_{\text{fus}}H°$ uguale a +6.0 kJ mol^{-1} quando la temperatura è attorno a 0 °C. Una reazione endotermica particolarmente interessante è la reazione dell'idrossido di bario solido, $Ba(OH)_2(s)$, con il nitrato di ammonio solido, $NH_4NO_3(s)$:

$$Ba(OH)_2(s) + 2\ NH_4NO_3(s) \longrightarrow Ba(NO_3)_2(s) + 2\ H_2O(l) + 2\ NH_3(aq)$$

L'energia assorbita per mescolamento in quantità stechiometriche di questi due reagenti in una provetta può raffreddare il sistema al di sotto dei −20 °C.

Questi e numerosi altri esempi indicano che i processi spontanei hanno una direzione che non si può esplicare con la prima legge della termodinamica. Naturalmente, ognuna di queste trasformazioni obbedisce alla prima legge della termodinamica, ma facendo uso di questa legge, non possiamo dire perché prosegue spontaneamente in una direzione e non in quella inversa. Sebbene i sistemi meccanici tendono a raggiungere lo stato di minima energia, chiaramente sono coinvolti altri fattori che non abbiamo ancora discusso.

20.2. I sistemi isolati non in equilibrio evolvono verso la direzione in cui il disordine aumenta

Esaminando le trasformazioni trattate in precedenza dal punto di vista microscopico o molecolare, osserviamo che ognuna di esse comporta un incremento del disordine o casualità del sistema. Per esempio, nella figura 20.1, le molecole di gas nello stato finale sono in grado di muoversi in un volume che è grande il doppio rispetto allo stato iniziale. In un certo senso, la localizzazione di una molecola nello stato finale è un compito due volte più difficile che nello stato iniziale. Ricordiamoci che nell'esercizio 18–42 abbiamo scoperto che il numero di stati traslazionali accessibili aumenta col volume del contenitore. Un'argomentazione simile si applica alla miscelazione di due gas. Non solo i due gas si sparpagliano su un volume più grande, ma finiscono col mescolarsi. Ovviamente lo stato finale (miscelato) è più disordinato rispetto a quello iniziale (separato). La fusione del ghiaccio ad una temperatura superiore a 0 °C comporta anch'essa un aumento del disordine. Il fatto che la nostra raffigurazione molecolare di un solido consista in un reticolo ordinato formato dalle particelle costituenti e quella di un liquido in una disposizione più casuale, implica direttamente che la fusione richieda un incremento del disordine.

Questi esempi suggeriscono che non solo i sistemi evolvono spontaneamente nella direzione che abbassa la loro energia, ma essi cercano anche di aumentare il disordine. Esiste una competizione tra la tendenza a minimizzare l'energia e la tendenza a massimizzare il disordine. Se il disordine non è un elemento importante, come nel caso di un semplice sistema meccanico, allora l'energia è il fattore chiave e la direzione di ogni processo spontaneo è quella che minimizza l'energia. Viceversa, se l'energia non è un elemento importante, come nel caso della miscelazione di due gas, allora il disordine è il fattore fondamentale e la direzione di ogni processo spontaneo è quella che massimizza il disordine. In generale, bisogna trovare un compromesso tra la riduzione dell'energia e l'aumento del disordine.

Ciò di cui abbiamo bisogno è ideare una qualche proprietà particolare che ponga questo concetto del disordine su una base utile e quantitativa. Vogliamo che questa proprietà sia una funzione di stato, come l'energia, perché in tal modo avremmo a che fare con una grandezza caratteristica dello stato del sistema e non della sua storia precedente. Così, escludiamo il calore, sebbene il trasferimento di energia ad un sistema sotto forma di calore incrementi effettivamente il suo disordine. Per tentare di farci un'idea di quale potrebbe essere una funzione appropriata, consideriamo per semplicità il trasferimento di calore associato ad una piccola variazione reversibile di temperatura e di volume di un gas ideale. Per la prima legge (equazione 19.9), abbiamo

$$\begin{aligned} \delta q_{\text{rev}} &= dU - \delta w_{\text{rev}} = C_V(T)dT + PdV \\ &= C_V(T)dT + \frac{nRT}{V}dV \end{aligned} \tag{20.1}$$

L'esempio 19–4 ci ha fatto vedere che δq_{rev} non è una funzione di stato. In termini matematici, questo significa che il lato di destra dell'equazione 20.1 non è un differenziale esatto; in altre parole, non lo si può scrivere come la derivata di una qualche funzione di T e V (si veda l'appendice H). Il primo termine, tuttavia, può essere scritto come la derivata di una funzione di T perché C_V è una funzione della sola temperatura per un gas ideale, così $C_V(T)dT$ si può esprimere come

$$C_V(T)dT = d\left[\int C_V(T)dT + \text{costante}\right]$$

Il fatto che il secondo termine non si possa scrivere come una derivata vuol dire che

$$\frac{nRT}{V}dV \neq d\left(\int \frac{nRT}{V}dV + \text{costante}\right)$$

perché T dipende da V. Esso è in realtà un termine di lavoro, perciò il calcolo di w_{rev} dipende dal cammino. Comunque, dividendo l'equazione 20.1 per T, otteniamo un risultato molto interessante:

$$\frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{C_V(T)dT}{T} + \frac{nR}{V}dV \tag{20.2}$$

Si noti che ora $\delta q_{\text{rev}}/T$ è un differenziale esatto. Il membro di destra si può scrivere nella forma

$$d\left[\int \frac{C_V(T)}{T}dT + nR\int \frac{dV}{V} + \text{costante}\right]$$

quindi $\delta q_{\text{rev}}/T$ è la derivata di una funzione di stato dipendente da T e da V (si veda ancora l'appendice H). Se indichiamo questa funzione di stato con S, l'equazione 20.2 si legge

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \tag{20.3}$$

Notare che il differenziale inesatto δq_{rev} è stato convertito in un differenziale esatto moltiplicandolo per $1/T$. Usando termini matematici, diciamo che $1/T$ è un *fattore integrante* di δq_{rev}.

La funzione di stato S che abbiamo qui descritto si chiama *entropia*. Dal momento che l'entropia è una funzione di stato, si ha $\Delta S = 0$ per una trasformazione ciclica, cioè per un processo nel quale lo stato finale è lo stesso dello stato iniziale. Possiamo rendere questo concetto matematicamente scrivendo

$$\oint dS = 0 \tag{20.4}$$

dove il cerchio sul simbolo di integrale indica una trasformazione ciclica. A partire dall'equazione 20.3, possiamo anche scrivere

$$\oint \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = 0 \tag{20.5}$$

L'equazione 20.5 è un enunciato del fatto che $\delta q_{\text{rev}}/T$ è la derivata di una funzione di stato. Anche se abbiamo dimostrato l'equazione 20.5 solamente nel caso di un gas ideale, essa è valida in generale (esercizio 20–5).

20.3. L'entropia è una funzione di stato, al contrario di q_{rev}

Nel capitolo precedente, abbiamo calcolato il lavoro reversibile ed il calore reversibile nel corso di due trasformazioni che hanno luogo tra gli stessi stati iniziale e finale (figura 20.3). La prima trasformazione coinvolgeva un'espansione isoterma reversibile di un gas ideale da P_1, V_1, T_1 a P_2, V_2, T_1 (cammino A). Per questo processo si ha (cf. le equazioni 19.12 e 19.13),

$$\delta q_{\text{rev,A}} = \frac{nRT_1}{V}dV \tag{20.6}$$

quindi

$$q_{\text{rev,A}} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

L'altro processo considerava un'espansione adiabatica reversibile di un gas ideale da P_1, V_1, T_1 a P_3, V_2, T_2 (cammino B), seguita da un riscaldamento reversibile del gas a volume costante da P_3, V_2, T_2 a P_2, V_2, T_1 (cammino C).

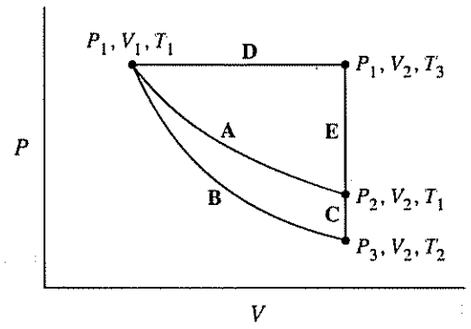


Figura 20.3
Una illustrazione di tre percorsi differenti (A, B+C e D+E) dallo stato iniziale P_1, V_1, T_1 allo stato finale P_2, V_2, T_1 di un gas ideale. Il cammino A rappresenta un'espansione isoterma reversibile da P_1, V_1 a P_2, V_2. Il cammino B+C rappresenta un'espansione adiabatica reversibile (B) da P_1, V_1, T_1 a P_3, V_2, T_2 seguita da un riscaldamento reversibile del gas a volume costante (C) da P_3, V_2, T_2 a P_2, V_2, T_1. Il cammino D+E rappresenta un'espansione reversibile a pressione costante P_1 (D) da P_1, V_1, T_1 a P_1, V_2, T_3 seguita da un raffreddamento reversibile a volume costante V_2 (E) da P_1, V_2, T_3 a P_2, V_2, T_1.

Per questo processo si ha (cf. le equazioni 19.15 e 19.17),

$$\begin{aligned} \delta q_{\text{rev,B}} &= 0 \\ \delta q_{\text{rev,C}} &= C_V(T)dT \end{aligned} \tag{20.7}$$

e

$$q_{\text{rev,B+C}} = \int_{T_2}^{T_1} C_V(T)dT$$

in cui T_2 è data da (cf. l'equazione 19.21)

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)}{T}dT = -nR\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{20.8}$$

Qui la questione è che q_{rev} è diversa nei due percorsi, A e B + C, indicando che q_{rev} non è una funzione di stato.

Ora calcoliamo

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

in questi due percorsi. Per il cammino A che va da P_1, T_1, V_1 a P_2, V_2, T_1, facendo uso dell'equazione 20.6, abbiamo

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev,A}}}{T_1} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{T_1}\frac{nRT_1}{V}dV \\ &= nR\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = nR\ln\frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \tag{20.9}$$

Per l'espansione adiabatica reversibile da P_1, V_1, T_1 a P_3, V_2, T_2 (cammino B) seguita da un riscaldamento reversibile del gas a volume costante da P_3, V_2, T_2 a P_2, V_2, T_1 (cammino C), utilizzando l'equazione 20.7, abbiamo

$$\Delta S_B = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev,B}}}{T} = 0$$

e

$$\Delta S_C = \int_2^1 \frac{\delta q_{\text{rev,C}}}{T} = \int_{T_2}^{T_1}\frac{C_V(T)}{T}dT = -\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_V(T)}{T}dT$$

Ma usando l'equazione 20.8, ΔS_C risulta essere

$$\Delta S_C = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

perciò

$$\Delta S_{B+C} = \Delta S_B + \Delta S_C = 0 + nR\ln\frac{V_2}{V_1} = nR\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (20.10)$$

Pertanto, vediamo che ΔS_A (equazione 20.9) è uguale a ΔS_{B+C} (equazione 20.10) e che il valore di ΔS è indipendente dal percorso.

ESEMPIO 20.1 Calcolare q_{rev} e ΔS per un'espansione reversibile di un gas ideale a pressione costante P_1 da T_1, V_1 a T_3, V_2 (cammino D della figura 20.3) seguita da un raffreddamento reversibile del gas a volume costante V_2 da P_1, T_3 a P_2, T_1 (cammino E).

Soluzione
Per il cammino D si ha (cf. l'esempio 19–4),

$$\delta q_{rev,D} = dU_D - \delta w_{rev,D} = C_V(T)dT + P_1 dV \qquad (20.11)$$

perciò

$$q_{rev,D} = \int_{T_1}^{T_3} C_V(T)dT + P_1(V_2 - V_1)$$

Nel caso del cammino E, si ha $\delta w_{rev} = 0$, quindi

$$\delta q_{rev,E} = dU_E = C_V(T)dT \qquad (20.12)$$

e

$$q_{rev,E} = \int_{T_3}^{T_1} C_V(T)dT$$

Per la trasformazione completa (cammino D + E),

$$q_{rev,D+E} = q_{rev,D} + q_{rev,E} = P_1(V_2 - V_1)$$

Al fine di calcolare ΔS per il percorso D, facciamo uso dell'equazione 20.11 per scrivere

$$\begin{aligned}\Delta S_D &= \int \frac{\delta q_{rev,D}}{T} \\ &= \int_{T_1}^{T_3} \frac{C_V(T)}{T}dT + P_1\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{T}\end{aligned}$$

Per calcolare il secondo integrale, dobbiamo sapere come T varia con V in questo processo. Ma ciò è dato da $P_1V = nRT$, così

$$\begin{aligned}\Delta S_D &= \int_{T_1}^{T_3}\frac{C_V(T)}{T}dT + nR\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} \\ &= \int_{T_1}^{T_3}\frac{C_V(T)}{T}dT + nR\ln\frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

Per il percorso E, si ha $\delta w_{rev} = 0$ e l'uso dell'equazione 20.12 per $\delta q_{rev,E}$ dà

$$\Delta S_E = \int\frac{\delta q_{rev,E}}{T} = \int_{T_3}^{T_1}\frac{C_V(T)}{T}dT$$

Il valore di ΔS per la trasformazione completa (cammino D + E) è

$$\Delta S_{D+E} = \Delta S_D + \Delta S_E = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Notare che questo è proprio lo stesso risultato che abbiamo ottenuto per i percorsi A e B + C, ancora una volta segno che S è una funzione di stato.

ESEMPIO 20.2 Nell'esempio 22–4 dimostreremo che, alla guisa di ciò che si è rinvenuto nel caso di un gas ideale, U è una funzione della sola temperatura per un gas che obbedisce all'equazione di stato

$$P = \frac{RT}{\overline{V} - b}$$

dove b è una costante che dipende dalla grandezza delle molecole. Calcolare q_{rev} e ΔS per entrambi i percorsi A e B + C della figura 20.3 per una mole di un simile gas.

Soluzione
Il cammino A rappresenta un'espansione isoterma, quindi $dU_A = 0$ perché U dipende dalla sola temperatura. Perciò,

$$\delta q_{rev,A} = -\delta w_{rev,A} = P d\overline{V} = \frac{RT}{\overline{V} - b}d\overline{V}$$

e

$$q_{rev,A} = \int_{\overline{V}_1}^{\overline{V}_2}\frac{RT\,d\overline{V}}{\overline{V} - b} = RT\int_{\overline{V}_1}^{\overline{V}_2}\frac{d\overline{V}}{\overline{V} - b} = RT\ln\frac{\overline{V}_2 - b}{\overline{V}_1 - b}$$

La variazione di entropia è data da

$$\Delta S_A = \int_1^2\frac{\delta q_{rev,A}}{T} = R\int_{\overline{V}_1}^{\overline{V}_2}\frac{d\overline{V}}{\overline{V} - b} = R\ln\frac{\overline{V}_2 - b}{\overline{V}_1 - b}$$

Per il cammino B, un'espansione adiabatica reversibile, si ha $q_{rev,B} = 0$, così

$$\Delta S_B = 0$$

Nel caso del percorso C, $\delta w_{rev,C} = 0$, quindi

$$\delta q_{rev,C} = dU_C = C_V(T)dT$$

e

$$q_{rev,C} = \int_{T_2}^{T_1} C_V(T)dT$$

La variazione di entropia molare è data da

$$\Delta\overline{S}_C = \int_{T_2}^{T_1}\frac{\delta q_{rev,C}}{T} = \int_{T_2}^{T_1}\frac{\overline{C}_V(T)}{T}dT = -\int_{T_1}^{T_2}\frac{\overline{C}_V(T)}{T}dT$$

e così

$$\Delta\overline{S}_{B+C} = \Delta\overline{S}_B + \Delta\overline{S}_C = -\int_{T_1}^{T_2}\frac{\overline{C}_V(T)}{T}dT$$

Ma T_2, la temperatura che si ha alla fine dell'espansione adiabatica reversibile, si può ricavare da

$$dU = \delta q_{rev} + \delta w_{rev}$$

Usando il fatto che $d\overline{U} = \overline{C}_V(T)dT$ e $\delta q_{rev} = 0$ si ha

$$\overline{C}_V(T)dT = -P d\overline{V} = -\frac{RT}{\overline{V} - b}d\overline{V}$$

Si divida tutto per T e si integri dallo stato iniziale a quello finale per ottenere

$$\int_{T_1}^{T_2}\frac{\overline{C}_V(T)}{T}dT = -R\int_{\overline{V}_1}^{\overline{V}_2}\frac{d\overline{V}}{\overline{V} - b} = -R\ln\frac{\overline{V}_2 - b}{\overline{V}_1 - b}$$

La sostituzione di questo risultato all'interno della precedente espressione di $\Delta\overline{S}_{B+C}$ dà

$$\Delta\overline{S}_{B+C} = R\ln\frac{\overline{V}_2 - b}{\overline{V}_1 - b}$$

Pertanto, osserviamo che anche se $q_{rev,A} \neq q_{rev,B+C}$, tuttavia si ha

$$\Delta\overline{S}_A = \Delta\overline{S}_{B+C}$$

Nei prossimi paragrafi faremo più volte vedere che l'entropia è legata al disordine di un sistema, ma per ora notiamo che se viene somministrata energia ad un sistema sotto forma di calore, allora la sua entropia aumenta a causa dell'incremento del disordine termico. Inoltre, si noti che siccome $dS = \delta q_{\text{rev}}/T$, l'energia liberata sotto forma di calore a bassa temperatura contribuisce maggiormente all'aumento di entropia (disordine) rispetto a quella liberata ad alta temperatura. Più bassa è la temperatura, minore è il disordine, così l'energia trasmessa sotto forma di calore ha in proporzione più "ordine" da convertire in "disordine."

20.4. La seconda legge della termodinamica dice che l'entropia di un sistema isolato aumenta come conseguenza di un processo spontaneo

Tutti sanno che l'energia sotto forma di calore fluisce spontaneamente da una regione di alta temperatura ad una regione di bassa temperatura. Ora studiamo il ruolo giocato dall'entropia in questo processo. Si consideri il sistema a due scomparti mostrato nella figura 20.4, dove le parti A e B sono sistemi macroscopici ad un componente. Entrambi i sistemi si trovano all'equilibrio, ma non sono in equilibrio tra loro. Siano T_A e T_B le temperature di questi due sistemi, i quali sono separati da una parete rigida e conduttrice di calore, cosicché l'energia sotto forma di calore può fluire da un sistema all'altro, ma il sistema complessivo a due scomparti è isolato. Quando diciamo che un sistema è *isolato*, vogliamo dire che esso è separato da ciò che lo circonda per mezzo di pareti rigide che non permettono il passaggio di materia o di energia. Possiamo immaginare le pareti come rigide, totalmente isolanti al calore ed impermeabili alla materia. Di conseguenza, il sistema non può compiere lavoro e neppure si può compiere lavoro sul sistema, inoltre esso non può scambiare calore con l'ambiente circostante. Il sistema a due scomparti è descritto dalle equazioni

$$U_A + U_B = \text{costante}$$

$$V_A = \text{costante} \qquad V_B = \text{costante} \tag{20.13}$$

$$S = S_A + S_B$$

Siccome V_A e V_B sono costanti, per ogni singolo sistema abbiamo

$$\begin{aligned} dU_A &= \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}} = T_A dS_A \quad (dV_A = 0) \\ dU_B &= \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}} = T_B dS_B \quad (dV_B = 0) \end{aligned} \tag{20.14}$$

La variazione di entropia del sistema a due scomparti è data da

$$\begin{aligned} dS &= dS_A + dS_B \\ &= \frac{dU_A}{T_A} + \frac{dU_B}{T_B} \end{aligned} \tag{20.15}$$

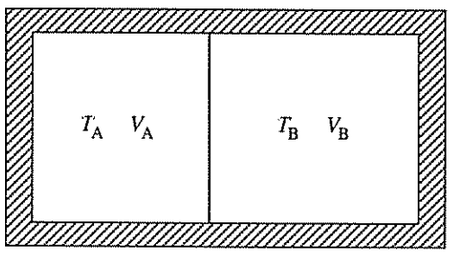


Figura 20.4
Un sistema a due scomparti in cui A e B sono sistemi macroscopici ad un componente. Ciascun sistema si trova in equilibrio, ma essi non sono in equilibrio tra loro. I due sistemi sono separati da una parete rigida e conduttrice di calore. Il sistema totale a due scomparti è isolato.

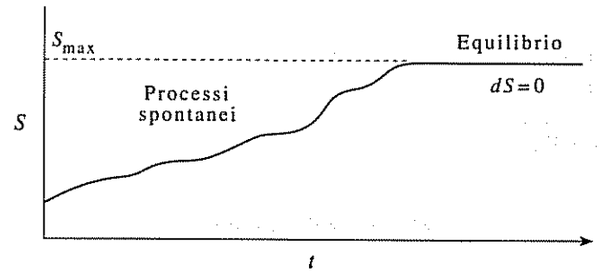


Figura 20.5
Un grafico schematico dell'entropia in funzione del tempo per un sistema isolato. L'entropia aumenta ($dS > 0$) fino all'esaurimento dei processi spontanei, quando il sistema si trova in equilibrio e $dS = 0$.

Ma $dU_A = -dU_B$ perché il sistema a due scomparti è isolato, così abbiamo

$$dS = dU_B \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) \tag{20.16}$$

Sperimentalmente, sappiamo che se $T_B > T_A$, allora $dU_B < 0$ (l'energia sotto forma di calore passa dal sistema B al sistema A), nel qual caso $dS > 0$. Analogamente, si ha $dS > 0$ se $T_B < T_A$ perché in questo caso $dU_B > 0$ (l'energia sotto forma di calore passa dal sistema B al sistema A). Possiamo interpretare questo risultato dicendo che il flusso spontaneo di calore da un corpo con una temperatura più alta ad un corpo con una temperatura più bassa è governato dalla condizione $dS > 0$. Se $T_A = T_B$, allora il sistema a due scomparti è in equilibrio e $dS = 0$.

Possiamo generalizzare questo risultato esaminando il ruolo giocato dall'entropia nel governare la direzione di ogni processo spontaneo. Per essere in grado di concentrarci solo sull'entropia, considereremo una variazione spontanea infinitesima in un sistema isolato. Abbiamo scelto un sistema isolato perché in esso l'energia rimane costante e vogliamo separare l'effetto dovuto alla variazione di energia da quello dovuto alla variazione di entropia. Dal momento che l'energia rimane costante, in un sistema isolato l'impeto che guida il processo spontaneo deve essere attribuito all'aumento di entropia, cosa che si può esprimere matematicamente con $dS > 0$. Siccome il sistema è isolato, questo aumento di entropia deve verificarsi all'interno del sistema stesso. Diversamente dall'energia, l'entropia non è necessariamente conservata; essa aumenta qualora si verifichi un processo spontaneo. Infatti, l'entropia di un sistema isolato continuerà a crescere fino all'esaurimento dei processi spontanei, nel qual caso il sistema si troverà in equilibrio (figura 20.5). Perciò, concludiamo che l'entropia di un sistema isolato è massima quando il sistema si trova in equilibrio, situazione in cui, di conseguenza, si ha $dS = 0$. Inoltre, non solo vale $dS = 0$ in un sistema isolato all'equilibrio, ma si ha $dS = 0$ per ogni processo reversibile che avviene in un sistema isolato perché, per definizione, in un tale processo il sistema rimane essenzialmente in equilibrio durante l'intera trasformazione. Allora, per riassumere le nostre conclusioni tratte finora, scriviamo

$$\begin{aligned} dS &> 0 \qquad \text{(processo spontaneo in un sistema isolato)} \\ dS &= 0 \qquad \text{(processo reversibile in un sistema isolato)} \end{aligned} \tag{20.17}$$

Dal momento che abbiamo preso in esame un sistema isolato, il calore non può fluire né all'interno né all'esterno del sistema. Tuttavia, per altri tipi di sistemi, il calore può essere trasmesso ed in ogni processo spontaneo infinitesimo è conveniente considerare dS come composto da due parti. Una parte di dS è l'entropia creata dallo stesso processo irreversibile, mentre l'altra componente è l'entropia dovuta al calore scambiato tra il sistema e ciò che lo circonda. Questi due contributi tengono conto dell'intera variazione di entropia. Indicheremo la parte di dS che è creata

dal processo irreversibile con dS_{prod} perché essa viene *prodotta* dal sistema. Questa grandezza è sempre positiva. Indicheremo la parte di dS che è dovuta allo scambio di calore con l'ambiente per mezzo di dS_{scam} perché essa è generata da uno *scambio*. Questa grandezza è data da $\delta q/T$ e può essere positiva, negativa o nulla. Notare che non è necessario che δq sia δq_{rev}. La quantità δq sarà uguale a δq_{rev} se lo scambio è reversibile e δq_{irr} se lo scambio è irreversibile. Quindi, per *ogni* processo scriviamo

$$\begin{aligned} dS &= dS_{\text{prod}} + dS_{\text{scam}} \\ &= dS_{\text{prod}} + \frac{\delta q}{T} \end{aligned} \tag{20.18}$$

In un processo reversibile, $\delta q = \delta q_{\text{rev}}$, $dS_{\text{prod}} = 0$, così

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \tag{20.19}$$

in accordo con l'equazione 20.3. In un processo irreversibile o spontaneo si ha $dS_{\text{prod}} > 0$, $dS_{\text{scam}} = \delta q_{\text{irr}}/T$, pertanto

$$dS > \frac{\delta q_{\text{irr}}}{T} \tag{20.20}$$

Le equazioni 20.19 e 20.20 si possono scrivere in una sola equazione,

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \tag{20.21}$$

cioè

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta q}{T} \tag{20.22}$$

dove il segno di uguaglianza vale per un processo reversibile e il segno di disuguaglianza per un processo irreversibile. L'equazione 20.22 è uno dei modi di esprimere la seconda legge della termodinamica ed è chiamata *disuguaglianza di Clausius*.

Quello che segue è un enunciato formale della seconda legge della termodinamica:

> In un sistema esiste una funzione di stato termodinamica S, chiamata entropia, tale che per qualsiasi variazione dello stato termodinamico del sistema, si abbia
>
> $$dS \geq \frac{\delta q}{T}$$
>
> dove il segno di uguaglianza vale quando la variazione viene eseguita reversibilmente e il segno di disuguaglianza vale quando la variazione viene eseguita irreversibilmente ad ogni stadio.

Possiamo fare uso dell'equazione 20.22 per dimostrare abbastanza in generale che l'entropia di un sistema isolato aumenta sempre durante una trasformazione spontanea (irreversibile), cioè che $\Delta S > 0$. Si consideri una trasformazione ciclica (figura 20.6) nella quale un sistema viene prima isolato e sottoposto ad una trasformazione irreversibile dallo stato 1 allo stato 2. Ora si lasci che il sistema interagisca con l'ambiente circostante e ritorni allo stato 1 attraverso un qualche cammino reversibile. Siccome S è una funzione di stato, si ha $\Delta S = 0$ per questo processo ciclico, così secondo l'equazione 20.22,

$$\Delta S = 0 > \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{irr}}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

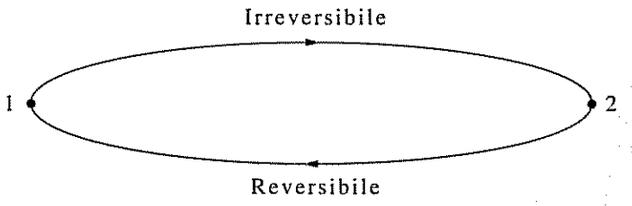


Figura 20.6
Una trasformazione ciclica nella quale il sistema viene prima isolato e sottoposto ad una trasformazione irreversibile dallo stato 1 allo stato 2. Poi al sistema viene permesso di interagire con l'ambiente e viene riportato indietro allo stato 1 attraverso un qualche percorso reversibile. Siccome l'entropia è una funzione di stato, si ha $\Delta S = 0$ per un processo ciclico.

Vale la disuguaglianza perché il processo ciclico è irreversibile da 1 a 2. Il primo integrale è uguale a zero perché il sistema è isolato, cioè, $\delta q_{\text{irr}} = 0$. Il secondo integrale è per definizione uguale a $S_1 - S_2$, perciò abbiamo $0 > S_1 - S_2$. Dato che lo stato finale è lo stato 2 e quello iniziale è lo stato 1, si ha

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0$$

Pertanto scopriamo che l'entropia cresce quando il sistema isolato va dallo stato 1 allo stato 2 lungo un generico processo irreversibile.

Dal momento che l'universo stesso può essere considerato un sistema isolato e tutti i processi che avvengono naturalmente sono irreversibili, un enunciato della seconda legge della termodinamica afferma che l'entropia dell'universo è costantemente in crescita. Infatti, Clausius riassunse le prime due leggi della termodinamica nel modo seguente

> L'energia dell'universo è costante;
> l'entropia tende ad un massimo.

20.5. L'equazione più famosa della termodinamica statistica è $S = k_{\text{B}} \ln W$

In questo paragrafo, discuteremo l'interpretazione molecolare dell'entropia in maniera più quantitativa rispetto a quanto abbiamo fatto finora. Abbiamo fatto vedere che l'entropia è una funzione di stato collegata al disordine di un sistema. Il disordine può essere espresso in un certo numero di modi, ma quello che si è rivelato più utile è il seguente. Si consideri un ensemble di $\mathcal{A}$ sistemi isolati, ognuno avente energia E, volume V e numero di particelle N. Va tenuto conto che qualunque sia il valore di E, esso deve essere un autovalore dell'equazione di Schrödinger del sistema. Come abbiamo discusso nel capitolo 17, l'energia è una funzione di N e V, così possiamo scrivere $E = E(N, V)$ (si vedano, ad esempio, le equazioni 17.2 e 17.3). Sebbene tutti i sistemi possiedano la stessa energia, essi si possono trovare in diversi stati quantistici a causa della degenerazione. Sia $\Omega(E)$ la degenerazione associata all'energia E, cosicché possiamo classificare gli $\Omega(E)$ stati quantistici degeneri con $j = 1, 2, \ldots, \Omega(E)$. (Le degenerazioni dei sistemi formati da N particelle risultano essere enormi; si tratta di numeri dell'ordine di e^N per energie non troppo prossime a quella dello stato fondamentale.) Ora, sia a_j il numero di sistemi dell'ensemble che si trovano nello stato j. Siccome gli $\mathcal{A}$ sistemi dell'ensemble sono distinguibili, il numero di modi di avere a_1 sistemi nello stato 1, a_2 sistemi nello stato 2, e così via, è dato da (Appendice J)

$$W(a_1, a_2, a_3, \ldots) = \frac{\mathcal{A}!}{a_1! a_2! a_3! \ldots} = \frac{\mathcal{A}!}{\prod_j a_j!} \tag{20.23}$$

con

$$\sum_j a_j = \mathcal{A}$$

Se tutti gli $\mathcal{A}$ sistemi si trovano in uno stato particolare (una disposizione totalmente ordinata), diciamo lo stato 1, allora si ha $a_1 = \mathcal{A}$, $a_2 = a_3 = \cdots = 0$ e $W = 1$, che è il minimo valore che W può assumere. All'altro estremo, quando tutti gli a_j sono uguali (una disposizione disordinata), W assume il suo massimo valore (esercizio J–10). Quindi, si può assumere che W sia una misura quantitativa del disordine di un sistema. Comunque, non porremo l'entropia proporzionale a W, bensì a $\ln W$ secondo la formula

$$S = k_B \ln W \tag{20.24}$$

dove k_B è la costante di Boltzmann. Notare che $S = 0$ per un sistema completamente ordinato ($a_1 = 1$, $a_2 = a_3 = \cdots 0$) e raggiunge un massimo per un sistema completamente disordinato ($a_1 = a_2 = a_3 = \cdots$). L'equazione 20.24 fu formulata da Boltzmann ed è l'equazione più famosa della termodinamica statistica. Di fatto, questa equazione è l'unica iscrizione sul monumento in onore di Boltzmann nel cimitero centrale di Vienna. Essa ci dà una relazione quantitativa tra la grandezza termodinamica entropia e la grandezza statistica W.

Noi stabiliamo che S sia uguale a $\ln W$ anziché a W per la ragione seguente. Vogliamo che S sia tale per cui l'entropia totale di un sistema che si compone di due parti (diciamo A e B) sia data da

$$S_{\text{totale}} = S_A + S_B$$

In altre parole, desideriamo che S sia una funzione di stato estensiva. Se ora W_A è il valore di W per il sistema A e W_B è il valore di W per il sistema B, W_{AB} per il sistema complessivo è dato da

$$W_{AB} = W_A W_B$$

L'entropia del sistema composito è

$$\begin{aligned} S_{AB} &= k_B \ln W_{AB} = k_B \ln W_A W_B = k_B \ln W_A + k_B \ln W_B \\ &= S_A + S_B \end{aligned}$$

Una forma alternativa dell'equazione 20.24 esprime S in termini della degenerazione Ω. Possiamo determinare questa espressione nel modo seguente. Senza altre informazioni, non c'è ragione di preferire uno stato quantico degenere Ω piuttosto che un altro; ognuno dovrebbe apparire in un ensemble con la medesima probabilità (questo concetto è in realtà di uno dei postulati della termodinamica statistica). Di conseguenza, ci aspettiamo che l'ensemble di sistemi isolati debba contenere un numero uguale di sistemi in ciascuno stato quantistico.

Siccome S è massima per un sistema isolato all'equilibrio, W deve anch'esso essere massimo. Il valore di W viene reso massimo quando tutti gli a_j sono uguali (esercizio J–10). Sia $\mathcal{A} = n\Omega$ il numero totale di sistemi nell'ensemble e sia ciascun $a_j = n$, in modo che l'insieme degli Ω stati quantistici degeneri sia replicato n volte nell'ensemble. (Non avremo mai bisogno di conoscere il valore di n.) Utilizzando l'approssimazione di Stirling (Appendice J) nell'equazione 20.23, otteniamo

$$\begin{aligned} S_{\text{ensemble}} &= k_B \ln W = k_B[\mathcal{A} \ln \mathcal{A} - \sum_{j=1}^{\Omega} a_j \ln a_j] \\ &= k_B[n\Omega \ln(n\Omega) - \sum_{j=1}^{\Omega}(n \ln n)] = k_B[n\Omega \ln(n\Omega) - \Omega(n \ln n)] \\ &= k_B(n\Omega \ln \Omega) \end{aligned}$$

L'entropia di un tipico sistema che fa parte dell'ensemble è data da $S_{\text{ensemble}} = \mathcal{A}S_{\text{sistema}} = n\Omega S_{\text{sistema}}$, pertanto

$$S = k_B \ln \Omega \tag{20.25}$$

omettendo l'indice "sistema." L'equazione 20.25 è una formula alternativa all'equazione 20.24 e mette in relazione l'entropia con il disordine. Come esempio concreto, si consideri un sistema di N spin (o dipoli) distinguibili che possono essere orientati in una delle due direzioni possibili con uguale probabilità. Allora, ciascuno spin ha associata una degenerazione 2 e la degenerazione degli N spin è 2^N. L'entropia di tale sistema è $Nk_B \ln 2$. Nel paragrafo 21–8 sfrutteremo questo risultato quando discuteremo l'entropia del monossido di carbonio a 0 K.

Come ulteriore esempio dell'uso dell'equazione 20.25, l'esercizio 20–23 chiederà di dimostrare che, per un gas ideale di N particelle,

$$\Omega(E) = c(N) f(E) V^N$$

dove $c(N)$ è una funzione di N e $f(E)$ è una funzione dell'energia. Ora calcoliamo ΔS per un'espansione isoterma di una mole di un gas ideale dal volume V_1 a V_2.

$$\begin{aligned} \Delta S &= k_B \ln \Omega_2 - k_B \ln \Omega_1 \\ &= k_B \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k_B \ln \frac{c(N) f(E_2) V_2^N}{c(N) f(E_1) V_1^N} \end{aligned}$$

Ma in questo caso si ha $f(E_1) = f(E_2)$ perché stiamo considerando un'espansione isoterma di un gas ideale, perciò $E_2 = E_1$. Quindi, per una mole abbiamo

$$\Delta \overline{S} = N_A k_B \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

in accordo con l'equazione 20.9.

ESEMPIO 20.3 Si utilizzi il fatto che per un gas ideale si ha

$$\Omega(E) = c(N) f(E) V^N$$

per dimostrare che la variazione di entropia (per mole) quando due gas vengono miscelati isotermicamente è data da

$$\Delta_{\text{mix}} \overline{S}/R = -y_1 \ln y_1 - y_2 \ln y_2 \tag{20.26}$$

in cui y_1 e y_2 sono le frazioni molari dei due gas

Soluzione
Si consideri la trasformazione rappresentata in figura 20.2. Allora $\Delta_{\text{mix}} S$ è data da

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} S &= S_{\text{miscela}} - S_1 - S_2 \\ &= k_B \ln \frac{\Omega_{\text{miscela}}}{\Omega_1 \Omega_2} \end{aligned}$$

dove 1 e 2 si riferiscono rispettivamente a $N_2(g)$ e $Br_2(g)$. Le quantità Ω_1 e Ω_2 sono date da

$$\Omega_1 = c(N_1) f(E_1) V_1^{N_1} \quad \text{e} \quad \Omega_2 = c(N_2) f(E_2) V_2^{N_2}$$

Dal momento che le molecole in una miscela di gas ideali sono indipendenti tra loro, si ha

$$\Omega_{\text{miscela}} = c(N_1) f(E_1)(V_1 + V_2)^{N_1} \times c(N_2) f(E_2)(V_1 + V_2)^{N_2}$$

Si sostituiscano queste espressioni di Ω_{N_2}, Ω_{Br_2} e Ω_{miscela} nella precedente equazione di $\Delta_{\text{mix}}S$ per ottenere

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}S &= k_B \ln \frac{(V_1+V_2)^{N_1}}{V_1^{N_1}} \cdot \frac{(V_1+V_2)^{N_2}}{V_2^{N_2}} \\ &= -k_B N_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_1+V_2}\right) - k_B N_2 \ln\left(\frac{V_2}{V_1+V_2}\right)\end{aligned}$$

Siccome per un gas ideale V è proporzionale a n,

$$\frac{V_1}{V_1+V_2} = \frac{n_1}{n_1+n_2} = y_1 \quad \text{e} \quad \frac{V_2}{V_1+V_2} = \frac{n_2}{n_1+n_2} = y_2$$

pertanto abbiamo

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}S &= -k_B N_1 \ln y_1 - k_B N_2 \ln y_2 \\ &= -Rn_1 \ln y_1 - Rn_2 \ln y_2\end{aligned}$$

Ora, finalmente dividiamo per $n_1 + n_2$ e R ottenendo

$$\Delta_{\text{mix}}\overline{S}/R = -y_1 \ln y_1 - y_2 \ln y_2$$

Si noti che $\Delta_{\text{mix}}\overline{S}$ è sempre una quantità positiva perché y_1 e y_2, essendo frazioni molari, sono sempre minori di uno. Così, la miscelazione isoterma di due gas (ideali) è un processo spontaneo. Ricaveremo l'equazione 20.26 nel prossimo paragrafo, facendo uso della termodinamica classica.

20.6. Per calcolare le variazioni di entropia bisogna escogitare sempre una trasformazione reversibile

Finora la discussione è stata abbastanza astratta e a questo punto sarà utile descrivere la variazione di entropia in un processo spontaneo per mezzo di calcoli che, per semplicità, coinvolgono un gas ideale. Per prima cosa, consideriamo la situazione illustrata in figura 20.1, nella quale un gas ideale a T e V_1 viene fatto espandere nel vuoto fino al volume finale V_2. Noi facciamo uso dell'equazione 20.19 anche se questo *non* è un processo reversibile. Va tenuto conto che poiché l'entropia è una funzione di stato, essa dipende solamente dagli stati iniziale e finale e non dal percorso tra essi. L'equazione 20.19 ci dice che possiamo calcolare ΔS integrando $\delta q_{\text{rev}}/T$ su un cammino reversibile,

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \tag{20.27}$$

indipendentemente dal fatto che il processo sia reversibile o meno. Anche se la trasformazione irreversibile avviene in maniera adiabatica, noi usiamo un cammino reversibile per calcolare la variazione di entropia dallo stato T, V_1 a T, V_2. Questo cammino non rappresenta l'effettiva trasformazione adiabatica, ma ciò non costituisce un problema perché noi siamo interessati solo alla variazione di entropia tra lo stato iniziale e quello finale. Per calcolare ΔS, allora, cominciamo con

$$\delta q_{\text{rev}} = dU - \delta w_{\text{rev}}$$

Ma, per l'espansione nel vuoto di un gas ideale, si ha $dU = 0$ perché U dipende soltanto dalla temperatura ed è indipendente dal volume del gas ideale. Quindi, abbiamo $\delta q_{\text{rev}} = -\delta w_{\text{rev}}$. Il lavoro reversibile è dato da

$$\delta w_{\text{rev}} = -P dV = -\frac{nRT}{V} dV$$

così

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = -\int_1^2 \frac{\delta w_{\text{rev}}}{T} = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{20.28}$$

Si noti che $\Delta S > 0$ perché $V_2 > V_1$. Perciò, osserviamo che l'entropia aumenta durante l'espansione di un gas ideale nel vuoto

Dal momento che l'equazione 20.19 ci dice di calcolare ΔS espandendo il gas reversibilmente ed isotermicamente da V_1 a V_2, l'equazione 20.28 è valida per l'espansione isoterma reversibile. Tuttavia, siccome S è una funzione di stato, il valore di ΔS che si ricava dall'equazione 20.28 è uguale al valore di ΔS per l'espansione isoterma irreversibile da V_1 a V_2. Allora, un'espansione isoterma reversibile ed una irreversibile in che modo differiscono? La risposta risiede nel valore di ΔS dell'ambiente. (Va ricordato che la condizione $\Delta S \geq 0$ si applica ad un sistema isolato. Se il sistema non è isolato, allora la condizione $\Delta S \geq 0$ si applica alla somma delle variazioni di entropia del sistema e dell'ambiente, in altre parole, dell'intero universo.)

Diamo un'occhiata alla variazione di entropia dell'ambiente, ΔS_{amb}, sia per un'espansione isoterma reversibile sia per una irreversibile. Nel corso dell'espansione reversibile, si ha $\Delta U = 0$ (la trasformazione è isoterma ed il gas è ideale) e il gas assorbe una certa quantità di energia sotto forma di calore, $q_{\text{rev}} = -w_{\text{rev}} = nRT \ln V_2/V_1$, da ciò che lo circonda. L'entropia dell'ambiente, quindi, diminuisce secondo l'espressione

$$\Delta S_{\text{amb}} = -\frac{q_{\text{rev}}}{T} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

La variazione di entropia totale è data da

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} - nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

come deve essere, dal momento che l'intero processo viene eseguito in maniera reversibile.

Durante l'espansione irreversibile, si ha $\Delta U = 0$ (la trasformazione è isoterma ed il gas è ideale). Il valore di P_{est} è anch'esso nullo, così $w_{\text{irr}} = 0$ e quindi $q_{\text{irr}} = 0$. Da parte dell'ambiente non viene trasmesso calore al sistema e pertanto

$$\Delta S_{\text{amb}} = 0$$

Così, la variazione di entropia totale è data da

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

per cui si ha $\Delta S > 0$, come ci aspettiamo che avvenga in un processo irreversibile.

In questo processo, abbiamo forse utilizzato $q_{\text{irr}} = 0$ per calcolare ΔS_{amb}? In realtà lo abbiamo fatto perché non è stato compiuto alcun lavoro durante la trasformazione. Nel caso generale di una trasformazione isoterma in cui non viene compiuto lavoro ($\delta w = 0$), il processo consiste in un puro trasferimento di calore e $dU = \delta q = dq$, in cui dq è un differenziale esatto perché U è una funzione di stato. Quindi, q è indipendente dal cammino e così possiamo fare uso di q_{irr} per calcolare l'entropia in questo caso particolare.

ESEMPIO 20.4 Nell'esempio 20–2 abbiamo affermato che U è solamente funzione della temperatura nel caso di un gas che obbedisce all'equazione di stato

$$P = \frac{RT}{\overline{V} - b}$$

dove b è una costante che dipende dalla grandezza delle molecole. Calcolare $\Delta\overline{S}$ per una mole di tale gas a T e $\overline{V}_1$ che viene fatta espandere nel vuoto fino al volume finale $\overline{V}_2$.

Soluzione
Cominciamo da

$$\delta q_{\text{rev}} = dU - \delta w_{\text{rev}}$$

Dal momento che U è una funzione della sola temperatura e quindi è indipendente dal volume, per l'espansione si ha $dU = 0$. Perciò, abbiamo

$$\delta q_{\text{rev}} = -\delta w_{\text{rev}} = P d\overline{V} = \frac{RT}{\overline{V} - b} d\overline{V}$$

e

$$\Delta\overline{S} = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = R \int_{\overline{V}_1}^{\overline{V}_2} \frac{d\overline{V}}{\overline{V} - b} = R \ln \frac{\overline{V}_2 - b}{\overline{V}_1 - b}$$

Ancora una volta, si ha che l'entropia aumenta quando un gas si espande nel vuoto.

Diamo un'occhiata alla miscela di due gas ideali, come descritto nella figura 20.2. Siccome i due gas sono ideali, ognuno agisce indipendentemente dall'altro. Così, possiamo considerare ciascun gas separatamente nell'espansione da V_{iniziale} a V_{finale}. Per l'azoto, abbiamo (usando l'equazione 20.28)

$$\Delta S_{N_2} = n_{N_2} R \ln \frac{V_{N_2} + V_{Br_2}}{V_{N_2}} = -n_{N_2} R \ln \frac{V_{N_2}}{V_{N_2} + V_{Br_2}}$$

e per il bromo,

$$\Delta S_{Br_2} = n_{Br_2} R \ln \frac{V_{N_2} + V_{Br_2}}{V_{Br_2}} = -n_{Br_2} R \ln \frac{V_{Br_2}}{V_{N_2} + V_{Br_2}}$$

La variazione di entropia totale è

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{N_2} + \Delta S_{Br_2} \\ &= -n_{N_2} R \ln \frac{V_{N_2}}{V_{N_2} + V_{Br_2}} - n_{Br_2} R \ln \frac{V_{Br_2}}{V_{N_2} + V_{Br_2}} \end{aligned}$$

Poiché V è proporzionale a n per un gas ideale, possiamo scrivere la precedente equazione come segue

$$\Delta S = -n_{N_2} R \ln \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{Br_2}} - n_{Br_2} R \ln \frac{n_{Br_2}}{n_{N_2} + n_{Br_2}} \qquad (20.29)$$

Dividendo entrambi i lati per il numero totale di moli, $n_{\text{totale}} = n_{N_2} + n_{Br_2}$ ed introducendo le frazioni molari

$$y_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{\text{totale}}} \quad \text{e} \quad y_{Br_2} = \frac{n_{Br_2}}{n_{\text{totale}}}$$

l'equazione 20.29 diventa

$$\Delta_{\text{mix}}\overline{S}/R = -y_{N_2} \ln y_{N_2} - y_{Br_2} \ln y_{Br_2}$$

Più in generale, $\Delta_{\text{mix}}\overline{S}$ per la miscela isoterma di N gas ideali è data da

$$\Delta_{\text{mix}}\overline{S} = -R \sum_{j=1}^{N} y_j \ln y_j \qquad (20.30)$$

in accordo con l'equazione 20.26. L'equazione 20.30 dice che $\Delta_{\text{mix}}\overline{S} > 0$ perché gli argomenti dei logaritmi sono più piccoli di uno. Pertanto, la 20.30 dimostra che vi è un aumento di entropia tutte le volte che i gas ideali si mescolano isotermicamente.

Infine, consideriamo ΔS quando due pezzi uguali dello stesso metallo a temperature differenti, T_c e T_f, vengono messi in contatto termico e poi isolati dai loro ambienti. Ovviamente, i due pezzi di metallo raggiungeranno la medesima temperatura finale T, che può essere calcolata per mezzo dell'espressione

"calore perso dal pezzo più caldo" = "calore assorbito dal pezzo più freddo"

$$C_V(T_c - T) = C_V(T - T_f)$$

Risolvendo rispetto a T si ha

$$T = \frac{T_c + T_f}{2}$$

Ora calcoleremo la variazione di entropia di ciascun pezzo di metallo. Ricordiamoci che dobbiamo calcolare ΔS lungo un cammino reversibile, anche se la vera trasformazione è irreversibile. Come al solito, utilizziamo l'equazione 20.19,

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

Essenzialmente, non viene compiuto lavoro, così $\delta q_{\text{rev}} = dU = C_V dT$. Quindi,

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}$$

Assumendo che C_V sia costante tra T_1 e T_2, allora

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (20.31)$$

Ora, per il pezzo inizialmente più caldo, si ha $T_1 = T_c$ e $T_2 = (T_c + T_f)/2$, perciò

$$\Delta S_c = C_V \ln \frac{T_c + T_f}{2T_c}$$

Analogamente,

$$\Delta S_f = C_V \ln \frac{T_c + T_f}{2T_f}$$

La variazione di entropia totale è data da

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_c + \Delta S_f \\ &= C_V \ln \frac{(T_c + T_f)^2}{4T_c T_f} \end{aligned} \qquad (20.32)$$

Ora dimostreremo che $(T_c + T_f)^2 > 4T_c T_f$ e che $\Delta S > 0$. Iniziamo da

$$(T_c - T_f)^2 = T_c^2 - 2T_c T_f + T_f^2 > 0$$

Sommiamo $4T_c T_f$ ad entrambi i membri ed otteniamo

$$T_c^2 + 2T_c T_f + T_f^2 = (T_c + T_f)^2 > 4T_c T_f$$

Quindi, il valore dell'argomento del logaritmo nell'equazione 20.32 è maggiore di uno, pertanto vediamo che si ha $\Delta S > 0$ in questo processo irreversibile.

ESEMPIO 20.5 La capacità termica molare a pressione costante di $O_2(g)$ da 300 K a 1200 K è data da

$$\overline{C}_P(T)/\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} = 25.72 + (12.98 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1})T - (38.62 \times 10^{-7}\ \text{K}^{-2})T^2$$

dove T è espressa in kelvin. Calcolare il valore di $\Delta\overline{S}$ quando una mole di $O_2(g)$ viene riscaldata a pressione costante da 300 K a 1200 K.

Soluzione
Come al solito, partiamo dall'equazione 20.19

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

In questo caso, $\delta q_{\text{rev}} = \overline{C}_P(T)dT$, così

$$\Delta\overline{S} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\overline{C}_P(T)}{T} dT$$

Facendo uso dell'espressione data per $\overline{C}_P(T)$, abbiamo

$$\begin{aligned}
\Delta\overline{S}/\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} &= \int_{300\ \text{K}}^{1200\ \text{K}} \frac{25.72}{T} dT + \int_{300\ \text{K}}^{1200\ \text{K}} (12.98 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}) dT \\
&\quad - \int_{300\ \text{K}}^{1200\ \text{K}} (38.62 \times 10^{-7}\ \text{K}^{-2}) T dT \\
&= 25.72 \ln \frac{1200\ \text{K}}{300\ \text{K}} + (12.98 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1})(900\ \text{K}) \\
&\quad - (38.62 \times 10^{-7}\ \text{K}^{-2}) \left[(1200\ \text{K})^2 - (300\ \text{K})^2\right]/2 \\
&= 35.66 + 11.68 - 2.61 = 44.73
\end{aligned}$$

Notare l'incremento di entropia dovuto all'aumento del disordine termico.

20.7. La termodinamica ci permette di studiare a fondo la conversione del calore in lavoro

Il concetto di entropia e la seconda legge della termodinamica furono dapprima sviluppati da un ingegnere francese chiamato Sadi Carnot nel decennio dal 1820 al 1830 durante uno studio sull'efficienza delle macchine a vapore (inventate da poco) e di altri tipi di motori termici. Anche se per i chimici ha principalmente interesse storico, il risultato dell'analisi di Carnot è tuttora degno di essere studiato. Fondamentalmente, una macchina a vapore lavora in maniera ciclica; in ciascun ciclo, essa riceve energia sotto forma di calore da un qualche serbatoio termico ad alta temperatura, usa un po' di questa energia per compiere lavoro, poi scarica il resto del calore ad un serbatoio termico a temperatura più bassa. Nella figura 20.7 viene rappresentato schematicamente un motore termico. Si otterrà la massima quantità di calore se il processo ciclico viene eseguito in modo reversibile. Naturalmente, nella pratica non si può raggiungere la massima quantità di lavoro perché il cammino reversibile è un processo idealizzato, ma i risultati ci danno una misura della massima efficienza che ci si può aspettare. Dal momento che il processo è ciclico e reversibile, si ha

$$\Delta U_{\text{motore}} = w + q_{\text{rev,c}} + q_{\text{rev,f}} = 0 \qquad (20.33)$$

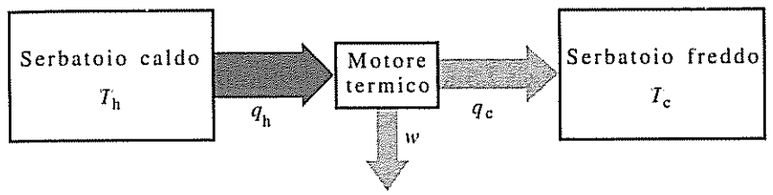


Figura 20.7
Illustrazione schematica di un motore termico. Viene assorbito calore (q_c) da un serbatoio termico ad alta temperatura T_c. Il motore compie lavoro (w) e libera una certa quantità di calore (q_f) al serbatoio termico alla temperatura T_f più bassa.

e

$$\Delta S_{\text{motore}} = \frac{\delta q_{\text{rev,c}}}{T_c} + \frac{\delta q_{\text{rev,f}}}{T_f} = 0 \qquad (20.34)$$

dove $\delta q_{\text{rev,c}}$ è l'energia ricevuta in modo reversibile sotto forma di calore dal serbatoio ad alta temperatura T_c e $\delta q_{\text{rev,f}}$ è l'energia ceduta reversibilmente sotto forma di calore al serbatoio a bassa temperatura T_f. Notare che la convenzione del segno per il calore trasferito dice che $\delta q_{\text{rev,c}}$ è una quantità positiva e che $\delta q_{\text{rev,f}}$ è una quantità negativa. Dall'equazione 20.33, abbiamo che il lavoro compiuto dal motore è

$$-w = q_{\text{rev,c}} + q_{\text{rev,f}}$$

Il lavoro eseguito dal motore è una quantità negativa, perciò $-w$ è una quantità positiva. Possiamo definire l'efficienza della trasformazione attraverso il rapporto tra il lavoro svolto dal motore e la quantità di calore assorbito dal serbatoio caldo, cioè

$$\text{massima efficienza} = \frac{-w}{q_{\text{rev,c}}} = \frac{q_{\text{rev,c}} + q_{\text{rev,f}}}{q_{\text{rev,c}}}$$

L'equazione 20.34 dice che $q_{\text{rev,f}} = -q_{\text{rev,c}}(T_f/T_c)$, pertanto l'efficienza si può esprimere nel modo seguente

$$\text{massima efficienza} = 1 - \frac{T_f}{T_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \qquad (20.35)$$

L'equazione 20.35 è veramente un risultato sorprendente perché è indipendente dal modello del motore o dalla sostanza operante. Per un motore termico che lavora tra 373 K e 573 K, la massima efficienza possibile è

$$\text{massima efficienza} = \frac{200}{573} = 35\%$$

In pratica, l'efficienza sarebbe minore a causa di fattori come l'attrito. L'equazione 20.35 indica che si ottiene un'efficienza maggiore con macchine operanti a valori più alti di T_c o a valori più ridotti di T_f.

Si noti che l'efficienza è nulla se $T_h = T_c$, il che significa che non di può ricavare un lavoro netto da una trasformazione isoterma ciclica. Questa conclusione è conosciuta come l'enunciato di Kelvin della seconda legge della termodinamica. Un sistema chiuso che lavora in maniera ciclica isoterma non può convertire calore in lavoro senza essere accompagnato da un cambiamento nell'ambiente che lo circonda.

20.8. Si può esprimere l'entropia in termini della funzione di partizione

Nel paragrafo 20–5 abbiamo presentato l'equazione $S = k_B \ln W$, la quale può essere sfruttata come punto di partenza per ricavare molti risultati importanti della termodinamica statistica. Per esempio, possiamo usarla per ricavare un'espressione

dell'entropia in termini della funzione di partizione del sistema, $Q(N,V,\beta)$, come già abbiamo fatto per l'energia e la pressione:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} \tag{20.36}$$

e

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T} \tag{20.37}$$

Sostituiamo l'equazione 20.23 nella 20.24 e poi usiamo l'approssimazione di Stirling applicandola ai fattoriali (appendice J) per ottenere

$$\begin{aligned} S_{\text{ensemble}} &= k_B \ln \frac{\mathcal{A}!}{\prod_j a_j!} = k_B \ln \mathcal{A}! - k_B \sum_j \ln a_j! \\ &= k_B \mathcal{A} \ln \mathcal{A} - k_B \mathcal{A} - k_B \sum_j a_j \ln a_j + k_B \sum_j a_j \\ &= k_B \mathcal{A} \ln \mathcal{A} - k_B \sum_j a_j \ln a_j \end{aligned} \tag{20.38}$$

in cui abbiamo usato il fatto che $\sum a_j = \mathcal{A}$ ed abbiamo indicizzato S con "ensemble" per sottolineare che essa è l'entropia dell'intero ensemble formato da $\mathcal{A}$ sistemi. L'entropia di un sistema tipico è data da $S_{\text{sistema}} = S_{\text{ensemble}}/\mathcal{A}$. Se usiamo il fatto che la probabilità di trovare un sistema nello stato quantico j-esimo è data da

$$p_j = \frac{a_j}{\mathcal{A}}$$

e poi sostituiamo $a_j = \mathcal{A} p_j$ nell'equazione 20.38, otteniamo

$$\begin{aligned} S_{\text{ensemble}} &= k_B \mathcal{A} \ln \mathcal{A} - k_B \sum_j p_j \mathcal{A} \ln p_j \mathcal{A} \\ &= k_B \mathcal{A} \ln \mathcal{A} - k_B \sum_j p_j \mathcal{A} \ln p_j - k_B \sum_j p_j \mathcal{A} \ln \mathcal{A} \end{aligned} \tag{20.39}$$

Ma l'ultimo termine qui si semplifica con il primo perché

$$\sum_j p_j \mathcal{A} \ln \mathcal{A} = \mathcal{A} \ln \mathcal{A} \sum_j p_j = \mathcal{A} \ln \mathcal{A}$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che $\mathcal{A} \ln \mathcal{A}$ è una costante e che $\sum_j p_j = 1$. Se dividiamo ulteriormente l'equazione 20.39 per $\mathcal{A}$, allora otteniamo

$$S_{\text{sistema}} = -k_B \sum_j p_j \ln p_j \tag{20.40}$$

Notare che se tutti i p_j sono nulli eccetto uno (che deve essere uguale ad uno perché $\sum_j p_j = 1$), il sistema è completamente ordinato e $S = 0$. Quindi, osserviamo che secondo la nostra rappresentazione molecolare dell'entropia, si ha $S = 0$ per un sistema perfettamente ordinato. L'esercizio 20–39 richiede di dimostrare che S è massima quando tutti i p_j sono uguali, nel qual caso il sistema è massimamente disordinato.

Per ricavare un'espressione di S in termini di $Q(N,V,T)$, sostituiamo

$$p_j(N,V,\beta) = \frac{e^{-\beta E_j(N,V)}}{Q(N,V,\beta)} \tag{20.41}$$

all'interno dell'equazione 20.40 per ottenere

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_j p_j \ln p_j \\ &= -k_B \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} (-\beta E_j - \ln Q) \\ &= \beta k_B \sum_j \frac{E_j e^{-\beta E_j}}{Q} + \frac{k_B \ln Q}{Q} \sum_j e^{-\beta E_j} \\ &= \frac{U}{T} + k_B \ln Q \end{aligned} \tag{20.42}$$

Abbiamo usato il fatto che $\beta k_B = 1/T$ per passare dalla terza riga all'ultima. L'utilizzo dell'equazione 20.36 per U dà S in termini della funzione di partizione $Q(N,V,T)$.

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} + k_B \ln Q \tag{20.43}$$

Dal capitolo 18 va ricordato che

$$Q(N,V,T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} V^N g_{e1}$$

per un gas ideale monoatomico i cui atomi si trovano tutti nel loro stato elettronico fondamentale. Usando l'equazione 20.43, otteniamo la seguente espressione per l'entropia molare di un gas ideale monoatomico,

$$\overline{S} = \frac{3}{2} R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \overline{V} g_{e1} \right] - k_B \ln N_A! \tag{20.44}$$

Applicando l'approssimazione di Stirling all'ultimo termine si ha

$$-k_B \ln N_A! = -k_B N_A \ln N_A + k_B N_A = -R \ln N_A + R$$

Quindi,

$$\overline{S} = \frac{5}{2} R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{\overline{V} g_{e1}}{N_A} \right] \tag{20.45}$$

ESEMPIO 20.6 Si usi l'equazione 20.45 per calcolare l'entropia molare dell'argon a 298.2 K ed un bar, poi si confronti il risultato col valore sperimentale di 154.8 J K^{-1} mol^{-1}.

Soluzione

A 298.2 K ed un bar, si ha

$$\begin{aligned} \frac{N_A}{\overline{V}} &= \frac{N_A P}{RT} \\ &= \frac{(6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1})(1\ \text{bar})}{(0.08314\ \text{L bar K}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(298.2\ \text{K})} \\ &= 2.429 \times 10^{22}\ \text{L}^{-1} = 2.431 \times 10^{25}\ \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} &= \left[\frac{2\pi (0.03995\ \text{kg mol}^{-1})(1.3806 \times 10^{-23}\ \text{J K}^{-1})(298.2\ \text{K})}{(6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1})(6.626 \times 10^{-34}\ \text{J s})^2}\right]^{3/2} \\ &= (3.909 \times 10^{21}\ \text{m}^{-2})^{3/2} \\ &= 2.444 \times 10^{32}\ \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

Perciò

$$\frac{\overline{S}}{R} = \frac{5}{2} + \ln\left[\frac{2.444 \times 10^{32}\ \text{m}^{-3}}{2.429 \times 10^{25}\ \text{m}^{-3}}\right] = 18.62$$

cioè

$$\overline{S} = (18.62)(8.314\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}) = 154.8\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$

Questo valore di $\overline{S}$ si trova perfettamente in accordo col valore determinato sperimentalmente.

ESEMPIO 20.7 Dimostrare che l'equazione 20.45 dà la 20.26 per l'entropia molare della miscela di azoto e bromo considerati come gas ideali.

Soluzione
Per prima cosa, scriviamo l'equazione 20.45 nel modo seguente

$$S = Nk_B \ln V + \text{termini non contenenti } V$$

Lo stato iniziale è dato da

$$S_1 = S_{1,N_2} + S_{1,Br_2} = n_{N_2} R \ln V_{N_2} + n_{Br_2} R \ln V_{Br_2} + \text{termini non contenenti } V$$

in cui abbiamo scritto $Nk_B = nR$. Lo stato finale è dato da

$$S_2 = S_{2,N_2} + S_{2,Br_2} = n_{N_2} R \ln(V_{N_2} + V_{Br_2}) + n_{Br_2} R \ln(V_{N_2} + V_{Br_2}) + \text{termini non contenenti } V$$

Pertanto

$$\Delta_{mix} S = S_2 - S_1 = n_{N_2} R \ln \frac{V_{N_2} + V_{Br_2}}{V_{N_2}} + n_{Br_2} R \ln \frac{V_{N_2} + V_{Br_2}}{V_{Br_2}}$$

Siccome per un gas ideale V è proporzionale a n, abbiamo

$$\Delta_{mix} S = -n_{N_2} R \ln \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{Br_2}} - n_{Br_2} R \ln \frac{n_{Br_2}}{n_{N_2} + n_{Br_2}}$$

Se dividiamo questo risultato per $n_{N_2} + n_{Br_2}$, allora otteniamo l'equazione 20.26.

20.9. La formula molecolare $S = k_B \ln W$ è analoga alla formula termodinamica $dS = \delta q_{rev}/T$

In quest'ultimo paragrafo, dimostreremo che l'equazione 20.24, o la sua equivalente, equazione 20.40, si trova in coerenza con la nostra definizione termodinamica di entropia. Come meritato premio, dimostreremo finalmente che $\beta = 1/k_B T$.

Derivando l'equazione 20.40 rispetto a p_j, otteniamo

$$dS = -k_B \sum_j (dp_j + \ln p_j dp_j)$$

Ma $\sum dp_j = 0$ perché vale $\sum p_j = 1$, così

$$dS = -k_B \sum_j \ln p_j dp_j \qquad (20.46)$$

Ora sostituiamo l'equazione 20.41 all'interno del termine $\ln p_j$ dell'equazione 20.46 al fine di ottenere

$$dS = -k_B \sum_j [-\beta E_j(N,V) - \ln Q]\, dp_j$$

Il termine che contiene $\ln Q$ si annulla perché

$$\sum_j \ln Q\ dp_j = \ln Q \sum_j dp_j = 0$$

perciò

$$dS = \beta k_B \sum_j E_j(N,V) dp_j(N,V,\beta) \qquad (20.47)$$

Però nel paragrafo 19–4 abbiamo dimostrato che $\sum_j E_j(N,V) dp_j(N,V,\beta)$ è il calore guadagnato o perso dal sistema durante un processo reversibile, pertanto l'equazione 20.47 diventa

$$dS = \beta k_B \delta q_{rev} \qquad (20.48)$$

L'equazione 20.48 dimostra inoltre che βk_B è un fattore integrante di δq_{rev}, ovvero $\beta k_B = 1/T$, cioè $\beta = 1/k_B T$. Così, abbiamo finalmente dimostrato che $\beta = 1/k_B T$.

Nel prossimo capitolo, affronteremo il tema della determinazione sperimentale dell'entropia delle sostanze.

Esercizi

20–1. Dimostrare che

$$\oint dY = 0$$

se Y è una funzione di stato.

20–2. Sia $z = z(x, y)$ e $dz = xydx + y^2dy$. Benché dz non sia un differenziale esatto (perché no?), quale combinazione di dz e x e/o y è un differenziale esatto?

20–3. Si utilizzi il criterio sviluppato nell'appendice H per dimostrare che, nell'equazione 20.1, δq_{rev} non è un differenziale esatto (si veda anche l'esercizio H–11).

20–4. Si utilizzi il criterio sviluppato nell'appendice H per dimostrare che δq_{rev}, che appare nell'equazione 20.2, è un differenziale esatto.

20–5. Nel corso di questo esercizio, dimostreremo che l'equazione 20.5 è valida per un sistema arbitraio. Per fare ciò, si consideri un sitema isolato composto da due sottosistemi in equilibrio, A e B, i quali si trovano in contatto termico tra loro; in altre parole, essi possono scambiarsi calore. Il sottosistema A sia un gas ideale e il sottosistema B sia arbitrario. Supponiamo ora che in A avvenga una trasformazione infinitesima reversibile accompagnata da uno scambio di calore δq_{rev}(ideale). Simultaneamente, un'altra trasformazione infinitesima reversibile ha luogo in B accompagnata da uno scambio di calore δq_{rev}(arbitrario). Dal momento che il sistema complessivo è isolato, la prima legge richiede che

$$\delta q_{\text{rev}}(\text{ideale}) = -\delta q_{\text{rev}}(\text{arbitrario})$$

Ora si usi l'equazione 20.4 per dimostrare che

$$\oint \frac{\delta q_{\text{rev}}(\text{arbitrario})}{T} = 0$$

Quindi, possiamo affermare che la definizione fornita dall'equazione 20.4 è valida per qualsiasi sistema.

20–6. Si calcolino q_{rev} e ΔS nel caso del raffreddamento reversibile di una mole di gas ideale al volume costante V_1 da P_1, V_1, T_1 a P_2, V_1, T_1 seguito da un'espansione reversibile alla presssione costante P_2 da P_2, V_1, T_1 a P_2, V_2, T_1 (lo stato finale di tutti i processi mostrati nella figura 20.3). Si confronti il risultato ottenuto per ΔS con quello del percorsi A, B + C e D + E della figura 20.3.

20–7. Si ricavi l'equazione 20.8 senza fare riferimento al capitolo 19.

20–8. Calcolare il valore di ΔS se una mole di gas ideale si espande reversibilmente ed isotermicamente da 10.0 dm^3 a 20.0 dm^3. Spiegare il segno di ΔS.

20–9. Calcolare il valore di ΔS se una mole di gas ideale si espande reversibilmente ed isotermicamente da 1.00 bar a 0.100 bar. Spiegare il segno di ΔS.

20–10. Calcolare i valori di q_{rev} e ΔS lungo il cammino D + E della figura 20.3 per una mole di un gas la cui equazione di stato è data nell'esempio 20–2. Confrontare il risultato con quello ottenuto nell'esempio 20–2.

20–11. Si dimostri che $\Delta S_{\text{D+E}}$ è uguale a ΔS_{A} e $\Delta S_{\text{B+C}}$ per l'equazione di stato fornita nell'esempio 20–2.

20–12. Calcolare i valori di q_{rev} e ΔS lungo il cammino descritto nell'esercizio 20–6 per una mole di un gas la cui equazione di stato è data nell'esempio 20–2. Confrontare il risultato con quello ottenuto nell'esempio 20–2.

20–13. Si dimostri che

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

per una trasformazione a pressione costante se C_P è indipendente dalla temperatura. Si calcoli la variazione di entropia di 2.00 moli di $H_2O(l)$ ($\overline{C}_P$ = 75.2 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) nel caso in cui essa venga riscaldata da 10 °C a 90 °C.

20–14. Si dimostri che

$$\Delta \overline{S} = \overline{C}_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

se una mole di gas ideale viene portata da T_1, V_1 a T_2, V_2, assumendo che $\overline{C}_V$ sia indipendente dalla temperatura. Si calcoli il valore di $\Delta \overline{S}$ nel caso in cui una mole di $N_2(g)$ venga fatta espandere da 20.0 dm^3 e 273 K fino a 300 dm^3 e 400 K. Si prenda $\overline{C}_P = 29.4\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

20–15. In questo esercizio, considereremo un sistema a due scomparti come quello rappresentato nella figura 20.4, eccetto il fatto che i due sottosistemi possiedono la stessa temperatura, ma diverse pressioni e la parete che li separa è flessibile anziché rigida. Dimostrare che in questa situazione, si ha

$$dS = \frac{dV_{\text{B}}}{T}(P_{\text{B}} - P_{\text{A}})$$

Interpretare questo risultato in merito al segno di dV_{B} quando $P_{\text{B}} > P_{\text{A}}$ e quando $P_{\text{B}} < P_{\text{A}}$.

20–16. In questo esercizio, illustreremo la condizione $dS_{\text{prod}} \geq 0$ attraverso un esempio concreto. Si consideri il sistema a due scomparti mostrato della figura 20.8. I due scomparti si trovano in equilibrio con rispettivi serbatoi termici aventi temperature diverse, T_1 e T_2, e sono divisi da una parete rigida conduttrice di calore. La variazione totale di calore della parte 1 è

$$dq_1 = d_e q_1 + d_i q_1$$

dove $d_e q_1$ è il calore scambiato con il serbatoio e $d_i q_1$ è il calore scambiato con la parte 2. Analogamente, si ha

$$dq_2 = d_e q_2 + d_i q_2$$

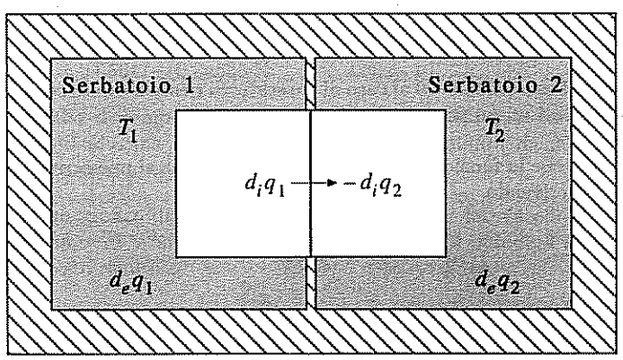


Figura 20.8
Un sistema a due scomparti, ciascuno dei quali si trova in contatto con un serbatoio termico (essenzialmente infinito), uno alla temperatura T_1 e l'altro alla temperatura T_2. I due scomparti sono separati da una parete rigida conduttrice di calore.

Ovviamente,

$$d_i q_1 = -d_i q_2$$

Dimostrare che la variazione di entropia del sistema a due scomparti è data da

$$\begin{aligned} dS &= \frac{d_e q_1}{T_1} + \frac{d_e q_2}{T_2} + d_i q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \\ &= dS_{\text{scamb}} + dS_{\text{prod}} \end{aligned}$$

dove

$$dS_{\text{scamb}} = \frac{d_e q_1}{T_1} + \frac{d_e q_2}{T_2}$$

è l'entropia *scambiata* con i serbatoi (ambiente) e

$$dS_{\text{prod}} = d_i q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

è l'entropia *prodotta* all'interno del sistema a due scomparti Ora si dimostri che la condizione $dS_{\text{prod}} \geq 0$ implica che il calore fluisce spontaneamente dalla temperatura più alta a quella più bassa. Il valore di dS_{scamb}, comunque, non ha restrizioni e può essere positivo, negativo, o nullo.

20–17. Dimostrare che vale

$$\Delta S \geq \frac{q}{T}$$

per una trasformazione isoterma. Cosa ci dice questa equazione riguardo al segno di ΔS? In un processo isotermo reversibile, ΔS può diminuire? Calcolare la variazione di entropia quando una mole di un gas ideale viene compresso reversibilmente ed isotermicamente da un volume di 100 dm^3 fino a 50.0 dm^3 a 300 K.

20–18. La vaporizzazione al punto normale di ebollizione (T_{vap}) di una sostanza (il punto di ebollizione ad una atm) può essere considerata una trasformazione reversibile perché diminuendo la temperatura in modo infinitesimo rispetto a T_{vap}, tutto il vapore si condensa in liquido, mentre aumentando la temperatura in modo infinitesimo rispetto a T_{vap}, tutto il liquido vaporizza. Calcolare la variazione di entropia quando due moli di acqua vaporizzano a 100.0 °C. Il valore di $\Delta_{\text{vap}}\overline{H}$ è 40.65 kJ mol^{-1}. Fare un commento sul segno di $\Delta_{\text{vap}}S$.

20–19. La fusione al punto normale (T_{fus}) di una sostanza (il punto di fusione ad una atm) può essere considerata una trasformazione reversibile perché variando in modo infinitesimo la temperatura a partire da T_{fus}, la sostanza fonde o solidifica. Calcolare la variazione di entropia quando due moli di acqua fondono a 0 °C. Il valore di $\Delta_{\text{fus}}\overline{H}$ è 6.01 kJ mol^{-1}. Confrontare il risultato con quello ottenuto nell'esercizio 20–18. Perché $\Delta_{\text{vap}}S$ è molto più grande di $\Delta_{\text{fus}}S$?

20–20. Si consideri un semplice esempio dell'equazione 20.23 nel quale vi sono solamente due stati, 1 e 2. Si dimostri che $W(a_1, a_2)$ è massimo quando $a_1 = a_2$. *Suggerimento*: Si prenda in esame $\ln W$, si usi l'approssimazione di Stirling e si trattino a_1 e a_2 come variabili continue

20–21. Si estenda l'esercizio 20–20 al caso di tre stati. Si riesce a capire come generalizzare il risultato ad un numero qualsiasi di stati?

20–22. Far vedere che la funzione di partizione di un sistema si può scrivere come somma sui livelli scrivendo

$$Q(N, V, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-E/k_B T}$$

Ora considerare il caso di un sistema isolato, per il quale esiste solamente un termine in $Q(N, V, T)$. Sostituire questo caso particolare di Q nell'equazione 20.43 al fine di ricavare l'equazione $S = k_B \ln \Omega$.

20–23. In questo esercizio, faremo vedere, che per un gas ideale, vale $\Omega = c(N) f(E) V^N$ (esempio 20–3). Nell'esercizio 18–42 abbiamo spiegato che il numero di stati energetici traslazionali compresi tra ε e $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ per una particella in una scatola può essere calcolato considerando una sfera nello spazio n_x, n_y, n_z,

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{8ma^2\varepsilon}{h^2} = R^2$$

Si mostri che, per un sistema di N particelle, l'espressione analoga è

$$\sum_{j=1}^{N} (n_{xj}^2 + n_{yj}^2 + n_{zj}^2) = \frac{8ma^2E}{h^2} = R^2$$

ovvero, in una notazione più conveniente

$$\sum_{j=1}^{3N} n_j^2 = \frac{8ma^2E}{h^2} = R^2$$

Così, anziché avere a che fare con una sfera tridimensionale, come abbiamo fatto nell'esercizio 18–42, ora dobbiamo considerare una sfera $3N$-dimensionale. Qualunque sia la formula del volume di una sfera $3N$-dimensionale (è nota), possiamo come minimo affermare che esso è proporzionale a R^{3N}. Si dimostri che questa proporzionalità porta alla seguente espressione di $\Phi(E)$, il numero di stati aventi energia $\leq E$,

$$\Phi(E) \propto \left(\frac{8ma^2E}{h^2}\right)^{3N/2} = c(N) E^{3N/2} V^N$$

dove $c(N)$ è una costante il cui valore dipende da N e $V = a^3$. Adesso, seguendo l'argomentazione sviluppata nell'esercizio 18–42, si faccia vedere che il numero di stati compresi tra E e $E + \Delta E$ (che è essenzialmente Ω) è dato da

$$\Omega = c(N) f(E) V^N \Delta E$$

con $f(E) = E^{\frac{3N}{2}-1}$

20–24. Dimostrare che se un processo coinvolge solamente un trasferimento isotermo di energia sotto forma di calore (*puro trasferimento di calore*), allora

$$dS_{\text{sis}} = \frac{dq}{T} \qquad \text{(puro trasferimento di calore)}$$

20–25. Una mole di gas ideale viene fatta espandere isotermicamente e reversibilmente a 300 K da una pressione di 10.0 bar ad una di 2.00 bar. Calcolare la variazione di entropia del sistema, dell'ambiente circostante e quella totale.

20–26. Ripetere l'esercizio 20–25 per un'espansione nel vuoto, con una pressione iniziale di 10.0 bar ed una pressione finale di 2.00 bar.

20–27. La capacità termica molare del 1-butene si può esprimere come

$$\overline{C}_P(T)/R = 0.05641 + (0.04635\ \text{K}^{-1})T - (2.392\times10^{-5}\ \text{K}^{-2})T^2 + (4.80\times10^{-9}\ \text{K}^{-3})T^3$$

sull'intervallo di temperatura 300 K $< T <$ 1500 K Calcolare la variazione di entropia quando una mole di 1-butene viene riscaldata da 300 K a 1000 K a pressione costante.

20–28. Si faccia un grafico di $\Delta_{\text{mix}}\overline{S}$ in funzione di y_1 per la miscela di due gas ideali. A quale valore di y_1 si ha un massimo di $\Delta_{\text{mix}}\overline{S}$? Si può dare un'interpretazione fisica a questo risultato?

20–29. Calcolare l'entropia di miscelazione nel caso in cui due moli di N_2(g) vengano mescolate con una mole di O_2(g) alla stessa temperatura e alla stessa pressione. Assumere un comportamento ideale.

20–30. Dimostrare che se si miscelano volumi uguali di due gas ideali qualsiasi nelle stesse condizioni, si ha $\Delta_{\text{mix}}\overline{S} = R\ln 2$.

20–31. Ricavare l'equazione $dU = TdS - PdV$. Dimostrare che

$$d\overline{S} = \overline{C}_V\frac{dT}{T} + R\frac{d\overline{V}}{\overline{V}}$$

per una mole di gas ideale. Assumendo che $\overline{C}_V$ sia indipendente dalla temperatura, far vedere che

$$\Delta\overline{S} = \overline{C}_V\ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1}$$

per la variazione da $T_1, \overline{V}_1$ a $T_2, \overline{V}_2$. Notare che questa equazione è una combinazione delle equazioni 20.28 e 20.31.

20–32. Ricavare l'equazione $dH = TdS + VdP$. Dimostrare che

$$\Delta\overline{S} = \overline{C}_P\ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{P_2}{P_1}$$

per una mole di gas ideale che varia da T_1, P_1 a T_2, P_2, assumendo che $\overline{C}_P$ sia indipendente dalla temperatura.

20–33. Si calcoli la variazione di entropia se una mole di $SO_2(g)$ a 300 K e 1.00 bar viene riscaldata a 1000 K e la sua pressione si riduce a 0 010 bar. Si assuma che la capacità termica molare di $SO_2(g)$ sia

$$\overline{C}_P(T)/R = 7\,871 - \frac{1454.6\text{ K}}{T} + \frac{160\,351\text{ K}^2}{T^2}$$

20–34. Nel ricavare l'equazione 20 32, si dimostri che $\Delta S_f > 0$ e $\Delta S_c < 0$. Ora si faccia vedere che

$$\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_c > 0$$

dimostrando che

$$\Delta S_f - |\Delta S_c| > 0$$

20–35. Possiamo fare uso dell'equazione $S = k\ln W$ per ricavare l'equazione 20.28. Per prima cosa, si discuta il fatto che la probabilità che una molecola di gas ideale di trovi all'interno di un sottovolume V_s di un qualche volume più grande V è V_s/V. Siccome le molecole di un gas ideale sono indipendenti, la probabilità che N molecole si trovino in V_s è $(V_s/V)^N$. Ora si dimostri che la variazione di entropia quando il volume di una mole di gas ideale varia isotermicamente da V_1 a V_2 è

$$\Delta S = R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

20–36. La relazione $n_j \propto e^{-\epsilon_j/k_BT}$ si può ricavare partendo da $S = k_B\ln W$. Si consideri un gas con n_0 molecole nello stato fondamentale e n_j nello stato eccitato j-esimo. Ora si somministri a questo sistema un'energia $\epsilon_j - \epsilon_0$, di modo che una molecola venga promossa dallo stato fondamentale allo stato j-esimo. Se si tiene costante il volume del gas, allora non viene compiuto alcun lavoro, perciò $dU = dq$,

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{dU}{T} = \frac{\epsilon_j - \epsilon_0}{T}$$

Adesso, assumendo che n_0 e n_j siano grandi, si dimostri che

$$\begin{aligned} dS &= k_B\ln\left\{\frac{N!}{(n_0-1)!n_1!\cdots(n_j+1)!\cdots}\right\} - k_B\ln\left\{\frac{N!}{(n_0!n_1!\cdots n_j!\cdots}\right\} \\ &= k_B\ln\left\{\frac{n_j!}{(n_j+1)!}\frac{n_0!}{(n_0-1)!}\right\} = k_B\ln\frac{n_0}{n_j} \end{aligned}$$

Uguagliando le due espressioni di dS, si dimostri che

$$\frac{n_j}{n_0} = e^{-(\epsilon_j-\epsilon_0)/k_BT}$$

20–37. Possiamo utilizzare l'equazione 20.24 per calcolare la probabilità di osservare fluttuazioni dallo stato di equilibrio. Dimostrare che

$$\frac{W}{W_{\text{eq}}} = e^{-\Delta S/k_B}$$

dove W rappresenta lo stato di non equilibrio e ΔS è la differenza di entropia tra i due stati. Possiamo interpretare il rapporto W/W_{eq} come la probabilità di osservare lo stato di non equilibrio. Dato che l'entropia di una mole di ossigeno è 205.0 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 25 °C ed un bar, calcolare la probabilitá di osservare una diminuzione di entropia pari ad un millionesimo di percentuale di questa quantità.

20–38. Si consideri una mole di gas ideale confinato a stare in un volume V. Si calcoli la probabilità che tutte le N_A molecole di questo gas ideale si trovino ad occupare una metà di questo volume, lasciando vuota l'altra metà.

20–39. Si dimostri che S_{sistema} data dall'equazione 20.40 si trova in un massimo quando tutti i p_j sono uguali. Va rammentato che vale $\sum p_j = 1$, cosicché si ha

$$\begin{aligned} \sum_j p_j\ln p_j &= p_1\ln p_1 + p_2\ln p_2 + \cdots + p_{n-1}\ln p_{n-1} \\ &\quad + (1 - p_1 - p_2 - \cdots - p_{n-1})\ln(1 - p_1 - p_2 - \cdots - p_{n-1}) \end{aligned}$$

Si veda anche l'esercizio J–10.

20–40. Fare uso dell'equazione 20.45 per calcolare l'entropia molare del cripton a 298.2 K ed un bar, poi confrontare il risultato con il valore sperimentale di 164.1 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

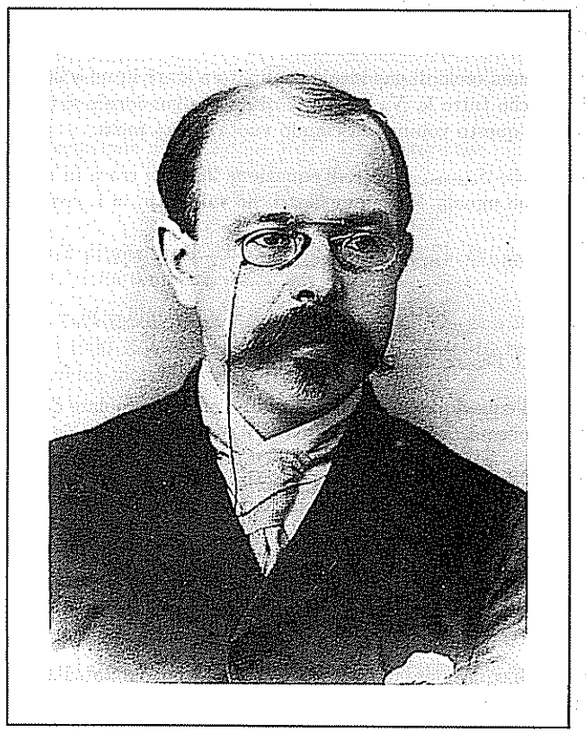
20–41. Fare uso dell'equazione 18.39 e dei dati forniti nella tabella 18.2 per calcolare l'entropia dell'azoto a 298.2 K ed un bar. Confrontare il risultato con il valore sperimentale di 191.6 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

20–42. Fare uso dell'equazione 18 57 e dei dati forniti nella tabella 18 4 per calcolare l'entropia di $CO_2(g)$ a 298.2 K ed un bar. Confrontare il risultato con il valore sperimentale di 213.8 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

20–43. Fare uso dell'equazione 18.60 e dei dati forniti nella tabella 18.4 per calcolare l'entropia di $NH_3(g)$ a 298.2 K ed un bar. Confrontare il risultato con il valore sperimentale di 192.8 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

20–44. Si ricavi l'equazione 20.35.

20–45. Il punto di ebollizione dell'acqua alla pressione di 25 atm è 223 °C. Mettere a confronto i valori dell'efficienza teorica di una macchina a vapore che lavora tra 20 °C ed il punto di ebollizione dell'acqua a 1 atm ed a 25 atm.



Walther Nernst nacque a Briessen, in Prussia (ora Wabrzezno, Polonia), il 25 giugno 1864, e morì nel 1941. Sebbene aspirasse a diventare poeta, il suo insegnente di chimica accese in lui l'interesse per le scienze. Tra il 1883 e il 1887 Nernst studiò fisica con von Helmholtz, Boltzmann e Kohlrausch. Ottenne il dottorato in fisica all'Università di Würzburg nel 1887. Nernst fu assistente di Ostwald all'Università di Leibzig dal 1887 al 1891, dopodiché andò all'Università di Göttingen, dove si stabilì all'Istituto Kaiser Wilhelm di Chimica Fisica ed Elettrochimica nel 1894. Col trasferimento all'Università di Berlino nel 1905, Nernst diede inizio ai suoi studi sul comportamento delle sostanze a temperature molto basse. Propose una delle prime versioni della terza legge della termodinamica, affermando che l'attività fisica delle sostanze tende a scomparire quando la temperatura si avvicina allo zero assoluto. La terza legge rese possibile il calcolo di grandezze termodinamiche come le costanti di equilibrio a partire dai dati termici. Ottenne il premio Nobel per la chimica nel 1920 "come riconoscimento del suo lavoro in termochimica." Fu uno dei primi appassionati di automoblilismo e durante la prima guerra mondiale prestò servizio come autista. Nernst perse entrambi i suoi figli durante la prima guerra mondiale. La sua presa di posizione antinazista negli anni Trenta lo portò ad un crescente isolamento, perciò si ritirò nella sua casa di campagna, dove morì nel 1941.

Capitolo 21

L'entropia e la terza legge della termodinamica

Nel capitolo precedente, abbiamo introdotto il concetto di entropia. Abbiamo dimostrato che viene creata o generata entropia qualora in un sistema isolato avvenga un processo spontaneo o irreversibile. Inoltre abbiamo fatto vedere che l'entropia di un sistema isolato che non si trova in equilibrio cresce finché il sistema non raggiunge l'equilibrio e a partire da questo istante l'entropia rimane costante. Abbiamo espresso matematicamente questa condizione scrivendo $dS \geq 0$ per una trasformazione che avviene a U e V costanti. Sebbene abbiamo calcolato la *variazione* di entropia per alcuni processi, non abbiamo cercato di calcolare i valori assoluti dell'entropia delle sostanze. (Si dia un'occhiata comunque all'esempio 20–6 e agli esercizi dal 20–41 al 20–43.) Nel presente capitolo, introdurremo la terza legge della termodinamica, al fine di poter calcolare i valori assoluti dell'entropia delle sostanze.

21.1. L'entropia cresce all'aumentare della temperatura

Iniziamo dalla prima legge della termodinamica per una trasformazione reversibile:

$$dU = \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}}$$

Sfruttando il fatto che $\delta q_{\text{rev}} = TdS$ e $\delta w_{\text{rev}} = -PdV$, otteniamo una combinazione della prima e della seconda legge della termodinamica:

$$dU = TdS - PdV \tag{21.1}$$

Possiamo ricavare alcune relazioni che sussistono tra le grandezze termodinamiche facendo uso delle leggi della termodinamica e del fatto che le funzioni di stato sono differenziali esatti. Nell'esempio 21–1 si ricavano le due importanti relazioni seguenti

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \tag{21.2}$$

e

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \tag{21.3}$$

ESEMPIO 21.1 Si esprima U in funzione di V e T, poi si usi questo risultato assieme all'equazione 21.1 per ricavare le equazioni 21.2 e 21.3.

Soluzione
Se consideriamo U come una funzione di V e T, la sua derivata totale è (Appendice H)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{21.4}$$

Sostituiamo l'equazione 21.4 nella 21.1 e risolviamo rispetta a dS ottenendo

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV$$

Usando la definizione $(\partial U/\partial T)_V = C_V$, otteniamo

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{1}{T}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dV$$

Se confrontiamo questa equazione per dS con la derivata totale di $S = S(T, V)$,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

vediamo che

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]$$

L'equazione 21.2 ci dice come varia S con la temperatura a volume costante. Integrando su T (tenendo V costante), otteniamo

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T)dT}{T} \qquad (V \text{ costante}) \tag{21.5}$$

Pertanto, se conosciamo $C_V(T)$ in funzione di T, possiamo calcolare ΔS. Notare che siccome C_V è sempre positiva, l'entropia aumenta al crescere della temperatura.

L'equazione 21.5 si limita ad un volume costante. Per ricavare una simile equazione per una pressione costante, iniziamo con

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP$$

e sostituiamoci l'equazione 21.1 per dU ottenendo

$$dH = TdS + VdP \tag{21.6}$$

Procedendo come nell'esempio 21–1 (esercizio 21–1), otteniamo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P(T)}{T} \tag{21.7}$$

e

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \tag{21.8}$$

Dall'equazione 21.7, ricaviamo

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(T)dT}{T} \qquad (P \text{ costante}) \tag{21.9}$$

Perciò, conoscendo C_P come funzione di T, siamo in grado di calcolare ΔS. Molti processi che esamineremo avvengono a pressione costante, quindi faremo frequentemente uso dell'equazione 21.9 per calcolare ΔS.

Se poniamo $T_1 = 0$ K nell'equazione 21.9, allora abbiamo

$$S(T) = S(0 \text{ K}) + \int_0^T \frac{C_P(T')dT'}{T'} \qquad (P \text{ costante}) \tag{21.10}$$

L'equazione 21.10 ci dice che possiamo calcolare l'entropia di una sostanza se conosciamo $S(0 \text{ K})$ e $C_P(T)$ a partire da $T = 0$ K fino alla temperatura che stiamo considerando. (Notare che ancora una volta usiamo un apice posto sulla variabile di integrazione per distinguerla dall'estremo di integrazione.)

21.2. La terza legge della termodinamica afferma che l'entropia di un cristallo perfetto è nulla a 0 K

Cominciamo la nostra discussione trattando prima $S(0 \text{ K})$. Verso l'inizio del ventesimo secolo, il chimico tedesco Walther Nernst, dopo aver studiato numerose reazioni chimiche, postulò che $\Delta_r S \to 0$ per $T \to 0$. Nernst non fece alcuna assunzione riguardante l'entropia di una qualsiasi particolare sostanza a 0 K, ma affermò soltanto che tutte le sostanze cristalline pure possiedono la stessa entropia a 0 K. Abbiamo qui aggiunto la condizione "cristalline pure" per evitare alcune evidenti eccezioni al postulato di Nernst che chiariremo più tardi. Nel 1911, Planck, che tra l'altro condusse una grande mole di ricerche in termodinamica (compresa la sua tesi di dottorato), estese il postulato di Nernst asserendo che l'entropia di una sostanza pura si avvicina a zero a 0 K. Il postulato di Planck è coerente con quello di Nernst, ma va oltre. Esistono varie formulazioni equivalenti di quella che ora viene chiamata la *terza legge della termodinamica*, però quella che useremo è

> Ogni sostanza possiede un'entropia finita positiva, ma allo zero assoluto essa può diventare nulla e questo è ciò che accade nel caso di una sostanza perfettamente cristallina.

La terza legge della termodinamica si differenzia dalle prime due per il fatto che non introduce una nuova funzione di stato. La prima legge ci dà l'energia e la seconda l'entropia; la terza legge fornisce una scala numerica dell'entropia.

Sebbene la terza legge venne formulata prima dello sviluppo completo della teoria quantistica, essa è più ragionevole ed intuitiva se la pensiamo in termini di stati quantistici o livelli molecolari. Una delle nostre formule molecolari per l'entropia è (equazione 20.24)

$$S = k_B \ln W \tag{21.11}$$

in cui W è il numero di modi in cui l'energia totale di un sistema può essere distribuita fra i suoi vari stati energetici. A 0 K, ci aspettiamo che il sistema si trovi nel suo stato di minore energia. Quindi, si ha $W = 1$ e $S = 0$. Un altro modo di osservare questo risultato è quello di partire dall'equazione 20.40 per S:

$$S = -k_B \sum_j p_j \ln p_j \tag{21.12}$$

dove p_j è la probabilità di trovare il sistema nello stato quantico j-esimo con energia E_j. A 0 K, non è presente energia termica, così ci aspettiamo che il sistema si trovi

nello stato fondamentale, quindi $p_0 = 1$ e tutti gli altri p_j sono nulli. Perciò, la S dell'equazione 21.12 è uguale a zero. Anche se lo stato fondamentale possedesse degenerazione n, ad esempio, allora ognuno degli n stati quantici con energia E_0 avrebbe una probabilità pari a $1/n$ e la S che appare nell'equazione 21.12 sarebbe

$$S(0\text{ K}) = -k_B \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} = k_B \ln n \tag{21.13}$$

Perfino se la degenerazione dello stato fondamentale fosse grande tanto quanto la costante di Avogadro, $\overline{S}$ sarebbe solamente 7.56×10^{-22} J·K^{-1}·mol^{-1}, che è ben al di sotto di un valore misurabile di $\overline{S}$.

Dal momento che la terza legge della temodinamica asserisce che $S(0\text{ K}) = 0$, possiamo scrivere l'equazione 21.10 nel modo seguente

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_P(T')dT'}{T'} \tag{21.14}$$

21.3. Ad una transizione di fase si ha $\Delta_{trs}S = \Delta_{trs}H/T_{trs}$

Quando abbiamo scritto l'equazione 21.14 abbiamo fatto una tacita assunzione; abbiamo supposto che non vi siano transizioni di fase tra 0 e T. Supponiamo ora che esista una transizione a T_{trs} compresa tra 0 e T. Possiamo calcolare la variazione di entropia nella transizione di fase, $\Delta_{trs}S$, facendo uso dell'equazione

$$\Delta_{trs}S = \frac{q_{rev}}{T_{trs}} \tag{21.15}$$

Una transizione di fase costituisce un buon esempio di trasformazione reversibile. Si può invertire una transizione di fase variando la temperatura molto lievemente. Nella fusione del giaccio ad una atmosfera, ad esempio, il sistema è costituito interamente da ghiaccio se T è appena inferiore a 273.15 K, mentre è tutto liquido se T è di poco superiore a 273.15 K. Inoltre, una transizione di fase ha luogo a temperatura fissata, così l'equazione 21.15 diventa (ricordare che in una transizione di fase si ha $\Delta H = q_P$)

$$\Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}} \tag{21.16}$$

ESEMPIO 21.2 Calcolare le variazioni di entropia molare per la fusione e per la vaporizzazione di H_2O ad 1 atm. Usare $\Delta_{fus}\overline{H} = 6.01$ kJ·mol^{-1} a 273.15 K e $\Delta_{vap}\overline{H} = 40.7$ kJ·mol^{-1} a 373.15 K

Soluzione
Usando l'equazione 21.16, abbiamo

$$\Delta_{fus}\overline{S} = \frac{6.01\text{ kJ·mol}^{-1}}{273.15\text{ K}} = 22.0\text{ J K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

e

$$\Delta_{vap}\overline{S} = \frac{40.7\text{ kJ mol}^{-1}}{373.15\text{ K}} = 109\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

Notare che $\Delta_{vap}\overline{S}$ è molto più grande di $\Delta_{fus}\overline{S}$. A livello molecolare ciò ha senso perché la differenza di disordine tra una fase gassosa ed una liquida è molto maggiore della differenza di disordine tra una fase liquida ed una solida

Per calcolare $S(T)$, integriamo $C_P(T)/T$ fino alla temperatura della prima transizione di fase, sommiamo il termine $\Delta_{trs}H/T_{trs}$ per la transizione di fase, poi integriamo $C_P(T)/T$ dalla temperatura della prima transizione di fase fino alla seconda, e così via. Per esempio, se la sostanza non possiede una transizione di fase solido-solido, avremmo, per T maggiore della temperatura di ebollizione,

$$\begin{aligned} S(T) = & \int_0^{T_{fus}} \frac{C_P^s(T)dT}{T} + \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} \frac{C_P^l(T)dT}{T} \\ & + \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^{T} \frac{C_P^g(T')dT'}{T'} \end{aligned} \tag{21.17}$$

dove T_{fus} è il punto di fusione, $C_P^s(T)$ è la capacità termica della fase solida, T_{vap} è il punto di ebollizione, $C_P^l(T)$ è la capacità termica della fase liquida, $C_P^g(T)$ è la capacità termica della fase gassosa, infine $\Delta_{fus}H$ e ΔH_{vap} sono rispettivamente le entalpie di fusione e di vaporizzazione.

21.4. La terza legge della termodinamica asserisce che $C_P \to 0$ per $T \to 0$

Si è dimostrato sperimentalmente e teoricamente che $C_P^s(T) \to T^3$ per $T \to 0$ nel caso di molti cristalli non metallici (per i cristalli metallici C_P^s va come $aT + bT^3$ per $T \to 0$, dove a e b sono costanti). Questa dipendenza dalla temperatura come T^3 è valida da 0 K fino a circa 15 K e viene chiamata *legge T^3 di Debye*, dal nome del chimico danese Peter Debye che per primo dimostrò a livello teorico che $C_P^s(T) \to T^3$ per $T \to 0$ nel caso dei solidi non metallici.

ESEMPIO 21.3 Secondo la teoria di Debye, la capacità termica molare dei solidi non metallici per basse temperature segue l'andamento

$$\overline{C}_P(T) = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \qquad 0 < T \le T_{inf}$$

in cui T_{inf} dipende dal tipo particolare di solido e varia da circa 10 K a 20 K per la gran parte dei solidi e Θ_D è una costante caratteristica del solido. Il parametro Θ_D possiede le unità della temperatura e viene chiamato *temperatura di Debye* del solido. Si faccia vedere che se $\overline{C}_P$ è data dall'espressione qui sopra, alle basse temperature il contributo all'entropia molare è dato da

$$\overline{S}(T) = \frac{\overline{C}_P(T)}{3} \qquad 0 < T \le T_{inf}$$

Soluzione
Si sostituisca l'espressione fornita per $\overline{C}_P(T)$ all'interno dell'equazione 21.14 per ottenere

$$\begin{aligned} \overline{S}(T) &= \int_0^T \frac{\overline{C}_P(T')dT'}{T'} = \frac{12\pi^4 R}{5\Theta_D^3} \int_0^T T'^2 dT' \\ &= \frac{12\pi^4 R}{5\Theta_D^3} \frac{T^3}{3} = \frac{\overline{C}_P(T)}{3} \end{aligned} \tag{21.18}$$

ESEMPIO 21.4 Dato che a 14 K la capacità termica molare del cloro solido è pari a 3.39 $J\,K^{-1}\,mol^{-1}$ ed obbedisce alla legge T^3 di Debye al di sotto di 14 K, calcolare l'entropia molare del cloro solido a 14 K.

Soluzione
Usiamo l'equazione 21.18 ed otteniamo

$$\overline{S}(\text{at } 14\text{ K}) = \frac{\overline{C}_P(\text{at } 14\text{ K})}{3} = \frac{3.39\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}}{3} = 1.13\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$$

21.5. È possibile determinare le entropie assolute

Forniti gli opportuni dati sulle capacità termiche, sulle entalpie di transizione e le temperature di transizione, possiamo fare uso dell'equazione 21.17 per calcolare le entropie basate sulla convenzione $S(0\text{ K}) = 0$. Queste vengono chiamate entropie in base alla terza legge, o entropie assolute. La tabella 21.1 fornisce il valore dell'entropia di N_2(g) a 298.15 K. L'entropia a 10.00 K è stata determinata usando l'equazione 21.18 con $\overline{C}_P = 6.15\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. A 35.61 K, il solido subisce un cambiamento di fase nella struttura cristallina con $\Delta_{trs}\overline{H} = 0.2289\text{ kJ mol}^{-1}$, così si ha $\Delta_{trs}\overline{S} = 6.43\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. A 63.15 K, N_2(s) fonde con $\Delta_{fus}\overline{H} = 0.71\text{ kJ mol}^{-1}$, perciò $\Delta_{fus}\overline{S} = 11.2\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. Infine, N_2(l) ad una atmosfera bolle a 77.36 K con $\Delta_{vap}\overline{H} = 5.57\text{ kJ mol}^{-1}$, dando $\Delta_{vap}\overline{S} = 72.0\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$. Per la regione compresa tra le transizioni di fase, i dati di $\overline{C}_P(T)/T$ sono stati integrati numericamente (si veda l'esercizio 21–14). Secondo l'equazione 21.17, l'entropia molare è data dall'area sottesa dalla curva di $\overline{C}_P(T)/T$ disegnata in funzione della temperatura.

La piccola correzione alla fine della tabella 21.1 ha bisogno di una spiegazione. I valori delle entropie dei gas che si trovano in letteratura vengono chiamati *entropie standard*, le quali per convenzione sono corrette a causa della deviazione dall'idealità del gas ad una atm. Nel paragrafo 22–6 impareremo come mettere in atto questa correzione. Va rammentato che lo stato standard di un gas (reale) ad una qualsiasi temperatura è quello del corrispondente gas ideale (ipotetico) ad una atm.

La figura 21.1 mostra il grafico dell'entropia molare dell'azoto in funzione della temperatura da 0 K a 400 K. Si noti che negli intervalli fra le transizioni di fase

Tabella 21.1
L'entropia molare standard dell'azoto a 298.15 K

Processo	$\overline{S}$/J K^{-1} mol^{-1}
da 0 a 10.00 K	2.05
da 10.00 a 35.61 K	25.79
Transizione	6.43
da 35.61 a 63.15 K	23.41
Fusione	11.2
da 63.15 a 77.36 K	11.46
Vaporizzazione	72.0
da 77.36 K a 298.15 K	39.25
Correzione dovuta alla non idealità	0.02
Totale	191.6

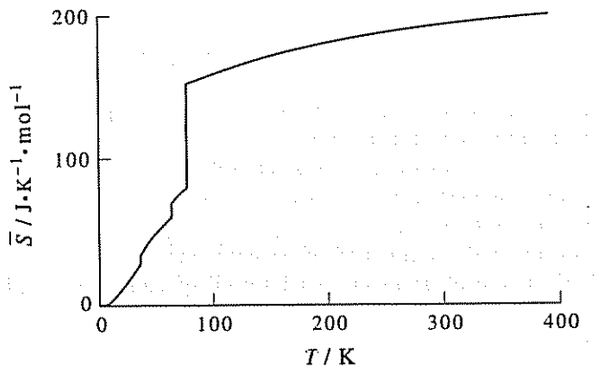


Figura 21.1
Entropia molare dell'azoto disegnata in funzione della temperatura da 0 K a 400 K.

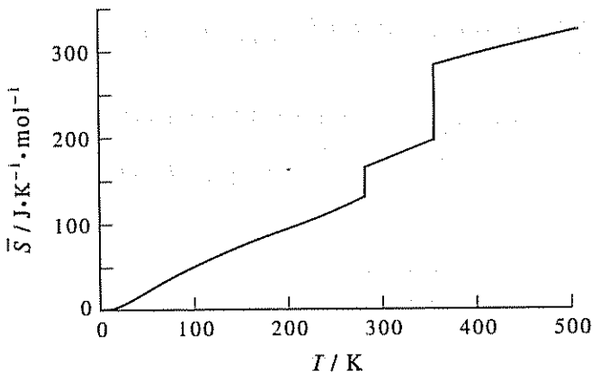


Figura 21.2
Entropia molare del benzene disegnata in funzione della temperatura da 0 K a 500 K.

l'entropia molare cresce in modo regolare con la temperatura e che in corrispondenza delle transizioni di fase vi sono dei salti discontinui. Si osservi inoltre che il salto in corrispondenza della vaporizzazione è molto più ampio rispetto al salto che si registra al punto di fusione. La figura 21.2 illustra un grafico simile per il benzene. Notare che il benzene non subisce alcuna transizione di fase solido-solido.

21.6. Le entropie assolute dei gas si possono calcolare dalle funzioni di partizione

Dal paragrafo 20–8 ricordiamo che l'entropia si può scrivere nel modo seguente (equazione 20.43)

$$S = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} \tag{21.19}$$

dove $Q(N,V,T)$ è la funzione di partizione del sistema

$$Q(N,V,T) = \sum_j e^{-E_j(N,V)/k_B T} \tag{21.20}$$

L'equazione 21.19 è coerente con la terza legge della termodinamica. Scriviamo l'equazione 21.19 per S in modo più esplicito sostituendo la 21.20 all'interno di

essa:

$$S = k_B \ln \sum_j e^{-E_j/k_BT} + \frac{1}{T}\frac{\sum_j E_j e^{-E_j/k_BT}}{\sum_j e^{-E_j/k_BT}} \qquad (21.21)$$

Vogliamo studiare il comportamento di questa equazione per $T \to 0$. Assumiamo per generalità che i primi n stati abbiano la stessa energia $E_1 = E_2 = \cdots = E_n$ (in altre parole, che lo stato fondamentale sia n volte degenere) e che i successivi m stati abbiano la stessa energia $E_{n+1} = E_{n+2} = \cdots = E_{n+m}$ (il primo stato eccitato è m volte degenere), e così via.

Diamo un'occhiata alle sommatorie che compaiono nell'equazione 21.21 al limite per $T \to 0$. Scrivendo esplicitamente per intero l'equazione 21.20 si ha

$$\sum_j e^{-E_j/k_BT} = ne^{-E_1/k_BT} + me^{-E_{n+1}/k_BT} + \cdots$$

Se raccogliamo a fattore e^{-E_1/k_BT}, allora

$$\sum_j e^{-E_j/k_BT} = e^{-E_1/k_BT}\left[n + me^{-(E_{n+1}-E_1)/k_BT} + \cdots\right]$$

Ma $E_{n+1} - E_1 > 0$ (essenzialmente per definizione), perciò

$$e^{-(E_{n+1}-E_1)/k_BT} \to 0 \quad \text{per} \quad T \to 0$$

Quindi, per $T \to 0$, si ha

$$\sum_j e^{-E_j/k_BT} \to ne^{-E_1/k_BT}$$

Al limite per piccoli valori di T, allora, il primo termine in ciascuna sommatoria dell'equazione 21.21 è dominante, pertanto abbiamo

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln(ne^{-E_1/k_BT}) + \frac{1}{T}\frac{nE_1e^{-E_1/k_BT}}{ne^{-E_1/k_BT}} \\ &= k_B \ln n - \frac{E_1}{T} + \frac{E_1}{T} = k_B \ln n \end{aligned}$$

Così, per $T \to 0$, S è proporzionale al logaritmo della degenerazione dello stato fondamentale (si veda l'equazione 21.13). Come abbiamo sostenuto nel paragrafo 21–2, anche se n fosse grande tanto quanto la costante di Avogadro, la stessa S sarebbe completamente trascurabile.

Nel capitolo 17 abbiamo appreso che per un gas ideale si ha (equazione 17.38)

$$Q(N,V,T) = \frac{[q(V,T)]^N}{N!} \qquad (21.22)$$

In aggiunta, nel capitolo 18 abbiamo appreso che
(1) per un gas ideale monoatomico (equazione 18.13):

$$q(V,T) = \left(\frac{2\pi m k_BT}{h^2}\right)^{3/2} V \cdot g_{e1} \qquad (21.23)$$

(2) per un gas ideale biatomico (equazione 18.39):

$$q(V,T) = \left(\frac{2\pi M k_BT}{h^2}\right)^{3/2} V \cdot \frac{T}{\sigma\Theta_{rot}} \cdot \frac{e^{-\Theta_{vib}/2T}}{1-e^{-\Theta_{vib}/T}} \cdot g_{e1}e^{D_e/k_BT} \qquad (21.24)$$

(3) per un gas ideale poliatomico lineare (equazione 18.57):

$$q(V,T) = \left(\frac{2\pi M k_BT}{h^2}\right)^{3/2} V \cdot \frac{T}{\sigma\Theta_{rot}} \cdot \left[\prod_{j=1}^{3n-5} \frac{e^{-\Theta_{vib}\,j/2T}}{1-e^{-\Theta_{vib}\,j/T}}\right] \cdot g_{e1}e^{D_e/k_BT} \qquad (21.25)$$

(4) per un gas ideale poliatomico non lineare (equazione 18.60):

$$q(V,T) = \left(\frac{2\pi M k_BT}{h^2}\right)^{3/2} V\frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_A\Theta_B\Theta_C}\right)^{1/2}\left[\prod_{j=1}^{3n-6} \frac{e^{-\Theta_{vib}\,j/2T}}{1-e^{-\Theta_{vib}\,j/T}}\right] g_{e1}e^{D_e/k_BT} \qquad (21.26)$$

Le varie grandezze che appaiono in queste equazioni sono definite e discusse nel capitolo 18.

Se sostituiamo l'equazione 21.22 nella 21.19, allora otteniamo

$$S = Nk_B \ln q - k_B \ln N! + Nk_BT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$$

Sfruttando l'approssimazione di Stirling per $\ln N!$ ($= N\ln N - N$), si ha (esercizio 21-27)

$$S = Nk_B + Nk_B \ln\left[\frac{q(V,T)}{N}\right] + Nk_BT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V \qquad (21.27)$$

Usiamo le equazioni 21.27 e 21.24 per calcolare l'entropia molare standard di N_2(g) a 298.15 K e confrontiamo il risultato con il valore della tabella 21.1 ricavato dai dati sulla capacità termica. Sostituendo l'equazione 21.24 nella 21.27, otteniamo

$$\frac{\overline{S}}{R} = \ln\left[\left(\frac{2\pi M k_BT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{\overline{V}e^{5/2}}{N_A}\right] + \ln\frac{Te}{2\Theta_{rot}} - \ln(1-e^{-\Theta_{vib}/T}) + \frac{\Theta_{vib}/T}{e^{\Theta_{vib}/T}-1} + \ln g_{e1} \qquad (21.28)$$

Il primo termine rappresenta il contributo traslazionale a S, il secondo rappresenta il contributo rotazionale, il terzo ed il quarto rappresentano il contributo vibrazionale, infine l'ultimo termine rappresenta il contributo elettronico. I parametri necessari sono $\Theta_{rot} = 2.88$ K, $\Theta_{vib} = 3374$ K, e $g_{e1} = 1$. A 298.15 K ed un bar, i vari fattori sono

$$\begin{aligned} \left(\frac{2\pi M k_BT}{h^2}\right)^{3/2} &= \left[\frac{2\pi(4.653\times10^{-26}\text{ kg})(1.3807\times10^{-23}\text{ J K}^{-1})(298.15\text{ K})}{(6\,626\times10^{-34}\text{ J s})^2}\right]^{3/2} \\ &= 1.436\times10^{32}\text{ m}^{-3} \\ \frac{\overline{V}}{N_A} &= \frac{RT}{N_AP} = \frac{(0.08314\text{ L bar mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(298.15\text{ K})}{(6.022\times10^{23}\text{ mol}^{-1})(1\text{ bar})} \\ &= 4.117\times10^{-23}\text{ L} = 4.117\times10^{-26}\text{ m}^{-3} \\ \frac{Te}{2\Theta_{rot}} &= \frac{(298.15\text{ K})(2.71828)}{2(2.88\text{ K})} = 140.7 \\ 1-e^{-\Theta_{vib}/T} &= 1-e^{-11.31} \approx 1.000 \\ \frac{\Theta_{vib}/T}{e^{\Theta_{vib}/T}-1} &= \frac{11.31}{e^{11.31}-1} = 1.380\times10^{-4} \end{aligned}$$

Tabella 21.2
Entropie molari standard ($S°$) di varie sostanze a 298.15 K.

Sostanza	$S°/\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$	Sostanza	$S°/\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$
Ag(s)	42.55	HCl(g)	186.9
Ar(g)	154.8	HCN(g)	201.8
Br_2(g)	245.5	HI(g)	206.6
Br_2(l)	152.2	H_2O(g)	188.8
C(s)(diamante)	2.38	H_2O(l)	70.0
C(s)(grafite)	5.74	Hg(l)	75.9
CH_4(g)	186.3	I_2(s)	116.1
C_2H_2(g)	200.9	I_2(g)	260.7
C_2H_4(g)	219.6	K(s)	64.7
C_2H_6(g)	229.6	N_2(g)	191.6
CH_3OH(l)	126.8	Na(s)	51.3
CH_3Cl(g)	234.6	NH_3(g)	192.8
CO(g)	197.7	NO(g)	210.8
CO_2(g)	213.8	NO_2(g)	240.1
Cl_2(g)	223.1	O_2(g)	205.2
H_2(g)	130.7	O_3(g)	238.9
HBr(g)	198.7	SO_2(g)	248.2

Pertanto, l'entropia molare standard $S°$ a 298.15 K è

$$\begin{aligned} S° &= S°_{\text{trans}} + S°_{\text{rot}} + S°_{\text{vib}} + S°_{\text{elec}} \\ &= (150.4 + 41.13 + 1.15 \times 10^{-3} + 0)\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1} \\ &= 191.5\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1} \end{aligned}$$

Da confrontare col valore 191.6 $\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$ dato nella tabella 21.1. I due valori coincidono in modo sorprendente. Questo tipo di concordanza è abbastanza comune ed in molti casi il valore termodinamico statistico è più accurato di quello calorimetrico. La tabella 21.2 elenca le entropie molari standard di alcune sostanze. I valori accettati in letteratura sono spesso una combinazione di valori termodinamici statistici e valori calorimetrici.

ESEMPIO 21.5 Si usino le equazioni di questo paragrafo per calcolare l'entropia molare standard del biossido di carbonio a 298.15 K e si confronti il risultato con il valore della tabella 21.2.

Soluzione
Il biossido di carbonio è una molecola lineare simmetrica avente quattro gradi di libertà vibrazionali. Sostituiamo l'equazione 21.25 nella 21.27 per ottenere

$$\begin{aligned} \frac{S°}{R} &= 1 + \ln\left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\frac{\overline{V}}{N_A}\right] + \ln\left(\frac{T}{\sigma\Theta_{\text{rot}}}\right) \\ &\quad - \sum_{j=1}^{4}\frac{\Theta_{\text{vib},j}}{2T} - \sum_{j=1}^{4}\ln\left(1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}\right) + \ln g_{e1} + \frac{D_e}{k_B T} \\ &\quad + T\left[\frac{3}{2T} + \frac{1}{T} + \sum_{j=1}^{4}\frac{\Theta_{\text{vib},j}}{2T^2} + \sum_{j=1}^{4}\frac{(\Theta_{\text{vib},j}/T^2)e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}} - \frac{D_e}{k_B T^2}\right] \end{aligned}$$

cioè

$$\begin{aligned} \frac{S°}{R} &= \frac{7}{2} + \ln\left[\left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\frac{\overline{V}}{N_A}\right] + \ln\left(\frac{T}{\sigma\Theta_{\text{rot}}}\right) \\ &\quad + \sum_{j=1}^{4}\left[\frac{(\Theta_{\text{vib},j}/T)e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T}} - \ln(1 - e^{-\Theta_{\text{vib},j}/T})\right] + \ln g_{e1} \end{aligned}$$

Eseguendo calcoli analoghi a quelli svolti in precedenza per N_2(g), troviamo che $(2\pi M k_B T/h^2)^{3/2} = 2.826 \times 10^{32}\ \text{m}^{-3}$ e $\overline{V}/N_A = 4.117 \times 10^{-26}\ \text{m}^{-3}$. Utilizzando il valore di $\Theta_{\text{rot}} = 0.561$ K tratto dalla tabella 18.4, ricaviamo che $T/2\Theta_{\text{rot}} = 265.8$. Analogamente, usiamo la tabella 18.4 per far vedere che i quattro valori di $\Theta_{\text{vib},j}/T$ sono 3.199 (due volte), 6.338 e 11.27. Infine, si ha $g_{e1} = 1$. Raccogliendo insieme tutti gli elementi, troviamo che

$$\begin{aligned} \frac{S°}{R} &= \frac{7}{2} + \ln\left[(2.826 \times 10^{32}\ \text{m}^{-3})(4.117 \times 10^{-26}\ \text{m}^{-3})\right] + \ln 265.8 \\ &\quad + 2\left[\frac{3.199e^{-3.199}}{1 - e^{-3.199}} - \ln(1 - e^{-3.199})\right] + \left[\frac{6.338e^{-6.338}}{1 - e^{-6.338}} - \ln(1 - e^{-6.338})\right] \\ &\quad + \left[\frac{11.27e^{-11.27}}{1 - e^{-11.27}} - \ln(1 - e^{-11.27})\right] \\ &= 3.5 + 16.27 + 5.58 + 2(0.178) + 0.01 + O(10^{-4}) \\ &= 25.71 \end{aligned}$$

ossia

$$S° = 25.71R = 213.8\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$$

che è in eccellente accordo col valore della tabella 21.2.

21.7. I valori delle entropie molari standard dipendono dalla massa e dalla struttura molecolare

Diamo un'occhiata ai valori delle entropie molari standard della tabella 21.2 e tentiamo di determinare alcuni andamenti. Per prima cosa, va notato che le entropie molari standard delle sostanze gassose sono le più grandi, mentre le entropie molari standard delle sostanze solide sono le più piccole. Questi valori rispecchiano il fatto che i solidi sono più ordinati rispetto ai liquidi e ai gas.

Ora si considerino le entropie molari standard dei gas nobili fornite nella tabella 21.3. L'aumento delle entropie molari standard dei gas nobili è una conseguenza dell'aumento della loro massa muovendosi verso il basso nella tavola periodica. Perciò, un aumento di massa porta ad una crescita del disordine termico (sono disponibili più livelli energetici traslazionali) e ad una maggiore entropia. Dalla meccanica quantistica sappiamo che maggiore è la massa molecolare, minore è la spaziatura tra i livelli energetici. Lo stesso andamento si può osservare confrontando le entropie molari standard a 298.15 K degli alogeni gassosi e degli alogenuri di idrogeno (dare un'occhiata alla tabella 21.3 e alla figura 21.3).

In un linguaggio più generale, più atomi ci sono in un dato tipo di molecola, maggiore è la capacità della molecola di assorbire energia e pertanto maggiore è la sua entropia (più grande è il numero di atomi, più esistono modi differenti nei quali la molecola può vibrare.) Questo andamento è illustrato dalla serie C_2H_2(g), C_2H_4(g) e C_2H_6(g), le cui entropie molari standard in joule su kelvin su mole a 298.15 K sono rispettivamente uguali a 201, 220 e 230. Per le molecole con la stessa

Tabella 21.3
Entropie molari standard ($S°$) dei gas nobili, degli alogeni gassosi e degli alogenuri di idrogeno a 298.15 K.

Gas nobile	$S°/\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$	Alogeno	$S°/\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$	Alogenuro di idrogeno	$S°/\text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$
He(g)	126.2	F_2(g)	202.8	HF(g)	173.8
Ne(g)	146.3	Cl_2(g)	223.1	HCl(g)	186.9
Ar(g)	154.8	Br_2(g)	245.5	HBr(g)	198.7
Kr(g)	164.1	I_2(g)	260.7	HI(g)	206.6
Xe(g)	169.7				

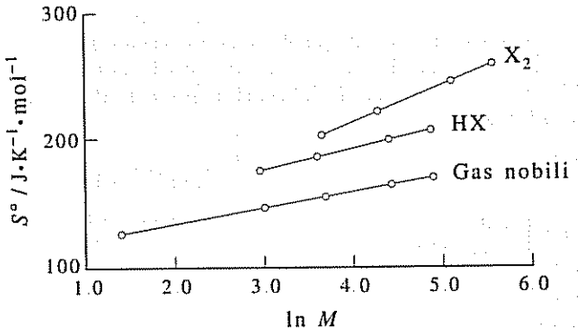


Figura 21.3
Entropie molari standard (S°) dei gas nobili, degli alogeni gassosi e degli alogenuri di idrogeno a 298.15 K disegnate in funzione di ln M, dove M è la massa molecolare.

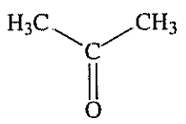
geometria e stesso numero di atomi, l'entropia molare standard cresce aumentando la massa molecolare.

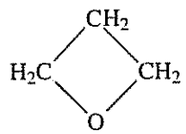
ESEMPIO 21.6 Si sistemino le seguenti molecole in ordine di entropia molare standard crescente: $CH_2Cl_2(g)$; $CHCl_3(g)$; $CH_3Cl(g)$.

Soluzione
In ciascun caso, il numero di atomi è lo stesso, ma il cloro possiede una massa più grande rispetto all'idrogeno. Pertanto, prevediamo che

$$S^\circ[CH_3Cl(g)] < S^\circ[CH_2Cl_2(g)] < S^\circ[CHCl_3(g)]$$

Questo ordinamento è in accordo con i valori delle entropie molari standard a 298.15 K, le quali, in unità di joule su kelvin su mole, sono rispettivamente 234.6, 270.2 e 295.7.





Un raffronto interessante è dato dagli isomeri acetone e ossido di trimetilene (qui a lato sono illustrate le loro strutture molecolari), le cui entropie molari standard nella forma gassosa a 298.15 K sono rispettivamente 298 J·K^{-1}·mol^{-1} e 274 J·K^{-1}·mol^{-1}. L'entropia dell'acetone è più elevata rispetto a quella dell'ossido di trimetilene a causa della rotazione libera dei gruppi metilici attorno ai legami carbonio-carbonio nella molecola dell'acetone. La struttura ad anello relativamente rigida della molecola di ossido di trimetilene riduce il movimento degli atomi che formano l'anello. Questa restrizione dà origine ad un'entropia molare più bassa, perché la capacità dell'isomero più rigido di assorbire energia è minore rispetto a quella della più flessibile molecola di acetone, la quale dispone di maggiori possibilità per il moto intermolecolare. Per molecole aventi masse molecolari approssimativamente uguali, più la molecola è compatta, minore è la sua entropia.

Notare che la tabella 21.2 dà $S^\circ = 245.5$ J·K^{-1} mol^{-1} per $Br_2(g)$ a 298.15 K ed un bar. Però a 298.15 K ed un bar il bromo è un liquido, perciò da dove proviene un simile valore? Anche se in queste condizioni il bromo è un liquido, possiamo calcolare $S^\circ[Br_2(g)]$ secondo lo schema delineato nella figura 21.4. Pertanto, abbiamo bisogno dei valori della capacità termica molare di $Br_2(l)$ (75.69 J·K^{-1}·mol^{-1}), della capacità termica molare di $Br_2(g)$ (36.02 J·K^{-1}·mol^{-1}), del punto di ebollizione normale di $Br_2(l)$ (332.0 K) e dell'entalpia molare di vaporizzazione a 332.0 K (29.54 kJ·mol^{-1}).

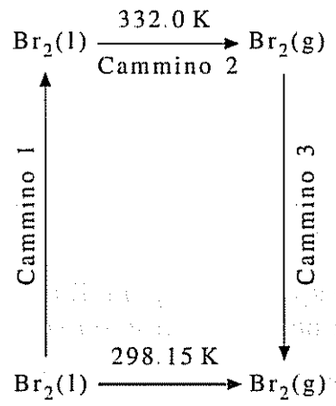


Figura 21.4
Lo schema utilizzato per calcolare $S^\circ[Br_2(g)]$ a 298.15 K. Nel cammino 1, $Br_2(l)$ viene riscaldato fino al suo punto di ebollizione, 332.0 K. Poi $Br_2(l)$ viene vaporizzato in $Br_2(g)$ a 332.0 K (cammino 2) ed infine $Br_2(g)$ viene raffreddato da 332.0 K a 298.15 K (cammino 3).

Cominciamo con $Br_2(l)$ a 298.15 K e riscaldiamolo fino al suo punto di ebollizione. Il valore di $\Delta\overline{S}$ per questo primo passo è (equazione 21.7)

$$\begin{aligned}\Delta\overline{S}_1 &= \overline{S}^l(332.0\text{ K}) - \overline{S}^l(298.15\text{ K}) = \overline{C}_P^l \ln\frac{T_2}{T_1}\\ &= (75.69\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})\ln\frac{332.0\text{ K}}{298.15\text{ K}} = 8.140\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\end{aligned}$$

Ora vaporizziamo il bromo al suo punto di ebollizione normale (passaggio 2 della figura 21.4):

$$\begin{aligned}\Delta\overline{S}_2 &= \overline{S}^g(332.0\text{ K}) - \overline{S}^l(332.0\text{ K}) = \frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{T_{vap}} = \frac{29.54\text{ kJ·mol}^{-1}}{332.0\text{ K}}\\ &= 88.98\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\end{aligned}$$

Infine, raffreddiamo il gas da 332.0 K fino a 298.15 K (passaggio 3):

$$\begin{aligned}\Delta\overline{S}_3 &= \overline{S}^g(298.15\text{ K}) - \overline{S}^g(332.0\text{ K}) = \overline{C}_P^g \ln\frac{298.15\text{ K}}{332.0\text{ K}}\\ &= (36.02\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})\ln\frac{298.15}{332.0} = -3.87\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\end{aligned}$$

Se mettiamo insieme questi tre passaggi e sommiamo i risultati a $S^\circ_{298}[Br_2(l)] = 152.2$ J·K^{-1}·mol^{-1} (tabella 21.2), otteniamo

$$\begin{aligned}S^\circ_{298}[Br_2(g)] &= S^\circ_{298}[Br_2(l)] + \Delta\overline{S}_1 + \Delta\overline{S}_2 + \Delta\overline{S}_3\\ &= 152.2\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1} + 8.14\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\\ &\quad + 88.98\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1} - 3.87\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\\ &= 245.5\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\end{aligned}$$

in accordo con il valore di $Br_2(g)$ scritto nella tabella 21.2.

Incidentalmente, il valore spettroscopico di $S^\circ[Br_2(g)]$, usando l'equazione 21.24 ed i dati del capitolo 18 è 245.5 J·K^{-1}·mol^{-1} (esercizio 21–33).

Tabella 21.4
Le entropie molari standard di alcuni gas poliatomici a 298.15 K ed un bar.

Gas	$S°$(calc)/J·K^{-1}·mol^{-1}	$S°$(sper)/J·K^{-1}·mol^{-1}
CO_2	213.8	213.7
NH_3	192.8	192.6
NO_2	240.1	240.2
CH_4	186.3	186.3
C_2H_2	200.9	200.8
C_2H_4	219.6	219.6
C_2H_6	229.6	229.5

21.8. Le entropie spettroscopiche di alcune sostanze non sono in accordo con le entropie calorimetriche

La tabella 21.4 mette a confronto i valori calcolati delle entropie molari di alcuni gas poliatomici con quelli misurati in maniera calorimetrica. Va notato ancora che l'accordo tra i dati teorici e quelli sperimentali è abbastanza buono. In effetti, i valori calcolati dell'entropia sono spesso più accurati dei valori misurati, purché si faccia uso di modelli spettroscopici abbastanza raffinati.

Esiste comunque una classe di molecole per le quali il tipo di accordo presente nella tabella 21.4 non viene riscontrato. Per esempio, per il monossido di carbonio, si ha $\overline{S}_{\text{calc}} = 160.3\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$ mentre $\overline{S}_{\text{sper}} = 155.6\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$ al suo punto di ebollizione (81.6 K), con una discrepanza di $4.7\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$. Esistono anche altri casi simili di disaccordo ed in tutti i casi vale $\overline{S}_{\text{calc}} > \overline{S}_{\text{sper}}$. Ci si riferisce spesso alla differenza $\overline{S}_{\text{calc}} - \overline{S}_{\text{sper}}$ come all'*entropia residua*. La spiegazione di questi casi è la seguente. Il monossido di carbonio possiede un momento di dipolo molto piccolo ($\approx 4 \times 10^{-31}$ C·m), così quando esso cristallizza, le molecole non hanno una forte tendenza ad allinearsi in un modo energeticamente favorevole. Allora, il cristallo risultante è una miscela casuale delle due orientazioni possibili, CO e OC. Raffreddando il cristallo verso 0 K, ogni molecola rimane bloccata nella sua orientazione e non può realizzare lo stato di minima energia con $W = 1$, cioè, tutte le molecole orientate nella stessa direzione. Invece, il numero di configurazioni W del cristallo è 2^N, siccome ognuna delle N molecole esiste in modo equiprobabile (quasi equiprobabile perché il momento di dipolo è davvero piccolo) in due stati. Perciò, l'entropia molare del cristallo a 0 K è $S = R\ln 2$ anziché zero. Se si aggiunge $R\ln 2 = 5.7\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$ all'entropia sperimentale, l'accordo nel caso del monossido di carbonio diventa soddisfacente. Se fosse possibile ottenere monossido di carbonio nel suo stato di preciso equilibrio a $T = 0$ K, questa discrepanza non ci sarebbe. Una situazione simile si presenta con l'ossido di diazoto che è una molecola lineare avente la struttura NNO. Nel caso di H_3CD, l'entropia residua è $11.7\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$, che si spiega considerando che ciascuna molecola di metano con un atomo di deuterio può assumere quattro orientazioni differenti nel cristallo a bassa temperatura, così si ha $\overline{S}_{\text{residua}} = R\ln 4 = 11.5\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}$, in accordo assai stretto col valore sperimentale.

21.9. Si possono usare le entropie standard per calcolare le variazioni di entropia delle reazioni chimiche

Una delle più importanti utilizzazioni delle tavole delle entropie molari standard è per calcolare le variazioni di entropia che accompagnano le reazioni chimiche. Queste variazioni vengono calcolate proprio allo stesso modo in cui abbiamo calcolato le variazioni di entalpia delle reazioni a partire dalle entalpie standard di formazione nel capitolo 19. Per la reazione generale

$$a\,\text{A} + b\,\text{B} \longrightarrow y\,\text{Y} + z\,\text{Z}$$

la variazione di entropia standard è data da

$$\Delta_r S° = yS°[\text{Y}] + zS°[\text{Z}] - aS°[\text{A}] - bS°[\text{B}]$$

Per esempio, usando i valori di $S°$ dati nella tabella 21.2 per le sostanze presenti nella reazione descritta dall'equazione chimica

$$\text{H}_2(\text{g}) + \tfrac{1}{2}\,\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S° &= (1)S°[\text{H}_2\text{O(l)}] - (1)S°[\text{H}_2\text{(g)}] - (\tfrac{1}{2})S°[\text{O}_2\text{(g)}] \\ &= (1)(70.0\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) - (1)(130.7\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) - (\tfrac{1}{2})(205.2\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \\ &= -163.3\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\end{aligned}$$

Questo valore di $\Delta_r S°$ rappresenta il valore di $\Delta_r S$ per la combustione di una mole di H_2(g) ovvero per la formazione di una mole di H_2O(l), quando tutti i reagenti ed i prodotti si trovano nei loro stati standard. Il grande valore negativo di $\Delta_r S°$ rispecchia la perdita di reagenti gassosi per produrre una fase condensata, un processo di ordinamento.

Nel capitolo 26, faremo uso delle tabelle delle entalpie standard di formazione e delle entropie standard per calcolare le costanti di equilibrio delle reazioni chimiche.

Esercizi

21–1. Si faccia la derivata totale di H come funzione di T e P, poi si uguagli il risultato a dH nell'equazione 21.6, per ricavare le equazioni 21.7 e 21.8.

21–2. La capacità termica molare di $H_2O(l)$ possiede il valore approssimativamente costante di $\overline{C}_P = 75.4\ \text{J K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ da 0 °C a 100 °C. Calcolare ΔS nel caso in cui due moli di $H_2O(l)$ vengono riscaldate da 10 °C a 90 °C a pressione costante.

21–3. La capacità termica molare del butano si può esprimere mediante

$$\overline{C}_P/R = 0.05641 + (0.04631\ \text{K}^{-1})T - (2.392\times10^{-5}\ \text{K}^{-2})T^2 + (4.807\times10^{-9}\ \text{K}^{-3})T^3$$

nell'intervallo di temperature $300\ \text{K} \le T \le 1500\ \text{K}$. Si calcoli ΔS nel caso in cui una mole di butano venga riscaldata da 300 K a 1000 K a pressione costante.

21–4. La capacità termica molare di $C_2H_4(g)$ si può esprimere mediante

$$\overline{C}_V(T)/R = 16.4105 - \frac{6085.929\ \text{K}}{T} + \frac{822\,826\ \text{K}^2}{T^2}$$

nell'intervallo di temperature $300\ \text{K} < T < 1000\ \text{K}$. Si calcoli ΔS nel caso in cui una mole di etene venga riscaldata da 300 K a 600 K a volume costante.

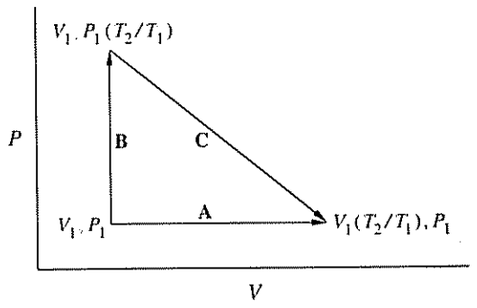
21–5. Si usino i dati dell'esercizio 21–4 per calcolare ΔS se una mole di etene viene riscaldata da 300 K a 600 K a pressione costante. Si assuma che l'etene si comporti in maniera ideale.

21–6. Possiamo calcolare la differenza tra i risultati degli esercizi 21–4 e 21–5 nel modo seguente. Per prima cosa, si dimostri che siccome $\overline{C}_P - \overline{C}_V = R$ per un gas ideale, allora

$$\Delta\overline{S}_P = \Delta\overline{S}_V + R\ln\frac{T_2}{T_1}$$

Si verifichi numericamente che i risultati degli esercizi 21–4 e 21–5 differiscono di $R\ln 2 = 0.693R = 5.76\ \text{J K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

21–7. I risultati degli esercizi 21–4 e 21–5 devono essere collegati nel modo seguente. Dimostrare che i due processi si possono rappresentare mediante il diagramma



I cammini A e B rappresentano i processi descritti rispettivamente negli esercizi 21–5 e 21–4. Ora, il cammino A è equivalente alla somma dei cammini B e C.

Far vedere che ΔS_C è data da

$$\Delta S_C = nR\ln\frac{V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}{V_1} = nR\ln\frac{P_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}{P_1} = nR\ln\frac{T_2}{T_1}$$

e che segue il risultato fornito nell'esercizio 21–6.

21–8. Si usino le equazioni 20.23 e 20.24 per dimostrare che $S = 0$ a 0 K, in cui ogni sistema si trova nel suo stato fondamentale.

21–9. Fornire la prova che $S = -k_B\sum p_j \ln p_j = 0$ quando $p_1 = 1$ e tutti gli altri $p_j = 0$. In altre parole, dimostrare che $x\ln x \to 0$ per $x \to 0$.

21–10. Si è trovato sperimentalmente che vale $\Delta_{vap}\overline{S} \approx 88\ \text{J K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ per molti liquidi non associati. Questa rozza legge empirica si chiama *regola di Trouton*. Si usino i dati seguenti per verificare la validità della regola di Trouton.

Sostanza	t_{fus}/°C	t_{vap}/°C	$\Delta_{fus}\overline{H}$/kJ·mol^{-1}	$\Delta_{vap}\overline{H}$/kJ·mol^{-1}
Pentano	−129.7	36.06	8.42	25.79
Esano	−95.3	68.73	13.08	28.85
Eptano	−90.6	98.5	14.16	31.77
Ossido di Etilene	−111.7	10.6	5.17	25.52
Benzene	5.53	80.09	9.95	30.72
Etere dietilico	−116.3	34.5	7.27	26.52
Tetraclorometano	−23	76.8	3.28	29.82
Mercurio	−38.83	356.7	2.29	59.11
Bromo	−7.2	58.8	10.57	29.96

21–11. Si usino i dati dell'esercizio 21–10 per calcolare il valore di $\Delta_{fus}\overline{S}$ per ciascuna sostanza.

21–12. Perché vale la disuguaglianza $\Delta_{vap}\overline{S} > \Delta_{fus}\overline{S}$?

21–13. Dimostrare che se $C_P^\circ(T) \to T^\alpha$ per $T \to 0$, in cui α è una costante positiva, allora $S(T) \to 0$ per $T \to 0$.

21–14. Si usino i dati seguenti per calcolare l'entropia molare standard di $N_2(g)$ a 298.15 K.

$$C_P^\circ[N_2(s_1)]/R = -0.03165 + (0.05460\ \text{K}^{-1})T + (3.520\times10^{-3}\ \text{K}^{-2})T^2 - (2.064\times10^{-5}\ \text{K}^{-3})T^3$$
$$10\ \text{K} \le T \le 35.61\ \text{K}$$

$$C_P^\circ[N_2(s_2)]/R = -0.1696 + (0.2379\ \text{K}^{-1})T - (4.214\times10^{-3}\ \text{K}^{-2})T^2 + (3.036\times10^{-5}\ \text{K}^{-3})T^3$$
$$35.61\ \text{K} \le T \le 63.15\ \text{K}$$

$$C_P^\circ[N_2(l)]/R = -18.44 + (1.053\ \text{K}^{-1})T - (0.0148\ \text{K}^{-2})T^2 + (7.064\times10^{-5}\ \text{K}^{-3})T^3$$
$$63.15\ \text{K} \le T \le 77.36\ \text{K}$$

$C_P^\circ[N_2(g)]/R = 3.500$ nell'intervallo $77.36\ \text{K} \le T \le 1000\ \text{K}$, $\overline{C}_P(T = 10.0\ \text{K}) = 6.15\ \text{J K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T_{trs} = 35.61$ K, $\Delta_{trs}\overline{H} = 0.2289\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T_{fus} = 63.15$ K, $\Delta_{fus}\overline{H} = 0.71\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T_{vap} = 77.36$ K, infine $\Delta_{vap}\overline{H} = 5.57\ \text{kJ mol}^{-1}$. La correzione dovuta alla non idealità (esercizio 22–20) è uguale a $0.02\ \text{J K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

21–15. Si usino i dati dell'esercizio 21–14 e $\overline{C}_P[N_2(g)]/R = 3.307 + (6.29\times10^{-4}\ \text{K}^{-1})T$ per $T \ge 77.36$ K per fare un grafico dell'entropia molare standard dell'azoto in funzione della temperatura da 0 K a 1000 K.

21–16. Le capacità termiche molari del cloro solido, liquido e gassoso si possono esprimere come segue

$$C_P^\circ[\mathrm{Cl_2(s)}]/R = -1.545 + (0.1502\ \mathrm{K^{-1}})T - (1.179 \times 10^{-3}\ \mathrm{K^{-2}})T^2 + (3.441 \times 10^{-6}\ \mathrm{K^{-3}})T^3$$
$$15\ \mathrm{K} \le T \le 172.12\ \mathrm{K}$$

$$C_P^\circ[\mathrm{Cl_2(l)}]/R = 7.689 + (5.582 \times 10^{-3}\ \mathrm{K^{-1}})T - (1.954 \times 10^{-5}\ \mathrm{K^{-2}})T^2$$
$$172.12\ \mathrm{K} \le T \le 239.0\ \mathrm{K}$$

$$C_P^\circ[\mathrm{Cl_2(g)}]/R = 3.812 + (1.220 \times 10^{-3}\ \mathrm{K^{-1}})T - (4.856 \times 10^{-7}\ \mathrm{K^{-2}})T^2$$
$$239.0\ \mathrm{K} \le T \le 1000\ \mathrm{K}$$

Si usino queste capacità termiche molari assieme a $T_{\mathrm{fus}} = 172.12$ K, $\Delta_{\mathrm{fus}}\overline{H} = 6.406\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, $T_{\mathrm{vap}} = 239.0$ K, $\Delta_{\mathrm{vap}}\overline{H} = 20.40\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, $\Theta_{\mathrm{D}} = 116$ K e la correzione dovuta alla non idealità $= 0.502\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ per calcolare l'entropia molare standard del cloro a 298.15 K. Si confronti il risultato con il valore fornito nella tabella 21.2.

21–17. Si usino i dati dell'esercizio 21–16 per fare un grafico dell'entropia molare standard del cloro in funzione della temperatura da 0 K a 1000 K.

21–18. Utilizzare i seguenti dati per calcolare l'entropia molare standard del ciclopropano a 298.15 K.

$$C_P^\circ[\mathrm{C_3H_6(s)}]/R = -1.921 + (0.1508\ \mathrm{K^{-1}})T - (9.670 \times 10^{-4}\ \mathrm{K^{-2}})T^2 + (2.694 \times 10^{-6}\ \mathrm{K^{-3}})T^3$$
$$15\ \mathrm{K} \le T \le 145.5\ \mathrm{K}$$

$$C_P^\circ[\mathrm{C_3H_6(l)}]/R = 5.624 + (4.493 \times 10^{-2}\ \mathrm{K^{-1}})T - (1.340 \times 10^{-4}\ \mathrm{K^{-2}})T^2$$
$$145.5\ \mathrm{K} \le T \le 240.3\ \mathrm{K}$$

$$C_P^\circ[\mathrm{C_3H_6(g)}]/R = -1.793 + (3.277 \times 10^{-2}\ \mathrm{K^{-1}})T - (1.326 \times 10^{-5}\ \mathrm{K^{-2}})T^2$$
$$240.3\ \mathrm{K} \le T \le 1000\ \mathrm{K}$$

$T_{\mathrm{fus}} = 145.5$ K, $T_{\mathrm{vap}} = 240.3$ K, $\Delta_{\mathrm{fus}}\overline{H} = 5.44\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, $\Delta_{\mathrm{vap}}\overline{H} = 20.05\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ e $\Theta_{\mathrm{D}} = 130$ K. La correzione dovuta alla non idealità è pari a $0.54\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$.

21–19. Si usino i dati dell'esercizio 21–18 per fare un grafico dell'entropia molare standard del ciclopropano da 0 K a 1000 K.

21–20. Qui sotto viene presentata una tabella della capacità termica molare a pressione costante di N_2O in funzione della temperatura. L'ossido di diazoto fonde a 182.26 K con $\Delta_{\mathrm{fus}}\overline{H} = 6.54\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ e bolle a 184.67 K con $\Delta_{\mathrm{vap}}\overline{H} = 16.53\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ ad un bar. Assumendo che la capacità termica dell'ossido di diazoto solido si possa descrivere per mezzo della teoria di Debye fino a 15 K, calcolare l'entropia molare di $N_2O(g)$ al suo punto di fusione

T/K	$\overline{C}_P$/J K^{-1} mol^{-1}	T/K	$\overline{C}_P$/J K^{-1} mol^{-1}
15.17	2.90	120.29	45.10
19.95	6.19	130.44	47.32
25.81	10.89	141.07	48.91
33.38	16.98	154.71	52.17
42.61	23.13	164.82	54.02
52.02	28.56	174.90	56.99
57.35	30.75	180.75	58.83
68.05	34.18	182.26	Punto di fusione
76.67	36.57	183.55	77.70
87.06	38.87	183.71	77.45
98.34	41.13	184.67	Punto di ebollizione
109.12	42.84		

21–21. Il cloruro di metilammonio è presente sotto forma di tre specie cristalline, chiamate β, γ e α, tra 0 K e 298.15 K. La capacità termica molare a pressione costante del cloruro di metilammonio in funzione della temperatura è tabulata qui sotto. La transizione $\beta \rightarrow \gamma$ avviene a 220.4 K con $\Delta_{\mathrm{trs}}\overline{H} = 1.779\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ e la transizione $\gamma \rightarrow \alpha$ avviene a 264.5 K con $\Delta_{\mathrm{trs}}\overline{H} = 2.818\ \mathrm{kJ\,mol^{1}}$.
Assumendo che la capacità termica del cloruro di metilammonio solido si possa descrivere per mezzo della teoria di Debye fino a 12 K, calcolare l'entropia molare del cloruro di metilammonio a 298.15 K.

T/K	$\overline{C}_P$/J K^{-1} mol^{-1}	T/K	$\overline{C}_P$/J K^{-1} mol^{-1}
12	0.837	180	73.72
15	1.59	200	77.95
20	3.92	210	79.71
30	10.53	220.4	transizione $\beta \rightarrow \gamma$
40	18.28	222	82.01
50	25.92	230	82.84
60	32.76	240	84.27
70	38.95	260	87.03
80	44.35	264.5	transizione $\gamma \rightarrow \alpha$
90	49.08	270	88.16
100	53.18	280	89.20
120	59.50	290	90.16
140	64.81	295	90.63
160	69.45		

21–22. La capacità termica molare a pressione costante del cloroetano in funzione della temperatura è tabulata qui sotto. Il cloroetano fonde a 134.4 K con $\Delta_{\mathrm{fus}}\overline{H} = 4.45\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ e bolle a 286.2 K con $\Delta_{\mathrm{vap}}\overline{H} = 24.65\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ ad un bar. Inoltre, la capacità termica del cloroetano solido può essere descritta dalla teoria di Debye fino a 15 K. Usare questi dati per calcolare l'entropia molare del cloroetano al suo punto di fusione.

T/K	$\overline{C}_P$/J K^{-1} mol^{-1}	T/K	$\overline{C}_P$/J K^{-1} mol^{-1}
15	5.65	130	84.60
20	11.42	134.4	90.83 (solido)
25	16.53		97.19 (liquido)
30	21.21	140	96.86
35	25.52	150	96.40
40	29.62	160	96.02
50	36.53	180	95.65
60	42.47	200	95.77
70	47.53	220	96.04
80	52.63	240	97.78
90	55.23	260	99.79
100	59.66	280	102.09
110	65.48	286.2	102.13
120	73.55		

21–23. La capacità termica molare a pressione costante del nitrometano in funzione della temperatura è tabulata qui sotto. Il nitrometano fonde a 244.60 K con $\Delta_{\mathrm{fus}}\overline{H} = 9.70\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ e bolle a 374.34 K ad un bar con $\Delta_{\mathrm{vap}}H = 38.27\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Inoltre, la capacità termica del nitrometano solido può essere descritta dalla teoria di Debye fino a 15 K. Usare questi dati per calcolare l'entropia molare del nitrometano a 298.15 K ed un bar. La pressione di vapore del nitrometano è 36.66 torr a 298.15 K. (Considerare ΔS per la compressione isoterma del nitrometano dalla

sua pressione di vapore fino ad un bar a 298.15 K).

T/K	$\overline{C}_P$/J K^{-1} mol^{-1}	T/K	$\overline{C}_P$/J K^{-1} mol^{-1}
15	3.72	200	71.46
20	8.66	220	75.23
30	19.20	240	78.99
40	28.87	244.60	punto di fusione
60	40.84	250	104.43
80	47.99	260	104.64
100	52.80	270	104.93
120	56.74	280	105.31
140	60.46	290	105.69
160	64.06	300	106.06
180	67.74		

21–24. Si faccia uso dei dati seguenti per calcolare l'entropia molare standard di CO(g) al suo punto di ebollizione normale. Il monossido di carbonio subisce una transizione di fase solido-solido a 61.6 K. Si confronti il risultato col valore calcolato di 160.3 J K^{-1} mol^{-1}. Perché vi è una discrepanza tra il valore calcolato ed il valore sperimentale? Si ha, quindi,

$$\overline{C}_P[\mathrm{CO(s_1)}]/R = -2.820 + (0.3317\ \mathrm{K^{-1}})T - (6.408 \times 10^{-3}\ \mathrm{K^{-2}})T^2 + (6.002 \times 10^{-5}\ \mathrm{K^{-3}})T^3$$
$$10\ \mathrm{K} \le T \le 61.6\ \mathrm{K}$$

$$\overline{C}_P[\mathrm{CO(s_2)}]/R = 2.436 + (0.05694\ \mathrm{K^{-1}})T$$
$$61.6\ \mathrm{K} \le T \le 68.1\ \mathrm{K}$$

$$\overline{C}_P[\mathrm{CO(l)}]/R = 5.967 + (0.0330\ \mathrm{K^{-1}})T - (2.088 \times 10^{-4}\ \mathrm{K^{-2}})T^2$$
$$68.1\ \mathrm{K} \le T \le 81.6\ \mathrm{K}$$

inoltre $T_{\mathrm{trs}}(\mathrm{s_1} \rightarrow \mathrm{s_2}) = 61.6$ K, $T_{\mathrm{fus}} = 68.1$ K, $T_{\mathrm{vap}} = 81.6$ K, $\Delta_{\mathrm{fus}}\overline{H} = 0.836$ kJ mol^{-1}, $\Delta_{\mathrm{trs}}\overline{H} = 0.633$ kJ mol^{-1}, $\Delta_{\mathrm{vap}}\overline{H} = 6.04$ kJ mol^{-1}, $\Theta_{\mathrm{D}} = 79.5$ K, infine la correzione dovuta alla non idealità è uguale a 0.879 J K^{-1} mol^{-1}.

21–25. Le capacità termiche molari dell'acqua allo stato solido e liquido si possono esprimere per mezzo delle espressioni

$$\overline{C}_P[\mathrm{H_2O(s)}]/R = -0.2985 + (2.896 \times 10^{-2}\ \mathrm{K^{-1}})T - (8.6714 \times 10^{-5}\ \mathrm{K^{-2}})T^2 + (1.703 \times 10^{-7}\ \mathrm{K^{-3}})T^3$$
$$10\ \mathrm{K} \le T \le 273.15\ \mathrm{K}$$

$$\overline{C}_P[\mathrm{H_2O(l)}]/R = 22.447 - (0.11639\ \mathrm{K^{-1}})T + (3.3312 \times 10^{-4}\ \mathrm{K^{-2}})T^2 - (3.1314 \times 10^{-7}\ \mathrm{K^{-3}})T^3$$
$$273.15\ \mathrm{K} \le T \le 298.15\ \mathrm{K}$$

e si ha $T_{\mathrm{fus}} = 273.15$ K, $\Delta_{\mathrm{fus}}\overline{H} = 6.007$ kJ mol^{-1}, $\Delta_{\mathrm{vap}}\overline{H}(T = 298.15\ \mathrm{K}) = 43.93$ kJ mol^{-1}, $\Theta_{\mathrm{D}} = 192$ K, la correzione dovuta alla non idealità è pari a 0.32 J K^{-1} mol^{-1}, infine la pressione di vapore di H_2O a 298.15 K = 23.8 torr. Si faccia uso dei dati seguenti per calcolare l'entropia molare standard di H_2O(g) a 298.15 K. C'è bisogno della pressione di vapore dell'acqua a 298.15 K perché quella è la pressione di equilibrio di H_2O(g) quando viene vaporizzata a 298.15 K. Si deve includere il valore di ΔS che risulta dalla compressione di H_2O(g) da 23.8 torr al suo valore standard di un bar. Il risultato dovrebbe essere 185.6 J K^{-1} mol^{-1}, che non è in accordo esatto col valore della tabella 21.2. Vi è un'entropia residua associata al ghiaccio e un'analisi dettagliata della sua struttura dà come risultato $\Delta S_{\mathrm{residua}} = R\ln(3/2) = 3.4$ J K^{-1} mol^{-1}, che è in buon accordo con $\overline{S}_{\mathrm{calc}} - \overline{S}_{\mathrm{sper}}$.

21–26. Si usino i dati dell'esercizio 21–25 e l'espressione empirica

$$\overline{C}_P[\mathrm{H_2O(g)}]/R = 3.652 + (1.156 \times 10^{-3}\ \mathrm{K^{-1}})T - (1.424 \times 10^{-7}\ \mathrm{K^{-2}})T^2$$
$$300\ \mathrm{K} \le T \le 1000\ \mathrm{K}$$

per disegnare un grafico dell'entropia molare standard dell'acqua da 0 K a 500 K.

21–27. Dimostrare che per un gas ideale si ha

$$\overline{S} = R\ln\frac{qe}{N_A} + RT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$$

21–28. Si dimostri che le equazioni 17.21 e 21.19 sono compatibili con le equazioni 21.2 e 21.3.

21–29. Sostituire l'equazione 21.23 all'interno dell'equazione 21.19 e ricavare l'equazione (esercizio 20–31)

$$\Delta\overline{S} = \overline{C}_V \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

per una mole di gas ideale monoatomico.

21–30. Si usino l'equazione 21.24 ed i dati contenuti nel capitolo 18 per calcolare l'entropia molare standard di Cl_2(g) a 298.15 K. Si confronti il risultato col valore sperimentale di 223.1 J K^{-1} mol^{-1}.

21–31. Si usino l'equazione 21.24 ed i dati contenuti nel capitolo 18 per calcolare l'entropia molare standard di CO(g) al suo punto di ebollizione standard, 81.6 K. Si confronti il risultato col valore sperimentale di 155.6 J K^{-1} mol^{-1}. Perchè vi è una discrepanza di circa 5 J K^{-1} mol^{-1}?

21–32. Si usino l'equazione 21.26 ed i dati contenuti nel capitolo 18 per calcolare l'entropia molare standard di NH_3(g) a 298.15 K. Si confronti il risultato col valore sperimentale di 192.8 J K^{-1} mol^{-1}.

21–33. Si usino l'equazione 21.24 ed i dati contenuti nel capitolo 18 per calcolare l'entropia molare standard di Br_2(g) a 298.15 K. Si confronti il risultato col valore sperimentale di 245.5 J K^{-1} mol^{-1}.

21–34. Le costanti vibrazionale e rotazionale di HF(g) nell'ambito del modello dell'oscillatore armonico-rotatore rigido sono $\tilde{\nu}_0 = 3959$ cm^{-1} e $\tilde{B}_0 = 20.56$ cm^{-1}. Calcolare l'entropia molare standard di HF(g) a 298.15 K. Come va confrontato questo valore con quello della tabella 21.3?

21–35. Calcolare l'entropia molare standard di H_2(g) e D_2(g) a 298.15 K, dato che la lunghezza di legame di entrambe le molecole biatomiche è 74.16 pm e le temperature vibrazionali di H_2(g) e D_2(g) sono rispettivamente 6215 K e 4394 K. Calcolare l'entropia molare standard di HD(g) a 298.15 K ($R_e = 74.13$ pm e $\Theta_{\mathrm{vib}} = 5496$ K).

21–36. Calcolare l'entropia molare standard di HCN(g) a 1000 K dato che $I = 1.8816 \times 10^{-46}$ kg m^2, $\tilde{\nu}_1 = 2096.70$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}_2 = 713.46$ cm^{-1} e $\tilde{\nu}_3 = 3311.47$ cm^{-1}. Bisogna ricordare che HCN(g) è una molecola triatomica lineare e quindi il modo di piegamento, ν_2, è doppiamente degenere.

21–37. Dato che $\tilde{\nu}_1 = 1321.3$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}_2 = 750.8$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}_3 = 1620.3$ cm^{-1}, $\tilde{A}_0 = 7.9971$ cm^{-1}, $\tilde{B}_0 = 0.4339$ cm^{-1} e $\tilde{C}_0 = 0.4103$ cm^{-1}, calcolare l'entropia molare standard di NO_2(g) a 298.15 K. (Notare che NO_2(g) è una molecola triatomica piegata.) Come si confronta il valore che si ottiene con quello della tabella 21.2?

21–38. Nell'esercizio 21–48, vi viene chiesto di calcolare il valore di $\Delta_r S^\circ$ a 298.15 K usando i dati della tabella 21.2 per la reazione descritta da

$$2\,\mathrm{CO(g)} + \mathrm{O_2(g)} \longrightarrow 2\,\mathrm{CO_2(g)}$$

Usate i dati della tabella 18.2 per calcolare l'entropia molare standard dei singoli reagenti di questa reazione [date un'occhiata all'esempio 21–5 per il calcolo dell'entropia molare standard di $CO_2(g)$]. Poi, usate questi risultati per calcolare la variazione di entropia standard di questa reazione. Come si confronta il vostro risultato con quello che avete ottenuto nell'esercizio 21–48?

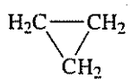
21–39. Calcolare il valore di $\Delta_r S°$ per la reazione descritta da

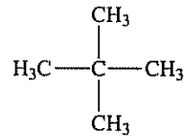
$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(g)$$

a 500 K usando i dati delle tabelle 18.2 e 18.4.

21–40. In ciascun caso che appare qui sotto, prevedere quale delle due molecole possiede la maggiore entropia molare sotto le stesse condizioni (considerare specie gassose).

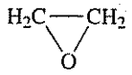
a. CO $\qquad$ CO_2

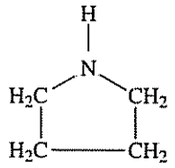
b. $CH_3CH_2CH_3$ $\qquad$ 

c. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ $\qquad$ 

21–41. In ciascun caso che appare qui sotto, prevedere quale delle due molecole possiede la maggiore entropia molare sotto le stesse condizioni (considerare specie gassose).

a. H_2O $\qquad$ D_2O

b. CH_3CH_2OH $\qquad$ 

c. $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$ $\qquad$ 

21–42. Si dispongano le seguenti reazioni secondo valori crescenti di $\Delta_r S°$ (non si consultino referenze).

a. $S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$

b. $H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow H_2O_2(l)$

c. $CO(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) + H_2O(l)$

d. $C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$

21–43. Si dispongano le seguenti reazioni secondo valori crescenti di $\Delta_r S°$ (non si consultino referenze).

a. $2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$ $\qquad$ **b.** $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

c. $K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s)$ $\qquad$ **d.** $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$

21–44. Nell'esercizio 21–40, vi viene chiesto di determinare quale molecola, CO(g) o $CO_2(g)$, possiede l'entropia molare maggiore. Usate i dati delle tabelle 18.2 e 18.4 per calcolare l'entropia molare standard di CO(g) e $CO_2(g)$ a 298.15 K. Questo calcolo conferma la vostra intuizione? Quale grado di libertà produce il contributo dominante all'entropia molare di CO? E di CO_2?

21–45. La tabella 21.2 fornisce il dato $S°[CH_3OH(l)] = 126.8\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ a 298.15 K. Dato che $T_{vap} = 337.7$ K, $\Delta_{vap}\overline{H}(T_b) = 36.5 kJ\ mol^{-1}$, $\overline{C}_P[CH_3OH(l)] = 81.12 J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ e $\overline{C}_P[CH_3OH(g)] = 43.8\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$, calcolare il valore di $S°[CH_3OH(g)]$ a 298.15 K e confrontare il risultato col valore sperimentale di $239.8\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$.

21–46. Forniti i seguenti dati, $T_{fus} = 373.15$ K, $\Delta\overline{H}_{vap}(T_{vap}) = 40.65\ kJ\ mol^{-1}$, $\overline{C}_P[H_2O(l)] = 75.3\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ e $\overline{C}_P[H_2O(g)] = 33.8\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$, far vedere che i valori di $S°[H_2O(l)]$ e $S°[H_2O(g)]$ nella tabella 21.2 sono compatibili.

21–47. Si usino i dati della tabella 21.2 per calcolare il valore di $\Delta_r S°$ delle seguenti reazioni a 25 °C ed un bar.

a. $C(s, grafite) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

b. $CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$

c. $C_2H_2(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$

21–48. Si usino i dati della tabella 21.2 per calcolare il valore di $\Delta_r S°$ delle seguenti reazioni a 25 °C ed un bar.

a. $CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(l)$

b. $C(s, grafite) + H_2O(l) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$

c. $2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$



Hermann von Helmholtz nacque a Potsdam, in Germania, il 31 agosto 1821, e morì nel 1894. Sebbene volesse studiare fisica, la sua famiglia non poteva permettersi di mandarlo all'Università, perciò egli studiò medicina a Berlino perché poteva ottenere un sussidio finanziario statale. Tuttavia gli fu richiesto di rimborsare il sussidio attraverso un servizio come ufficiale medico nell'esercito per otto anni. Poi fu nominato professore all'Università di Königsberg, e ricoprì incarichi a Bonn, Heidelberg e Berlino. Nel 1885, in riconoscimento della sua posizione di migliore scienziato della Germania, fu nominato presidente del nuovo Istituto Fisico-Tecnico di Berlino, un'istituzione dedicata alla ricerca scientifica pura. Helmholtz fu uno dei maggiori scienziati del XIX secolo, compiendo importanti scoperte in fisiologia, ottica, acustica, teoria elettromagnetica e termodinamica. Il suo lavoro in fisiologia mostrò che i fenomeni fisiologici si basano sulle leggi della fisica e non su una vaga "forza vitale." In termodinamica, ricavò quella che ora è conosciuta come l'equazione di Gibbs-Helmholtz, che tratteremo in questo capitolo. Helmholtz fu sempre generoso con i suoi studenti e con altri scienziati, ma sfortunatamente fu un professore poco comprensibile, anche per i gusti di Planck, che fu uno studente di molti suoi corsi. L'enorme influenza di Helmholtz nella scienza tedesca fu riconosciuta dal Kaiser, che gli conferì il titolo di "von."

Capitolo 22

Le energie di Helmholtz e di Gibbs

Il criterio secondo il quale per un processo spontaneo vale $dS > 0$, si applica solamente ad un sistema isolato. Di conseguenza, nei vari processi che abbiamo discusso nel capitolo 20, abbiamo dovuto considerare le variazioni di entropia del sistema e del suo ambiente per determinare il segno di ΔS_{totale} e stabilire se un processo è spontaneo oppure no. Sebbene sia di grande importanza teorica e fondamentale, il criterio che afferma che $dS \geq 0$ per un processo spontaneo in un sistema isolato, è troppo restrittivo per le applicazioni pratiche. In questo capitolo, introdurremo due nuove funzioni di stato che possono essere utili per determinare la direzione di un processo spontaneo in sistemi non isolati.

22.1. Il segno della variazione dell'energia di Helmholtz determina la direzione di un processo spontaneo in un sistema a volume e temperatura costanti

Si consideri un sistema nel quale il volume e la temperatura vengono mantenuti costanti. Il criterio secondo il quale per un processo spontaneo si ha $dS \geq 0$ non vale per un sistema a volume e temperatura costanti, perché esso non è isolato; per trovarsi a temperatura costante, un sistema deve essere in contatto termico con un serbatoio di calore. Se non vale il criterio $dS \geq 0$, allora qual è la regola che possiamo sfruttare per stabilire se un processo è spontaneo a volume e temperatura costanti? Iniziamo con l'espressione della prima legge della termodinamica, l'equazione 19.9,

$$dU = \delta q + \delta w \tag{22.1}$$

Poiché $\delta w = -P_{\text{est}} dV$ e $dV = 0$ (volume costante), allora si ha $\delta w = 0$. Sostituendo l'equazione 20.3, $dS \geq \delta q/T$, e $\delta w = 0$ nell'equazione 22.1, otteniamo

$$dU \leq TdS \qquad (V \text{ costante}) \tag{22.2}$$

L'uguaglianza vale nel caso di un processo reversibile, mentre la disuguaglianza per un processo irreversibile. Notare che se il sistema è isolato, allora vale $dU = 0$ e

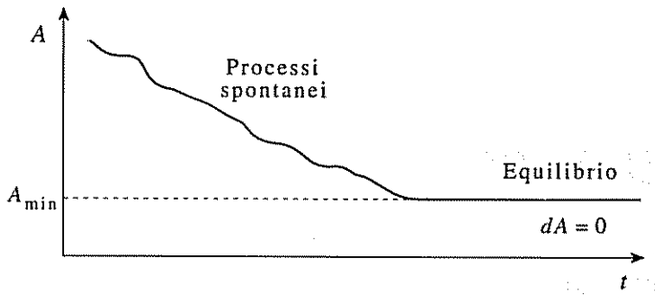


Figura 22.1
L'energia di Helmholtz, A, di un sistema decrescerà nel corso di qualsiasi processo spontaneo che avviene a T e V costanti e raggiungerà il suo minimo valore all'equilibrio.

abbiamo $dS \geq 0$ come nel capitolo 20. Possiamo scrivere l'equazione 22.2 nella maniera seguente

$$dU - TdS \leq 0$$

Se T e V sono mantenuti costanti, possiamo scrivere questa espressione come

$$d(U - TS) \leq 0 \qquad (T \text{ e } V \text{ costanti}) \tag{22.3}$$

L'equazione 22.3 ci induce a definire una nuova funzione di stato termodinamica attraverso la formula

$$A = U - TS \tag{22.4}$$

pertanto l'equazione 22.3 diventa

$$dA \leq 0 \qquad (T \text{ e } V \text{ costanti}) \tag{22.5}$$

La grandezza A si chiama *energia di Helmholtz*. In un sistema mantenuto a T e V costanti, l'energia di Helmholtz decrescerà finché tutti i possibili processi spontanei si saranno verificati, momento in cui il sistema si troverà in equilibrio e A sarà minima. All'equilibrio, si ha $dA = 0$ (si veda la figura 22.1). Notare che l'equazione 22.5 è l'analogo del criterio che dice che $dS \geq 0$ affinché un processo spontaneo avvenga in un sistema isolato (cf. le figure 20.5 e 22.1).

Per una trasformazione isoterma da uno stato ad un altro, l'equazione 22.4 dà

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \tag{22.6}$$

Usando l'equazione 22.5, vediamo che

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \leq 0 \qquad (T \text{ e } V \text{ costanti}) \tag{22.7}$$

vale l'uguaglianza per una trasformazione reversibile, mentre la disuguaglianza è valida per una trasformazione irreversibile, spontanea. Un processo per cui si ha $\Delta A > 0$ non può avere luogo spontaneamente in un sistema a T e V costanti. Perciò, affinché si compia la trasformazione, sul sistema deve agire una qualche grandezza, come ad esempio del lavoro.

Notare che se si ha $\Delta U < 0$ e $\Delta S > 0$ nell'equazione 22.6, allora la variazione dell'energia e la variazione dell'entropia contribuiscono entrambe alla negatività di ΔA. Ma se esse hanno segno differente, bisogna raggiungere una qualche sorta di compromesso e il valore di ΔA è una misura quantitativa del fatto che il processo sia spontaneo o meno. L'energia di Helmholtz rappresenta questo compromesso tra la tendenza di un sistema a diminuire la sua energia e la tendenza ad aumentare la sua entropia. Dal momento che ΔS è moltiplicato per T, osserviamo che il segno di ΔU è più importante a basse temperature, mentre il segno di ΔS è più importante ad alte temperature.

Possiamo applicare il criterio secondo il quale deve valere $\Delta A < 0$ per un processo irreversibile (spontaneo) in un sistema a T e V costanti, alla miscelazione di due gas ideali, sistema che abbiamo discusso nel paragrafo 20-6. Per tale processo, si ha $\Delta U = 0$ e $\Delta \overline{S} = -y_1 R \ln y_1 - y_2 R \ln y_2$. Pertanto, nel caso della miscelazione di due gas ideali a T e V costanti, vale $\Delta \overline{A} = RT(y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2)$, che è una quantità negativa perché y_1 e y_2 sono minori di uno. Così, osserviamo ancora una volta che la miscelazione isoterma di due gas ideali è un processo spontaneo.

Oltre a fare le veci di un criterio per la spontaneità in un sistema a temperatura e volume costanti, l'energia di Helmholtz è dotata di un'importante interpretazione fisica. Partiamo dall'equazione 22.6

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \tag{22.8}$$

per un processo spontaneo (irreversibile), cosicché $\Delta A < 0$. In tale processo, gli stati iniziale e finale sono stati di equilibrio ben definiti, e non c'è una ragione fondamentale che ci imponga di seguire un cammino irreversibile per andare da uno stato all'altro. Infatti, possiamo studiare abbastanza a fondo il processo se fissiamo l'attenzione su un qualche cammino reversibile che connette questi due stati. Per un cammino reversibile, possiamo sostituire ΔS con q_{rev}/T, avendo

$$\Delta A = \Delta U - q_{rev}$$

Però, per la prima legge, $\Delta U - q_{rev}$ è uguale a w_{rev}, pertanto abbiamo

$$\Delta A = w_{rev} \qquad (\text{isoterma, reversibile}) \tag{22.9}$$

Se $\Delta A < 0$, il processo avverrà spontaneamente e w_{rev} rappresenta il lavoro che può essere compiuto *dal* sistema se questa trasformazione viene esguita in modo reversibile. Questa quantità è il massimo lavoro che si può ottenere. Se si verifica qualche fenomeno irreversibile come l'attrito, allora la quantità di lavoro ottenibile sarà minore di w_{rev}. Se $\Delta A > 0$, il processo non si verificherà spontaneamente e w_{rev} rappresenta il lavoro che bisogna compiere *sul* sistema per produrre la trasformazione in modo reversibile. Nel caso esista una qualche irreversibilità nel processo, la quantità di lavoro richiesta sarà persino maggiore di w_{rev}.

22.2. L'energia di Gibbs determina la direzione di un processo spontaneo per un sistema a pressione e temperatura costanti

Molte reazioni avvengono a pressione costante piuttosto che a volume costante perché sono aperte nell'atmosfera. Ora vediamo quale criterio di spontaneità esiste per un sistema a pressione e temperatura costanti. Ancora una volta, partiamo dall'equazione 22.1, ma ora facciamo le sostituzioni $dS \geq \delta q/T$ e $\delta w = -PdV$ per ottenere

$$dU \leq TdS - PdV$$

cioè

$$dU - TdS - PdV \leq 0$$

Siccome T e P sono entrambe costanti, possiamo scrivere questa espressione come segue

$$d(U - TS + PV) \leq 0 \qquad (T \text{ e } P \text{ costanti}) \tag{22.10}$$

Ora definiamo una nuova funzione di stato termodinamica per mezzo di

$$G = U - TS + PV \tag{22.11}$$

perciò l'equazione 22.5 diventa

$$dG \leq 0 \qquad (T \text{ e } P \text{ costanti}) \tag{22.12}$$

Si noti che l'equazione 22.11 è analoga alla 22.4.

La grandezza G si chiama *energia di Gibbs*. In un sistema a T e P costanti, l'energia di Gibbs decresce per effetto di ogni processo spontaneo, finché il sistema raggiunge l'equilibrio, quando $dG = 0$. Il grafico di G in funzione del tempo per un sistema a T e P costanti sarebbe simile a quello di A in funzione del tempo per un sistema a T e V costanti (figura 22.1). Quindi, constatiamo che l'energia di Gibbs, G, è l'analogo dell'energia di Helmoltz, A, per un processo che ha luogo a temperatura e pressione costanti.

L'equazione 22.11 si può anche scrivere come

$$G = H - TS \tag{22.13}$$

dove $H = U + PV$ è l'entalpia. Notare che in un processo a T e P costanti l'entalpia gioca lo stesso ruolo che l'energia U gioca in un processo a T e V costanti (cf. l'equazione 22.4). Va inoltre notato che G si può scrivere come

$$G = A + PV \tag{22.14}$$

mettendo così in relazione l'energia di Gibbs e l'energia di Helmholtz, nello stesso modo in cui sono collegate H e U.

L'analogo dell'equazione 22.7 è

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \qquad (T \text{ e } P \text{ costanti}) \tag{22.15}$$

L'uguaglianza vale per i processi reversibili, mentre la disuguaglianza vale per i processi irreversibili (spontanei). Se si hanno $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$ nell'equazione 22.15, entrambi i termini contribuiscono a rendere ΔG negativa. Ma se ΔH e ΔS hanno lo stesso segno, allora $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ rappresenta il compromesso tra la tendenza di un sistema a diminuire la sua entalpia e quella ad aumentare la sua entropia in un processo a T e P costanti. A causa del fattore T che moltiplica ΔS nell'equazione 22.15, il termine ΔH può dominare a basse temperature, mentre il termine $T\Delta S$ può dominare ad alte temperature. Naturalmente, se $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$, allora si ha $\Delta G > 0$ a tutte le temperature e il processo non è mai spontaneo.

Un esempio di reazione favorita dal suo valore di $\Delta_r H$ ma ostacolata dal suo valore di $\Delta_r S$ è

$$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

Il valore di $\Delta_r H$ per questa reazione a 298.15 K e un bar è -176.2 kJ, mentre il valore corrispondente di $\Delta_r S$ è -0.285 kJ K^{-1}, dando $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = -91.21$ kJ a 298.15 K. Pertanto, questa reazione evolve spontaneamente a 298.15 K e un bar.

Un processo per il quale il segno di ΔG cambia a causa di una piccola variazione di temperatura è la vaporizzazione di un liquido al suo punto di ebollizione normale. Descriviamo questo processo con

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$$

L'espressione dell'energia molare di Gibbs di vaporizzazione, $\Delta_{vap}\overline{G}$, per questo processo è

$$\begin{aligned} \Delta_{vap}\overline{G} &= \overline{G}[H_2O(g)] - \overline{G}[H_2O(l)] \\ &= \Delta_{vap}\overline{H} - T\Delta_{vap}\overline{S} \end{aligned}$$

L'entalpia molare di vaporizzazione dell'acqua ad una atm vicino a 100 °C, $\Delta_{vap}\overline{H}$, è uguale a 40.65 kJ·mol^{-1} e $\Delta_{vap}\overline{S} = 108.9$ J·K^{-1}·mol^{-1}. Così, possiamo scrivere $\Delta_{vap}\overline{G}$ nel modo seguente

$$\Delta_{vap}\overline{G} = 40.65 \text{ kJ·mol}^{-1} - T(108.9 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})$$

A $T = 373.15$ K,

$$\begin{aligned} \Delta_{vap}\overline{G} &= 40.65 \text{ kJ·mol}^{-1} - (373.15 \text{ K})(108.9 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}) \\ &= 40.65 \text{ kJ·mol}^{-1} - 40.65 \text{ kJ·mol}^{-1} = 0 \end{aligned}$$

Il fatto di avere $\Delta_{vap}\overline{G} = 0$ significa che liquido e vapore acqueo sono in equilibrio tra loro ad una atm e 373.15 K. L'energia molare di Gibbs dell'acqua liquida è uguale all'energia molare di Gibbs del vapore acqueo a 373.15 K e una atm. Il trasferimento di una mole di liquido in vapore sotto queste condizioni è un processo reversibile, perciò si ha $\Delta_{vap}\overline{G} = 0$.

Ora prendiamo in considerazione una temperatura minore del punto di ebollizione normale, diciamo 363.15 K. A questa temperatura, $\Delta_{vap}\overline{G} = +1.10$ kJ·mol^{-1}. Il segno positivo vuol dire che la formazione di una mole di vapore acqueo ad una atm a partire da una mole di acqua allo stato liquido ad una atm e 363.15 K non è un processo spontaneo. Tuttavia, se la temperatura è al di sopra del punto di ebollizione normale, diciamo 383.15 K, allora si ha $\Delta_{vap}\overline{G} = -1.08$ kJ·mol^{-1}. Il segno negativo sta a significare che la formazione di una mole di vapore acqueo a partire da una mole di acqua allo stato liquido ad una atm e 383.15 K è un processo spontaneo.

ESEMPIO 22.1 L'entalpia molare di fusione del ghiaccio a 273.15 K ed una atm è $\Delta_{fus}\overline{H} = 6.01$ kJ·mol^{-1} e l'entropia molare di fusione sotto le stesse condizioni è $\Delta_{fus}\overline{S} = 22.0$ J·K^{-1}·mol^{-1}. Dimostrare che $\Delta_{fus}\overline{G} = 0$ a 273.15 K e una atm, che $\Delta_{fus}\overline{G} < 0$ quando la temperatura è maggiore di 273.15 K, infine che $\Delta_{fus}\overline{G} > 0$ quando la temperatura è minore di 273.15 K.

Soluzione

Assumendo che $\Delta_{fus}\overline{H}$ e $\Delta_{fus}\overline{S}$ non subiscano variazioni apprezzabili attorno a 273.15 K, possiamo scrivere

$$\Delta_{fus}\overline{G} = 6010 \text{ J·mol}^{-1} - T(22.0 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})$$

Se $T = 273.15$ K, allora $\Delta_{fus}\overline{G} = 0$, indicando che il ghiaccio e l'acqua liquida sono in equilibrio tra loro a 273.15 K e una atm. Se $T < 273.15$ K, allora $\Delta_{fus}\overline{G} > 0$, indicando che il ghiaccio in queste condizioni non fonde spontaneamente. Se $T > 273.15$ K, allora $\Delta_{fus}\overline{G} < 0$, indicando che il ghiaccio fonde in queste condizioni.

Il valore di ΔG può essere collegato al massimo lavoro ottenibile da un processo spontaneo condotto a T e P costanti. Per far vedere ciò, cominciamo differenziando $G = U - TS + PV$ per ottenere

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

e sostituiamo $dU = TdS + \delta w_{rev}$ per dU avendo

$$dG = -SdT + VdP + \delta w_{rev} + PdV$$

Dal momento che il lavoro reversibile pressione-volume (P-V) è $-PdV$, la quantità $\delta w_{\text{rev}} + PdV$ è il lavoro reversibile diverso da quello P-V (come ad esempio il lavoro elettrico). Quindi, possiamo scrivere dG come

$$dG = -SdT + VdP + \delta w_{\text{nonPV}}$$

dove δw_{nonPV} rappresenta il lavoro totale escluso il lavoro P-V. Per un processo reversibile che ha luogo a T e P costanti, $dG = \delta w_{\text{nonPV}}$, ovvero

$$\Delta G = w_{\text{nonPV}} \qquad \text{(reversibile, } T \text{ e } P \text{ costanti)} \qquad (22.16)$$

Se $\Delta G < 0$, il processo avverrà spontaneamente e w_{nonPV} è il lavoro diverso da quello P-V che il sistema può compiere se la trasformazione viene eseguita reversibilmente. Questo è il lavoro massimo che si può ottenere dal processo. Se nel processo è presente una qualche irreversibilità, la quantità di lavoro ottenuta sarà minore di quella massima. Se $\Delta G > 0$, il processo non avverrà in modo spontaneo e w_{nonPV} è il lavoro minimo, escluso il lavoro P-V, che si deve compiere sul sistema per realizzare il processo. Per esempio, si conosce sperimentalmente che ΔG per la formazione di una mole di $H_2O(l)$ a 298.15 K e un bar a partire da $H_2(g)$ e $O_2(g)$ a 298.15 K e un bar è -237.1 kJ·mol^{-1}. Quindi, dalla reazione spontanea si può ottenere un massimo di 237.1 kJ·mol^{-1} di lavoro utile (cioè, escluso il lavoro P-V)

$$H_2(g, 1 \text{ bar}, 298.15 \text{ K}) + \tfrac{1}{2}\, O_2(g, 1 \text{ bar}, 298.15 \text{ K}) \longrightarrow H_2O(l, 1 \text{ bar}, 298.15 \text{ K})$$

Viceversa, sarebbe richiesto un minimo di 237.1 kJ·mol^{-1} di energia per condurre la reazione (non spontanea)

$$H_2O(l, 1 \text{ bar}, 298.15 \text{ K}) \longrightarrow H_2(g, 1 \text{ bar}, 298.15 \text{ K}) + \tfrac{1}{2}\, O_2(g, 1 \text{ bar}, 298.15 \text{ K})$$

ESEMPIO 22.2 Il valore di $\Delta\overline{G}$ per la decomposizione di una mole di $H_2O(l)$ in $H_2(g)$ e $O_2(g)$ ad un bar e 298.15 K è +237.1 kJ·mol^{-1}. Calcolare il voltaggio minimo necessario per decomporre una mole di $H_2O(l)$ in $H_2(g)$ e $O_2(g)$ ad un bar e 298.15 K per elettrolisi

Soluzione

L'elettrolisi rappresenta il lavoro non P-V richiesto per eseguire la decomposizione, pertanto scriviamo

$$\Delta\overline{G} = w_{\text{nonPV}} = +237.1 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Dalla fisica, ci si ricorda che il lavoro elettrico è dato da carica × tensione. La carica coinvolta nell'elettrolisi di una mole di $H_2O(l)$ si può determinare dall'equazione chimica della reazione

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}\, O_2(g)$$

Lo stato di ossidazione dell'idrogeno passa da +1 a 0 e quello dell'ossigeno passa da −2 a 0. Perciò vengono trasferiti due elettroni per ogni molecola di $H_2O(l)$, cioè, per ogni mole, un numero di elettroni pari al doppio della costante di Avogadro. La carica totale di due moli di elettroni è

$$\text{carica totale} = (1.602 \times 10^{-19} \text{ C·e}^{-1})(12\,044 \times 10^{23} \text{ e}) = 1.929 \times 10^{5} \text{ C}$$

Il minimo voltaggio, $\mathcal{E}$, richiesto per decomporre una mole è dato da

$$\mathcal{E} = \frac{\Delta\overline{G}}{1\,929 \times 10^{5} \text{ C}} = \frac{237.1 \times 10^{3} \text{ J·mol}^{-1}}{1.929 \times 10^{5} \text{ C}} = 1\,23 \text{ V}$$

in cui abbiamo utilizzato il fatto che un joule è uguale ad un coulomb per un volt (1J = 1CV)

22.3. Le relazioni di Maxwell forniscono alcune utili formule termodinamiche

Un certo numero delle funzioni termodinamiche che abbiamo definito non si possono misurare direttamente. Di conseguenza, dobbiamo essere in grado di esprimere queste grandezze in termini di altre determinabili sperimentalmente. Per fare questo, cominciamo con le definizioni di A e G, equazioni 22.4 e 22.11. Facendo il differenziale dell'equazione 22.4 si ottiene

$$dA = dU - TdS - SdT$$

Per un processo reversibile, $dU = TdS - PdV$, perciò

$$dA = -PdV - SdT \qquad (22.17)$$

Confrontando l'equazione 22.17 con la derivata totale formale di $A = A(V,T)$,

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT$$

vediamo che

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \qquad (22.18a, b)$$

Se ora sfruttiamo il fatto che le derivate miste di A sono uguali (Appendice H),

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}\right)$$

troviamo che

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \qquad (22.19)$$

L'equazione 22.19, che è stata ottenuta uguagliando le derivate parziali seconde miste di A, viene detta *relazione di Maxwell*. Esistono molte utili relazioni di Maxwell contenenti varie grandezze termodinamiche. L'equazione 22.19 è particolarmente utile perché ci permette di determinare come varia l'entropia di una sostanza con il volume se conosciamo la sua equazione di stato. Integrando l'equazione 22.19 a T costante, abbiamo

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \qquad (T \text{ costante}) \qquad (22.20)$$

Abbiamo applicato la condizione di T costante all'equazione 22.20 perché abbiamo integrato $(\partial S/\partial V)_T$; in altre parole, si mantiene T costante nella derivata, perciò T deve essere costante quando integriamo.

L'equazione 22.20 ci permette di determinare l'entropia di una sostanza in funzione del volume o della densità (va ricordato che $\rho = 1/V$) dai dati P-V-T. Se nell'equazione 22.20 poniamo che V_1 sia molto grande, in modo che il gas si comporti idealmente, allora l'equazione 22.20 diventa

$$S(T,V) - S^{\text{id}} = \int_{V^{\text{id}}}^{V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV'$$

La figura 22.2 rappresenta il grafico dell'entropia molare dell'etano a 400 K in funzione della densità. (L'esercizio 22–3 considera il calcolo dell'entropia molare in funzione della densità usando l'equazione di van der Waals e quella di Redlich-Kwong.)

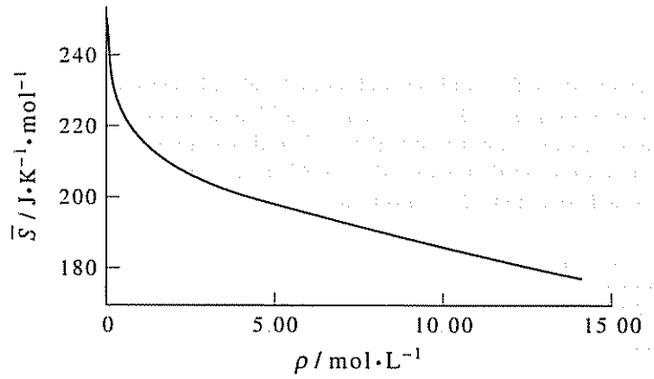


Figura 22.2
L'entropia molare dell'etano a 400 K disegnata in funzione della densità ($\rho = 1/\overline{V}$). Il valore di $\overline{S}^{id}$ a 400 K è 246.45 J mol^{-1} K^{-1}.

Possiamo anche fare uso dell'equazione 22.20 per ricavare un'equazione che abbiamo dedotto in precedenza nel paragrafo 20–3 attraverso un altro metodo. Per un gas ideale, si ha $(\partial P/\partial T)_V = nR/V$, così

$$\Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{(processo isotermo)} \qquad (22.21)$$

ESEMPIO 22.3 Calcolare $\Delta\overline{S}$ per un'espansione isoterma da $\overline{V}_1$ a $\overline{V}_2$ nel caso di un gas che obbedisce all'equazione di stato

$$P(\overline{V} - b) = RT$$

Soluzione
Usiamo l'equazione 22.20 per ottenere

$$\Delta\overline{S} = \int_{\overline{V}_1}^{\overline{V}_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}} d\overline{V} = R \int_{\overline{V}_1}^{\overline{V}_2} \frac{d\overline{V}}{\overline{V} - b} = R \ln \frac{\overline{V}_2 - b}{\overline{V}_1 - b}$$

Notare che abbiamo ricavato questa equazione nell'esempio 20–2, ma abbiamo dovuto dire che si ha $dU = 0$ in un processo isotermo per un gas che segue l'equazione di stato sopra indicata. Ora non abbiamo avuto bisogno di questa informazione per ricavare il nostro risultato.

In precedenza abbiamo affermato che l'energia di un gas ideale dipende solamente dalla temperatura. Questo asserto non è vero in generale per i gas reali. Supponiamo di voler conoscere come varia l'energia di un gas con il volume a temperatura costante. Purtroppo, questa quantità non può essere misurata direttamente. Comunque, possiamo sfruttare l'equazione 22.19 per dedurre un'equazione pratica per $(\partial U/\partial V)_T$; in altre parole, possiamo ricavare un'equazione che ci dica come varia l'energia di una sostanza con il suo volume a temperatura costante, in termini di quantità direttamente misurabili. Deriviamo l'equazione 22.4 rispetto a V a temperatura costante per ottenere

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

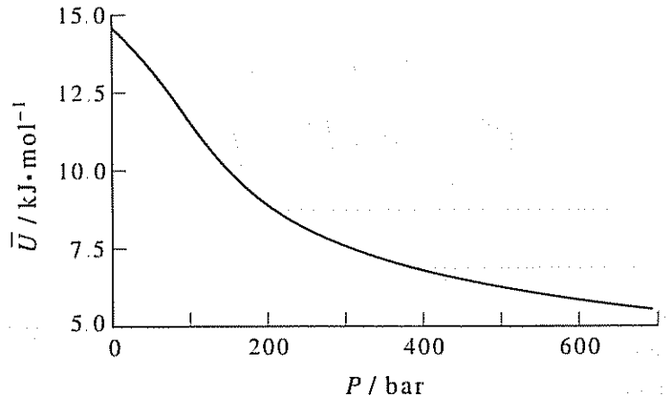


Figura 22.3
Grafico dell'energia molare $\overline{U}$ in funzione della pressione per l'etano a 400 K. Il valore di $\overline{U}^{id}$ è uguale a 14 55 kJ mol^{-1}.

Sostituendo l'equazione 22.18*a* per $(\partial A/\partial V)_T$ e l'equazione 22.19 per $(\partial S/\partial V)_T$ abbiamo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad (22.22)$$

L'equazione 22.22 dà $(\partial U/\partial V)_T$ in termini dei dati P-V-T. Le equazioni come la 22.22, che mettono in relazione funzioni termodinamiche con funzioni di P, V e T vengono talvolta chiamate equazioni di stato termodinamiche.

Possiamo integrare l'equazione 22.22 rispetto a V per determinare U relativamente al gas ideale,

$$U(T,V) - U^{id} = \int_{V^{id}}^{V'} \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV' \qquad (T \text{ costante})$$

in cui V^{id} è un volume grande, che assicura il comportamento ideale del gas. Questa equazione insieme con i dati P-V-T ci dà U in funzione della pressione. La figura 22.3 illustra un grafico di $\overline{U}$ in funzione della pressione per l'etano a 400 K. L'esercizio 22–4 contiene il calcolo di $\overline{U}$ come una funzione del volume per l'equazione di van der Waals e quella di Redlich-Kwong. Possiamo anche fare uso dell'equazione 22.22 per mostrare che l'energia di un gas ideale è indipendente dal volume a temperatura costante. Nel caso di un gas ideale, si ha $(\partial P/\partial T)_V = nR/V$, perciò

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\frac{nR}{V} = -P + P = 0$$

che dimostra che l'energia di un gas ideale dipende soltanto dalla temperatura.

ESEMPIO 22.4 Nell'esempio 20–2, abbiamo detto che più avanti avremmo dimostrato che l'energia di un gas che obbedisce all'equazione di stato

$$P(\overline{V} - b) = RT$$

è indipendente dal volume. Si usi l'equazione 22.22 per dimostrarlo

Soluzione
Per $P(\overline{V}-b)=RT$, si ha

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}}=\frac{R}{\overline{V}-b}$$

e quindi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \overline{V}}\right)_T=-P+\frac{RT}{\overline{V}-b}=-P+P=0$$

ESEMPIO 22.5 Calcolare $(\partial U/\partial \overline{V})_T$ per una mole di un gas che segue l'equazione di Redlich-Kwong.

Soluzione
Va ricordato che l'equazione di Redlich-Kwong (equazione 16.7) è

$$P=\frac{RT}{\overline{V}-B}-\frac{A}{T^{1/2}\overline{V}(\overline{V}+B)}$$

Perciò,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}}=\frac{R}{\overline{V}-B}+\frac{A}{2T^{3/2}\overline{V}(\overline{V}+B)}$$

e così

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \overline{V}}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{V}}-P=\frac{3A}{2T^{1/2}\overline{V}(\overline{V}+B)}$$

Abbiamo ricavato l'equazione

$$C_P-C_V=\left[P+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

nell'esercizio 19–27. Usando l'equazione 22.22 per $(\partial U/\partial V)_T$, otteniamo

$$C_P-C_V=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{22.23}$$

Per un gas ideale vale $(\partial P/\partial T)_V=nR/V$ e $(\partial V/\partial T)_P=nR/P$, pertanto $C_P-C_V=nR$, in accordo con l'equazione 19.43.

Un'equazione alternativa per C_P-C_V, più conveniente dell'equazione 22.23 per i solidi e i liquidi, è (esercizio 22–11)

$$C_P-C_V=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \tag{22.24}$$

Ognuna delle derivate parziali può essere qui espressa in termini di note quantità fisiche elencate nelle tavole. La compressibilità isoterma di una sostanza è definita come segue

$$\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{22.25}$$

e il coefficiente di espansione termica è definito come

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{22.26}$$

Facendo uso di queste definizioni, l'equazione 22.24 diventa

$$C_P-C_V=\frac{\alpha^2TV}{\kappa} \tag{22.27}$$

ESEMPIO 22.6 Il coefficiente di espansione termica, α, del rame a 298 K è $5.00\times10^{-5}\ \mathrm{K^{-1}}$, mentre la sua compressibilità isoterma, κ, è $7.85\times10^{-7}\ \mathrm{atm^{-1}}$. Dato che la densità del rame è $8.92\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$ a 298 K, calcolare il valore di $\overline{C}_P-\overline{C}_V$ per il rame.

Soluzione
Nel caso del rame, il volume molare, $\overline{V}$, è dato da

$$\begin{aligned}\overline{V}&=\frac{63.54\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}{8.92\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}}\\&=7.12\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}=7.12\times10^{-3}\ \mathrm{L\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}\overline{C}_P-\overline{C}_V&=\frac{(5.00\times10^{-5}\ \mathrm{K^{-1}})^2(298\ \mathrm{K})(7.12\times10^{-3}\ \mathrm{L\cdot mol^{-1}})}{7.85\times10^{-7}\ \mathrm{atm^{-1}}}\\&=6.76\times10^{-3}\ \mathrm{L\cdot atm\ K^{-1}\cdot mol^{-1}}\\&=0.684\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

Il valore sperimentale di $\overline{C}_P$ è $24.43\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$. Notare che $\overline{C}_P-\overline{C}_V$ è una quantità piccola in confronto a $\overline{C}_P$ (o $\overline{C}_V$) ed è anche molto più piccola per i solidi che per i gas, come ci si poteva attendere.

22.4. L'entalpia di un gas ideale non dipende dalla pressione

Si può usare direttamente l'equazione 22.18*a* per esprimere la dipendenza dal volume dell'energia di Helmholtz. Integrando a temperatura costante, abbiamo

$$\Delta A=-\int_{V_1}^{V_2}P\,dV\qquad(T\text{ costante})\tag{22.28}$$

Nel caso di un gas ideale, si ha

$$\Delta A=-nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}\qquad(T\text{ costante})\tag{22.29}$$

Si noti che questo risultato è $-T$ moltiplicato per l'equazione 22.21, che è un'espressione di ΔS. Non poteva essere che così perché per un gas ideale a T costante vale $\Delta U=0$, pertanto $\Delta A=-T\Delta S$.

Se facciamo il differenziale dell'equazione 22.11, $G=U-TS+PV$, e sostituiamo $dU=TdS-PdV$, otteniamo

$$dG=-SdT+VdP\tag{22.30}$$

Confrontando l'equazione 22.30 con

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

vediamo che

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \tag{22.31a,b}$$

Va notato che l'equazione 22.31*a* afferma che G diminuisce all'aumentare della temperatura (perché $S \geq 0$) e che l'equazione 22.31*b* dice che G cresce all'aumentare della pressione (perché $V > 0$).

Se noi ora prendiamo la derivata mista di G come abbiamo fatto per A nel paragrafo precedente, troviamo che

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{22.32}$$

Questa relazione di Maxwell ci dà un'equazione che possiamo usare per calcolare la dipendenza dalla pressione di S. Integriamo l'equazione 22.32 a T costante per ottenere

$$\Delta S = -\int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \qquad (T \text{ costante}) \tag{22.33}$$

L'equazione 22.33 si può usare per ottenere l'entropia molare come funzione della pressione integrando i dati di $(\partial V/\partial T)_P$ a partire da una certa pressione bassa, alla quale si è certi che il gas si comporti in modo ideale, fino ad una certa pressione arbitraria. La figura 22.4 illustra l'entropia molare dell'etano a 400 K ottenuta in questo modo, disegnata in funzione della pressione.

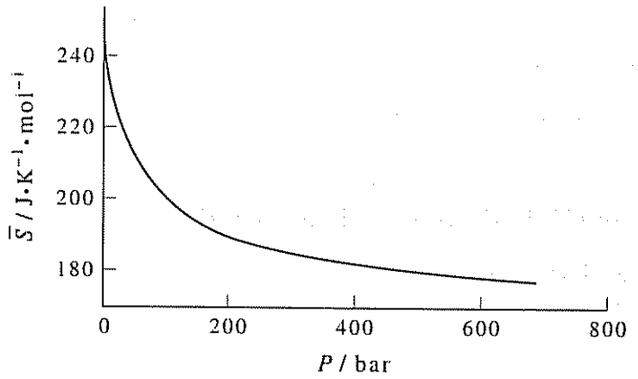


Figura 22.4
L'entropia molare dell'etano a 400 K disegnata in funzione della pressione. Il valore di $\overline{S}^{id}$ a 400 K è pari a 246.45 J mol^{-1} K^{-1}

Per un gas ideale, si ha $(\partial V/\partial T)_P = nR/P$, così l'equazione 22.33 ci dà

$$\Delta S = -nR \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

In realtà, questo risultato non è nuovo per noi, perché se poniamo $P_2 = nRT/V_2$ e $P_1 = nRT/V_1$, otteniamo l'equazione 22.21.

ESEMPIO 22.7 Si usi lo sviluppo del viriale nella pressione

$$Z = 1 + B_{2P}P + B_{3P}P^2 + \cdots$$

per dedurre uno sviluppo del viriale di $\Delta\overline{S}$ per una variazione di pressione isoterma e reversibile.

Soluzione
Si risolva la precedente equazione rispetto a $\overline{V}$:

$$\overline{V} = \frac{RT}{P} + RTB_{2P} + RTB_{3P}P + \cdots$$

e si scriva

$$\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + R\left(B_{2P} + T\frac{dB_{2P}}{dT}\right) + R\left(B_{3P} + T\frac{dB_{3P}}{dT}\right)P + \cdots$$

Si sostituisca questo risultato nell'equazione 22.33 e si integri da P_1 a P_2 per avere

$$\Delta\overline{S} = -\ln\frac{P_2}{P_1} - R\left(B_{2P} + T\frac{dB_{2P}}{dT}\right)P - \frac{R}{2}\left(B_{3P} + T\frac{dB_{3P}}{dT}\right)P^2 + \cdots$$

Possiamo usare anche le equazioni 22.31 per mostrare che l'entalpia di un gas ideale è indipendente dalla pressione, proprio come la sua energia è indipendente dal volume. Per prima cosa deriviamo l'equazione 22.13 rispetto a P a T costante per ottenere

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

Ora usiamo l'equazione 22.31*b* per $(\partial G/\partial P)_T$ e l'equazione 22.32 per $(\partial S/\partial P)_T$ ottenendo

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{22.34}$$

Si noti che l'equazione 22.34 è l'analogo dell'equazione 22.22. L'equazione 22.34 viene anche denominata equazione di stato termodinamica. Ciò ci permette di calcolare la dipendenza dalla pressione di H a partire dai dati P-V-T (nella figura 22.5 sono illustrati tali dati per l'etano a 400 K). Per un gas ideale, si ha $(\partial V/\partial T)_P = nR/P$, perciò $(\partial H/\partial P)_T = 0$.

ESEMPIO 22.8 Si calcoli $(\partial\overline{H}/\partial P)_T$ per un gas la cui equazione di stato è

$$P\overline{V} = RT + B(T)P$$

Soluzione
Abbiamo

$$\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{dB}{dT}$$

pertanto l'equazione 22.34 ci dà

$$\left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P}\right)_T = \overline{V} - T\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{RT}{P} + B(T) - \frac{RT}{P} - T\frac{dB}{dT}$$

cioè

$$\left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P}\right)_T = B(T) - T\frac{dB}{dT}$$

Si noti che $(\partial\overline{H}/\partial P)_T = 0$ per $B(T) = 0$.

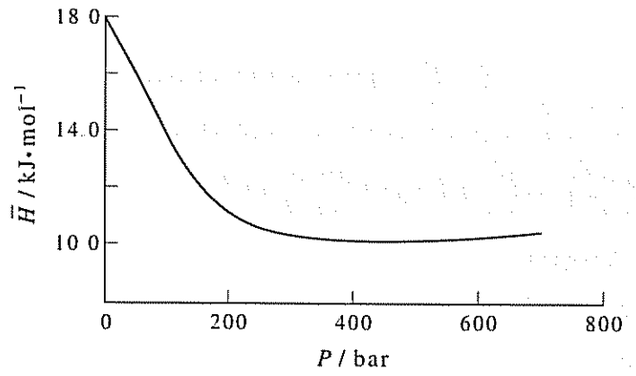


Figura 22.5
L'entalpia molare dell'etano a 400 K, rappresentata graficamente in funzione della pressione. Il valore di $\overline{H}^{id}$ a 400 K è 17.867 kJ mol^{-1}.

22.5. Le varie funzioni termodinamiche sono dotate di variabili indipendenti naturali

Può sembrare che in questo capitolo stiamo ricavando una grande quantità di equazioni, però esse si possono organizzare ordinatamente riconoscendo che l'energia, l'entalpia, l'entropia, l'energia di Helmholtz e l'energia di Gibbs dipendono da insiemi naturali di variabili. Ad esempio, l'equazione 21.1 riassume la prima e la seconda legge della termodinamica attraverso

$$dU = TdS - PdV \tag{22.35}$$

Si noti che quando si considerano S e V come variabili indipendenti di U, allora la derivata totale di U,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \tag{22.36}$$

assume una forma semplice, nel senso che i coefficienti di dS e di dV sono funzioni termodinamiche semplici. Di conseguenza, diciamo che le variabili naturali di U sono S e V, e abbiamo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \tag{22.37}$$

Questo concetto di variabili naturali è particolarmente chiaro se consideriamo V e T, anziché S e V, come le variabili indipendenti di U, nel qual caso otteniamo (cf. l'equazione 22.22)

$$dU = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV + C_V dT \tag{22.38}$$

Certamente U può essere vista come una funzione di V e T, però la sua derivata totale non è così semplice come quando essa viene considerata una funzione di S e V (cf. l'equazione 22.36). L'equazione 22.35 ci dà anche il criterio secondo il quale in un processo spontaneo si ha $dU < 0$ per un sistema a S e V costanti.

Possiamo scrivere l'equazione 22.35 in termini di dS piuttosto che di dU per ottenere

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV \tag{22.39}$$

che indica che le variabili naturali di S sono U e V. Inoltre, il criterio per un processo spontaneo è che $dS \geq 0$ a U e V costanti (equazione 22.2 per un sistema isolato). L'equazione 22.39 ci dà

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \tag{22.40}$$

La derivata totale dell'entalpia è data da (equazione 21.6)

$$dH = TdS + VdP \tag{22.41}$$

che ci informa che le variabili naturali di H sono S e P. Il criterio di spontaneità che interessa H dice che vale $dH < 0$ a S e P costanti.

La derivata totale dell'energia di Helmholtz è

$$dA = -SdT - PdV \tag{22.42}$$

da cui si ottiene

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \tag{22.43}$$

L'equazione 22.42, più il criterio di spontaneità che afferma che si ha $dA < 0$ a T e V costanti, suggerisce che T e V sono le variabili naturali di A.

Le relazioni di Maxwell ottenute dall'equazione 22.43 sono utili perché le variabili tenute costanti sono più controllabili sperimentalmente di quanto lo siano S e V, come nelle equazioni 22.37, oppure U e V, come nelle equazioni 22.40. La relazione di Maxwell che discende dalle equazioni 22.43 è

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{22.44}$$

che ci consente di calcolare la dipendenza dal volume di S in termini dei dati P-V-T (si veda la figura 22.2).

Infine, prendiamo in considerazione l'energia di Gibbs, la cui derivata totale è

$$dG = -SdT + VdP \tag{22.45}$$

L'equazione 22.45, più il criterio di spontaneità che afferma che si ha $dG < 0$ per un sistema a T e P costanti, ci dice che le variabili naturali di G sono T e P. L'equazione 22.45 ci dà

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \tag{22.46}$$

La relazione di Maxwell che otteniamo dalle equazioni 22.46 è

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{22.47}$$

che possiamo sfruttare per calcolare la dipendenza dalla pressione di S in termini dei dati P-V-T (figura 22.4).

Questo paragrafo è destinato a fornire sia un riassunto di molte delle equazioni che abbiamo finora ricavato, sia un modo per fare un po' di ordine tra esse. Non è necessario memorizzare queste equazioni poiché si possono dedurre tutte dall'equazione 22.35:

$$dU = TdS - PdV \tag{22.48}$$

che non è altro che la prima e la seconda legge della termodinamica espresse in una sola equazione. Se sommiamo $d(PV)$ ad entrambi i lati di questa equazione, otteniamo

$$d(U + PV) = TdS - PdV + VdP + PdV$$

cioè

$$dH = TdS + VdP \tag{22.49}$$

Se sottraiamo $d(TS)$ da entrambi i lati dell'equazione 22.48, abbiamo

$$d(U - TS) = TdS - PdV - TdS - SdT$$

cioè

$$dA = -SdT - PdV \tag{22.50}$$

Sommando $d(PV)$ e sottraendo $d(TS)$ dall'equazione 22.48, o sottraendo $d(TS)$ dall'equazione 22.49, o aggiungendo $d(PV)$ all'equazione 22.50, otteniamo

$$dG = -SdT + VdP \tag{22.51}$$

Le altre equazioni di questo paragrafo seguono confrontando la derivata totale di ciascuna funzione in termini delle sua variabili naturali con le equazioni sopraindicate per dU, dH, dA e dG. La tabella 22.1 riassume alcune delle equazioni principali che abbiamo dedotto in questo e nei capitoli precedenti.

Tabella 22.1
Le quattro energie termodinamiche principali, le loro espressioni differenziali e le relazioni di Maxwell corrispondenti.

Energia termodinamica	Espressione differenziale	Relazioni di Maxwell corrispondenti
U	$dU = TdS - PdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$
H	$dH = TdS + VdP$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
A	$dA = -SdT - PdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
G	$dG = -SdT + VdP$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

22.6. Lo stato standard di un gas ad una certa temperatura è l'ipotetico gas ideale ad un bar

Una della più importanti applicazioni dell'equazione 22.33 riguarda la correzione dovuta alla non idealità che facciamo per ottenere le entropie molari standard dei gas. Le entropie molari standard dei gas elencati nelle tavole pubblicate in letteratura sono espresse in termini di un ipotetico gas ideale ad un bar e alla stessa temperatura. Questa correzione è solitamente piccola e si ottiene tramite la seguente procedura in due passaggi (figura 22.6). Portiamo prima il nostro gas reale dalla sua pressione di un bar ad una qualche pressione molto bassa P^{id}, dove è certo che si comporti in maniera ideale. Per fare ciò, usiamo l'equazione 22.33, producendo

$$\begin{aligned}\overline{S}(P^{id}) - \overline{S}(1\text{ bar}) &= -\int_{1\text{ bar}}^{P^{id}} \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P dP \\ &= \int_{P^{id}}^{1\text{ bar}} \left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P dP \quad (T \text{ costante}) \end{aligned} \tag{22.52}$$

L'indice "id" posto in alto sul simbolo P mette in risalto che questo valore corrisponde a condizioni per le quali il gas si comporta idealmente. La quantità $(\partial\overline{V}/\partial T)_P$ si può determinare dall'equazione di stato del gas reale. Poi calcoliamo la variazione di entropia aumentando di nuovo la pressione fino ad un bar,

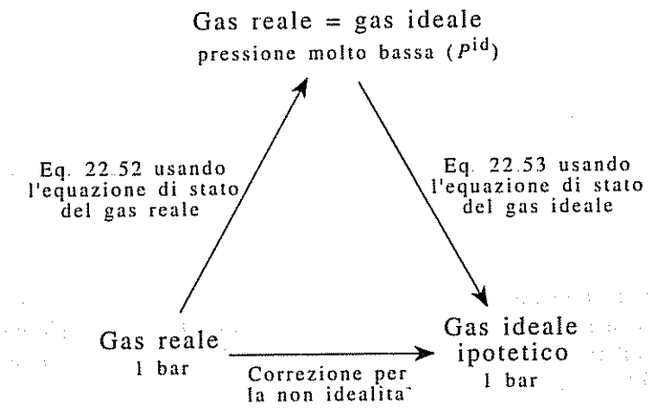


Figura 22.6
Lo schema per portare le entropie sperimentali dei gas allo stato standard di un (ipotetico) gas ideale alla stessa temperatura.

ma *assumendo che il gas sia ideale*. Per questo processo usiamo l'equazione 22.52, però con $(\partial\overline{V}/\partial T)_P = R/P$, avendo

$$S°(1\text{ bar}) - \overline{S}(P^{id}) = -\int_{P^{id}}^{1\text{ bar}} \frac{R}{P} dP \tag{22.53}$$

L'indice ° posto in alto sul simbolo $S°(1\text{ bar})$ sottolinea che questa è l'entropia molare standard del gas. Sommiamo le equazioni 22.52 e 22.53 per ottenere

$$S°(\text{a 1 bar}) - \overline{S}(\text{a 1 bar}) = \int_{P^{id}}^{1\text{ bar}} \left[\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right] dP \tag{22.54}$$

Nell'equazione 22.54, $\overline{S}$ è l'entropia molare che calcoliamo a partire dai dati sulla capacità termica e dai calori di transizione (paragrafo 21–3), mentre $S°$ è l'entropia molare dell'ipotetico gas ideale corrispondente ad un bar.

L'equazione 22.54 ci dice che possiamo calcolare la correzione necessaria per ottenere l'entropia standard, se conosciamo l'equazione di stato. Siccome le pressioni coinvolte sono attorno ad un bar, possiamo sfruttare lo sviluppo del viriale usando solamente il secondo coefficiente del viriale. Facendo uso dell'equazione 16.22,

$$\frac{P\overline{V}}{RT} = 1 + \frac{B_{2V}(T)}{RT}P + \cdots \tag{22.55}$$

abbiamo

$$\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{dB_{2V}}{dT} + \cdots$$

La sostituzione di questo risultato nell'equazione 22.54 dà

$$S°(\text{a 1 bar}) = \overline{S}(\text{a 1 bar}) + \frac{dB_{2V}}{dT} \times (1\text{ bar}) + \cdots \tag{22.56}$$

dove abbiamo trascurato P^{id} nei confronti di un bar. Il secondo termine del membro di destra dell'equazione 22.56 rappresenta la correzione che aggiungiamo a $\overline{S}$ per ottenere $S°$.

Possiamo usare l'equazione 22.56 per calcolare la correzione di non idealità all'entropia di $N_2(g)$ a 298.15 K, che abbiamo utilizzato nella tabella 21.1. Il valore sperimentale di dB_{2V}/dT per $N_2(g)$ a 298.15 K e un bar è 0.192 $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Perciò, la correzione per la non idealità è data da

$$\begin{aligned}\text{correzione per la non idealità} &= (0.192\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(1\ \text{bar}) \\ &= 0.192\ \text{cm}^3\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ &= (0.192\ \text{cm}^3\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \\ &\quad\times\left(\frac{1\ \text{dm}^3}{10\ \text{cm}}\right)^3\left(\frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}{0.08314\ \text{dm}^3\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\right) \\ &= 0.02\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

che è quella che abbiamo usato nella tabella 21.1. La correzione in questo caso è assai ridotta, ma non è sempre così. Se non è disponibile il secondo coefficiente del viriale, allora si può utilizzare un'equazione di stato approssimata (esercizi dal 22–20 al 22–22).

22.7. L'equazione di Gibbs–Helmholtz descrive la dipendenza dalla temperatura dell'energia di Gibbs

Ambedue le equazioni 22.31 sono utili perché esse ci dicono come varia l'energia di Gibbs con la pressione e con la temperatura. Diamo un'occhiata prima all'equazione 22.31*b*. Possiamo usare l'equazione 22.31*b* per calcolare la dipendenza dalla pressione dell'energia di Gibbs:

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP \qquad (T \text{ costante}) \tag{22.57}$$

Per una mole di gas ideale, abbiamo

$$\Delta\overline{G} = RT\int_{P_1}^{P_2}\frac{dP}{P} = RT\ln\frac{P_2}{P_1} \tag{22.58}$$

Avremmo potuto ottenere lo stesso risultato usando

$$\Delta\overline{G} = \Delta\overline{H} - T\Delta\overline{S} \qquad \text{(isoterma)}$$

Per una trasformazione isoterma di un gas ideale, si ha $\Delta\overline{H} = 0$ e $\Delta\overline{S}$ è data dall'equazione 22.21.

È consuetudine porre $P_1 = 1$ bar (esattamente) nell'equazione 22.58 e scriverla nella forma

$$\overline{G}(T,P) = G^\circ(T) + RT\ln(P/1\ \text{bar}) \tag{22.59}$$

in cui $G^\circ(T)$ si chiama energia molare standard di Gibbs. L'energia molare standard di Gibbs in questo caso è l'energia di Gibbs di una mole di gas ideale alla pressione di un bar. Notare che $G^\circ(T)$ dipende solo dalla temperatura. L'equazione 22.59 fornisce l'energia di Gibbs di un gas ideale relativamente all'energia standard di Gibbs. Secondo l'equazione 22.59, $\overline{G}(T,P) - G^\circ(T)$ cresce logaritmicamente con P, che nel caso di un gas ideale abbiamo osservato essere interamente un effetto entropico (perché H è indipendente da P per un gas ideale). Nel capitolo 26 vedremo che l'equazione 22.59 gioca un ruolo di importanza centrale negli equilibri chimici che coinvolgono le reazioni in fase gassosa.

ESEMPIO 22.9 I solidi e i liquidi sono abbastanza incomprimibili, perciò V nell'equazione 22.57 si può assumere costante con un buon grado di approssimazione. Ricavare un'espressione per $\overline{G}(T,P)$ analoga all'equazione 22.59 per un solido o un liquido.

Soluzione
Integriamo l'equazione 22.57 a T costante per ottenere

$$\overline{G}(P_2,T) - \overline{G}(P_1,T) = \overline{V}(P_2 - P_1)$$

Poniamo $P_1 = 1$ bar e $\overline{G}(P_1 = 1\ \text{bar}, T) = G^\circ(T)$ avendo

$$\overline{G}(T,P) = G^\circ(T) + \overline{V}(P-1)$$

dove P deve essere espressa in bar. In questo caso $\overline{G}(T,P)$ cresce linearmente con P, ma dal momento che il volume di una fase condensata è molto più piccolo di quello di un gas, la pendenza della curva $\overline{G}(T,P)$ in funzione di P, ovvero $(\partial\overline{G}/\partial P)_T = \overline{V}$, è molto piccola. Di conseguenza, a pressioni ordinarie $\overline{G}(T,P)$ è pressapoco indipendente dalla pressione ed è approssimativamente uguale a $G^\circ(T)$ per una fase condensata.

L'equazione 22.31*a* determina la dipendenza dalla temperatura dell'energia di Gibbs. Possiamo ricavare un'utile equazione per la dipendenza dalla temperatura di G partendo dall'equazione 22.31*a* (esercizio 22–24), ma un modo più semplice è iniziare con $G = H - TS$ e dividere per T, ottenendo

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S$$

Ora facciamo la derivata parziale rispetto a T tenendo P costante:

$$\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

Questi ultimi due termini si annullano grazie alla relazione $(\partial S/\partial T)_P = C_P(T)/T$ (equazione 21.7), perciò abbiamo

$$\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2} \tag{22.60}$$

L'equazione 22.60 viene denominata *equazione di Gibbs-Helmholtz* e si può applicare direttamente a qualsiasi processo, nel qual caso diventa

$$\left(\frac{\partial \Delta G/T}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{22.61}$$

Questa equazione è semplicemente un'altra forma di scrivere l'equazione di Gibbs-Helmholtz. Nei prossimi capitoli faremo uso delle equazioni 22.60 e 22.61 un certo numero di volte. Ad esempio, la 22.61 viene usata nel capitolo 26 per ricavare un'equazione per la dipendenza dalla temperatura di una costante di equilibrio.

Possiamo determinare l'energia di Gibbs in funzione della temperatura direttamente dalle equazioni che abbiamo ricavato nei capitoli 19 e 21. Nel capitolo 19, abbiamo appreso come calcolare l'entalpia di una sostanza come funzione della temperatura in termini della sua capacità termica e i suoi vari calori di transizione. Per

esempio, se esiste solamente una fase solida, in modo che non vi siano transizioni di fase solido-solido tra $T = 0$ K e il suo punto di fusione, allora (equazione 19.46)

$$\begin{aligned} H(T) - H(0) &= \int_0^{T_{\text{fus}}} C_P^s(T)dT + \Delta_{\text{fus}}H \\ &\quad + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} C_P^l(T)dT + \Delta_{\text{vap}}H \\ &\quad + \int_{T_{\text{vap}}}^{T} C_P^g(T')dT' \end{aligned} \tag{22.62}$$

per una temperatura al di sopra del punto di ebollizione. La figura 19.7 illustra $\overline{H}(T) - \overline{H}(0)$ in funzione di T per il benzene. Calcoliamo $H(T)$ relativamente a $H(0)$ perché non è possibile calcolare un'entalpia assoluta; $H(0)$ è essenzialmente il nostro zero dell'energia.

Nel capitolo 21, abbiamo visto come calcolare le entropie assolute secondo l'equazione 21.17,

$$\begin{aligned} S(T) &= \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_P^s(T)}{T}dT + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} \\ &\quad + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} \frac{C_P^l(T)}{T}dT + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_{\text{vap}}} \\ &\quad + \int_{T_{\text{vap}}}^{T} \frac{C_P^g(T')}{T'}dT' \end{aligned} \tag{22.63}$$

La figura 21.2 mostra $\overline{S}(T)$ in funzione di T nel caso del benzene. Possiamo usare le equazioni 22.62 e 22.63 per calcolare $\overline{G}(T) - \overline{H}(0)$ dal momento che vale

$$\overline{G}(T) - \overline{H}(0) = \overline{H}(T) - \overline{H}(0) - T\overline{S}(T)$$

La figura 22.7 mostra $\overline{G}(T) - \overline{H}(0)$ in funzione di T per il benzene. Vi sono alcuni aspetti della figura 22.7 da valutare. Per prima cosa, si noti che $\overline{G}(T) - \overline{H}(0)$ diminuisce al crescere di T. Inoltre, $\overline{G}(T) - \overline{H}(0)$ è una funzione continua della temperatura, anche in corrispondenza di una transizione di fase. Per vedere che è così, si consideri l'equazione (la 21.16)

$$\Delta_{\text{trs}}S = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T_{\text{trs}}}$$

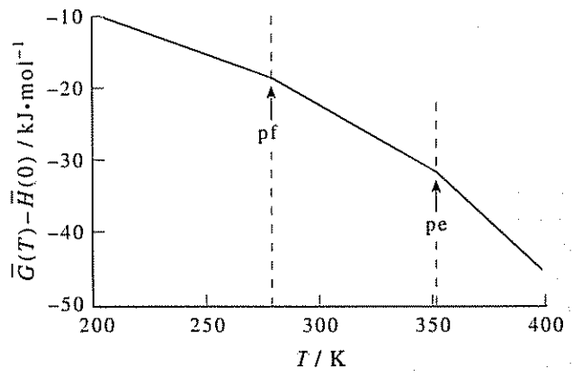


Figura 22.7
Grafico di $\overline{G}(T) - \overline{H}(0)$ in funzione di T per il benzene. Notare che $\overline{G}(T) - \overline{H}(0)$ è continua, ma la sua derivata (la pendenza della curva) è discontina in corrispondenza delle transizioni di fase.

Siccome si ha $\Delta_{\text{trs}}G = \Delta_{\text{trs}}H - T_{\text{trs}}\Delta_{\text{trs}}S$, osserviamo che $\Delta_{\text{trs}}G = 0$, indicando che le due fasi sono in equilibrio tra loro. Due fasi in equilibrio possiedono lo stesso valore di G, pertanto $G(T)$ è continua in corrispondenza di una transizione di fase. La figura 22.7 mostra inoltre che c'è una discontinuità nella pendenza ad ogni transizione di fase. (Il benzene fonde a 278.7 K e bolle a 353.2 K a 1 atm.) Possiamo capire perché esiste una discontinuità nella pendenza di $G(T)$ in funzione di T ad ogni transizione di fase guardando l'equazione 22.31*a*

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Poiché l'entropia è una grandezza intrinsecamente positiva, la pendenza di $G(T)$ in funzione di T è negativa. Inoltre, siccome $S(\text{gas}) > S(\text{liquido}) > S(\text{solido})$, la pendenza all'interno di ogni singola fase cresce nell'andare dal solido al liquido al gas, così la pendenza, $(\partial G/\partial T)_P$, è discontinua nel passaggio da una fase all'altra.

I valori di $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$ e $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ sono raccolti in tabelle per una discreta varietà di sostanze. Faremo uso di questi valori per calcolare le costanti di equilibrio nel capitolo 26.

22.8. La fugacità è una misura di quanto un gas si allontani dalla idealità

Nel paragrafo precedente, abbiamo visto che l'energia molare di Gibbs di un gas ideale è data dalla formula

$$\overline{G}(T, P) = G^\circ(T) + RT\ln\frac{P}{P^\circ} \tag{22.64}$$

La pressione P° è uguale ad un bar e $G^\circ(T)$ si chiama energia molare standard di Gibbs. Va ricordato che questa equazione è stata ricavata partendo da

$$\left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial P}\right)_T = \overline{V} \tag{22.65}$$

e poi integrando, facendo uso dell'espressione del gas ideale, RT/P, per $\overline{V}$. Adesso, generalizziamo l'equazione 22.64 al caso di un gas reale.

Potremmo cominciare dallo sviluppo del viriale,

$$\frac{P\overline{V}}{RT} = 1 + B_{2P}(T)P + B_{3P}(T)P^2 + \cdots$$

e sostituirlo nell'equazione 22.65 per ottenere uno sviluppo del viriale per l'energia molare di Gibbs,

$$\int_{P^{\text{id}}}^{P} d\overline{G} = RT\int_{P^{\text{id}}}^{P}\frac{dP'}{P'} + RTB_{2P}(T)\int_{P^{\text{id}}}^{P}dP' + RTB_{3P}(T)\int_{P^{\text{id}}}^{P}P'dP'$$

dove stiamo integrando a partire da una qualche bassa pressione, diciamo P^{id}, alla quale si è certi che il gas si comporti in maniera ideale, ad una certa pressione arbitraria P. Il risultato dell'integrazione è

$$\overline{G}(T, P) = \overline{G}(T, P^{\text{id}}) + RT\ln\frac{P}{P^{\text{id}}} + RTB_{2P}(T)P + \frac{RTB_{3P}(T)P^2}{2} + \cdots \tag{22.66}$$

Ora, secondo l'equazione 22.64, $\overline{G}(T, P^{\text{id}}) = G^\circ(T) + RT\ln P^{\text{id}}/P^\circ$, dove $G^\circ(T)$ è l'energia molare di Gibbs di un gas ideale alla pressione $P^\circ = 1$ bar. Quindi, l'equazione 22.66 si può scrivere nel modo seguente

$$\overline{G}(T, P) = G^\circ(T) + RT\ln\frac{P}{P^\circ} + RTB_{2P}(T)P + \frac{RTB_{3P}(T)P^2}{2} + \cdots \tag{22.67}$$

L'equazione 22.67 è la generalizzazione dell'equazione 22.64 ad ogni gas reale. Sebbene l'equazione 22.67 sia esatta, per ciascun gas essa è differente, dipendendo dai valori di $B_{2P}(T)$, $B_{3P}(T)$ e così via. Come vedremo nel capitolo 26, risulta più conveniente, in modo particolare per i calcoli che riguardano gli equilibri chimici, mantenere la forma dell'equazione 22.64 definendo una nuova funzione termodinamica, $f(P,T)$, chiamata *fugacità*, attraverso l'equazione

$$\overline{G}(T,P) = G^\circ(T) + RT\ln\frac{f(P,T)}{f^\circ} \tag{22.68}$$

La non idealità è contenuta in $f(P,T)$. Dal momento che tutti i gas si comportano idealmente per $P \to 0$, la fugacità deve possedere la proprietà che

$$f(P,T) \to P \qquad \text{per} \qquad P \to 0$$

cosicché l'equazione 22.68 si riduce alla 22.64.

Le equazioni 22.67 e 22.68 sono equivalenti se

$$\frac{f(P,T)}{f^\circ} = \frac{P}{P^\circ}\exp\left[B_{2P}(T)P + B_{3P}(T)P^2 + \cdots\right] \tag{22.69}$$

A questo punto, potrebbe sembrare che ci stiamo muovendo in un circolo vizioso, ma incorporando la non idealità di un gas nella sua fugacità, possiamo preservare le equazioni termodinamiche che abbiamo ricavato per i gas ideali e scrivere quelle corrispondenti ad un gas reale semplicemente sostituendo P/P° con f/f°. Tutto ciò di cui abbiamo bisogno a questo stadio è un modo diretto per determinare la fugacità di un gas ad una certa pressione e temperatura. Prima di immergerci in questa questione, comunque, dobbiamo discutere la scelta dello stato standard nell'equazione 22.68. L'energia di Gibbs, essendo un tipo di energia, va sempre riferita ad un certo stato standard che si è scelto.

Si noti che nelle equazioni 22.64 e 22.68 si assume che l'energia molare standard di Gibbs $G^\circ(T)$ sia identica. Lo stato standard nell'equazione 22.64 è il gas ideale a 1 bar, pertanto questo deve essere lo stato standard anche nell'equazione 22.68. Così, lo stato standard del gas reale nell'equazione 22.68 viene assunto essere il gas ideale corrispondente a 1 bar; in altre parole, lo stato standard del gas reale è un bar dopo che è stato regolato al comportamento ideale. In forma di equazione, abbiamo che $f^\circ = P^\circ$. Notare che questa scelta è suggerita anche dall'equazione 22.69, perché altrimenti $f(P,T)$ non si ridurrebbe a P quando $B_{2P}(T) = B_{3P}(T) = 0$.

Questa scelta dello stato standard non solo permette di portare tutti i gas in un singolo stato comune, ma conduce anche a una procedura per calcolare $f(P,T)$ per ogni pressione e temperatura. Per mettere ciò in pratica, si consideri lo schema che appare nella figura 22.8, il quale descrive la differenza di energia molare di Gibbs tra un gas reale a P e T e un gas ideale a P e T. Possiamo calcolare questa

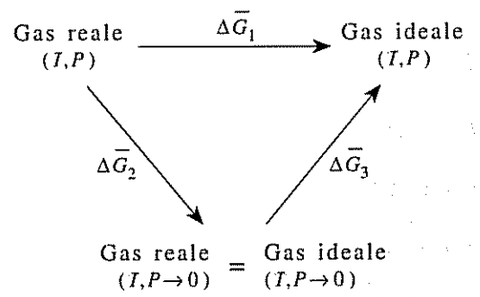


Figura 22.8
Illustrazione dello schema usato per mettere in relazione la fugacità di un gas con il suo stato standard, che è un (ipotetico) gas ideale a $P = 1$ bar e alla temperatura T in questione.

differenza partendo dal gas reale a P e T, poi calcolando la variazione di energia di Gibbs quando la pressione viene ridotta praticamente a zero (passaggio 2), dove si è certi che il gas si comporti idealmente. Successivamente calcoliamo la variazione di energia di Gibbs ricomprimendo di nuovo il gas alla pressione P, assumendo però che si comporti in modo ideale (passaggio 3). La somma dei passaggi 2 e 3, allora, sarà la differenza di energia di Gibbs tra un gas ideale a P e T e un gas reale a P e T (passaggio 1). In forma di equazione, abbiamo

$$\Delta\overline{G}_1 = \overline{G}^{\text{id}}(T,P) - \overline{G}(T,P) \tag{22.70}$$

Sostituendo le equazioni 22.64 e 22.68 nell'equazione 22.70, si ha

$$\Delta\overline{G}_1 = RT\ln\frac{P}{P^\circ} - RT\ln\frac{f}{f^\circ}$$

Ma lo stato standard del gas reale è stato scelto in modo tale che $f^\circ = P^\circ = 1$ bar, perciò

$$\Delta\overline{G}_1 = RT\ln\frac{P}{f} \tag{22.71}$$

Ora facciamo uso dell'equazione 22.65 per calcolare la variazione di energia di Gibbs durante i passaggi 2 e 3:

$$\Delta\overline{G}_2 = \int_P^{P\to 0}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dG = \int_P^{P\to 0}\overline{V}\,dP'$$

$$\Delta\overline{G}_3 = \int_{P\to 0}^{P}\overline{V}^{\text{id}}\,dP' = \int_{P\to 0}^{P}\frac{RT}{P'}\,dP'$$

La somma di $\Delta\overline{G}_2$ e $\Delta\overline{G}_3$ fornisce un'altra espressione per $\Delta\overline{G}_1$

$$\Delta\overline{G}_1 = \Delta\overline{G}_2 + \Delta\overline{G}_3 = \int_{P\to 0}^{P}\left(\frac{RT}{P'} - \overline{V}\right)dP'$$

Uguagliando questa espressione di $\Delta\overline{G}_1$ con la $\Delta\overline{G}_1$ che appare nell'equazione 22.71, abbiamo

$$\ln\frac{P}{f} = \int_0^P\left(\frac{1}{P'} - \frac{\overline{V}}{RT}\right)dP'$$

ovvero

$$\ln\frac{f}{P} = \int_0^P\left(\frac{\overline{V}}{RT} - \frac{1}{P'}\right)dP' \tag{22.72}$$

Forniti i dati P-V-T oppure l'equazione di stato del gas reale, l'equazione 22.72 ci consente di calcolare il rapporto tra la fugacità e la pressione di un gas a qualsiasi pressione e temperatura. Bisogna notare che se il gas si comporta idealmente nelle condizioni che interessano (in altre parole, se $\overline{V} = \overline{V}^{\text{id}}$ nell'equazione 22.72), allora $\ln f/P = 0$, cioè $f = P$. Quindi, l'entità della deviazione di f/P dall'unità è un'indicazione diretta di quanto il gas si discosti dal comportamento ideale. Il rapporto f/P viene chiamato *coefficiente di fugacità*, γ,

$$\gamma = \frac{f}{P} \tag{22.73}$$

Nel caso di un gas ideale, si ha $\gamma = 1$.

Introducendo il fattore di compressibilità, $Z = P\overline{V}/RT$, l'equazione 22.72 si può scrivere nel modo seguente

$$\ln\gamma = \int_0^P\frac{Z-1}{P'}dP' \tag{22.74}$$

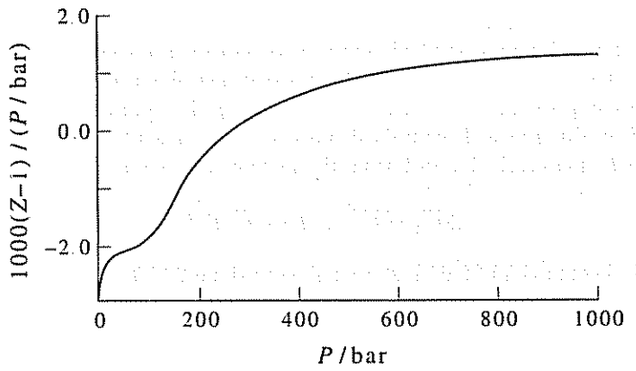


Figura 22.9
Grafico di $(Z-1)/P$ in funzione di P per CO(g) a 200 K. L'area sottesa da questa curva tra $P = 0$ e P dà $\ln\gamma$ alla pressione P.

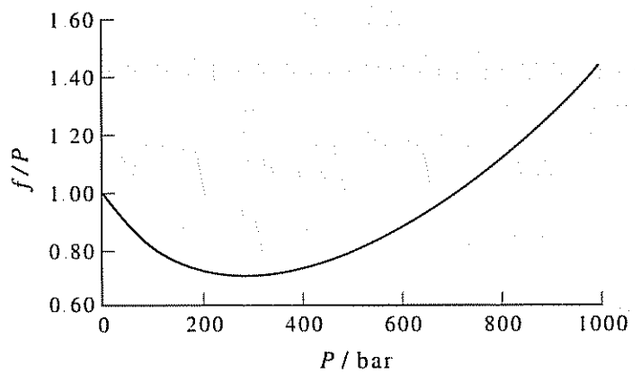


Figura 22.10
Grafico di $\gamma = f/P$ in funzione di P per CO(g) a 200 K. Questi valori di f/P sono stati ottenuti dall'integrazione numerica della funzione $(Z-1)/P$ illustrata nella figura 22.9.

Anche se qui il limite inferiore di integrazione è $P = 0$, L'integrando è finito (esercizio 22–27). Per di più, per un gas ideale vale $(Z-1)/P = 0$ (esercizio 22–27) e quindi si ha $\ln\gamma = 0$ e $f = P$. La figura 22.9 mostra un grafico di $(Z-1)/P$ in funzione di P per CO(g) a 200 K. Secondo l'equazione 22.74, l'area sottesa da questa curva tra 0 e P è uguale a $\ln\gamma$ alla pressione P. La figura 22.10 mostra i valori ottenuti per $\gamma = f/P$ in funzione della pressione, nel caso di CO(g) a 200 K.

Se conosciamo l'equazione di stato del gas, possiamo anche calcolare la fugacità.

ESEMPIO 22.10 Si ricavi un'espressione per la fugacità di un gas che obbedisce all'equazione di stato

$$P(\overline{V} - b) = RT$$

dove b è una costante.

Soluzione
Risolviamo rispetto a $\overline{V}$ e facciamo la sostituzione all'interno dell'equazione 22.72 per ottenere

$$\ln\gamma = \int_0^P \frac{b}{RT}dP = \frac{bP}{RT}$$

ovvero

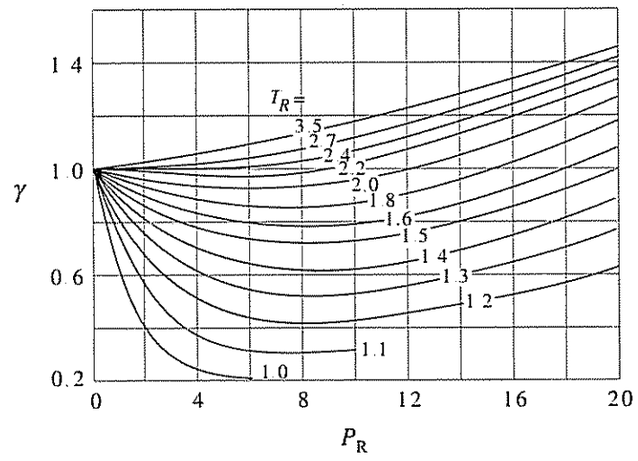
$$\gamma = e^{bP/RT}$$

Gli esercizi che vanno dal 22–33 al 22–38 ricavano espressioni di $\ln\gamma$ per l'equazione di van der Waals e per quella di Redlich-Kwong.

Possiamo scrivere l'equazione 22.74 in una forma che evidenzi che il coefficiente di fugacità è una funzione della pressione ridotta e della temperatura ridotta. Se cambiamo la variabile di integrazione in $P_R = P/P_c$, in cui P_c è la pressione critica del gas, allora l'equazione 22.74 assume la forma

$$\ln\gamma = \int_0^{P_R} \left(\frac{Z-1}{P'_R}\right) dP'_R \qquad (22.75)$$

A questo punto, dal capitolo 16 va ricordato che, con un buon grado di approssimazione per la maggior parte dei gas, il fattore di compressibilità Z è una funzione universale di P_R e T_R (si veda la figura 16.10). Pertanto, il lato destro dell'equazione 22.75, e quindi lo stesso $\ln\gamma$, è una funzione universale di P_R e T_R. La figura 22.11 illustra i valori sperimentali di γ per vari gas disegnati in funzione di P_R, come una famiglia di curve a T_R costante.



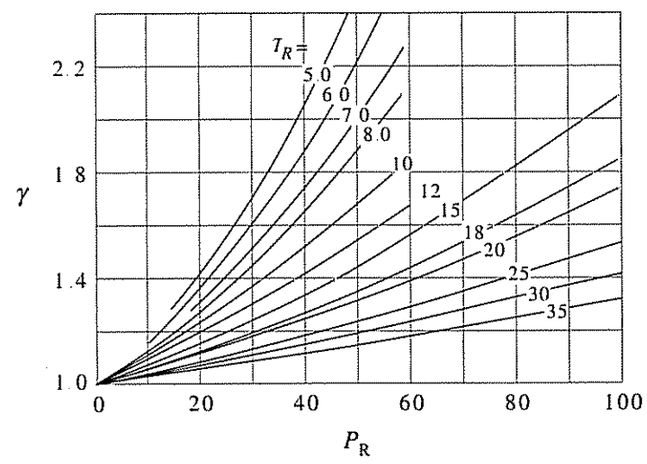


Figura 22.11
I coefficienti di fugacità di vari gas disegnati in funzione della pressione ridotta, P/P_c, per alcuni valori della temperatura ridotta, T/T_c.

ESEMPIO 22.11 Si usino la figura 22.11 e la tabella 16.5 per stimare la fugacità dell'azoto a 623 K e 1000 atm.

Soluzione
Scopriamo dalla tabella 16.5 che $T_c = 126.2$ K e $P_c = 33.6$ atm per $N_2(g)$. Quindi $T_R = 4.94$ a 623 K e $P_R = 29.8$ a 1000 atm. Leggendo dalle curve rappresentate nella figura 22.11, troviamo che $\gamma \approx 1.7$. A 1000 atm e 623 K, la fugacità dell'azoto è 1700 atm.

Esercizi

22–1. L'entalpia molare di vaporizzazione del benzene al suo punto di ebollizione normale (80.09 °C) è 30.72 kJ·mol^{-1}. Assumendo che $\Delta_{vap}\overline{H}$ e $\Delta_{vap}\overline{S}$ restino costanti nei loro valori a 80.09 °C, calcolare il valore di $\Delta_{vap}\overline{G}$ a 75.0 °C, 80.09 °C e 85.0 °C. Interpretare fisicamente i risultati.

22–2. Ripetere l'esercizio 22–1 senza assumere che $\Delta_{vap}\overline{H}$ e $\Delta_{vap}\overline{S}$ siano indipendenti dalla temperatura. Si assuma che le capacità termiche molari del benzene liquido e gassoso siano rispettivamente 136.3 J·K^{-1}·mol^{-1} e 82.4 J·K^{-1}·mol^{-1}. Confrontare i risultati con quelli ottenuti nell'esercizio 22–1. Vi sono alcune interpretazioni fisiche differenti?

22–3. Si sostituisca nell'equazione 22.19 la quantità $(\partial P/\partial T)_{\overline{V}}$ ottenuta dall'equazione di van der Waals e si integri da $\overline{V}^{id}$ a $\overline{V}$ per ottenere

$$\overline{S}(T,\overline{V}) - \overline{S}^{id}(T) = R\ln\frac{\overline{V}-b}{\overline{V}^{id}-b}$$

Ora si ponga $\overline{V}^{id} = RT/P^{id}$, $P^{id} = P^\circ$ = un bar, e $\overline{V}^{id} \gg b$ per avere

$$\overline{S}(T,\overline{V}) - \overline{S}^{id}(T) = -R\ln\frac{RT/P^\circ}{\overline{V}-b}$$

Dato che per l'etano si ha $\overline{S}^{id} = 246.35$ J·mol^{-1}·K^{-1} a 400 K, si dimostri che

$$\overline{S}(\overline{V})/\text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1} = 246.35 - 8.3145\ln\frac{33.258\ \text{L·mol}^{-1}}{\overline{V} - 0.065144\ \text{L·mol}^{-1}}$$

Si calcoli $\overline{S}$ in funzione di $\rho = 1/\overline{V}$ per l'etano a 400 K e si confrontino i risultati con quelli sperimentali mostrati nella figura 22.2.

Si faccia vedere che

$$\begin{aligned}\overline{S}(\overline{V})/\text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1} \;=\; & 246.35 - 8.3145\ln\frac{33.258\ \text{L·mol}^{-1}}{\overline{V} - 0.045153\ \text{L·mol}^{-1}} \\ & - 13.68\ln\frac{\overline{V} + 0.045153\ \text{L·mol}^{-1}}{\overline{V}}\end{aligned}$$

per l'equazione di Redlich-Kwong per l'etano a 400 K. Si calcoli $\overline{S}$ in funzione di $\rho = 1/\overline{V}$ e si confrontino i risultati con quelli sperimentali mostrati nella figura 22.2.

22–4. Fare uso dell'equazione di van der Waals per ricavare

$$\overline{U}(T,\overline{V}) - \overline{U}^{\,\mathrm{id}}(T) = -\frac{a}{\overline{V}}$$

Si usi questo risultato assieme all'equazione di van der Waals per calcolare il valore di $\overline{U}$ in funzione di $\overline{V}$ per l'etano a 400 K, dato che $\overline{U}^{\,\mathrm{id}} = 14.55\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$. Per fare ciò, specificare $\overline{V}$ (da $0.0700\ \mathrm{L\cdot mol^{-1}}$ a $7.00\ \mathrm{L\cdot mol^{-1}}$, si veda la figura 22.2), calcolare entrambe $\overline{U}(\overline{V})$ e $P(\overline{V})$, infine rappresentare graficamente $\overline{U}(\overline{V})$ in funzione di $P(\overline{V})$. Fare un confronto del risultato con i dati sperimentali della figura 22.3.

Utilizzare l'equazione di Redlich-Kwong per ricavare

$$\overline{U}(T,\overline{V}) - \overline{U}^{\,\mathrm{id}}(T) = -\frac{3A}{2BT^{1/2}} \ln \frac{\overline{V}+B}{\overline{V}}$$

Ripetere il calcolo eseguito sopra nel caso dell'etano a 400 K.

22–5. Si dimostri che $(\partial U/\partial V)_T = 0$ per un gas che obbedisce ad un'equazione di stato della forma $Pf(V) = RT$. Si diano due esempi di tali equazioni di stato contenute nel testo.

22–6. Far vedere che vale

$$\left(\frac{\partial \overline{U}}{\partial \overline{V}}\right)_T = \frac{RT^2}{\overline{V}^2}\frac{dB_{2V}}{dT} + \frac{RT^2}{\overline{V}^3}\frac{dB_{3V}}{dT} + \cdots$$

22–7. Sfruttare il risultato dell'esercizio percedente per mostrare che

$$\Delta\overline{U} = -T\frac{dB_{2V}}{dT}(P_2 - P_1) + \cdots$$

Usare l'equazione 16.41 per il potenziale di buca quadrata per dimostrare che

$$\Delta\overline{U} = -\frac{2\pi\sigma^3 N_\mathrm{A}}{3}(\lambda^3 - 1)\frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}e^{\varepsilon/k_\mathrm{B}T}(P_2 - P_1) + \cdots$$

Dato che $\sigma = 327.7$ pm, $\varepsilon/k_\mathrm{B} = 95.2$ K, e $\lambda = 1.58$ per $N_2(g)$, calcolare il valore di $\Delta\overline{U}$ per un aumento di pressione da 1.00 bar a 10.0 bar a 300 K.

22–8. Determinare $\overline{C}_P - \overline{C}_V$ per un gas che obbedisce all'equazione di stato $P(\overline{V} - b) = RT$.

22–9. Il coefficiente di espansione termica dell'acqua a 25 °C è $2.572 \times 10^{-4}\ \mathrm{K^{-1}}$ e la sua compressibilità isoterma è $4.525 \times 10^{-5}\ \mathrm{bar^{-1}}$. Si calcoli il valore di $C_P - C_V$ per una mole di acqua a 25 °C. La densità dell'acqua a 25 °C è $0.99705\ \mathrm{g\cdot mL^{-1}}$.

22–10. Si usi l'equazione 22.22 per dimostrare che

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial \overline{V}}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

Si faccia vedere che $(\partial C_V/\partial V)_T = 0$ per un gas ideale e per un gas di van der Waals, mentre si ha

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial \overline{V}}\right)_T = -\frac{3A}{4T^{3/2}\overline{V}(\overline{V}+B)}$$

per un gas di Redlich-Kwong.

22–11. In questo esercizio si richiede di ricavare l'equazione (equazione 22.24)

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

Per iniziare, si consideri V come una funzione di T e P e si scriva dV per esteso. Ora si divida tutto per dT a volume costante ($dV = 0$) e poi si sostituisca l'espressione per $(\partial P/\partial T)_V$ che si è ottenuta nell'equazione 22.23 per ricavare l'espressione scritta sopra.

22–12. La grandezza $(\partial U/\partial V)_T$ possiede le unità della pressione e viene chiamata *pressione interna*, che è una misura delle forze intermolecolari all'interno del corpo di una sostanza. Per un gas ideale è nulla, per i gas densi non è nulla ma relativamente piccola, mentre è relativamente grande per i liquidi, specialmente quelli nei quali le interazioni molecolari sono forti. Si usino i dati seguenti per calcolare la pressione interna dell'etano in funzione della pressione a 280 K. Si confrontino i valori ottenuti con quelli ricavati dall'equazione di van der Waals e da quella di Redlich-Kwong.

P/bar	$(\partial P/\partial T)_V$/bar·K^{-1}	$\overline{V}$/dm^3·mol^{-1}	P/bar	$(\partial P/\partial T)_V$/bar·K^{-1}	$\overline{V}$/dm^3·mol^{-1}
4.458	0.01740	5.000	307.14	6.9933	0.06410
47.343	4.1673	0.07526	437.40	7.9029	0.06173
98.790	4.9840	0.07143	545.33	8.5653	0.06024
157.45	5.6736	0.06849	672.92	9.2770	0.05882

22–13. Dimostrare che

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P}\right)_T &= -RT^2\left(\frac{dB_{2P}}{dT} + \frac{dB_{3P}}{dT}P + \cdots\right)\\ &= B_{2V}(T) - T\frac{dB_{2V}}{dT} + O(P)\end{aligned}$$

Usare l'equazione 16.41 per il potenziale di buca quadrata ottenendo

$$\left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial P}\right)_T = \frac{2\pi\sigma^3 N_\mathrm{A}}{3}\left[\lambda^3 - (\lambda^3 - 1)\left(1 + \frac{\varepsilon}{k_\mathrm{B}T}\right)e^{\varepsilon/k_\mathrm{B}T}\right]$$

Dato che per $N_2(g)$ si ha $\sigma = 327.7$ pm, $\varepsilon/k_\mathrm{B} = 95.2$ K e $\lambda = 1.58$, calcolare il valore di $(\partial\overline{H}/\partial P)_T$ a 300 K. Calcolate $\Delta\overline{H} = \overline{H}(P{=}10.0\ \mathrm{bar}) - \overline{H}(P{=}1.0\ \mathrm{bar})$. Confrontare il risultato con $8.724\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$, il valore di $\overline{H}(T) - \overline{H}(0)$ per l'azoto a 300 K.

22–14. Si dimostri che l'entalpia è una funzione della sola temperatura per un gas che obbedisce all'equazione di stato $P(\overline{V} - bT) = RT$, dove b è una costante.

22–15. Si faccia uso dei risultati ottenuti nell'esercizio 22–4 per l'equazione di van der Waals e per l'equazione di Redlich-Kwong per calcolare $\overline{H}(T,\overline{V})$ come funzione del volume per l'etano a 400 K. In ciascun caso, si usi l'equazione $\overline{H} = \overline{U} + P\overline{V}$. Si confrontino i risultati con i dati sperimentali illustrati nella figura 22.5.

22–16. Usare l'equazione 22.34 per dimostrare che

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

Sfruttare uno sviluppo del viriale in P per mostrare che

$$\left(\frac{\partial \overline{C}_P}{\partial P}\right)_T = -T\frac{d^2 B_{2V}}{dT^2} + O(P)$$

Fare uso del secondo coefficiente del viriale di buca quadrata (equazione 16.41) e dei parametri dati nell'esercizio 22–13 per calcolare il valore di $(\partial\overline{C}_P/\partial P)_T$ per $N_2(g)$ a 0 °C. Calcolare ora $\overline{C}_P$ a 100 atm e 0 °C, usando $\overline{C}_P^{\,\mathrm{id}} = 5R/2$.

22–17. Si dimostri che l'entalpia molare di una sostanza alla pressione P relativa al suo valore a 1 bar è data da

$$\overline{H}(T,P) = \overline{H}(T, P{=}1 \text{ bar}) + \int_1^P \left[\overline{V} - T\left(\frac{\partial \overline{V}}{\partial T}\right)_P\right] dP'$$

Si calcoli il valore di $\overline{H}(T,P) - \overline{H}(T, P{=}1 \text{ bar})$ a 0 °C e 100 bar per il mercurio, dato che il suo volume molare varia con la temperatura secondo la legge

$$\overline{V}(t) = (14.75 \text{ mL·mol}^{-1})(1 + 0.182 \times 10^{-3} t + 2.95 \times 10^{-9} t^2 + 1.15 \times 10^{-10} t^3)$$

dove t è la temperatura in gradi Celsius. Si assuma che $\overline{V}(0)$ non cambi con la pressione in questo intervallo e si esprima il risultato in unità di kJ·mol^{-1}.

22–18. Dimostrare che

$$dH = \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP + C_P dT$$

Che cosa dice questa equazione riguardo alle variabili naturali di H?

22–19. Quali sono le variabili naturali dell'entropia?

22–20. Le entropie determinate sperimentalmente vengono comunemente corrette per la non idealità usando un'equazione di stato chiamata equazione di Berthelot (modificata):

$$\frac{P\overline{V}}{RT} = 1 + \frac{9}{128}\frac{PT_c}{P_c T}\left(1 - 6\frac{T_c^2}{T^2}\right)$$

Si dimostri che questa equazione porta alla correzione

$$S^\circ(\text{a un bar}) = \overline{S}(\text{a un bar}) + \frac{27}{32}\frac{RT_c^3}{P_c T^3}(1 \text{ bar})$$

Questo risultato necessita solamente dei dati critici della sostanza. Si usi questa equazione assieme ai dati critici elencati nella tabella 16.5 per calcolare la correzione dovuta alla non idealità per N_2(g) a 298.15 K. Si confronti il risultato col valore usato nella tabella 21.1.

22–21. Si usi il risultato dell'esercizio 22–20 assieme ai dati critici elencati nella tabella 16.5 per determinare la correzione dovuta alla non idealità per CO(g) al suo punto di ebollizione normale, 81.6 K. Si confronti il risultato col valore usato nell'esercizio 21–24.

22–22. Si usi il risultato dell'esercizio 22–20 assieme ai dati critici elencati nella tabella 16.5 per determinare la correzione dovuta alla non idealità per Cl_2(g) al suo punto di ebollizione normale, 239 K. Si confronti il risultato col valore usato nell'esercizio 21–16

22–23. Ricavare l'equazione

$$\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}$$

che è un'equazione di Gibbs-Helmholtz per A.

22–24. Possiamo ricavare l'equazione di Gibbs-Helmholtz direttamente dall'equazione 22.31*a* nel modo seguente. Si parta da $(\partial G/\partial T)_P = -S$ e si elimini S con $G = H - TS$ per ottenere

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

Ora si dimostri che il lato di sinistra è uguale a $(\partial[G/T]/\partial T)_P$ per ottenere l'equazione di Gibbs-Helmholtz

22–25. Si faccia uso dei seguenti dati relativi al benzene per disegnare un grafico di $\overline{G}(T) - \overline{H}(0)$ in funzione di T. [In questo caso, ignoreremo le correzioni (di solito trascurabili) dovute alla non idealità della fase gassosa.]

$$\overline{C}_P^s(T)/R = \frac{12\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \qquad \Theta_D = 130.5 \text{ K} \qquad 0 \text{ K} < T < 13 \text{ K}$$

$$\overline{C}_P^s(T)/R = -0.6077 + (0.1088 \text{ K}^{-1})T - (5.345 \times 10^{-4} \text{ K}^{-2})T^2 + (1.275 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3})T^3 \qquad 13 \text{ K} < T < 278.6 \text{ K}$$

$$\overline{C}_P^l(T)/R = 12.713 + (1.974 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1})T - (4.766 \times 10^{-5} \text{ K}^{-2})T^2 \qquad 278.6 \text{ K} < T < 353.2 \text{ K}$$

$$\overline{C}_P^g(T)/R = -4.077 + (0.05676 \text{ K}^{-1})T - (3.588 \times 10^{-5} \text{ K}^{-2})T^2 + (8.520 \times 10^{-9} \text{ K}^{-3})T^3 \qquad 353.2 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$$

$T_{fus} = 278.68$ K $\qquad \Delta_{fus}\overline{H} = 9.95$ kJ·mol^{-1}

$T_{vap} = 353.24$ K $\qquad \Delta_{vap}\overline{H} = 30.72$ kJ·mol^{-1}

22–26. Si faccia uso dei seguenti dati relativi al propene per disegnare un grafico di $\overline{G}(T) - \overline{H}(0)$ in funzione di T. [In questo caso, ignoreremo le correzioni (di solito trascurabili) dovute alla non idealità della fase gassosa.]

$$\overline{C}_P^s(T)/R = \frac{12\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \qquad \Theta_D = 100 \text{ K} \qquad 0 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$$

$$\overline{C}_P^s(T)/R = -1.616 + (0.08677 \text{ K}^{-1})T - (9.791 \times 10^{-4} \text{ K}^{-2})T^2 + (2.611 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3})T^3 \qquad 15 \text{ K} < T < 87.90 \text{ K}$$

$$\overline{C}_P^l(T)/R = 15.935 - (0.08677 \text{ K}^{-1})T + (4.294 \times 10^{-4} \text{ K}^{-2})T^2 - (6.276 \times 10^{-7} \text{ K}^{-3})T^3 \qquad 87.90 \text{ K} < T < 225.46 \text{ K}$$

$$\overline{C}_P^g(T)/R = 1.4970 + (2.266 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1})T - (5.725 \times 10^{-6} \text{ K}^{-2})T^2 \qquad 225.46 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$$

$T_{fus} = 87.90$ K $\qquad \Delta_{fus}\overline{H} = 3.00$ kJ·mol^{-1}

$T_{vap} = 225.46$ K $\qquad \Delta_{vap}\overline{H} = 18.42$ kJ·mol^{-1}

22–27. Usare uno sviluppo del viriale di Z per dimostrare (a) che l'integrando nell'equazione 22.74 è finito per $P \to 0$ e (b) che vale $(Z-1)/P = 0$ per un gas ideale.

22–28. Ricavare uno sviluppo del viriale nella pressione per $\ln\gamma$.

22–29. Il fattore di compressibilità dell'etano a 600 K si può adattare all'espressione

$$Z = 1.0000 - 0.000612(P/\text{bar}) + 2.661 \times 10^{-6}(P/\text{bar})^2 - 1.390 \times 10^{-9}(P/\text{bar})^3 - 1.077 \times 10^{-13}(P/\text{bar})^4$$

per $0 \le P/\text{bar} \le 600$. Si usi questa espressione per determinare il coefficiente di fugacità dell'etano in funzione della pressione a 600 K.

22–30. Si utilizzino la figura 22.11 e i dati della tabella 16.5 per fare una stima della fugacità dell'etano a 360 K e 1000 atm.

22–31. Si usino i dati seguenti per l'etano a 360 K per fare un grafico del coefficiente di fugacità in funzione della pressione.

ρ/mol dm^{-3}	P/bar	ρ/mol dm^{-3}	P/bar	ρ/mol dm^{-3}	P/bar
1.20	31.031	6.00	97.767	10.80	197.643
2.40	53.940	7.20	112.115	12.00	266.858
3.60	71.099	8.40	130.149	13.00	381.344
4.80	84.892	9.60	156.078	14.40	566.335

Si confronti il risultato con quello ottenuto nell'esercizio 22–30.

22–32. Si usino i dati seguenti per N_2(g) a 0 °C per fare un grafico del coefficiente di fugacità in funzione della pressione.

P/atm	$Z = P\overline{V}/RT$	P/atm	$Z = P\overline{V}/RT$	P/atm	$Z = P\overline{V}/RT$
200	1.0390	1000	2.0700	1800	3.0861
400	1.2570	1200	2.3352	2000	3.3270
600	1.5260	1400	2.5942	2200	3.5640
800	1.8016	1600	2.8456	2400	3.8004

22–33. Si potrebbe pensare che non possiamo sfruttare l'equazione 22.72 per determinare la fugacità di un gas di van der Waals, perché l'equazione di van der Waals è cubica in $\overline{V}$, perciò non possiamo risolverla analiticamente rispetto a $\overline{V}$ per eseguire l'integrazione nella 22.72. Tuttavia, possiamo aggirare questo problema integrando per parti l'equazione 22.72. Per prima cosa, si mostri che

$$RT\ln\gamma = P\overline{V} - RT - \int_{\overline{V}^{\,\mathrm{id}}}^{\overline{V}} P\,d\overline{V}' - RT\ln\frac{P}{P^{\mathrm{id}}}$$

in cui $P^{\mathrm{id}} \to 0$, $\overline{V}^{\,\mathrm{id}} \to \infty$ e $P^{\mathrm{id}}\overline{V}^{\,\mathrm{id}} \to RT$. Si elimini P tramite l'equazione di van der Waals nel primo termine e nell'integrale del lato di destra di questa equazione e si integri per ottenere

$$RT\ln\gamma = \frac{RT\overline{V}}{\overline{V}-b} - \frac{a}{\overline{V}} - RT - RT\ln\frac{\overline{V}-b}{\overline{V}^{\,\mathrm{id}}-b} - \frac{a}{\overline{V}} - RT\ln\frac{P}{P^{\mathrm{id}}}$$

Ora si sfrutti il fatto che $\overline{V}^{\,\mathrm{id}} \to \infty$ e che $P^{\mathrm{id}}\overline{V}^{\,\mathrm{id}} = RT$ per dimostrare che

$$\ln\gamma = -\ln\left[1 - \frac{a(\overline{V}-b)}{RT\overline{V}^2}\right] + \frac{b}{\overline{V}-b} - \frac{2a}{RT\overline{V}}$$

Questa equazione dà il coefficiente di fugacità di un gas di van der Waals in funzione di $\overline{V}$. È possibile usare la stessa equazione di van der Waals per calcolare P da $\overline{V}$, così l'equazione qui sopra, insieme con l'equazione di van der Waals, fornisce $\ln\gamma$ in funzione della pressione

22–34. Si usi l'equazione finale dell'esercizio 22–33 assieme all'equazione di van der Waals per disegnare $\ln\gamma$ in funzione della pressione per CO(g) a 200 K. Si confronti il risultato con la figura 22.10.

22–35. Dimostrare che l'espressione di $\ln\gamma$ per l'equazione di van der Waals (esercizio 22–33) si può scrivere nella forma ridotta

$$\ln\gamma = \frac{1}{3V_{\mathrm{R}}-1} - \frac{9}{4V_{\mathrm{R}}T_{\mathrm{R}}} - \ln\left[1 - \frac{3(3V_{\mathrm{R}}-1)}{8T_{\mathrm{R}}V_{\mathrm{R}}^2}\right]$$

Usare questa equazione assieme a quella di van der Waals in forma ridotta (equazione 16.19) per disegnare in un grafico γ in funzione di P_{R} per $T_{\mathrm{R}} = 1.00$ e 2.00, poi confrontare i risultati con la figura 22.11.

22–36. Si usi il metodo descritto nell'esercizio 22–33 per mostrare che si ha

$$\ln\gamma = \frac{B}{\overline{V}-B} - \frac{A}{RT^{3/2}(\overline{V}+B)} - \frac{A}{BRT^{3/2}}\ln\frac{\overline{V}+B}{\overline{V}} - \ln\left[1 - \frac{A(\overline{V}-B)}{RT^{3/2}\overline{V}(\overline{V}+B)}\right]$$

nel caso dell'equazione di Redlich-Kwong. È necessario fare uso dell'integrale standard

$$\int \frac{dx}{x(a+bx)} = -\frac{1}{a}\ln\frac{a+bx}{x}$$

22–37. Dimostrare che per l'equazione di Redlich-Kwong $\ln\gamma$ (si veda l'esercizio 22–36) si può scrivere nella seguente forme ridotta

$$\ln\gamma = \frac{0.25992}{\overline{V}_{\mathrm{R}}-0.25992} - \frac{1.2824}{T_{\mathrm{R}}^{3/2}(\overline{V}_{\mathrm{R}}+0.25992)} - \frac{4.9340}{T_{\mathrm{R}}^{3/2}}\ln\frac{\overline{V}_{\mathrm{R}}+0.25992}{\overline{V}_{\mathrm{R}}} - \ln\left[1 - \frac{1.2824(\overline{V}_{\mathrm{R}}-0.25992)}{T_{\mathrm{R}}^{3/2}\,\overline{V}_{\mathrm{R}}(\overline{V}_{\mathrm{R}}+0.25992)}\right]$$

22–38. Utilizzare l'espressione di $\ln\gamma$ nella forma ridotta data nell'esercizio 22–37 assieme all'equazione di Redlich-Kwong in forma ridotta (esempio 16–7) per disegnare $\ln\gamma$ in funzione di P_{R} per $T_{\mathrm{R}} = 1.00$ e 2.00 e confrontare i risultati con quelli ottenuti nell'esercizio 22–35 nel caso dell'equazione di van der Waals

22–39. Si confronti $\ln\gamma$ per l'equazione di van der Waals (esercizio 22–33) con i valori di $\ln\gamma$ per l'etano a 600 K (esercizio 22–29)

22–40. Si confronti $\ln\gamma$ per l'equazione di Redlich-Kwong (esercizio 22–36) con i valori di $\ln\gamma$ per l'etano a 600 K (esercizio 22–29).

22–41. Possiamo usare l'equazione $(\partial S/\partial U)_V = 1/T$ per illustrare le conseguenze del fatto che l'entropia cresce sempre durante un processo adiabatico irreversibile. Consideriamo un sistema a due scomparti circondato da pareti adiabatiche rigide e facciamo in modo che i due scomparti siano separati da una parete rigida e conduttrice di calore. Assumiamo che ciascuno scomparto si trovi all'equilibrio, ma che essi non siano in equilibrio tra loro. Dal momento che non può essere compiuto alcun lavoro da parte di questo sistema a due scomparti (pareti rigide) e che non viene scambiato calore con l'ambiente (pareti adiabatiche), si ha

$$U = U_1 + U_2 = \text{costante}$$

Dimostrare che

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)dU_2$$

perché l'entropia di ciascuno scomparto può variare solo come risultato di una variazione di energia. Far vedere ora che

$$dS = dU_1\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \geq 0$$

Usare questo risultato per discutere la direzione del flusso di calore da una temperatura all'altra.

22–42. Modificare l'argomentazione dell'esercizio 22–41 al caso in cui i due scomparti siano divisi da una parete isolante non rigida. Ricavare il risultato

$$dS = \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) dV_1$$

Usare questo risultato per discutere la direzione di una variazione di volume sotto una differenza di pressione isoterma.

22–43. In questo esercizio, ricaveremo sviluppi del viriale per $\overline{U}$, $\overline{H}$, $\overline{S}$, $\overline{A}$ e $\overline{G}$. Si sostituisca

$$Z = 1 + B_{2P}P + B_{3P}P^2 + \cdots$$

all'interno dell'equazione 22.65 e si integri da una bassa pressione, P^{id}, a P per ottenere

$$\overline{G}(T,P) - \overline{G}(T,P^{\text{id}}) = RT\ln\frac{P}{P^{\text{id}}} + RTB_{2P}P + \frac{RTB_{3P}}{2}P^2 + \cdots$$

Ora si usi l'equazione 22.64 (va considerato che $P = P^{\text{id}}$ nella 22.64) per ottenere

$$\overline{G}(T,P) - G^\circ(T) = RT\ln P + RTB_{2P}P + \frac{RTB_{3P}}{2}P^2 + \cdots \tag{1}$$

a $P^\circ = 1$ bar. Ora si usi l'equazione 22.31*a* per avere

$$\overline{S}(T,P) - S^\circ(T) = -R\ln P - \frac{d(RTB_{2P})}{dT}P - \frac{1}{2}\frac{d(RTB_{3P})}{dT}P^2 + \cdots \tag{2}$$

a $P^\circ = 1$ bar. Ora si faccia uso di $\overline{G} = \overline{H} - T\overline{S}$, ottenendo

$$\overline{H}(T,P) - H^\circ(T) = -RT^2\frac{dB_{2P}}{dT}P - \frac{RT^2}{2}\frac{dB_{3P}}{dT}P^2 + \cdots \tag{3}$$

Adesso si usi il fatto che $\overline{C}_P = (\partial\overline{H}/\partial T)_P$ per ottenere

$$\overline{C}_P(T,P) - C_P^\circ(T) = -RT\left[2\frac{dB_{2P}}{dT} + T\frac{d^2B_{2P}}{dT^2}\right]P - \frac{RT}{2}\left[2\frac{dB_{3P}}{dT} + T\frac{d^2B_{3P}}{dT^2}\right]P^2 + \cdots \tag{4}$$

Si possono ricavare gli sviluppi per $\overline{U}$ e $\overline{A}$ utilizzando le equazioni $\overline{H} = \overline{U} + P\overline{V} = \overline{U} + RTZ$ e $\overline{G} = \overline{A} + P\overline{V} = \overline{A} + RTZ$. Si dimostri che

$$\overline{U} - U^\circ = -RT\left(B_{2P} + T\frac{dB_{2P}}{dT}\right)P - RT\left(B_{3P} + \frac{T}{2}\frac{dB_{3P}}{dT}\right)P^2 + \cdots \tag{5}$$

e

$$\overline{A} - A^\circ = RT\ln P - \frac{RTB_{3P}}{2}P^2 + \cdots \tag{6}$$

a $P^\circ = 1$ bar.

22–44. In questo esercizio, dedurremo l'equazione

$$\overline{H}(T,P) - H^\circ(T) = RT(Z-1) + \int_{\overline{V}^{\text{id}}}^{\overline{V}}\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]d\overline{V}'$$

in cui $\overline{V}^{\text{id}}$ è un volume (molare) molto grande, che assicura che il gas si comporti idealmente. Si inizi con $dH = TdS + VdP$ per ricavare

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \overline{V}}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial \overline{V}}\right)_T + V\left(\frac{\partial P}{\partial \overline{V}}\right)_T$$

e si sfrutti una delle relazioni di Maxwell per $(\partial S/\partial V)_T$ per ottenere

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

Ora si integri per parti da un limite di gas ideale a un limite arbitrario per ottenere l'equazione desiderata.

22–45. Usando il risultato dell'esercizio 22–44, dimostrare che per un gas ideale H è indipendente dal volume. Cosa si può dire nel caso di un gas la cui equazione di stato è $P(\overline{V} - b) = RT$? Per questa equazione di stato, U dipende dal volume? Spiegare ogni differenza.

22–46. Usando il risultato dell'esercizio 22–44, dimostrare che vale

$$\overline{H} - H^\circ = \frac{RTb}{\overline{V} - b} - \frac{2a}{\overline{V}}$$

per l'equazione di van der Waals.

22–47. Usando il risultato dell'esercizio 22–44, dimostrare che vale

$$\overline{H} - H^\circ = \frac{RTB}{\overline{V} - B} - \frac{A}{T^{1/2}(\overline{V} + B)} - \frac{3A}{2BT^{1/2}}\ln\frac{\overline{V} + B}{\overline{V}}$$

per l'equazione di Redlich-Kwong.

22–48. Abbiamo introdotto l'effetto di Joule-Thomson e il coefficiente di Joule-Thomson negli esercizi che vanno dal 19–52 al 19–54. Il coefficiente di Joule-Thomson è definito dall'espressione

$$\mu_{\text{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

ed è una misura diretta della variazione di temperatura attesa quando un gas viene fatto espandere attraverso una strozzatura. Possiamo fare uso di una delle equazioni ricavate in questo capitolo per ottenere un'equazione operativa conveniente per μ_{JT}. Si dimostri che

$$\mu_{\text{JT}} = \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]$$

Si faccia uso di questo risultato per mostrare che $\mu_{\text{JT}} = 0$ per un gas ideale.

22–49. Si usi l'equazione di stato del viriale nella forma

$$\frac{P\overline{V}}{RT} = 1 + \frac{B_{2V}(T)}{RT}P + \cdots$$

per dimostrare che

$$\mu_{\text{JT}} = \frac{1}{C_P^{\text{id}}}\left[T\frac{dB_{2V}}{dT} - B_{2V}\right] + O(P)$$

Si verifica che B_{2V} è una quantità negativa e dB_{2V}/dT è positiva per $T^* < 3.5$ (si veda la figura 16.15), cosicché μ_{JT} è positivo a basse temperature. Pertanto, in queste condizioni il gas si raffredderà espandendosi. (Si veda l'esercizio 22–48.)

22–50. Dimostrare che

$$\mu_{\text{JT}} = -\frac{b}{C_P}$$

nel caso di un gas che segue l'equazione di stato $P(\overline{V} - b) = RT$. (Si veda l'esercizio 22–48).

22–51. Il secondo coefficiente del viriale per un potenziale di buca quadrata è (equazione 16.41)

$$B_{2V}(T) = b_0[1 - (\lambda^3 - 1)(e^{\varepsilon/k_BT} - 1)]$$

Si dimostri che

$$\mu_{JT} = \frac{b_0}{C_P}\left[(\lambda^3 - 1)\left(1 + \frac{\varepsilon}{k_BT}\right)e^{\varepsilon/k_BT} - \lambda^3\right]$$

dove $b_0 = 2\pi\sigma^3 N_A/3$. Dati i seguenti parametri di buca quadrata, si calcoli μ_{JT} a 0 °C e si confrontino i valori ottenuti con i valori sperimentali elencati. Si assuma $C_P = 5R/2$ per Ar e $7R/2$ per N_2 e CO_2.

Gas	$b_0/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	λ	ε/k_B	$\mu_{JT}(\text{sperim})/\text{K}\cdot\text{atm}^{-1}$
Ar	39.87	1.85	69.4	0.43
N_2	45.29	1.87	53.7	0.26
CO_2	75.79	1.83	119	1.3

22–52. La temperatura alla quale il coefficiente di Joule-Thomson cambia segno si chiama *temperatura di inversione di Joule-Thomson*, T_i. La temperatura di inversione di Joule-Thomson a basse pressioni per il potenziale di buca quadrata si ottiene ponendo $\mu_{JT} = 0$ nell'esercizio 22–51. Questo modo di procedere conduce a un'equazione per k_BT/ε in termini di λ^3 che non può essere risolta analiticamente. Si risolva numericamente l'equazione per calcolare T_i per i tre gas dati nell'esercizio precedente. I valori sperimentali sono 794 K, 621 K e 1500 K rispettivamente per Ar, N_2 e CO_2.

22–53. Si usino i dati dell'esercizio 22–51 per stimare l'abbassamento di temperatura quando ognuno dei gas subisce un'espansione da 100 atm a 1 atm.

22–54. Quando un elastico viene teso, esso esercita una forza di richiamo, f, che è una funzione della sua lunghezza L e della sua temperatura T. Il lavoro svolto è dato da

$$w = \int f(L,T)dL \tag{1}$$

Perchè non c'è il segno negativo di fronte all'integrale, come nell'equazione 19.2 per il lavoro P-V? Dato che la variazione di volume dovuta all'allungamento dell'elastico è trascurabile, di dimostri che

$$dU = TdS + fdL \tag{2}$$

e che

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T + f \tag{3}$$

Facendo uso della definizione $A = U - TS$, si mostri che l'equazione 2 diventa

$$dA = -SdT + fdL \tag{4}$$

e si ricavi la relazione di Maxwell

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \tag{5}$$

Si sostituisca l'equazione 5 nella 3 per ottenere l'analogo dell'equazione 22.22

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L$$

Per molti sistemi elastici, si osserva che la dipendenza della forza dalla temperatura è lineare. Definiamo un *elastico ideale* tramite

$$f = T\phi(L) \qquad \text{(elastico ideale)} \tag{6}$$

Si dimostri che per un elastico ideale si ha $(\partial U/\partial L)_T = 0$. Si confronti questo risultato con $(\partial U/\partial V)_T = 0$ nel caso di un gas ideale.

Ora consideriamo ciò che accade quando allunghiamo un elastico rapidamente (e, pertanto, adiabaticamente). In questo caso, si ha $dU = dw = fdL$. Si usi il fatto che per un elastico ideale U dipende solo dalla temperatura per far vedere che

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L dT = fdL \tag{7}$$

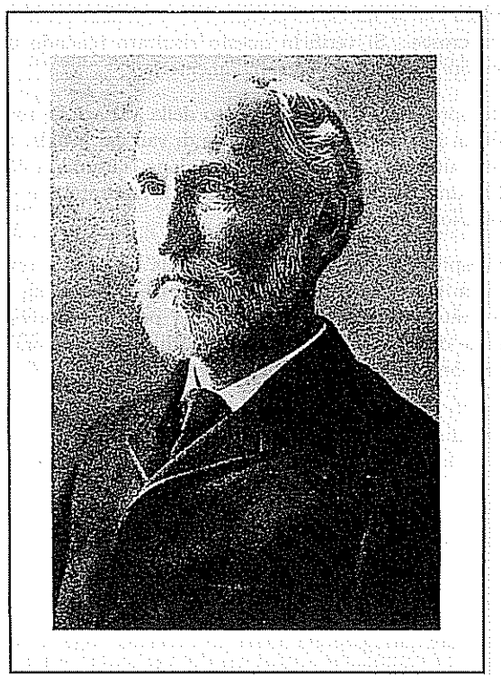
La grandezza $(\partial U/\partial T)_L$ è una capacità termica, perciò l'equazione 7 diventa

$$C_L dT = fdL \tag{8}$$

Ora si arguisca che se un elastico viene improvvisamente allungato, allora la sua temperatura cresce. Si verifichi questo risultato tenendo un elastico contro il labbro superiore e poi tirandolo rapidamente.

22–55. Si ricavi un'espressione per ΔS nel caso della variazione reversibile isoterma di una mole di un gas che segue l'equazione di van der Waals. Si sfrutti il risultato ottenuto per calcolare ΔS per la compressione isoterma a 400 K di una mole di etano da 10.0 dm^3 a 1.00 dm^3. Si confronti il risultato con ciò che si otterrebbe usando l'equazione del gas ideale.

22–56. Si ricavi un'espressione per ΔS nel caso della variazione reversibile isoterma di una mole di un gas che segue l'equazione di Redlich-Kwong (equazione 16.7). Si sfrutti il risultato ottenuto per calcolare ΔS per la compressione isoterma a 400 K di una mole di etano da 10.0 dm^3 a 1.00 dm^3. Si confronti il risultato con ciò che si otterrebbe usando l'equazione del gas ideale.



Josiah Willard Gibbs nacque a New Haven, nel Connecticut, l'11 febbraio 1839, e ivi morì nel 1903. Ricevette il Ph.D. in ingegneria dall'Università di Yale nel 1863, il secondo dottorato in scienza ed il primo in ingegneria assegnato negli Stati Uniti. Si trattenne a Yale, per vari anni senza salario, e vi rimase per il resto della sua vita. Nel 1878 Gibbs pubblicò un lavoro lungo e originale sulla termodinamica intitolato "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances" nelle *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences* Oltre ad introdurre il concetto di potenziale chimico, Gibbs fece conoscere quella che ora viene chiamata regola delle fasi di Gibbs, che mette in relazione il nimero di componenti (C) ed il numero di fasi (P) di un sistema, col numero di gradi di libertà (F, il numero di variabili, come la temperatura e la pressione, che possono essere fatte variare indipendentemente) attraverso l'equazione $F = C - 2 - P$. Tuttavia, a causa del suo austero stile di scrittura e dell'oscurità della rivista in cui pubblicava, questo importante lavoro non fu apprezzato come meritava. Fortunatamente, Gibbs mandò alcune copie ad un certo numero di eminenti scienziati europei. Maxwell e van der Waals apprezzarono immediatamente l'importanza del lavoro e fecero in modo che venisse conosciuto in Europa. Alla fine, Gibbs ricevette il riconoscimento che gli era dovuto e finalmente l'Università di Yale gli offrì un posto retribuito nel 1880. Gibbs era una persona modesta e senza pretese, e visse a New Haven nella sua casa di famiglia per tutta la vita.

Capitolo 23

Gli equilibri di fase

La relazione tra tutte le fasi di una sostanza a diverse temperature e pressioni si può rappresentare sinteticamente con un diagramma di fase. In questo capitolo studieremo le informazioni contenute nei diagrammi di fase e le conseguenze termodinamiche di queste informazioni. In particolare analizzeremo la dipendenza dalla temperatura e dalla pressione di una sostanza in termini di energia di Gibbs, utilizzando il fatto che la fase con energia di Gibbs minima sarà sempre la più stabile.

Molti sistemi termodinamici di un certo interesse consistono di due o più fasi in equilibrio tra loro. Ad esempio, la fase solida e la fase liquida di una sostanza al punto di fusione sono in equilibrio fra loro. Così, l'analisi di un tale sistema in funzione della temperatura e della pressione fornisce la dipendenza dalla pressione del punto di fusione. Una tra le più insolite proprietà dell'acqua è che il punto di fusione del ghiaccio decresce con l'aumentare della pressione. In questo capitolo vedremo che tale proprietà è diretta conseguenza del fatto che raffreddandosi l'acqua si dilata, ovvero che il volume molare dell'acqua liquida è minore di quello del ghiaccio. Ricaveremo anche un'espressione che ci permetterà di calcolare la pressione di vapore di un liquido in funzione della temperatura a partire dalla sua entalpia di vaporizzazione. Questi risultati si possono comprendere utilizzando una grandezza chiamata potenziale chimico, che è una delle funzioni della termodinamica chimica più utili. Vedremo che il potenziale chimico è analogo al potenziale elettrico. Proprio come la corrente elettrica fluisce da una regione di elevato potenziale elettrico ad una regione di basso potenziale elettrico, la materia fluisce da una regione ad alto potenziale chimico verso una regione a basso potenziale chimico. Nell'ultima parte del capitolo ricaveremo un'espressione termodinamica statistica del potenziale chimico e vedremo come calcolarla in termini di quantità molecolari o spettroscopiche.

23.1. Il diagramma di fase riassume il comportamento solido–liquido–gas di una sostanza

Dovreste ricordare dalla chimica generale che è possibile sintetizzare il comportamento solido-liquido-gas di una sostanza per mezzo di un diagramma di fase, che indica in quali condizioni di pressione e temperatura i diversi stati fisici di una sostanza esistono in equilibrio. La figura 23.1 illustra il diagramma di fase del benzene, una sostanza tipica. Si noti che vi sono tre regioni principali in questo

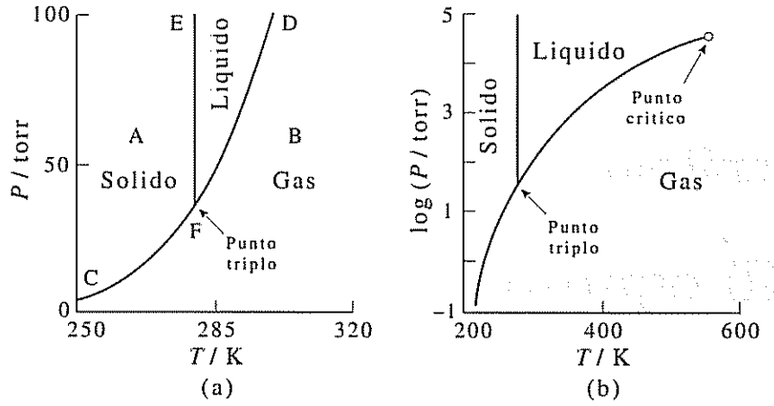


Figura 23.1
Il diagramma di fase del benzene, (a) presentato come P in funzione di T, e (b) $\log P$ in funzione di T. Il diagramma $\log P$ in funzione di T comprime l'asse verticale.

diagramma. Ogni punto interno ad una di queste regioni indica una pressione ed una temperatura alle quali la singola fase si trova all'equilibrio. Ad esempio, secondo la figura 23.1, il benzene esiste come solido a 60 torr e 260 K (punto A), e come gas a 60 torr e 300 K (punto B).

Le linee che separano le tre regioni indicano le pressioni e le temperature alle quali due fasi possono coesistere in equilibrio. Per esempio, in ogni punto della linea che separa le regioni del solido e del gas (linea CF), il benzene si trova come gas e solido in equilibrio fra loro. Questa linea è chiamata curva di coesistenza solido-gas. Come tale, essa specifica la pressione di vapore del benzene solido in funzione della temperatura. Analogamente, la linea che separa le regioni del liquido e del gas (linea FD) fornisce la pressione di vapore del benzene liquido in funzione della temperatura, e la linea che separa le regioni del solido e del liquido (linea FE) fornisce il punto di fusione del benzene in funzione della pressione. Si noti che le tre curve del diagramma di fase si intersecano in un punto (punto F), in cui le fasi solida, liquida e gassosa del benzene coesistono in equilibrio. Questo punto viene chiamato *punto triplo*, che per il benzene si trova a 278.7 K (5.5 °C) e 36.1 torr.

ESEMPIO 23.1 Sperimentalmente, la pressione di vapore del benzene liquido è data da

$$\ln(P/\text{torr}) = -\frac{4110\text{ K}}{T} + 18.33 \qquad 273\text{ K} < T < 300\text{ K}$$

e la pressione di vapore del benzene solido è data da

$$\ln(P/\text{torr}) = -\frac{5319\text{ K}}{T} + 22.67 \qquad 250\text{ K} < T < 280\text{ K}$$

Calcolare la pressione e la temperatura al punto triplo del benzene.

Soluzione
Le fasi solida, liquida e gassosa del benzene coesistono al punto triplo. Quindi, queste due equazioni per la pressione di vapore devono dare, al punto triplo, lo stesso valore. Uguagliando le due espressioni di $\ln P$ viste sopra si ha

$$-\frac{4110\text{ K}}{T} + 18.33 = -\frac{5319\text{ K}}{T} + 22.67$$

cioè $T = 278.7$ K, o 5.5 °C. La pressione al punto triplo è data da $\ln(P/\text{torr}) = 3.58$, ossia $P = 36.1$ torr.

All'interno di una regione dove esiste una sola fase, si devono specificare sia la pressione sia la temperatura, e diciamo che in una regione in cui è presente una sola fase di una sostanza pura vi sono due gradi di libertà. Lungo una qualsiasi curva di coesistenza, per individuare un punto è sufficiente la temperatura o la pressione, così diciamo che c'è un grado di libertà. Il punto triplo è un punto fisso, perciò affermiamo che lì non ci sono gradi di libertà. Se pensiamo a P e T come gradi di libertà del sistema, allora il numero di gradi di libertà, f, in qualsiasi punto di un diagramma di fase di una sostanza pura, è dato da $f = 3 - p$, dove p è il numero di fasi che coesistono in equilibrio in quel punto.

Se partiamo dall'asse delle pressioni a 760 torr (2.88 sull'asse verticale in figura 23.1*b*) e ci muoviamo orizzontalmente a destra nel diagramma di fase del benzene, possiamo osservare come si comporta il benzene aumentando la temperatura alla pressione costante di 760 torr (una atmosfera). Per temperature al di sotto di 278.7 K, il benzene esiste solo allo stato solido. A 278.7 K (5.5 °C), raggiungiamo la curva di coesistenza solido-liquido, e a quel punto il benzene fonde. Questo punto viene chiamato *punto di fusione normale*. (Il punto di fusione alla pressione di un bar è chiamato *punto di fusione standard*.) Quindi, per temperature comprese tra 278.7 K e 353.2 K (80.1 °C), il benzene esiste solo come liquido. Alla curva di coesistenza liquido-gas (353.2 K), il benzene bolle ed esiste pertanto come gas a temperature maggiori di 353.2 K. Si noti che se fossimo partiti da una pressione inferiore a 760 torr (ma superiore al punto triplo), il punto di fusione sarebbe stato circa lo stesso di quello a 760 torr (poiché la curva di coesistenza solido-liquido è molto ripida), ma il punto di ebollizione sarebbe inferiore a 353.2 K. Similmente, ad una pressione maggiore di 760 torr, il punto di fusione è circa lo stesso di quello a 760 torr, ma il punto di ebollizione è maggiore di 353.2 K. Così, la curva di coesistenza liquido-gas può anche essere interpretata come il punto di fusione del benzene in funzione della pressione e la curva di coesistenza solido-liquido come il punto di fusione in funzione della pressione. La figura 23.2 mostra il punto di fusione del benzene in funzione della pressione sino a 10 000 atm. La pendenza di questa curva è di 0.0293 °C atm^{-1} attorno a 760 torr, il che indica che il punto di fusione è abbastanza insensibile alla pressione. Il punto di fusione del benzene aumenta di circa un grado andando da una pressione di 1 atm ad una di 34 atm. In contrapposizione, la figura 23.3 rappresenta un grafico del punto di ebollizione del benzene in funzione della pressione; esso mostra che il punto di ebollizione dipende fortemente dalla pressione. Ad esempio, la pressione atmosferica normale ad un'altitudine di 10 000 piedi (3100 m) è di 500 torr, così secondo la figura 23.3, a questa altitudine il benzene bolle a 67 °C. (Si ricordi che il punto di ebollizione è definito come la temperatura alla quale la pressione di vapore uguaglia la pressione

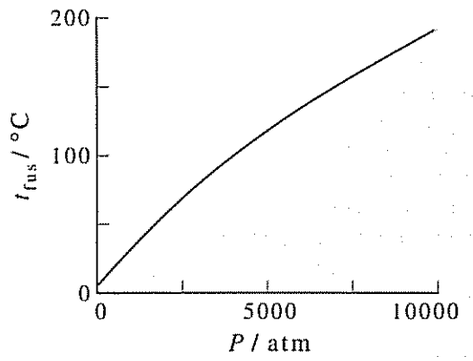


Figura 23.2
Grafico del punto di fusione del benzene in funzione della pressione. Si noti che il punto di fusione cresce lentamente con la pressione. (Si noti che le scale degli assi orizzontali nelle figure 23.2 e 23.3 sono molto diverse.)

© 88-08- 7640

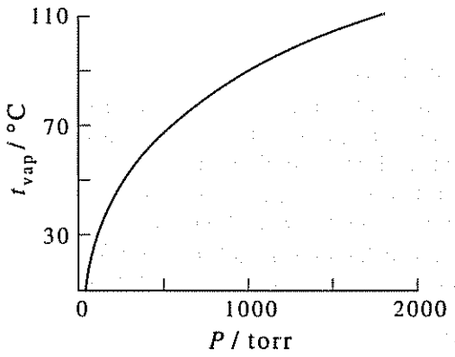


Figura 23.3
Grafico del punto di ebollizione del benzene in funzione della pressione. Si noti che il punto di ebollizione dipende fortemente dalla pressione. (Va considerato che le scale degli assi orizzontali nelle figure 23.2 e 23.3 sono diverse.)

atmosferica.) Il punto di ebollizione ad una atmosfera esatta è chiamato punto di ebollizione normale. Il punto di ebollizione esatto per 1 bar è chiamato punto di ebollizione standard.

ESEMPIO 23.2 La pressione di vapore del benzene si può esprimere con la seguente formula empirica

$$\ln(P/\text{torr}) = -\frac{3884\ \text{K}}{T} + 17.63$$

Utilizzare tale formula per dimostrare che il benzene bolle a 67 °C quando la pressione atmosferica è di 500 torr.

Soluzione
Il benzene bolle quando la sua pressione di vapore è uguale alla pressione atmosferica. Pertanto si ha $P = 500$ torr, così abbiamo

$$\ln 500 = -\frac{3884\ \text{K}}{T} + 17.63$$

cioè $T = 340.2$ K, o 67.1 °C.

L'esempio 23–1 mostra che la pressione del benzene al punto triplo è di 36.1 torr. Si noti dalla figura 23.1 che se la pressione è minore di 36.1 torr, aumentando la temperatura il benzene non fonde, ma *sublima*; cioè passa direttamente dalla fase solida alla fase gassosa. Se una sostanza ha una pressione del punto triplo superiore ad una atm, alla pressione di un'atmosfera essa sublimerà piuttosto che fondere. Una sostanza ben nota che gode di questa proprietà è il biossido di carbonio, la cui fase solida viene chiamata ghiaccio secco perché non liquefa alla pressione atmosferica. La figura 23.4 illustra il diagramma di fase del biossido di carbonio. La pressione al punto triplo di CO_2 è di 5.11 atm, perciò osserviamo che CO_2 sublima ad una atm. La temperatura di sublimazione normale di CO_2 è di 195 K (−78 °C).

La figura 23.5 mostra il diagramma di fase dell'acqua. L'acqua ha l'insolita proprietà per la quale il punto di fusione si abbassa con il crescere della pressione (figura 23.6). Questo comportamento si riflette, nel diagramma di fase dell'acqua, nella pendenza della curva di coesistenza solido-liquido. La curva di coesistenza solido-liquido punta verso l'alto a sinistra (ha una pendenza negativa), anche se

© 88-08- 7640

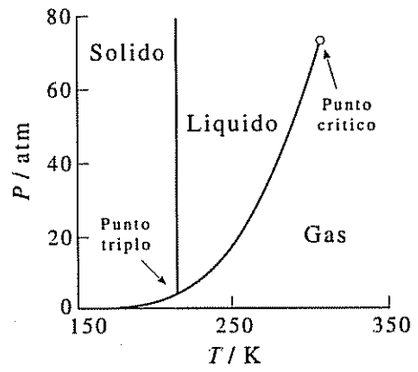


Figura 23.4
Diagramma di fase del biossiodo di carbonio. Si noti che la pressione del punto triplo del biossido di carbonio è maggiore di una atm. Di conseguenza il biossido di carbonio sublima alla pressione atmosferica.

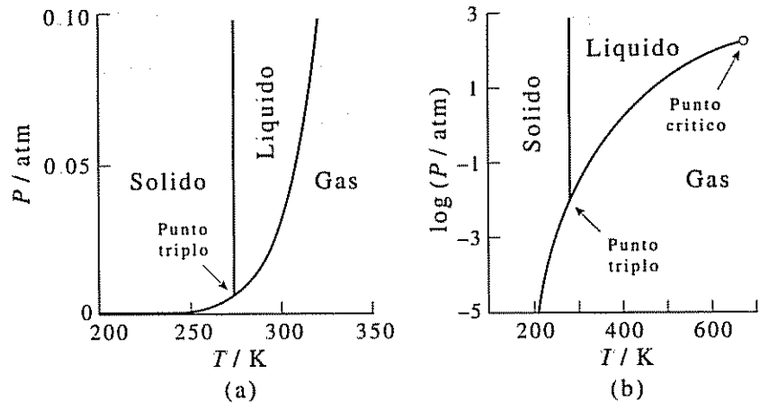


Figura 23.5
Diagramma di fase dell'acqua, rappresentato con (a) P in funzione di T, e (b) $\log P$ in funzione di T. Il grafico con $\log P$ in funzione di T concentra l'asse orizzontale. Anche se è difficile da distinguere a causa della scala della figura, il punto di fusione dell'acqua si abbassa con il crescere della pressione.

è difficile capirlo dal diagramma di fase, per l'elevata pendenza della curva stessa. Numericamente, l'inclinazione della curva attorno al valore di una atm è di -130 atm $\cdot$ K^{-1}. Vedremo nel paragrafo 23–3 che la ragione del fatto che il punto di fusione dell'acqua si abbassi con l'aumentare della pressione è che il volume molare del ghiaccio è maggiore di quello dell'acqua a parità di condizioni. L'antimonio e il bismuto sono altre due sostanze che si dilatano raffreddandosi. La maggior parte delle sostanze, comunque, si contrae mentre si raffredda.

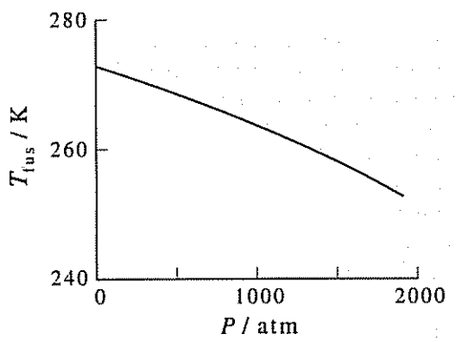


Figura 23.6
Grafico del punto di fusione dell'acqua in funzione della pressione. Il punto di fusione dell'acqua si abbassa all'aumentare della pressione.

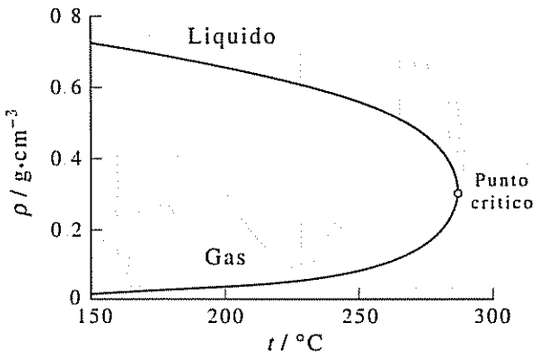


Figura 23.7
Grafico delle densità ortobariche delle fasi liquida e di vapore del benzene in equilibrio lungo la curva di coesistenza liquido-vapore. Si noti che le densità delle fasi liquida e di vapore si avvicinano l'una all'altra e diventano uguali al punto critico (289 °C).

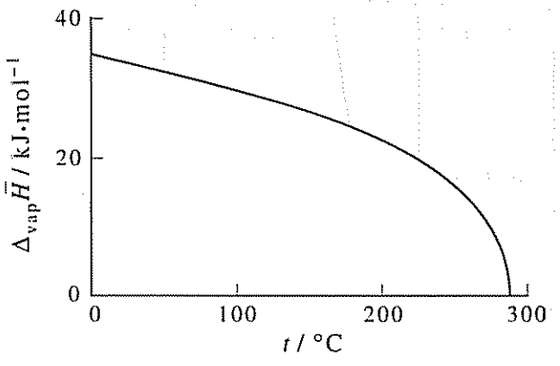


Figura 23.8
Valori sperimentali dell'entalpia molare di vaporizzazione del benzene in funzione della temperatura. Il valore di $\Delta_{vap}\overline{H}$ decresce con l'aumentare della temperatura e scende a zero alla temperatura critica, 289 °C.

In ognuna delle figure 23.1 (benzene), 23.4 (biossido di carbonio), e 23.5 (acqua), la curva di coesistenza liquido-gas termina bruscamente al punto critico. (Si ricordi che abbiamo discusso il comportamento critico dei gas nel paragrafo 16–3.) Avvicinandosi al punto critico lungo la curva di coesistenza liquido-gas, la differenza tra la fase liquida e gassosa diventa sempre meno netta, finché scompare del tutto al punto critico. Ad esempio, facendo un grafico delle densità delle fasi liquida e di vapore in equilibrio tra loro lungo la curva di coesistenza liquido-vapore (tali densità sono dette *densità ortobariche*), vediamo che queste densità si avvicinano l'una all'altra e divengono uguali al punto critico (figura 23.7). La fase liquida e la fase di vapore semplicemente si amalgamano insieme in una singola fase fluida. Analogamente, l'entalpia molare di vaporizzazione decresce lungo questa curva.

La figura 23.8 illustra valori sperimentali dell'entalpia molare del benzene in funzione della temperatura. Si noti che il valore di $\Delta_{vap}\overline{H}$ decresce con l'aumentare della temperatura e scende a zero alla temperatura critica (289 °C per il benzene). I dati nella figura 23.8 riflettono il fatto che la differenza tra un liquido e il suo vapore decresce avvicinandosi al punto critico. Poiché le due fasi divengono sempre meno distinte di mano in mano che ci si avvicina al punto critico per poi fondersi in una sola fase, la quantità $\Delta_{vap}S = S(\text{gas}) - S(\text{liquido})$ diventa nulla al punto critico. Quindi, anche $\Delta_{vap}H = T\Delta_{vap}S$ diventa nulla in tale punto. Al di sopra del punto critico non c'è alcuna distinzione tra un liquido e un gas, e il gas non può essere liquefatto, per quanto possa essere grande la pressione.

Un bell'esempio accademico illustra il concetto della temperatura critica. Innanzitutto, suggeriamo di riempire un tubo di vetro con un liquido come l'esafluoruro di zolfo. (La temperatura critica dell'esafluoruro di zolfo è 45.5 °C, che si raggiunge agevolmente.) Dopo aver evacuato tutta l'aria in modo che il tubo contenga solo esafluoruro di zolfo puro, sigilliamo il tubo. Al di sotto di 45.5 °C, il tubo conterrà due strati, la fase liquida e la fase solida, separate da un menisco. Ora, come il tubo e i suoi componenti vengono riscaldati, il menisco diviene meno distinto e, proprio nel momento in cui la temperatura critica viene raggiunta, il menisco sparisce totalmente, e il tubo diventa trasparente [SF_6(g) è incolore]. Quando il tubo e il suo contenuto vengono raffreddati, la fase liquida e il menisco compaiono improvvisamente alla temperatura critica.

Un liquido molto vicino alla sua temperatura critica cambia costantemente stato, da liquido a solido, provocando fluttuazioni nella densità da una regione ad un'altra. Queste fluttuazioni causano una diffusione della luce molto accentuata (una sorta di nebbia finemente dispersa) e il sistema acquista le sembianze del latte. Tale effetto è noto come *opalescenza critica*. Queste fluttuazioni sono difficili da studiare sperimentalmente perché la gravità fa sì che le fluttuazioni stesse siano distorte. Per vincere l'effetto della gravità, un gruppo di scienziati, ingegneri e tecnici hanno progettato un esperimento per misurare la luce laser diffusa dallo xeno al suo punto critico a bordo della navicella spaziale Columbia. Dopo alcuni esperimenti preliminari, nella missione della Columbia del Marzo 1996, furono in grado di misurare i dettagli delle fluttuazioni in un intorno di pochi microkelvin della temperatura critica dello xeno (289.72 K). Nessun altro esperimento di microgravità ha richiesto tante ore quanto questo, e i risultati ci forniscono una conoscenza dettagliata della transizione di fase liquido-vapore e dell'interfaccia liquido-vapore.

A causa dell'esistenza di un punto critico, un gas può trasformarsi in liquido anche senza passare dallo stato a due fasi. Si parta semplicemente dalla regione del vapore nel diagramma di fase e si entri nella regione del liquido passando attorno al punto critico. Il gas passa gradualmente e con continuità allo stato liquido senza che compaia una regione a due fasi e senza alcuna apparente condensazione.

Ci si potrebbe domandare se la curva di coesistenza solido-liquido termini bruscamente, come fa la curva di coesistenza liquido-gas. La natura propria di un punto critico richiede che si passi da una fase ad un'altra in maniera graduale, continua. Poiché le fasi liquida e gassosa sono entrambe fasi fluide, la differenza tra loro é puramente una differenza di condizione piuttosto che di reale struttura. D'altro canto, una fase liquida e una fase solida, o due diverse fasi solide di quella sostanza, sono qualitativamente differenti perché hanno strutture intrinsecamente diverse. Non è possibile passare da una fase ad un'altra in modo graduale e continuo. Un punto critico, quindi, non può esistere per tali fasi, e la curva di coesistenza

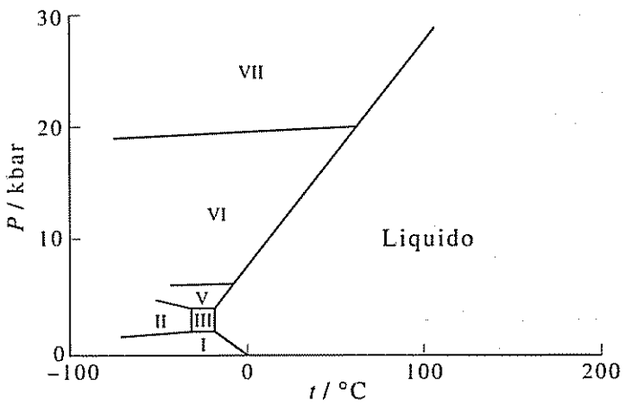


Figura 23.9
Il diagramma di fase dell'acqua alle alte pressioni mostra sei fasi stabili del ghiaccio.

che separa queste fasi continua indefinitamente, oppure interseca le curve di coesistenza di altre fasi. Infatti, molte sostanze esibiscono una varietà di fasi solide alle alte pressioni, e la figura 23.9 ci fa vedere il diagramma di fase dell'acqua alle alte pressioni, con diverse fasi solide distinte. Il ghiaccio (I) è il ghiaccio "normale" che si ha ad una atm, e gli altri tipi di ghiaccio sono diverse forme cristalline di H_2O solida, che sono stabili a pressioni molto elevate. Si noti, ad esempio, che il ghiaccio (VII) è stabile ad una temperatura ben al di sopra di 0 °C, e perfino sopra a 100 °C, ma si forma solo alle alte pressioni.

23.2. L'energia di Gibbs di una sostanza è in stretto rapporto con il suo diagramma di fase

Ritorniamo alla figura 22.7 in cui viene rappresentato un grafico dell'energia molare di Gibbs del benzene in funzione della temperatura. Come mostra la figura, l'energia molare di Gibbs è una funzione continua della temperatura, ma c'è una discontinuità nella pendenza di $\overline{G}(T)$ in funzione di T ad ogni transizione di fase. La figura 23.10a è un ingrandimento del grafico di $\overline{G}(T)$ in funzione di T nella zona intorno al punto di fusione del benzene (279 K). I prolungamenti tratteggiati rappresentano l'energia di Gibbs del liquido sovraraffreddato e del solido sovrariscaldato (ipotetico). Spostiamoci lungo la curva di $\overline{G}(T)$ in funzione di T nella figura 23.10a aumentando la temperatura. Lungo il ramo della fase solida, $\overline{G}(T)$ decresce con una pendenza $(\partial\overline{G}/\partial T)_P = -\overline{S}^{\,s}$. Quando raggiungiamo il punto di fusione, passiamo al ramo del liquido poiché l'energia di Gibbs della fase liquida è minore di quella della fase solida. La pendenza della curva nella fase liquida è minore di quella nella fase solida perché $(\partial\overline{G}/\partial T)_P = -\overline{S}^{\,l}$ e $\overline{S}^{\,l} > \overline{S}^{\,s}$. Quindi, l'energia molare di Gibbs della fase liquida deve essere minore di quella della fase solida ad alte temperature. Il prolungamento tratteggiato del ramo solido rappresenta il solido sovrariscaldato (ipotetico), che anche se dovesse presentarsi, sarebbe instabile nei confronti del liquido e tenderebbe a convertirsi in liquido. Le curve tratteggiate rappresentano i cosiddetti stati metastabili. La figura 23.10b illustra la transizione dal liquido al gas nel punto di ebollizione normale (353 K) del benzene. Il punto di ebollizione si raggiunge quando si intersecano i rami del liquido e del gas nelle curve $\overline{G}(T)$ in funzione di T. La pendenza del ramo del gas è maggiore di quella del tratto liquido per il fatto che $\overline{S}^{\,g} > \overline{S}^{\,l}$, e pertanto l'energia molare di Gibbs del gas deve essere minore di quella del liquido ad alte temperature.

Dall'equazione $G = H - TS$ possiamo comprendere per quale motivo la fase solida è favorita alle basse temperature mentre la fase di vapore è favorita alle

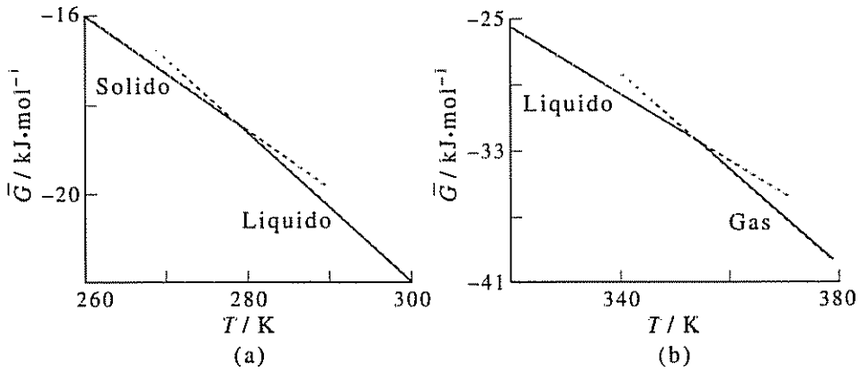


Figura 23.10
Grafico di $\overline{G}(T)$ in funzione T per il benzene nella zona intorno (a) al suo punto di fusione (279 K) e (b) al suo punto di ebollizione (353 K).

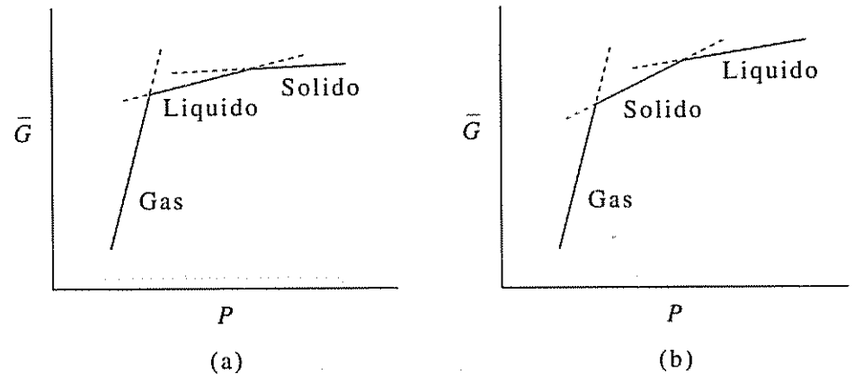


Figura 23.11
Grafico di $\overline{G}(P)$ in funzione di P che illustra i rami del gas, del liquido e del solido ad una temperatura vicina al punto triplo. (a) Una sostanza "normale" ($\overline{V}^{\,s} < \overline{V}^{\,l}$) è rappresentata ad una temperatura al di sopra della temperatura del punto triplo, in cui vediamo una progressione gas-liquido-solido con l'aumento della pressione. (b) Una sostanza come l'acqua ($\overline{V}^{\,s} > \overline{V}^{\,l}$) viene descritta ad una temperatura minore di quella del punto triplo, in cui osserviamo una progressione gas-solido-liquido.

alte temperature. Alle basse temperature il termine TS è piccolo in confronto a H; così una fase solida è favorita alle basse temperature perchè fra le tre fasi è quella che ha l'entalpia minore. Alle alte temperature, d'altra parte, H è piccola in confronto al termine TS, così vediamo che la fase di vapore con la sua entropia relativamente grande è favorita alle alte temperature. La fase liquida, che, sia per quanto riguarda l'energia sia per il disordine, è intermedia tra la fase solida e la fase gassosa, risulta favorita alle temperature intermedie.

È istruttivo, inoltre, dare un'occhiata all'energia molare di Gibbs come funzione della pressione a temperatura costante. Va ricordato che $(\partial\overline{G}/\partial P)_T = \overline{V}$, cosicchè la pendenza di G in funzione di P è sempre positiva. Per la maggior parte delle sostanze, si ha $\overline{V}^{\,g} \gg \overline{V}^{\,l} > \overline{V}^{\,s}$, quindi la pendenza del ramo gassoso è maggiore di quella del ramo liquido, che a sua volta è maggiore di quella del ramo solido. Nella figura 23.11a è schematizzato un grafico di $\overline{G}(P)$ in funzione di P facendo vedere i tratti del vapore, del gas e del solido ad una temperatura appena superiore a quella del punto triplo. Aumentando la pressione, ci muoviamo lungo il ramo gassoso di $\overline{G}(P)$ sino ad intercettare il ramo del liquido, punto in cui il gas condensa in un liquido. Continuando ad aumentare la pressione, raggiungiamo il tratto del solido, che necessariamente giace al di sotto del tratto del liquido. Il percorso appena seguito nella figura 23.11a corrisponde a muoversi lungo una linea verticale che giace proprio a destra del punto triplo nel diagramma di fase di una sostanza "normale" come il benzene. Per una sostanza come l'acqua, tuttavia, $\overline{V}^{\,s} > \overline{V}^{\,l}$ almeno per pressioni modeste, così il grafico di $\overline{G}(P)$ in funzione di P appare come quello della figura 23.11b. Il risalire lungo la curva di $\overline{G}(P)$ per pressioni crescenti nella figura 23.11b equivale a muoversi lungo una linea verticale appena a sinistra del punto triplo nel diagramma di fase dell'acqua.

La figura 23.12 illustra il comportamento di $\overline{G}(P)$ in funzione di P, ad un certa gamma di temperature, per una sostanza normale come il benzene. Nella figura 23.12, la parte (a) mostra $\overline{G}(P)$ in funzione di P per una temperatura minore della temperatura del punto triplo. In questo caso, aumentando la pressione andiamo direttamente dalla fase gassosa alla fase solida. L'energia molare di Gibbs della fase liquida a queste temperature si trova più in alto sia di quella del solido sia di quella del gas, e non rientra nella figura. La (b) mostra la situazione dell'energia molare di Gibbs alla temperatura del punto triplo. Al punto triplo le curve dell'energia di Gibbs di ciascuna di queste tre fasi si intersecano, e per una sostanza "normale" come il benzene, l'energia di Gibbs della fase solida si trova più in basso di quella della fase liquida per pressioni al di sopra della pressione del punto triplo. La parte (c) illustra le energie di Gibbs alle temperature leggermente minori di quella della temperatura critica. Si noti che le pendenze dei rami del

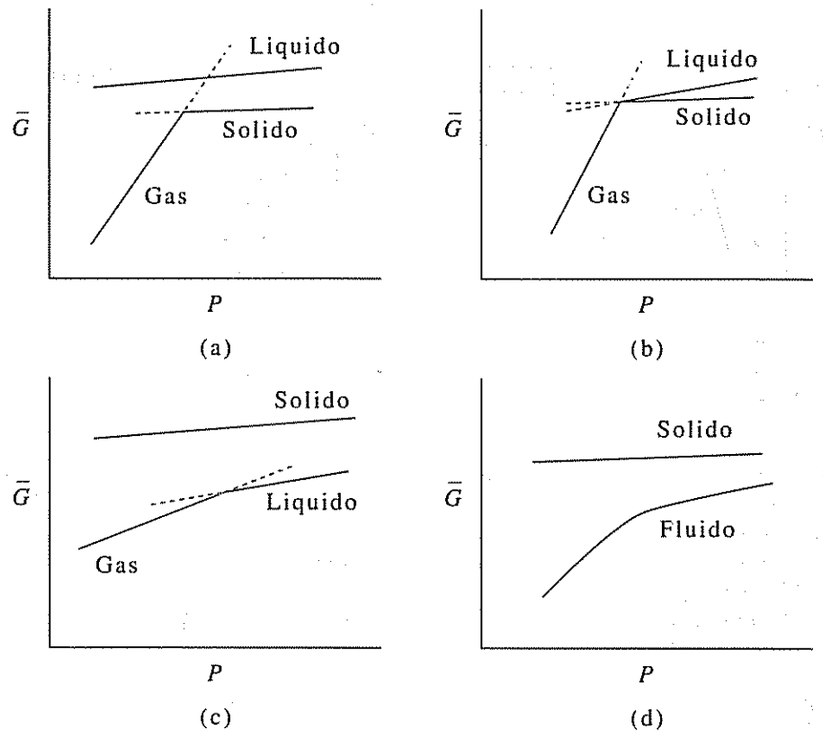


Figura 23.12
Grafico di $\overline{G}(P)$ in funzione di P per un certo numero di temperature, nel caso di una sostanza "normale" come il benzene. In (a) la temperatura è inferiore a quella del punto triplo; in (b) la temperatura è uguale alla temperatura del punto triplo; in (c) la temperatura è un po' inferiore alla temperatura del punto critico; in (d) la temperatura è maggiore della temperatura critica.

gas e del liquido sono quasi le stesse nel punto di intersezione. La ragione di tale somiglianza è che le pendenze delle curve, $(\partial\overline{G}/\partial P)_T$, sono uguali ai volumi molari delle due fasi, che si avvicinano l'uno all'altro nel raggiungere il punto critico. La parte (d) illustra le energie di Gibbs ad una temperatura più grande della temperatura critica. In questo caso, $\overline{G}(P)$ varia dolcemente con la pressione. Non c'è discontinuità nella pendenza perché è coinvolta soltanto una singola fase fluida.

23.3. All'equilibrio, i potenziali chimici delle due fasi di una sostanza pura sono uguali

Si consideri un sistema che consiste in due fasi di una sostanza pura in equilibrio tra loro. Ad esempio potremmo avere vapore acqueo in equilibrio con acqua liquida. L'energia di Gibbs di questo sistema è data da $G = G^{\mathrm{l}} + G^{\mathrm{g}}$, dove G^{l} e G^{g} sono rispettivamente le energie di Gibbs della fase liquida e della fase gassosa. Supponiamo ora che dn moli vengano trasferite dalla fase liquida alla fase di vapore, mentre T e P restano costanti. La variazione infinitesima dell'energia di Gibbs per tale processo è

$$dG = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{g}}}{\partial n^{\mathrm{g}}}\right)_{P,T} dn^{\mathrm{g}} + \left(\frac{\partial G^{\mathrm{l}}}{\partial n^{\mathrm{l}}}\right)_{P,T} dn^{\mathrm{l}} \tag{23.1}$$

Ma vale $dn^{\mathrm{l}} = -dn^{\mathrm{g}}$ per una trasformazione di dn moli dalla fase liquida alla fase di vapore, così l'equazione 23.1 diventa

$$dG = \left[\left(\frac{\partial G^{\mathrm{g}}}{\partial n^{\mathrm{g}}}\right)_{P,T} - \left(\frac{\partial G^{\mathrm{l}}}{\partial n^{\mathrm{l}}}\right)_{P,T}\right] dn^{\mathrm{g}} \tag{23.2}$$

Le derivate parziali nell'equazione 23.2 sono quantità fondamentali nella trattazione dei problemi di equilibrio. Esse vengono chiamate *potenziali chimici* e sono indicate con μ^{g} e μ^{l}:

$$\mu^{\mathrm{g}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{g}}}{\partial n^{\mathrm{g}}}\right)_{P,T} \quad \text{e} \quad \mu^{\mathrm{l}} = \left(\frac{\partial G^{\mathrm{l}}}{\partial n^{\mathrm{l}}}\right)_{P,T} \tag{23.3}$$

In termini di potenziali chimici, quindi, l'equazione 23.2 si può scrivere

$$dG = (\mu^{\mathrm{g}} - \mu^{\mathrm{l}})dn^{\mathrm{g}} \qquad (T \text{ e } P \text{ costanti}) \tag{23.4}$$

Se le due fasi sono in equilibrio tra loro abbiamo $dG = 0$, e poiché $dn^{\mathrm{g}} \neq 0$, si trova che $\mu^{\mathrm{g}} = \mu^{\mathrm{l}}$. In tal modo, scopriamo che se due fasi di una sostanza sono in equilibrio tra loro, i loro potenziali chimici risultano uguali.

Se le due fasi non sono in equilibrio tra loro, si avrà un trasferimento spontaneo di materia da una fase all'altra, nella direzione per la quale si ha $dG < 0$. Se $\mu^{\mathrm{g}} > \mu^{\mathrm{l}}$, il termine fra parentesi nell'equazione 23.4 è positivo e così dn^{g} dovrà essere negativo, in modo tale che $dG < 0$. In altre parole, la materia si trasferisce dalla fase di vapore alla fase liquida, o dalla fase con potenziale chimico maggiore ad una fase con potenziale chimico minore. D'altra parte, se $\mu^{\mathrm{g}} < \mu^{\mathrm{l}}$, allora dn^{g} sarà positivo, il che significa che la materia si trasferirà dalla fase liquida alla fase di vapore. Ancora una volta il trasferimento avviene dalla fase con potenziale chimico maggiore ad una fase con potenziale chimico minore. Proprio come la corrente elettrica scorre da un potenziale elettrico maggiore ad un potenziale elettrico minore, la materia "fluisce" da un potenziale chimico maggiore ad uno minore. (vedi l'esercizio 23–19).

Sebbene abbiamo definito il potenziale chimico in maniera abbastanza generale nell'equazione 23.3, nel caso di una sostanza pura esso può assumere una forma più semplice e familiare. Poiché G, come U, H, e S, è una funzione termodinamica estensiva, G è proporzionale alle dimensioni del sistema, ovvero $G \propto n$. Possiamo esprimere questa proporzionalità tramite l'equazione $G = n\mu(T,P)$. Si noti che questa equazione è coerente con la definizione di $\mu(T,P)$ perché

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial n\mu(T,P)}{\partial n}\right)_{T,P} = \mu(T,P) \tag{23.5}$$

Quindi, per una sostanza pura la grandezza μ è uguale all'energia molare di Gibbs e $\mu(T,P)$ è una grandezza intensiva, come la temperatura e la pressione.

Si può sfruttare il fatto che i potenziali chimici di una sostanza con due fasi in equilibrio sono uguali, per dedurre un'espressione che esprima la variazione della pressione d'equilibrio con la temperatura per ciascuna fase di una data sostanza pura. Siano α e β le due fasi, cosicché abbiamo

$$\mu^{\alpha}(T,P) = \mu^{\beta}(T,P) \qquad \text{(equilibrio tra le fasi)} \tag{23.6}$$

Ora facciamo la derivata totale di entrambi i membri dell'equazione 23.6

$$\left(\frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial \mu^{\beta}}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu^{\beta}}{\partial T}\right)_P dT \tag{23.7}$$

Siccome μ non è altro che l'energia molare di Gibbs di una sostanza, in analogia con le equazioni 22.31

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

abbiamo che

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial P}\right)_T = \overline{V} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \overline{G}}{\partial T}\right)_P = -\overline{S} \tag{23.8}$$

dove $\overline{V}$ e $\overline{S}$ sono rispettivamente il volume molare e l'entropia molare. Sostituendo tale risultato nell'equazione 23.7 si ottiene

$$\overline{V}^{\alpha}dP - \overline{S}^{\alpha}dT = \overline{V}^{\beta}dP - \overline{S}^{\beta}dT$$

Risolvendo rispetto a dP/dT, si ha

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\overline{S}^{\beta} - \overline{S}^{\alpha}}{\overline{V}^{\beta} - \overline{V}^{\alpha}} = \frac{\Delta_{\text{trs}}\overline{S}}{\Delta_{\text{trs}}\overline{V}} \tag{23.9}$$

L'equazione 23.9 si applica a due fasi in equilibrio tra loro, così da utilizzare il fatto che $\Delta_{\text{trs}}\overline{S} = \Delta_{\text{trs}}\overline{H}/T$ e scrivere

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}\overline{H}}{T\Delta_{\text{trs}}\overline{V}} \tag{23.10}$$

L'equazione 23.10 è chiamata *equazione di Clapeyron*, e mette in relazione la pendenza della linea di confine tra due fasi in un diagramma di fase con i valori di $\Delta_{\text{trs}}\overline{H}$ e $\Delta_{\text{trs}}\overline{V}$ per una transizione tra queste due fasi.

Usiamo l'equazione 23.10 per calcolare la pendenza della curva di coesistenza per il benzene attorno ad una atm (figura 23.1). L'entalpia molare di fusione per il benzene al suo punto di fusione normale (278.7 K) vale 9.95 kJ·mol^{-1}, e $\Delta_{\text{fus}}\overline{V}$ nelle stesse condizioni vale 10.3 cm^3·mol^{-1}. Quindi, dP/dT al punto di fusione normale del benzene è

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dT} &= \frac{9950\text{ J·mol}^{-1}}{(278.68\text{ K})(10.3\text{ cm}^3\text{·mol}^{-1})}\left(\frac{10\text{ cm}}{1\text{ dm}}\right)^3\left(\frac{0.08206\text{ dm}^3\text{·atm·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}}{8.314\text{ J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}}\right)\\ &= 34.2\text{ atm·K}^{-1}\end{aligned}$$

Possiamo prendere il reciproco di questo risultato per avere

$$\frac{dT}{dP} = 0.0292\text{ K·atm}^{-1}$$

Così vediamo che il punto di fusione del benzene aumenta di 0.0292 K ad atmosfera di pressione, per valori di pressione vicini ad 1 atm. Se $\Delta_{\text{fus}}\overline{H}$ e $\Delta_{\text{fus}}\overline{V}$ fossero indipendenti dalla pressione, potremmo usare questo risultato per prevedere che il punto di fusione del benzene a 1000 atm è più alto di 29.2 K del valore che ha ad una atm, o 307.9 K. Siccome il valore sperimentale è 306.4 K, la nostra assunzione della costanza di $\Delta_{\text{fus}}\overline{H}$ e $\Delta_{\text{fus}}\overline{V}$ è abbastanza buona. Tuttavia, l'equazione 23.10 è valida strettamente soltanto in un intervallo limitato, perché $\Delta_{\text{fus}}\overline{H}$ e $\Delta_{\text{fus}}\overline{V}$ effettivamente variano con T e P. La figura 23.2 fa vedere il punto di fusione sperimentale del benzene in funzione della pressione sino a 10 000 atm. Dalla figura si vede che la pendenza non è costante.

ESEMPIO 23.3 Determinare il valore di dT/dP per il ghiaccio al suo punto di fusione normale. L'entalpia molare di fusione del ghiaccio a 273.15 K e una atm è 6010 J·mol^{-1}, e $\Delta_{\text{fus}}\overline{V}$ nelle stesse condizioni vale -1.63 cm^3 mol^{-1} (va ricordato che, diversamente dalla maggior parte delle sostanze, l'acqua si espande raffreddandosi, cosicché $\Delta_{\text{fus}}\overline{V} = \overline{V}^{\text{l}} - \overline{V}^{\text{s}} < 0$.) Stimare il punto di fusione del ghiaccio a 1000 atm.

Soluzione
Usiamo l'inversa dell'equazione 23.10:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta_{\text{fus}}\overline{V}}{\Delta_{\text{fus}}\overline{H}}$$

$$\begin{aligned}&= \frac{(273.2\text{ K})(-1.63\text{ cm}^3\text{·mol}^{-1})}{6010\text{ J·mol}^{-1}}\left(\frac{10\text{ cm}}{1\text{ dm}}\right)^3\\ &\quad\times\left(\frac{8.314\text{ J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}}{0.08206\text{ dm}^3\text{·atm·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}}\right)\\ &= -0.00751\text{ K·atm}^{-1}\end{aligned}$$

Facendo l'ipotesi che dT/dP sia costante sino a 1000 atm, ricaviamo che $\Delta T = -7.51$ K, o che il punto di fusione del ghiaccio a 1000 atm è 265.6 K. Il valore sperimentale è 263.7 K. La discrepanza è originata dalla nostra ipotesi che i valori di $\Delta_{\text{fus}}\overline{V}$ e $\Delta_{\text{fus}}\overline{H}$ siano indipendenti dalla pressione. La figura 23.6 mostra il punto di fusione sperimentale del ghiaccio in funzione della pressione sino a 2000 atm.

Si noti che il punto di fusione del ghiaccio decresce con l'aumentare della pressione, e da ciò consegue che la curva di equilibrio solido-liquido nel diagramma di fase pressione-temperatura dell'acqua ha una pendenza negativa. Dall'equazione 23.10 vediamo che tale pendenza è una diretta conseguenza del fatto che $\Delta_{\text{fus}}\overline{V}$ in questo caso è negativa.

L'equazione 23.10 può essere usata per stimare il volume molare di un liquido al suo punto di ebollizione.

ESEMPIO 23.4 La pressione di vapore del benzene obbedisce alla formula empirica

$$\ln(P/\text{torr}) = 16.725 - \frac{3229.86\text{ K}}{T} - \frac{118345\text{ K}^2}{T^2}$$

da 298.2 K al suo punto di ebollizione normale 353.24 K. Dato che l'entalpia molare di vaporizzazione a 353.24 K è 30.8 kJ·mol^{-1} e che il volume molare del benzene liquido a 353.24 K è 96.0 cm^3 mol^{-1}, utilizzare l'espressione sopraindicata per determinare il volume molare del vapore alla sua pressione di equilibrio a 353.24 K e confrontare tale valore con quello del gas ideale.

Soluzione
Iniziamo con l'equazione 23.10, che risolviamo rispetto a $\Delta_{\text{vap}}\overline{V}$

$$\Delta_{\text{vap}}\overline{V} = \frac{\Delta_{\text{vap}}\overline{H}}{T(dP/dT)}$$

Usando la precedente formula empirica della pressione di vapore a $T = 353.24$ K,

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dT} &= P\left(\frac{3229.86\text{ K}}{T^2} + \frac{236690\text{ K}^2}{T^3}\right)\\ &= (760\text{ torr})(0.0312\text{ K}^{-1}) = 23.75\text{ torr·K}^{-1} = 0.0312\text{ atm·K}^{-1}\end{aligned}$$

Quindi,

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{vap}}\overline{V} &= \frac{30800\text{ J·mol}^{-1}}{(353.24\text{ K})(0.0312\text{ atm·K}^{-1})}\\ &= (2790\text{ J atm}^{-1}\text{·mol}^{-1})\left(\frac{0.08206\text{ L·atm}}{8.314\text{ J}}\right)\\ &= 27.6\text{ L mol}^{-1}\end{aligned}$$

Il volume molare del vapore è

$$\begin{aligned}\overline{V}^{\text{g}} &= \Delta_{\text{vap}}\overline{V} + \overline{V}^{\text{l}} = 27.5\text{ L·mol}^{-1} + 0.0960\text{ L·mol}^{-1}\\ &= 27.7\text{ L·mol}^{-1}\end{aligned}$$

Il valore corrispondente dall'equazione del gas ideale è

$$\begin{aligned}\overline{V}^{\,g} &= \frac{RT}{P} \\ &= \frac{(0.08206\ \text{L atm K}^{-1}\,\text{mol}^{-1})(353.24\ \text{K})}{1\ \text{atm}} \\ &= 29.0\ \text{L mol}^{-1}\end{aligned}$$

che è appena superiore al valore effettivo.

23.4. L'equazione di Clausius–Clapeyron fornisce la pressione di vapore di una sostanza in funzione della temperatura

Quando abbiamo utilizzato l'equazione 23.10 per calcolare la variazione del punto di fusione del ghiaccio (esempio 23–3) e del benzene, abbiamo ipotizzato che $\Delta_{trs}\overline{H}$ e $\Delta_{trs}\overline{V}$ non variano apprezzabilmente con la pressione. Sebbene tale approssimazione è abbastanza soddisfacente per le transizioni solido-liquido e solido-solido per un ΔT piccolo, essa non lo è per le transizioni liquido-gas e solido-gas perché il volume molare del gas varia notevolmente con la pressione. Tuttavia, se la temperatura non è troppo vicina al punto critico, l'equazione 23.10 può essere semplificata in una forma molto utile per le transizioni di fase dei gas condensati.

Applichiamo l'equazione 23.10 all'equilibrio liquido-vapore. In questo caso abbiamo

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{T(\overline{V}^{\,g} - \overline{V}^{\,l})} \tag{23.11}$$

L'equazione 23.11 fornisce la pendenza della linea di equilibrio liquido-vapore nel diagramma di fase di una sostanza. Fintanto che siamo sufficentemente lontani dal punto critico, abbiamo $\overline{V}^{\,g} \gg \overline{V}^{\,l}$, in modo che nel denominatore dell'equazione 23.11 si può trascurare $\overline{V}^{\,l}$ rispetto a $\overline{V}^{\,g}$. Inoltre se la pressione di vapore non è troppo elevata (cioè se non siamo, di nuovo, troppo vicini al punto triplo), possiamo assumere che il vapore sia ideale e sostituire $\overline{V}^{\,g}$ con RT/P, cosicché l'equazione 23.11 diventa

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{RT^2} \tag{23.12}$$

Questa equazione, che fu ottenuta per la prima volta da Clausius nel 1850, viene chiamata *equazione di Clausius-Clapeyron*. Si ricordi che abbiamo trascurato il volume molare del liquido rispetto al volume molare del gas e che abbiamo supposto che il vapore può essere trattato come un gas ideale. L'equazione 23.12 presenta il vantaggio di essere più semplice da utilizzare, anche se meno accurata, dell'equazione 23.10.

Il vero vantaggio dell'equazione 23.12 è che si può integrare facilmente. Se assumiamo che la quantità $\Delta_{vap}\overline{H}$ non vari con la temperatura entro i limiti di integrazione di T, l'equazione 23.12 diviene

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \tag{23.13}$$

L'equazione 23.13 può essere usata per calcolare la pressione di vapore a differenti temperature, data l'entalpia molare di vaporizzazione e la pressione di vapore ad un'altra temperatura. Ad esempio, il punto di ebollizione normale del benzene è 353,2 K e $\Delta_{vap}\overline{H} = 30.8\ \text{kJ mol}^{-1}$. Assumendo che $\Delta_{vap}\overline{H}$ non vari con la temperatura, calcoliamo la pressione di vapore del benzene a 373.2 K. Sostituiamo $P_1 = 760$ torr, $T_1 = 353.2$ K, e $T_2 = 373.2$ K nell'equazione 23.13 e otteniamo

$$\begin{aligned}\ln\frac{P}{760} &= \left(\frac{30800\ \text{J mol}^{-1}}{8.314\ \text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}}\right)\left(\frac{19.8\ \text{K}}{(353.2\ \text{K})(373.2\ \text{K})}\right) \\ &= 0.556\end{aligned}$$

cioè $P = 1330$ torr. Il valore sperimentale è 1360 torr.

ESEMPIO 23.5 La pressione di vapore dell'acqua a 363.2 K è 529 torr. Utilizzare l'equazione 23.13 per determinare il valore medio di $\Delta_{vap}\overline{H}$ dell'acqua tra 363.3 K e 373.2 K.

Soluzione
Sfruttiamo il fatto che il punto di ebollizione normale dell'acqua è 373.2 K ($P = 760$ torr) e scriviamo

$$\ln\frac{760}{529} = \frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{8\,314\ \text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}}\,\frac{10.0\ \text{K}}{(363\,2\ \text{K})(373\,2\ \text{K})}$$

ovvero

$$\Delta_{vap}\overline{H} = 40.8\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Il valore di $\Delta_{vap}\overline{H}$ dell'acqua al punto di ebollizione normale è 40.65 kJ mol^{-1}.

Integrando in modo indefinito l'equazione 23.12 piuttosto che tra due limiti definiti, otteniamo (assumendo costante $\Delta_{vap}\overline{H}$)

$$\ln P = -\frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{RT} + \text{costante} \tag{23.14}$$

L'equazione 23.14 dice che il diagramma del logaritmo della pressione di vapore in funzione dell'inverso della temperatura espressa in gradi Kelvin è una linea retta con pendenza $-\Delta_{vap}\overline{H}/R$. La figura 23.13 fa vedere tale diagramma per il benzene in un intervallo di temperatura tra 313 K e 353 K. La pendenza della retta dà $\Delta_{vap}\overline{H} = 32\,3\ \text{kJ mol}^{-1}$. Tale valore rappresenta un valore medio di $\Delta_{vap}\overline{H}$ nel

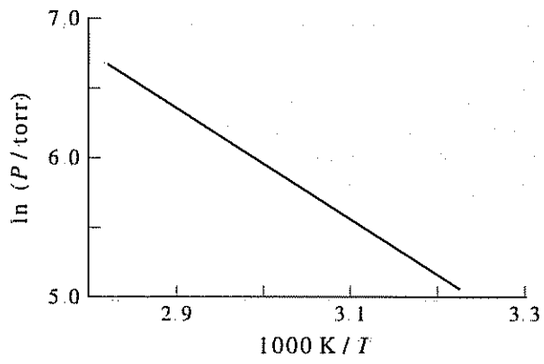


Figura 23.13
Diagramma del logaritmo della pressione di vapore del benzene liquido in funzione dell'inverso della temperatura (in kelvin) nell'intervallo di temperatura che va da 313 K a 353 K.

suddetto intervallo di temperatura. Il valore di $\Delta_{vap}\overline{H}$ al punto di ebollizione normale (353 K) è 30.8 kJ·mol^{-1}.

Si vede che $\Delta_{vap}\overline{H}$ varia con la temperatura scrivendo $\Delta_{vap}\overline{H}$ nella forma

$$\Delta_{vap}\overline{H} = A + BT + CT^2 + \cdots$$

dove A, B, C, ... sono costanti. Sostituendo questa equazione nella 23.12, l'integrazione fornisce

$$\ln P = -\frac{A}{RT} + \frac{B}{R}\ln T + \frac{C}{R}T + k + O(T^2) \qquad (23.15)$$

dove k è una costante di integrazione. L'equazione 23.15 esprime la variazione della pressione di vapore su un intervallo di temperatura più ampio che nell'equazione 23.14. In tal modo il diagramma di $\ln P$ in funzione di $1/T$ non sarà esattamente lineare, in accordo con i dati sperimentali per la maggior parte dei liquidi e dei solidi in un vasto intervallo della temperatura. Ad esempio, la pressione di vapore dell'ammoniaca solida espressa in torr obbedisce all'equazione

$$\ln(P/\text{torr}) = -\frac{4124.4\text{ K}}{T} - 1.81630\ln(T/K) + 34.4834 \qquad (23.16)$$

da 146 K a 195 K.

ESEMPIO 23.6 Utilizzando l'equazione di Clausius-Clapeyron e l'equazione 23.16 determinare l'entalpia molare di sublimazione dell'ammoniaca fra 146 K a 195 K.

Soluzione

In accordo con l'equazione 23.12 si ha

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta_{sub}\overline{H}}{RT^2}$$

Usando l'equazione 23.16 per $\ln P$ si ottiene

$$\frac{\Delta_{sub}\overline{H}}{RT^2} = \frac{4124.4\text{K}^2}{T^2} - \frac{1.8163\text{K}}{T}$$

cioè

$$\begin{aligned}\Delta_{sub}\overline{H} &= (4124.4\text{ K})R - (1.8163)RT \\ &= 34.29\text{ kJ·mol}^{-1} - (0.0151\text{ kJ·mol}^{-1}\text{·K}^{-1})T \\ &\qquad 146\text{ K} < T < 195\text{ K}\end{aligned}$$

L'equazione di Clausius-Clapeyron si può utilizzare per mostrare che la pendenza della curva di coesistenza solido-gas può essere maggiore della pendenza della curva di coesistenza liquido-gas vicino al punto triplo, punto in cui queste due curve si incontrano. Per l'equazione 23.12, la pendenza della curva solido-gas vale

$$\frac{dP^s}{dT} = P^s\frac{\Delta_{sub}\overline{H}}{RT^2} \qquad (23.17)$$

mentre quella della curva liquido-gas vale

$$\frac{dP^l}{dT} = P^l\frac{\Delta_{vap}\overline{H}}{RT^2} \qquad (23.18)$$

Al punto triplo, P^s e P^l, rispettivamente la pressione di vapore del solido e del liquido, sono uguali e quindi al punto triplo il rapporto delle pendenze vale

$$\frac{dP^s/dT}{dP^l/dT} = \frac{\Delta_{sub}\overline{H}}{\Delta_{vap}\overline{H}} \qquad (23.19)$$

dalle equazioni 23.17 e 23.18. Siccome l'entalpia è una funzione di stato, la variazione di entalpia nell'andare direttamente dalla fase solida a quella gassosa è la medesima di quella per andare prima dalla fase solida a quella liquida e poi dalla fase liquida a quella gassosa. Espresso con un'equazione si ha

$$\Delta_{sub}\overline{H} = \Delta_{fus}\overline{H} + \Delta_{vap}\overline{H} \qquad (23.20)$$

dove i tre $\Delta\overline{H}$s debbono essere valutati alla stessa temperatura. Sostituendo l'equazione 23.20 nell'equazione 23.19, si vede che

$$\frac{dP^s/dT}{dP^l/dT} = 1 + \frac{\Delta_{fus}\overline{H}}{\Delta_{vap}\overline{H}}$$

È quindi dimostrato che al punto triplo la pendenza della curva solido-gas è maggiore di quella della curva liquido-gas.

ESEMPIO 23.7 Le pressioni di vapore dell'ammoniaca solida e liquida in prossimità del punto triplo sono date da

$$\log(P^s/\text{torr}) = 10.0 - \frac{1630\text{ K}}{T}$$

e

$$\log(P^l/\text{torr}) = 8.46 - \frac{1330\text{ K}}{T}$$

Calcolare il rapporto delle pendenze delle curve solido-gas e liquido-gas al punto triplo.

Soluzione

Le derivate di entrambe le espressioni sono

$$\frac{dP^s}{dT} = (2.303P_{tp})\left(\frac{1630\text{ K}}{T_{tp}^2}\right) = 4.31\text{ torr·K}^{-1}$$

e

$$\frac{dP^l}{dT} = (2.303P_{tp})\left(\frac{1330\text{ K}}{T_{tp}^2}\right) = 3.52\text{ torr·K}^{-1}$$

e il rapporto in questione vale $4.31/3.52 = 1.22$

23.5. Il potenziale chimico si può valutare a partire da una funzione di partizione

In questo paragrafo determineremo un'utile formula per il potenziale chimico in termini di una funzione di partizione. Rammentiamo che le corrispondenti formule per l'energia e per l'entropia sono (vedi equazioni 17.21 e 20.43)

$$U = k_B T^2\left(\frac{\partial\ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} \qquad (23.21)$$

e

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} + k_B \ln Q \tag{23.22}$$

Utilizzando il fatto che l'energia di Helmholtz A è uguale a $U - TS$, le equazioni 23.21 e 23.22 forniscono

$$A = -k_B T \ln Q \tag{23.23}$$

Includiamo adesso N nella nostra discussione delle variabili naturali e scriviamo

$$\begin{aligned} dA &= \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} dV + \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} dN \\ &= -SdT - PdV + \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} dN \end{aligned} \tag{23.24}$$

L'ultimo termine nell'equazione 23.24 è espresso in termini di N, cioè il numero di molecole del sistema. Convenzionalmente si preferisce esprimere tale quantità in termini di n, il numero di moli del sistema. Possiamo fare ciò notando che

$$\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} dN = \left(\frac{\partial A}{\partial n}\right)_{T,V} dn$$

poiché n e N differiscono tra loro di un valore costante (la costante di Avogadro). Perciò possiamo scrivere l'equazione 23.24 nella forma

$$dA = -SdT - PdV + \left(\frac{\partial A}{\partial n}\right)_{T,V} dn \tag{23.25}$$

Mostreremo ora che $(\partial A/\partial n)_{T,V}$ è solo un modo diverso di scrivere il potenziale chimico μ. Sommando $d(PV)$ in ciascun membro dell'equazione 23.25 ed utilizzando l'equazione $G = A + PV$, abbiamo

$$dG = dA + d(PV) = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial A}{\partial n}\right)_{T,V} dn$$

Ma se confrontiamo tale risultato con la derivata totale di $G = G(T, P, n)$,

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} dn \\ &= -SdT + VdP + \mu dn \end{aligned}$$

vediamo che

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial A}{\partial n}\right)_{T,V} \tag{23.26}$$

Possiamo usare sia G che A per determinare μ tenendo costanti le variabili naturali di entrambe mentre facciamo le derivate parziali rispetto a n.

Ora possiamo sostituire l'equazione 23.23 nella 23.26 per ottenere

$$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial n}\right)_{V,T} = -RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right)_{V,T} \tag{23.27}$$

Siamo passati dal secondo al terzo termine moltiplicando k_B e n per la costante di Avogadro. L'equazione 23.27 assume una forma molto semplice nel caso di un gas ideale. Sostituendo l'espressione per i gas ideali

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V,T)]^N}{N!}$$

in $\ln Q$, possiamo scrivere

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N$$

utilizzando l'approssimazione di Stirling per $\ln N!$. Sostituendo questo risultato nell'equazione 23.27 si ottiene

$$\begin{aligned} \mu &= -RT(\ln q - \ln N - 1 + 1) \\ &= -RT \ln \frac{q(V,T)}{N} \qquad \text{(gas ideale)} \end{aligned} \tag{23.28}$$

Ricordando ora che per un gas ideale $q(V,T) \propto V$, si può scrivere l'equazione 23.28 nella forma

$$\mu = -RT \ln \left[\left(\frac{q}{V}\right)\frac{V}{N}\right] \tag{23.29}$$

dove $q(V,T)/V$ è funzione soltanto della temperatura. L'equazione 23.29 ci fornisce anche un'equazione per G, dal momento che $G = n\mu$. Possiamo rendere l'equazione 23.29 uguale all'equazione 22.59 scrivendo $k_B T/P$ al posto di V/N:

$$\begin{aligned} \mu &= -RT \ln \left[\left(\frac{q}{V}\right)\frac{k_B T}{P}\right] \\ &= -RT \ln \left[\left(\frac{q}{V}\right) k_B T\right] + RT \ln P \end{aligned} \tag{23.30}$$

Confrontando questa equazione con

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln P \tag{23.31}$$

si vede che

$$\mu^\circ(T) = -RT \ln \left[\left(\frac{q}{V}\right) k_B T\right] \tag{23.32}$$

Ancora una volta ricordiamo che q/V è funzione di T soltanto per un gas ideale.

Per calcolare $\mu^\circ(T)$, ricordiamo che P viene espressa relativamente alla pressione dello stato standard P°, che è uguale ad un bar o 10^5 Pa. Enfatizziamo tale convenzione scrivendo l'equazione 23.31 come

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \tag{23.33}$$

Confrontando l'equazione 23.33 con la 23.30, si vede che

$$\begin{aligned} \mu^\circ(T) &= -RT \ln \left[\left(\frac{q}{V}\right) k_B T\right] + RT \ln P^\circ \\ &= -RT \ln \left[\left(\frac{q}{V}\right)\frac{k_B T}{P^\circ}\right] \end{aligned} \tag{23.34}$$

L'argomento del logaritmo nell'equazione 23.34 è un numero privo di dimensioni, come deve essere. L'equazione 23.34 ci dà una formula molecolare per calcolare $\mu^\circ(T)$, o $G^\circ(T)$. Ad esempio, per Ar(g) a 298.15 K:

$$\begin{aligned} \frac{q(V,T)}{V} &= \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \\ &= \left[\frac{(2\pi)(0.03995 \text{ kg mol}^{-1})(1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}\right]^{3/2} \\ &= 2.444 \times 10^{32} \text{ m}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{k_B T}{P^\circ} &= \frac{RT}{N_A P^\circ} = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}{(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(1.00 \times 10^5 \text{ Pa})} \\ &= 4.116 \times 10^{-26} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

e

$$RT = (8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(298\ 15\ \text{K}) = 2479\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

quindi

$$\begin{aligned}\mu^\circ(298.15\ \text{K}) &= -(2479\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1})\ln\left[(2.444\times10^{32}\ \text{m}^{-3})(4.116\times10^{-26}\ \text{m}^3)\right]\\ &= -(2479\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1})\ln[1.006\times10^{7}]\\ &= -3.997\times10^{4}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -39.97\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Tale risultato è in eccellente accordo col valore sperimentale di $-39.97\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Essendo sostanzialmente un'energia, il valore del potenziale chimico si deve basare su una qualche scelta dello zero dell'energia. Il potenziale chimico che abbiamo appena visto è calcolato assumendo come zero lo stato fondamentale dell'atomo. Per le molecole biatomiche abbiamo scelto un valore dell'energia dello stato fondamentale (vibrazionale ed elettronico) pari a $-D_0$, come illustrato nella figura 18.2. Nel riempire le tavole dei valori di $\mu^\circ(T)$, come zero dell'energia è consuetudine prendere l'energia dello stato fondamentale della molecola piuttosto che degli atomi separati, come nella figura 18.2. Per capire come questa definizione dello zero dell'energia cambi la forma dell'equazione di partizione, scriviamo

$$\begin{aligned}q(V,T) &= \sum_j e^{-\varepsilon_j/k_\text{B}T}\\ &= e^{-\varepsilon_0/k_\text{B}T} + e^{-\varepsilon_1/k_\text{B}T} + \cdots\end{aligned}$$

Se raccogliamo $e^{-\varepsilon_0/k_\text{B}T}$, otteniamo

$$\begin{aligned}q(V,T) &= e^{-\varepsilon_0/k_\text{B}T}[1 + e^{-(\varepsilon_1-\varepsilon_0)/k_\text{B}T} + e^{-(\varepsilon_2-\varepsilon_0)/k_\text{B}T} + \cdots]\\ &= e^{-\varepsilon_0/k_\text{B}T}q^0(V,T)\end{aligned} \qquad (23.35)$$

in cui abbiamo scritto $q^0(V,T)$ per sottolineare che l'energia dello stato fondamentale della molecola si assume nulla. Sostituendo questo risultato nell'equazione 23.34 si ha

$$\begin{aligned}\mu^\circ(T) - E_0 &= -RT\ln\left[\left(\frac{q^0}{V}\right)\frac{k_\text{B}T}{P^\circ}\right]\\ &= -RT\ln\left[\left(\frac{q^0}{V}\right)\frac{RT}{N_\text{A}P^\circ}\right]\end{aligned} \qquad (23.36)$$

dove $E_0 = N_\text{A}\varepsilon_0$ e $P^\circ = 1\ \text{bar} = 10^5\ \text{Pa}$.

La funzione di partizione $q^0(V,T)$ per una molecola biatomica è

$$q^0(V,T) = \left(\frac{2\pi m k_\text{B}T}{h^2}\right)^{3/2} V\,\frac{T}{\sigma\Theta_\text{rot}}\,\frac{1}{1-e^{-\Theta_\text{vib}/T}}\,g_{e1} \qquad (23.37)$$

Si noti che tale espressione è la stessa dell'equazione 18.39 a parte il fattore $e^{-h\nu/k_\text{B}T}e^{D_e/k_\text{B}T} = e^{D_0/RT}$ che appare nell'equazione 18.39, in cui l'energia dello stato fondamentale è posta uguale a $-D_0$. L'energia dello stato fondamentale associata alla $q^0(V,T)$ fornita dall'equazione 23.37 è nulla. Utilizziamo l'equazione 23.36 insieme all'equazione 23.37 per calcolare $\mu^\circ - E_0$ per HI(g) a 298.15 K nell'approssimazione dell'oscillatore armonico-rotatore rigido, con $\Theta_\text{rot} = 9.25\ \text{K}$ e $\Theta_\text{vib} = 3266\ \text{K}$ (tabella 18.2). Pertanto, abbiamo

$$\begin{aligned}\frac{q^0(V,T)}{V} &= \left[\frac{(2\pi)(0.1279\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})(1.3806\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1})(298.15\ \text{K})}{(6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1})(6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})}\right]^{3/2}\\ &\quad\times\left(\frac{298.15\ \text{K}}{9.25\ \text{K}}\right)\frac{1}{1-e^{-3266\ \text{K}/298\ 15\ \text{K}}}\\ &= 4.51\times10^{34}\ \text{m}^{-3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{RT}{N_\text{A}P^\circ} &= \frac{(8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(298.15\ \text{K})}{(6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1})(10^5\ \text{Pa})}\\ &= 4.116\times10^{-26}\ \text{m}^3\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}\mu^\circ(298.15\ \text{K}) - E_0 &= -(8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(298.15\ \text{K})\ln(1.86\times10^{9})\\ &= -52.90\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Il valore preso dalla letteratura, che contiene gli effetti di anarmonicità e del rotatore non rigido è $-52.94\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Useremo valori di $\mu^\circ(T) - E_0$ quando parleremo degli equilibri chimici nel capitolo 26.

Esercizi

23–1. Fare uno schema del diagramma di fase dell'ossigeno utilizzando i seguenti dati: punto triplo, 54.3 K e 1.14 torr; punto critico, 154.6 K e 37.828 torr; punto di fusione normale, −218.4 °C; punto di ebollizione normale, −182.9 °C. L'ossigeno fonde sotto l'effetto di una pressione, al pari dell'acqua?

23–2. Fare uno schema del diagramma di fase di I_2 con i seguenti dati: punto triplo, 113 °C e 0.12 atm; punto critico, 512 °C e 116 atm; punto di ebollizione normale, 114 °C; punto di fusione normale, 184 °C; densità del liquido > densità del solido.

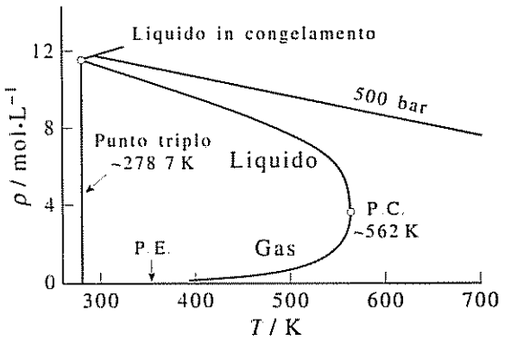


Figura 23.14
Diagramma di fase densità-temperatura del benzene.

23–3. La figura 23.14 mostra il diagramma di fase densità-temperatura per il benzene. Utilizzando i seguenti dati del punto triplo e del punto critico, interpretare tale diagramma di fase. Perché in questo tipo di diagramma di fase il punto triplo è indicato con una linea?

			ρ/mol L^{-1}	
	T/K	P/bar	Vapore	Liquido
Punto triplo	278.680	0.04785	0.002074	11.4766
Punto critico	561.75	48.7575	3.90	3.90
Punto di congelamento normale	278.68	1.01325		
Punto di ebolizione normale	353.240	1.01325	0.035687	10.4075

23–4. Le pressioni di vapore del cloro solido e liquido sono date da

$$\ln(P^{s}/\text{torr}) = 24.320 - \frac{3777\ \text{K}}{T}$$

$$\ln(P^{l}/\text{torr}) = 17.892 - \frac{2669\ \text{K}}{T}$$

dove T è la temperatura assoluta. Calcolare la temperatura e la pressione al punto triplo del cloro.

23–5. La pressione lungo la curva di fusione dalla temperatura di punto triplo ad una temperatura arbitraria può essere approssimata empiricamente dall'equazione di Simon:

$$(P - P_{\text{tp}})/\text{bar} = a\left[\left(\frac{T}{T_{\text{tp}}}\right)^{\alpha} - 1\right]$$

dove a e α sono costanti i cui valori dipendono dalla sostanza in esame. Dato che per il benzene $P_{\text{tp}} = 0.04785$ bar, $T_{\text{tp}} = 278.68$ K, $a = 4237$, e $\alpha = 2.3$, si tracci il grafico di P in funzione di T e si confrontino i risultati con quelli trovati nella figura 23.2.

23–6. La pendenza della curva di fusione del metano è data da

$$\frac{dP}{dT} = (0.08446\ \text{bar}\cdot\text{K}^{-1.85})T^{0.85}$$

dal punto triplo ad una temperatura arbitraria. Sfruttando il fatto che la temperatura e la pressione al punto triplo sono 90.68 K e 0.1174 bar, si calcoli la pressione di fusione del metano a 300 K.

23–7. La pressione di vapore del metanolo lungo tutta la curva di coesistenza liquido-vapore può essere espressa con grande precisione dall'equazione empirica

$$\ln(P/\text{bar}) = -\frac{10.752849}{x} + 16.758207 - 3.603425x + 4.373232x^2 - 2.381377x^3 + 4.572199(1-x)^{1.70}$$

dove $x = T/T_c$, e $T_c = 512.60$ K. Utilizzare questa formula per dimostrare che il punto di ebollizione del metanolo è 337.67 K.

23–8. Il punto di ebollizione standard di un liquido è la temperatura alla quale la pressione di vapore è esattamente un bar. Si faccia uso della formula empirica dell'esercizio precedente per far vedere che il punto di ebollizione del metanolo è 337.33 K.

23–9. La pressione di vapore del benzene lungo la curva di coesistenza liquido-vapore può essere accuratamente espressa dall'equazione empirica

$$\ln(P/\text{bar}) = -\frac{10.655375}{x} + 23.941912 - 22.388714x + 20.2085593x^2 - 7.219556x^3 + 4.84728(1-x)^{1.70}$$

dove $x = T/T_c$, e $T_c = 561.75$ K. Sfruttare questa formula per dimostrare che il punto di ebollizione normale del benzene è 353.24 K. Usare l'espressione scritta sopra per calcolare il punto di ebollizione standard del benzene.

23–10. Si faccia un grafico dei seguenti dati, relativi alle densità dell'etano liquido e gassoso, in equilibrio tra loro, in funzione della temperatura e si determini la temperatura critica dell'etano

T/K	ρ^{l}/mol·dm^{-3}	ρ^{g}/mol·dm^{-3}	T/K	ρ^{l}/mol dm^{-3}	ρ^{g}/mol·dm^{-3}
100.00	21.341	1.336×10^{-3}	283.15	12.458	2.067
140.00	19.857	0.03303	293.15	11.297	2.880
180.00	18.279	0.05413	298.15	10.499	3.502
220.00	16.499	0.2999	302.15	9.544	4.307
240.00	15.464	0.5799	304.15	8.737	5.030
260.00	14.261	1.051	304.65	8.387	5.328
270.00	13.549	1.401	305.15	7.830	5.866

23–11. Utilizzare i dati dell'esercizio precedente per fare un grafico di $(\rho^{l} + \rho^{g})/2$ in funzione di $T_c - T$, con $T_c = 305.4$ K. La linea retta risultante è una retta empirica chiamata *legge dei diametri rettilinei*. Se tale curva è disegnata sulla stessa figura dell'esercizio precedente, l'intersezione delle due curve dà la densità critica, ρ_c.

23–12. Usate i dati dell'esercizio 23–10 per disegnare $(\rho^l - \rho^g)$ in funzione di $(T_c - T)^{1/3}$ con $T_c = 305.4$ K. Che cosa vi suggerisce questo grafico?

23–13. Le densità delle due fasi coesistenti liquida e vapore del metanolo dal punto triplo al punto critico sono date con precisione dall'espressione empirica

$$\frac{\rho^l}{\rho_c} - 1 = 2.51709(1-x)^{0.350} + 2.466694(1-x) - 3.066818(1-x^2) + 1.325077(1-x^3)$$

e

$$\ln\frac{\rho^g}{\rho_c} = -10.619689\frac{1-x}{x} - 2.556682(1-x)^{0.350} + 3.881454(1-x) + 4.795568(1-x)^2$$

dove $\rho_c = 8.40$ mol·L^{-1} e $x = T/T_c$, dove $T_c = 512.60$ K. Si utilizzino queste espressioni per tracciare le curve ρ^l e ρ^g in funzione della temperatura, come nella figura 23.7. Ora si disegni $(\rho^l + \rho^g)/2$ in funzione di T. Si faccia vedere che questa linea interseca le curve ρ^l e ρ^g a $T = T_c$.

23–14. Usare l'espressione data nell'esercizio precedente per fare un grafico di $(\rho^l - \rho^g)/2$ in funzione di $(T_c - T)^{1/3}$. Si ottiene una linea ragionevolmente retta? In caso contrario, determinare il valore dell'esponente di $(T_c - T)$ che dà la linea più retta possibile.

23–15. L'entalpia molare di vaporizzazione dell'etano si può esprimere tramite

$$\Delta_{vap}\overline{H}(T)/\text{kJ mol}^{-1} = \sum_{j=1}^{6} A_j x^j$$

dove $A_1 = 12.857$, $A_2 = 5.409$, $A_3 = 33.835$, $A_4 = -97.520$, $A_5 = 100.849$, $A_6 = -37.933$ e $x = (T_c - T)^{1/3}/(T_c - T_{tp})^{1/3}$, dove la temperatura critica $T_c = 305.4$ K e la temperatura del punto triplo $T_{tp} = 90.35$ K. Fare un grafico di $\Delta_{vap}\overline{H}(T)$ in funzione di T e mostrare che la curva è simile a quella della figura 23.8.

23–16. Approssimare i seguenti dati relativi all'argon con un polinomio di quinto grado in T. Usare il risultato per determinare la temperatura critica.

T/K	$\Delta_{vap}\overline{H}$/J·mol^{-1}	T/K	$\Delta_{vap}\overline{H}$/J·mol^{-1}
83.80	6573.8	122.0	4928.7
86.0	6508.4	126.0	4665.0
90.0	6381.8	130.0	4367.7
94.0	6245.2	134.0	4024.7
98.0	6097.7	138.0	3618.8
102.0	5938.8	142.0	3118.2
106.0	5767.6	146.0	2436.3
110.0	5583.0	148.0	1944.5
114.0	5383.5	149.0	1610.2
118.0	5166.5	150.0	1131.5

23–17. Usare i seguenti dati per il metanolo ad una atm per disegnare $\overline{G}$ in funzione di T nei pressi del punto di ebollizione normale (337.668 K). Qual è il valore di $\Delta_{vap}\overline{H}$?

T/K	$\overline{H}$/kJ·mol^{-1}	$\overline{S}$/J·mol^{-1}·K^{-1}
240	4.7183	112.259
280	7.7071	123.870
300	9.3082	129.375
320	10.9933	134.756
330	11.8671	137.412
337.668	12.5509	139.437
337.668	47.8100	243.856
350	48.5113	245.937
360	49.0631	247.492
380	50.1458	250.419
400	51.2257	253.189

23–18. In questo esercizio, tracceremo uno schema di $\overline{G}$ in funzione di P per le fasi solida, liquida e gassosa di una generica sostanza, come nella figura 23.11. Sia $\overline{V}^s = 0.600$, $\overline{V}^l = 0.850$ e $RT = 2.5$, in unità di misura a scelta. Ora si dimostri che

$$\overline{G}^s = 0.600(P - P_0) + \overline{G}_0^s$$
$$\overline{G}^l = 0.850(P - P_0) + \overline{G}_0^l$$

e

$$\overline{G}^g = 2.5\ln(P/P_0) + \overline{G}_0^g$$

in cui $P_0 = 1$ e $\overline{G}_0^s$, $\overline{G}_0^l$, e $\overline{G}_0^g$ sono i rispettivi zeri dell'energia. Si faccia vedere che se (arbitrariamente) scegliamo che le fasi solida e liquida siano in equilibrio a $P = 2.00$ e le fasi liquida e gassosa lo siano a $P = 1.00$, otteniamo

$$\overline{G}_0^s - \overline{G}_0^l = 0.250$$

e

$$\overline{G}_0^l = \overline{G}_0^g$$

da cui si ottiene (sommando questi due risultati)

$$\overline{G}_0^s - \overline{G}_0^g = 0.250$$

Possiamo adesso esprimere $\overline{G}^s$, $\overline{G}^l$ e $\overline{G}^g$ in termini di uno zero dell'energia comune, $\overline{G}_0^g$, cosa che dobbiamo fare per poter confrontare tra loro le tre quantità e riportarle sullo stesso grafico. Si dimostri che

$$\overline{G}^s - \overline{G}_0^g = 0.600(P-1) + 0.250$$
$$\overline{G}^l - \overline{G}_0^g = 0.850(P-1)$$
$$\overline{G}^g - \overline{G}_0^g = 2.5\ln P$$

Si disegnino sullo stesso grafico da $P = 0.100$ a 3.00 e si confrontino i risultati con quelli della figura 23.11.

23–19. In questo esercizio, dimostreremo che l'entropia aumenta sempre in presenza di un flusso di materia da una regione a concentrazione più alta verso una a concentrazione più bassa. (Fare un confronto con gli esercizi 22–41 e 22–42.) Considerare un sistema a due scomparti delimitato da pareti rigide, impermeabili, adiabatiche, e siano i due scomparti separati da una parete rigida, isolante ma permeabile. Supponiamo che i due scomparti siano in equilibrio, ma non in equilibrio tra loro. Dimostrare che vale

$$U_1 = \text{costante}, \quad U_2 = \text{costante}, \quad V_1 = \text{costante}, \quad V_2 = \text{costante},$$

e

$$n_1 + n_2 = \text{costante}$$

per questo sistema. Ora, mostrare che si ha

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn$$

in generale, e che

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial n_1}\right) dn_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial n_2}\right) dn_2 \\ &= dn_1 \left(\frac{\mu_2}{T} - \frac{\mu_1}{T}\right) \geq 0 \end{aligned}$$

per questo sistema. Utilizzando tale risultato discutere la direzione del flusso (isotermico) di materia sotto una differenza di potenziale chimico.

23–20. Si trovi il valore di dT/dP dell'acqua al suo punto di ebollizione normale di 373.15 K, dato che l'entalpia molare di vaporizzazione è 40.65 kJ mol^{-1} e le densità del liquido e del vapore sono rispettivamente 0.9584 g mL^{-1} e 0.6010 g L^{-1}. Si faccia una stima del punto di ebollizione dell'acqua a 2 atm.

23–21. Le densità ortobariche dell'acetato di etile liquido e gassoso sono rispettivamente 0.826 g mL^{-1} e 0.00319 g mL^{-1}, al suo punto di ebollizione normale (77.11 °C). Il tasso di variazione della pressione di vapore con la temperatura è 23.0 torr K^{-1} al punto di ebollizione normale. Valutare l'entalpia molare di vaporizzazione dell'acetato di etile nel suo punto di ebollizione normale.

23–22. La pressione di vapore del mercurio da 400 °C a 1300 °C si può esprimere con

$$\ln(P/\text{torr}) = -\frac{7060.7\ \text{K}}{T} + 17.85$$

La densità del vapore al punto di ebollizione normale è 3.82 g L^{-1} e quella del liquido è 12.7 g mL^{-1}. Stimare l'entalpia molare di vaporizzazione del mercurio al suo punto di ebollizione normale.

23–23. Le pressioni al confine di coesistenza solido-liquido del propano sono date dall'equazione empirica

$$P = -718 + 2.38565T^{1.283}$$

dove P è in bar e T è in kelvin. Con $T_{\text{fus}} = 85.46$ K e $\Delta_{\text{fus}}\overline{H} = 3.53$ kJ mol^{-1}, calcolare $\Delta_{\text{fus}}\overline{V}$ a 85.46 K.

23–24. Usare i dati sulla pressione di vapore forniti nell'esercizio 23–7 e i dati sulla densità dell'esercizio 23–13 per calcolare $\Delta_{\text{vap}}\overline{H}$ per il metanolo dal punto triplo (175.6 K) al punto critico (512.6 K). Fare un disegno del risultato.

23–25. Usare il risultato dell'esercizio precedente per disegnare $\Delta_{\text{vap}}\overline{S}$ del metanolo dal punto triplo al punto critico.

23–26. Usare i dati sulla pressione di vapore per il metanolo dell'esercizio 23–7 per tracciare il grafico di $\ln P$ in funzione di $1/T$. Utilizzando i calcoli fatti per l'esercizio 23–24, in quale intervallo di temperatura si pensa che sia valida l'equazione di Clausius-Clapeyron?

23–27. L'entalpia molare di vaporizzazione dell'acqua al punto di fusione normale è 40.65 kJ mol^{-1}. Utilizzare l'equazione di Clausius-Clapeyron per calcolare la pressione di vapore dell'acqua a 110 °C. Il valore sperimentale è 1075 torr.

23–28. La pressione di vapore della benzaldeide è 400 torr a 154 °C e il suo punto di ebollizione normale è 179 °C. Trovare l'entalpia molare di vaporizzazione. Il valore sperimentale è 42.50 kJ mol^{-1}.

23–29. Si usino i dati seguenti per valutare il punto di ebollizione normale e l'entalpia molare di vaporizzazione del piombo.

T/K	1500	1600	1700	1800	1900
P/torr	19.72	48.48	107.2	217.7	408.2

23–30. La pressione di vapore dello iodio solido è data da

$$\ln(P/\text{atm}) = -\frac{8090.0\ \text{K}}{T} - 2.013\ln(T/\text{K}) + 32.908$$

Utilizzare questa equazione per calcolare la temperatura normale di sublimazione e l'entalpia molare di sublimazione di $I_2(s)$ a 25 °C. Il valore sperimentale di $\Delta_{\text{sub}}\overline{H}$ è 62.23 kJ mol^{-1}.

23–31. Adattare i seguenti dati della pressione di vapore del ghiaccio ad un'equazione della forma

$$\ln P = -\frac{a}{T} + b\ln T + cT$$

dove T è la temperatura in kelvin. Usare i risultati per determinare l'entalpia molare di sublimazione del ghiaccio a 0 °C.

t/°C	P/torr	t/°C	P/torr
−10.0	1.950	−4.8	3.065
−9.6	2.021	−4.4	3.171
−9.2	2.093	−4.0	3.280
−8.8	2.168	−3.6	3.393
−8.4	2.246	−3.2	3.509
−8.0	2.326	−2.8	3.360
−7.6	2.408	−2.4	3.753
−7.2	2.493	−2.0	3.880
−6.8	2.581	−1.6	4.012
−6.4	2.672	−1.2	4.147
−6.0	2.765	−0.8	4.287
−5.6	2.862	−0.4	4.431
−5.2	2.962	0.0	4.579

23–32. La tabella seguente fornisce i dati della pressione di vapore per il palladio liquido in funzione della temperatura:

T/K	P/bar
1587	1.002×10^{-9}
1624	2.152×10^{-9}
1841	7.499×10^{-8}

Si determini l'entalpia molare di vaporizzazione del palladio.

23–33. La pressione di sublimazione di CO_2 a 138.85 K e 158.75 K è 1.33×10^{-3} bar e 2.66×10^{-2} bar, rispettivamente. Si dia una stima dell'entalpia molare di sublimazione di CO_2.

23–34. Le pressioni di vapore dello ioduro di idrogeno solido e liquido si possono esprimere empiricamente come

$$\ln(P^s/\text{torr}) = -\frac{2906.2\ \text{K}}{T} + 19.020$$

e

$$\ln(P^l/\text{torr}) = -\frac{2595.7\ \text{K}}{T} + 17.572$$

Calcolare il rapporto delle pendenze delle curve solido-gas e liquido-gas al punto triplo.

23–35. Assegnati il punto di fusione normale, la temperatura critica e la pressione critica dello ioduro di idrogeno, cioè 222 K, 424 K e 82.0 atm, e usando i dati dell'esercizio precedente si disegni il diagramma di fase dello ioduro di idrogeno.

23–36. Si consideri il cambiamento di fase

$$\text{C(grafite)} \rightleftharpoons \text{C(diamante)}$$

Dato che $\Delta_r G^\circ/\text{J mol}^{-1} = 1895 + 3.363T$, si calcoli $\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$. Si valuti la pressione a cui il diamante e la grafite sono in equilibrio tra loro a 25 °C. Si assumano le densità del diamante e della grafite rispettivamente di 3.51 g cm^{-3} e 2.25 g cm^{-3}. Si faccia l'ipotesi che il diamante e la grafite siano incomprimibili.

23–37. Sfruttare l'equazione 23.36 per calcolare $\mu^\circ - E_0$ per Kr(g) a 298.15 K. Il valore fornito in letteratura è -42.72 kJ mol^{-1}.

23–38. Far vedere che le equazioni 23.30 e 23.32 per $\mu(T,P)$ nel caso di un gas ideale monoatomico sono equivalenti alla relazione $\overline{G} = \overline{H} - T\overline{S}$ con $\overline{H} = 5RT/2$ e S data dall'equazione 20.45.

23–39. Si sfrutti l'equazione 23.37 e i parametri molecolari della Tabella 18.2 per calcolare $\mu^\circ - E_0$ per N_2(g) a 298.15 K. Il valore fornito in letteratura è -48.46 kJ mol^{-1}.

23–40. Usare l'equazione 23.37 e i parametri molecolari della tabella 18.2 per calcolare $\mu^\circ - E_0$ per CO(g) a 298.15 K. Il valore fornito in letteratura è -50.26 kJ mol^{-1}.

23–41. Utilizzare l'equazione 18.60 [senza il fattore $\exp(D_e/k_BT)$] e i parametri molecolari della tabella 18.4 per calcolare $\mu^\circ - E_0$ per CH_4(g) a 298.15 K. Il valore fornito in letteratura è -45.51 kJ mol^{-1}.

23–42. Quando parliamo di pressione di vapore di un liquido all'equilibrio, facciamo la tacita ipotesi che una parte del liquido sia evaporato nel vuoto e che quindi venga raggiunto l'equilibrio. Supponiamo, comunque, di essere in grado in qualche modo di esercitare una pressione addizionale sulla superficie del liquido. Un modo per fare ciò consiste nell'introdurre un gas inerte e insolubile nello spazio sovrastante il liquido. In questo esercizio investigheremo in che modo la pressione di vapore di un liquido all'equilibrio dipenda dalla pressione totale esercitata su di esso.

Consideriamo un liquido in equilibrio con il vapore, in modo che $\mu^l = \mu^g$. Far vedere che

$$\overline{V}^l dP^l = \overline{V}^g dP^g$$

perché le due fasi si trovano alla medesima temperatura. Assumendo di trattare il vapore come un gas ideale e che $\overline{V}^l$ non subisca variazioni apprezzabili con la pressione, mostrare che

$$\ln \frac{P^g(\text{at } P^l = P)}{P^g(\text{at } P^l = 0)} = \frac{\overline{V}^l P^l}{RT}$$

Utilizzare questa equazione per calcolare la pressione di vapore dell'acqua ad una pressione totale di 10.0 atm a 25 °C. Sia P^g (a $P^l = 0$) = 0.0313 atm.

23–43. Sfruttando il fatto che la pressione di vapore di un liquido non vari apprezzabilmente con la pressione totale, far vedere che il risultato finale dell'esercizio precedente si può scrivere come

$$\frac{\Delta P^g}{P^g} = \frac{\overline{V}^l P^l}{RT}$$

Suggerimento: Sia $P^g(\text{a } P = P^l) = P^g(\text{a } P = 0) + \Delta P$ e usare il fatto che ΔP è piccolo. Calcolare ΔP per l'acqua alla pressione totale di 10.0 atm a 25 °C. Confrontare il risultato con quello ottenuto nell'esercizio precedente.

23–44. In questo esercizio, vedremo che la pressione di vapore di una piccola goccia non è uguale a quella di una quantità di liquido relativamente grande. Consideriamo una piccola goccia sferica di liquido di raggio r in equilibrio con il vapore alla pressione P, e una superficie piatta dello stesso liquido in equilibrio col vapore alla pressione P_0. Verificare che la variazione dell'energia di Gibbs per il trasferimento isotermico

di dn moli di liquido dalla superficie piatta alla piccola goccia è

$$dG = dnRT \ln \frac{P}{P_0}$$

Tale variazione di energia di Gibbs è dovuta alla variazione di energia superficiale della gocciolina (la variazione di energia superficiale della grande superficie piatta è trascurabile). Dimostrare che

$$dnRT \ln \frac{P}{P_0} = \gamma dA$$

dove γ è la tensione superficiale del liquido e dA è la variazione dell'area di superficie della gocciolina. Assumendo che la gocciolina sia sferica, dimostrare che

$$\begin{aligned} dn &= \frac{4\pi r^2 dr}{\overline{V}^l} \\ dA &= 8\pi r dr \end{aligned}$$

ed infine che

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma \overline{V}^l}{rRT} \qquad (1)$$

Siccome il membro di destra è positivo, si osserva che la pressione di vapore della gocciolina è maggiore di quella di una superficie piana. Cosa succede per $r \to \infty$?

23–45. Usare l'equazione 1 dell'esercizio 23–44 per calcolare la pressione di vapore a 25 °C di goccioline d'acqua di raggio 1.0×10^{-5} cm. Assumere la tensione superficiale dell'acqua uguale a 7.20×10^{-4} J m^{-2}.

23–46. La figura 23.15 fa vedere la pressione ridotta, P_R, disegnata in funzione del volume ridotto, $\overline{V}_R$, per l'equazione di van der Waals alla temperatura ridotta, T_R, di 0.85. Il cosiddetto andamento oscillante dell'equazione di van der Waals della figura si verifica per ogni temperatura ridotta inferiore all'unità, ed è conseguenza della forma semplificata dell'equazione di van der Waals. Ne consegue che ogni equazione di stato analitica (che può essere scritta secondo uno sviluppo di Maclaurin nella variabile $1/\overline{V}_R$, cioè la densità ridotta) originerà degli andamenti oscillanti per le temperature subcritiche ($T_R < 1$). Il comportamento corretto che si ha con l'aumento della pressione è dato dal percorso abdfg nella figura 23.15. La regione orizzontale bdf, che non è data dall'equazione di van der Waals, rappresenta la condensazione del gas nel liquido a pressione costante. Possiamo tracciare la linea orizzontale (detta *linea di congiungimento*) nella giusta posizione tenendo presente che i potenziali chimici del liquido e del vapore devono essere uguali nei punti b e f. Fu in questo modo che Maxwell dimostrò che la linea orizzontale rappresentante la condensazione doveva essere tracciata in modo che le aree delle zone oscillanti sopra e sotto alla linea fossero uguali. Per comprovare *la regola*

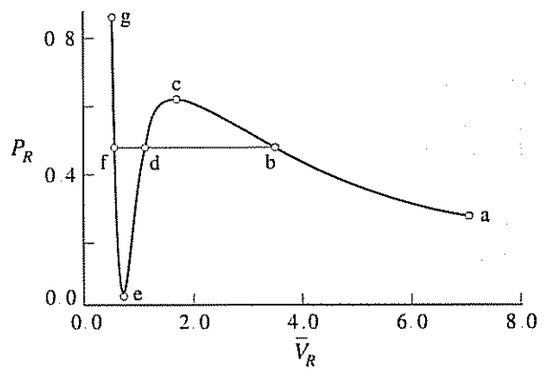


Figura 23.15
Grafico della pressione ridotta, P_R, in funzione del volume ridotto, $\overline{V}_R$, per l'equazione di van der Waals alla temperatura ridotta, T_R, di 0.85

delle aree eguali della costruzione di Maxwell, si integri $(\partial\mu/\partial P)_T = \overline{V}$ per parti lungo il percorso bcdef, sfruttando il fatto che μ^{l} (il valore di μ nel punto f) $= \mu^{\mathrm{g}}$ (il valore di μ nel punto b), per ottenere

$$\begin{aligned}\mu^{\mathrm{l}} - \mu^{\mathrm{g}} &= P_0(\overline{V}^{\,\mathrm{l}} - \overline{V}^{\,\mathrm{g}}) - \int_{\mathrm{bcdef}} P d\overline{V} \\ &= \int_{\mathrm{bcdef}} (P_0 - P) d\overline{V}\end{aligned}$$

dove P_0 è la pressione corrispondente alla linea di congiungimento. Interpretare questo risultato.

23–47. La compressibilità isoterma, κ_T, è definita dalla formula

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Siccome vale $(\partial P/\partial V)_T = 0$ al punto critico, κ_T diverge in quel punto. Un problema che ha generato un gran numero di ricerche teoriche e sperimentali è il modo in cui κ_T diverge con l'avvicinarsi di T a T_{c}. Diverge come $\ln(T - T_{\mathrm{c}})$ o forse come $(T - T_{\mathrm{c}})^{-\gamma}$ dove γ è un qualche *esponente critico*? Una teoria recente sull'andamento delle funzioni termodinamiche come κ_T in prossimità del punto critico fu proposto da van der Waals, il quale previde che κ_T diverge come $(T - T_{\mathrm{c}})^{-1}$. Per capire come van der Waals giunse a questa conclusione, consideriamo il (doppio) sviluppo di Taylor della pressione $P(\overline{V}, T)$ in T_{c} e V_{c}:

$$\begin{aligned}P(\overline{V},T) &= P(\overline{V}_{\mathrm{c}},T_{\mathrm{c}}) + (T - T_{\mathrm{c}})\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\mathrm{c}} + \frac{1}{2}(T - T_{\mathrm{c}})^2\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{\mathrm{c}} \\ &\quad + (T - T_{\mathrm{c}})(\overline{V} - \overline{V}_{\mathrm{c}})\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T}\right)_{\mathrm{c}} + \frac{1}{6}(\overline{V} - \overline{V}_{\mathrm{c}})^3\left(\frac{\partial^3 P}{\partial \overline{V}^3}\right)_{\mathrm{c}} + \cdots\end{aligned}$$

Come mai non vi sono termini in $(\overline{V} - \overline{V}_{\mathrm{c}})$ o $(\overline{V} - \overline{V}_{\mathrm{c}})^2$? Si scriva questa serie di Taylor come

$$P = P_{\mathrm{c}} + a(T - T_{\mathrm{c}}) + b(T - T_{\mathrm{c}})^2 + c(T - T_{\mathrm{c}})(\overline{V} - \overline{V}_{\mathrm{c}}) + d(\overline{V} - \overline{V}_{\mathrm{c}})^3 + \cdots$$

Ora si faccia vedere che

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \overline{V}}\right)_T = c(T - T_{\mathrm{c}}) + 3d(\overline{V} - \overline{V}_{\mathrm{c}})^2 + \cdots \qquad \begin{pmatrix} T \to T_{\mathrm{c}} \\ \overline{V} \to \overline{V}_{\mathrm{c}} \end{pmatrix}$$

e che

$$\kappa_T = \frac{-1/\overline{V}}{c(T - T_{\mathrm{c}}) + 3d(\overline{V} - \overline{V}_{\mathrm{c}})^2 + \cdots}$$

Adesso, si ponga $\overline{V} = \overline{V}_{\mathrm{c}}$, per ottenere

$$\kappa_T \propto \frac{1}{T - T_{\mathrm{c}}} \qquad T \to (T_{\mathrm{c}})$$

Accurate misure sperimentali di κ_T per $T \to T_{\mathrm{c}}$ suggeriscono che κ_T diverge leggermente più di $(T - T_{\mathrm{c}})^{-1}$. In particolare si è trovato che $\kappa_T \to (T - T_{\mathrm{c}})^{-\gamma}$ con $\gamma = 1.24$. Questo mostra come la teoria di van der Waals, sebbene qualitativamente corretta, non è quantitativamente corretta.

23–48. Possiamo sfruttare le idee dell'esercizio precedente per prevedere il comportamento della differenza delle densità (ρ^{l} e ρ^{g}) degli stati liquido e vapore (*densità ortobariche*) per $T \to T_{\mathrm{c}}$. Sostituendo

$$P = P_{\mathrm{c}} + a(T - T_{\mathrm{c}}) + b(T - T_{\mathrm{c}})^2 + c(T - T_{\mathrm{c}})(\overline{V} - \overline{V}_{\mathrm{c}}) + d(\overline{V} - \overline{V}_{\mathrm{c}})^3 + \cdots \quad (1)$$

nella costruzione delle aree eguali di Maxwell (esercizio 23–46) si ha

$$\begin{aligned}P_0 &= P_{\mathrm{c}} + a(T - T_{\mathrm{c}}) + b(T - T_{\mathrm{c}})^2 + \frac{c}{2}(T - T_{\mathrm{c}})(\overline{V}^{\,\mathrm{l}} + \overline{V}^{\,\mathrm{g}} - 2\overline{V}_{\mathrm{c}}) \\ &\quad + \frac{d}{4}[(\overline{V}^{\,\mathrm{g}} - \overline{V}_{\mathrm{c}})^2 + (\overline{V}^{\,\mathrm{l}} - \overline{V}_{\mathrm{c}})^2](\overline{V}^{\,\mathrm{l}} + \overline{V}^{\,\mathrm{g}} - 2\overline{V}_{\mathrm{c}}) + \cdots \quad (2)\end{aligned}$$

Per $P < P_{\mathrm{c}}$, l'equazione 1 presenta degli andamenti oscillanti ed abbiamo quindi tre radici, $\overline{V}^{\,\mathrm{l}}$, $\overline{V}_{\mathrm{c}}$, e $\overline{V}^{\,\mathrm{g}}$ per $P = P_0$. Otteniamo una prima approssimazione di queste radici assumendo che $\overline{V}_C \approx \frac{1}{2}(\overline{V}^{\,\mathrm{l}} + \overline{V}^{\,\mathrm{g}})$ nell'equazione 2 e scrivendo

$$P_0 = P_{\mathrm{c}} + a(T - T_{\mathrm{c}}) + b(T - T_{\mathrm{c}})^2$$

Con questa approssimazione, le tre radici dell'equazione 1 si ricavano da

$$d(\overline{V} - \overline{V}_{\mathrm{c}})^3 + c(T - T_{\mathrm{c}})(\overline{V} - \overline{V}_{\mathrm{c}}) = 0$$

Dimostrare che le tre radici sono

$$\begin{aligned}\overline{V}_1 &= \overline{V}^{\,\mathrm{l}} = \overline{V}_{\mathrm{c}} - \left(\frac{c}{d}\right)^{1/2}(T_{\mathrm{c}} - T)^{1/2} \\ \overline{V}_2 &= \overline{V}_{\mathrm{c}} \\ \overline{V}_3 &= \overline{V}^{\,\mathrm{g}} = \overline{V}_{\mathrm{c}} + \left(\frac{c}{d}\right)^{1/2}(T_{\mathrm{c}} - T)^{1/2}\end{aligned}$$

Far vedere inoltre che

$$\overline{V}^{\,\mathrm{g}} - \overline{V}^{\,\mathrm{l}} = 2\left(\frac{c}{d}\right)^{1/2}(T_{\mathrm{c}} - T)^{1/2} \qquad \begin{pmatrix} T < T_{\mathrm{c}} \\ T \to T_{\mathrm{c}} \end{pmatrix}$$

e che questa equazione è equivalente a

$$\rho^{\mathrm{l}} - \rho^{\mathrm{g}} \longrightarrow A(T_{\mathrm{c}} - T)^{1/2} \qquad \begin{pmatrix} T < T_{\mathrm{c}} \\ T \to T_{\mathrm{c}} \end{pmatrix}$$

Così la teoria di van der Waals in questo caso ci dice che l'esponente critico vale 1/2. Si è visto sperimentalmente che vale

$$\rho^{\mathrm{l}} - \rho^{\mathrm{g}} \longrightarrow A(T_{\mathrm{c}} - T)^{\beta}$$

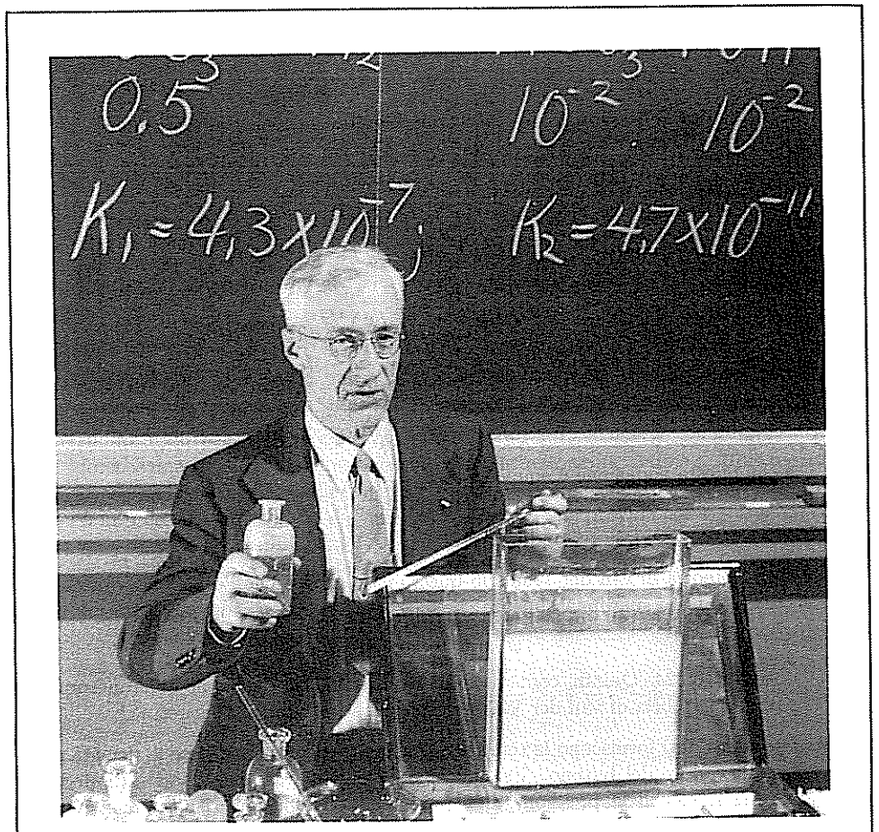
dove $\beta = 0.324$. Quindi, come nell'esercizio precedente, sebbene qualitativamente corretta la teoria di van der Waals non è quantitativamente corretta.

23–49. I seguenti dati forniscono la temperatura, la pressione di vapore e la densità della fase di vapore del butano. Usando le equazioni di van der Waals e di Redlich-Kwong si calcoli la pressione di vapore e si confrontino i risultati con i valori sperimentali riportati sotto.

T/K	P/bar	ρ^{g}/mol L^{-1}
200	0.0195	0.00117
210	0.0405	0.00233
220	0.0781	0.00430
230	0.1410	0.00746
240	0.2408	0.01225
250	0.3915	0.01924
260	0.6099	0.02905
270	0.9155	0.04239
280	1.330	0.06008

23–50. I seguenti dati sono la temperatura, la pressione di vapore e la densità della fase di vapore del benzene. Utilizzare le equazioni di van der Waals e di Redlich-Kwong per calcolare la pressione di vapore e confrontare i risultati con i valori sperimentali elencati sotto. Usare le equazioni 16.17 e 16.18 con $T_{\mathrm{c}} = 561.75$ K e $P_{\mathrm{c}} = 48.7575$ bar per determinare i parametri di van der Waals e di Redlich-Kwong.

T/K	P/bar	ρ^{g}/mol L^{-1}
290.0	0.0860	0.00359
300.0	0.1381	0.00558
310.0	0.2139	0.00839
320.0	0.3205	0.01223
330.0	0.4666	0.01734
340.0	0.6615	0.02399
350.0	0.9161	0.03248



Joel Hildebrand nacque a Camden, New Jersey, il 16 novembre 1881, e morì nel 1983. Conseguì il Ph.D. in chimica all'Università della Pensylvania nel 1906. Dopo aver trascorso un anno all'Università di Berlino assieme a Nernst, ritornò all'Università della Pennsylvania come esercitatore. Nel 1913, entrò a far parte del Dipartimento di Chimica dell'Università della California a Berkeley, dove rimase per il resto della sua vita. Anche se si ritirò ufficialmente nel 1952, si mantenne professionalmente attivo fino alla morte, pubblicando l'ultimo articolo nel 1981. Hildebrand apportò contributi significativi nel campo dei liquidi e in quello delle soluzioni non elettrolitiche. Conservò per lungo tempo un interesse per le deviazioni dall'idealità delle soluzioni (legge di Raoult) e per la teoria delle soluzioni regolari. I suoi libri, *The Solubility of Nonelectrolytes* e *Regular Solutions*, pubblicati da Robert Scott, sono stati i riferimenti classici in questi campi. Hildebrand fu un famoso ed eccellente insegnante di chimica generale a Berkeley. Il suo testo di chimica generale, *Principles of Chemistry*, influenzò altre scuole a porre una maggior enfasi sui principi e a dare una minore importanza alla memorizzazione di argomenti specifici nell'insegnamento della chimica generale. Hildebrand fu un grande amante della vita all'aria aperta e in particolare gli piaceva lo sci e il campeggio. Nel 1936 diresse la squadra olimpica statunitense di sci, fu presidente del Sierra Club dal 1937 al 1940, e scrisse un libro sul campeggio con sua figlia Louise, *Camp Catering*, ovvero, "consigli su come procurarsi del cibo per escursionisti, campeggiatori, alpinisti, canoisti, cacciatori, sciatori e pescatori".

Capitolo 24

Le soluzioni liquido-liquido

In questo capitolo e nel prossimo, applicheremo i nostri principi della termodinamica alle soluzioni. Il presente capitolo si concentrerà sulle soluzioni formate da due liquidi volatili, come ad esempio le soluzioni alcol–acqua. Innanzitutto, discuteremo le grandezze molari parziali, che forniscono l'insieme più conveniente di variabili termodinamiche per descrivere le soluzioni. Questa discussione condurrà all'equazione di Gibbs–Duhem, che ci fornisce una relazione tra la variazione delle proprietà di un componente della soluzione in termini della variazione delle proprietà dell'altro componente. Il modello più semplice di una soluzione è la soluzione ideale, in cui entrambi i componenti seguono la legge di Raoult sull'intero intervallo delle composizioni. Sebbene esistano alcune soluzioni che si comportano in modo ideale, la maggior parte di esse non sono ideali. Così come i gas non ideali si possono descrivere in termini della fugacità, le soluzioni non ideali si possono descrivere in termini di una grandezza chiamata attività. L'attività deve essere calcolata rispetto ad uno stato standard specifico, e nel paragrafo 24–8 introdurremo due stati standard di uso comune: lo stato standard del solvente, ovvero della legge di Raoult, e lo stato standard del soluto, ossia della legge di Henry.

24.1. Le grandezze molari parziali sono importanti proprietà termodinamiche delle soluzioni

Fino a questo punto, abbiamo trattato la termodinamica di sistemi ad un solo componente. Ora discuteremo la termodinamica di sistemi a più componenti, anche se, per semplicità, prenderemo in considerazione solamente i sistemi a due componenti. Molti dei concetti e dei risultati che svilupperemo sono applicabili ai sistemi a più componenti. Consideriamo una soluzione formata da n_1 moli del componente 1 e n_2 moli del componente 2. L'energia di Gibbs di questa soluzione è una funzione di T, P e dei due numeri di moli n_1 e n_2. Sottolineiamo la dipendenza di G da

queste variabili scrivendo $G = G(T, P, n_1, n_2)$. La derivata totale di G è data da

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} dP + \\ + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1} dn_2 \qquad (24.1)$$

Se la composizione della soluzione è costante, così da avere $dn_1 = dn_2 = 0$, allora l'equazione 24.1 è uguale alla 22.30, e abbiamo

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2} = -S(P, T, n_1, n_2)$$

e

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} = V(P, T, n_1, n_2)$$

Come nel capitolo precedente, le derivate parziali di G rispetto al numero di moli si chiamano potenziali chimici, ovvero energie di Gibbs molari parziali. La notazione standard del potenziale chimico è μ, così possiamo scrivere l'equazione 24.1 come segue

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \qquad (24.2)$$

dove

$$\mu_j = \mu_j(T, P, n_1, n_2) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} = \overline{G}_j \qquad (24.3)$$

Vedremo che il potenziale chimico di ciascun componente gioca un ruolo centrale nella determinazione delle proprietà termodinamiche della soluzione.

Altre variabili termodinamiche estensive sono associate a valori molari parziali, anche se soltanto all'energia di Gibbs molare parziale vengono assegnati un nome e un simbolo speciale. Per esempio, $(\partial S/\partial n_j)_{T,P,n_{i\neq j}}$ si chiama entropia molare parziale e viene indicata con $\overline{S}_j$, inoltre $(\partial V/\partial n_j)_{T,P,n_{i\neq j}}$ si chiama volume molare parziale e viene indicato con $\overline{V}_j$. In genere, se $Y = Y(T, P, n_1, n_2)$ è una certa proprietà termodinamica estensiva, allora la grandezza molare parziale a lei associata, indicata con $\overline{Y}_j$, è per definizione

$$\overline{Y}_j = \overline{Y}_j(T, P, n_1, n_2) = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} \qquad (24.4)$$

Fisicamente, la grandezza molare parziale $\overline{Y}_j$ è una misura di come varia Y al variare di n_j, mantenendo costanti T, P e i rimanenti numeri di moli.

Le grandezze molari parziali sono quantità termodinamiche intensive. Infatti, per i sistemi puri, il potenziale chimico è proprio l'energia di Gibbs su mole. Possiamo sfruttare la proprietà intensiva delle grandezze molari parziali per ricavare una delle relazioni più importanti valide per le soluzioni. Come esempio concreto, prenderemo in considerazione una *soluzione binaria*, cioè, composta di due liquidi differenti. L'energia di Gibbs di una soluzione binaria (equazione 24.2) è

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

A T e P costanti, abbiamo

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \qquad (24.5)$$

Ora, immaginiamo di incrementare uniformemente le dimensioni del sistema per mezzo di un parametro di scala λ, tale che $dn_1 = n_1 d\lambda$ e $dn_2 = n_2 d\lambda$. Notare che facendo andare λ da 0 a 1, i numeri di moli dei componenti 1 e 2 variano rispettivamente da 0 a n_1 e da 0 a n_2. Siccome G dipende estensivamente da n_1 e n_2, dobbiamo avere che $dG = Gd\lambda$. Quindi, variando λ, l'energia di Gibbs totale varia da 0 ad un certo valore finale G. Introducendo $d\lambda$ nell'equazione 24.5 si ha

$$\int_0^1 Gd\lambda = \int_0^1 n_1\mu_1 d\lambda + \int_0^1 n_2\mu_2 d\lambda$$

Dal momento che G, n_1 e n_2 sono valori finali (e pertanto non dipendono da λ), inoltre μ_1 e μ_2 sono variabili intensive (e quindi non dipendono dal parametro di scala λ), possiamo scrivere la precedente equazione come segue

$$G\int_0^1 d\lambda = n_1\mu_1 \int_0^1 d\lambda + n_2\mu_2 \int_0^1 d\lambda$$

ovvero, per integrazione,

$$G(T, P, n_1, n_2) = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \qquad (24.6)$$

Si noti che per un sistema ad un componente vale $G = \mu n$, che dimostra ancora una volta che μ è l'energia di Gibbs su mole nel caso di un sistema puro, o più in generale, che la grandezza molare parziale di ogni quantità termodinamica estensiva di una sostanza pura è il suo valore molare.

Le grandezze molari parziali possiedono un'interpretazione fisica particolarmente attraente formulata in termini del volume, secondo la quale l'equazione equivalente alla 24.6 sarebbe

$$V(T, P, n_1, n_2) = \overline{V}_1 n_1 + \overline{V}_2 n_2 \qquad (24.7)$$

Ora, quando si mescolano l'1-propanolo e l'acqua, il volume finale della soluzione non è uguale alla somma dei volumi dell'1-propanolo e dell'acqua. Possiamo fare uso dell'equazione 24.7 per calcolare il volume finale di una soluzione avente una determinata composizione, se conosciamo i volumi molari parziali dell'1-propanolo e dell'acqua a quella composizione. La figura 24.1 illustra i volumi molari parziali dell'1-propanolo e dell'acqua in funzione della frazione molare dell'1-propanolo nelle soluzioni 1-propanolo/acqua a 20 °C. Possiamo usare questa figura per stimare il volume finale della soluzione quando si mescolano 100 mL di 1-propanolo con 100 mL di acqua a 20 °C. Le densità dell'1-propanolo e dell'acqua a 20 °C sono

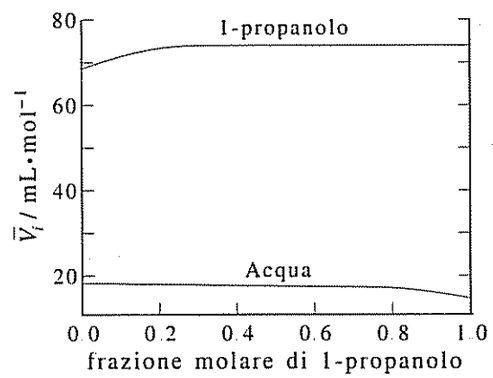


Figura 24.1
I volumi molari parziali dell'1-propanolo e dell'acqua in una soluzione di 1-propanolo/acqua a 20 °C disegnati in funzione della frazione molare di 1-propanolo presente nella soluzione.

rispettivamente 0.803 g·mL^{-1} e 0.998 g·mL^{-1}. Usando queste densità, vediamo che 100 mL sia di 1-propanolo sia di acqua corrispondono ad una frazione molare di 1-propanolo pari a 0.194. Riferendoci alla figura 24.1, osserviamo che ciò corrisponde pressapoco a $\overline{V}_{\text{1-propanolo}} = 72$ mL·mol^{-1} e $\overline{V}_{\text{acqua}} = 18$ mL·mol^{-1}. Così, il volume finale della soluzione è

$$\begin{aligned} V &= n_1\overline{V}_{\text{1-propanolo}} + n_2\overline{V}_{\text{acqua}} \\ &= \left(\frac{80.3\text{ g}}{60.09\text{ g·mol}^{-1}}\right)(72\text{ mL·mol}^{-1}) + \left(\frac{99.8\text{ g}}{18.02\text{ g·mol}^{-1}}\right)(18\text{ mL·mol}^{-1}) \\ &= 196\text{ mL} \end{aligned}$$

da confrontarsi col volume totale di 200 mL prima della miscelazione. Gli esercizi dal 24–8 al 24–12 riguardano la determinazione dei volumi molari parziali a partire dai dati sulle soluzioni.

24.2. L'equazione di Gibbs–Duhem lega la variazione di potenziale chimico di un componente di una soluzione con la variazione di potenziale chimico dell'altro

Gran parte delle nostre formule termodinamiche per i sistemi ad un solo componente (sostanze pure) possiedono formule analoghe espresse in termini delle grandezze molari parziali. Per esempio, se partiamo da $G = H - TS$ e deriviamo rispetto a n_j tenendo costanti T, P e $n_{i\neq j}$, otteniamo

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}}$$

ossia

$$\mu_j = \overline{G}_j = \overline{H}_j - T\overline{S}_j \tag{24.8}$$

Inoltre, sfruttando il fatto che le derivate seconde parziali miste sono uguali, otteniamo

$$\overline{S}_j = \left(\frac{\partial S}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} = \frac{\partial}{\partial n_j}\left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} = -\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_{P,n_i}$$

e

$$\overline{V}_j = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} = \frac{\partial}{\partial n_j}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P}\right)_{T,n_i}$$

Sostituendo questi due risultati in

$$d\mu_j = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP$$

otteniamo

$$d\mu_j = -\overline{S}_j dT + \overline{V}_j dP \tag{24.9}$$

che è un'estensione dell'equazione 22.30 ai sistemi con più componenti.

ESEMPIO 24.1 Ricavare un'equazione per la dipendenza dalla temperatura di $\mu_j(T, P)$ in analogia con l'equazione di Gibbs–Helmholtz (equazione 22.60).

Soluzione
L'equazione di Gibbs–Helmholtz è (equazione 22.60)

$$\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -\frac{H}{T^2}$$

Ora deriviamo rispetto a n_j e scambiamo l'ordine di derivazione sul membro di sinistra, avendo

$$\left(\frac{\partial \mu_j/T}{\partial T}\right)_P = -\frac{\overline{H}_j}{T^2}$$

in cui $\overline{H}_j$ è l'entalpia molare parziale del componente j.

Ora ricaveremo una delle equazioni più utili che riguardano le grandezze molari parziali. Prima, facciamo il differenziale dell'equazione 24.6

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2$$

e sottraiamo l'equazione 24.5 per ottenere

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \qquad (T \text{ e } P \text{ costanti}) \tag{24.10}$$

Dividendo entrambi i lati per $n_1 + n_2$, abbiamo

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \qquad (T \text{ e } P \text{ costanti}) \tag{24.11}$$

dove x_1 e x_2 sono frazioni molari. L'equazione 24.10 (oppure la 24.11) si chiama *equazione di Gibbs–Duhem*. L'equazione di Gibbs–Duhem ci dice che se conosciamo il potenziale chimico di un componente in funzione della composizione, possiamo determinare l'altro. Ad esempio, supponiamo di sapere che vale

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT\ln x_2 \qquad 0 \le x_2 \le 1$$

su tutto l'intervallo di x_2 (da 0 a 1). L'indice * è la notazione IUPAC assegnata ad una proprietà di una sostanza pura, così in questa equazione, $\mu_2^* = \mu_2(x_2{=}1)$ è il potenziale chimico del componente 2 puro. Possiamo derivare μ_2 rispetto a x_2 e sostituire l'espressione ottenuta nell'equazione 24.11 per avere

$$\begin{aligned} d\mu_1 &= -\frac{x_2}{x_1}d\mu_2 = -RT\frac{x_2}{x_1}d\ln x_2 \\ &= -RT\frac{x_2}{x_1}\frac{dx_2}{x_2} = -RT\frac{dx_2}{x_1} \qquad (0 \le x_2 \le 1) \end{aligned}$$

Ma $dx_2 = -dx_1$ (perché $x_1 + x_2 = 1$), perciò

$$d\mu_1 = RT\frac{dx_1}{x_1} \qquad (0 \le x_1 \le 1)$$

dove $0 \le x_1 \le 1$ perché $0 \le x_2 \le 1$. Ora integriamo entrambi i lati da $x_1 = 1$ (componente 1 puro) ad un arbitrario x_1 ottenendo

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT\ln x_1 \qquad (0 \le x_1 \le 1)$$

dove $\mu_1^* = \mu_1(x_1{=}1)$. Più avanti in questo capitolo vedremo che questo risultato afferma che se un componente di una soluzione binaria obbedisce alla legge di Raoult su tutto l'intervallo delle concentrazioni, allora tale proprietà vale anche per l'altro componente.

ESEMPIO 24.2 Ricavare un'equazione del tipo Gibbs–Duhem per il volume di una soluzione binaria.

Soluzione
Partiamo dall'equazione 24.7, che è l'analogo della 24.6

$$V(T,P,n_1,n_2) = n_1\overline{V}_1 + n_2\overline{V}_2$$

e differenziamo (a T e P costanti) per avere

$$dV = n_1 d\overline{V}_1 + \overline{V}_1 dn_1 + n_2 d\overline{V}_2 + \overline{V}_2 dn_2$$

Sottraiamo l'analogo dell'equazione 24.5

$$dV = \overline{V}_1 dn_1 + \overline{V}_2 dn_2 \qquad (T \text{ e } P \text{ costanti})$$

per ottenere

$$n_1 d\overline{V}_1 + n_2 d\overline{V}_2 = 0 \qquad (T \text{ e } P \text{ costanti})$$

Questa equazione dice che se conosciamo la variazione del volume molare parziale di un componente di un sistema binario in un certo intervallo della composizione, possiamo determinare la variazione del volume molare parziale dell'altro componente nello stesso intervallo

24.3. All'equilibrio, il potenziale chimico di ciascun componente possiede lo stesso valore in ogni fase in cui esso appare

Si consideri una soluzione binaria di due liquidi, in equilibrio con la sua pressione di vapore, che contiene entrambi i componenti. Come esempi citiamo una soluzione di 1-propanolo e acqua oppure una soluzione di benzene e toluene, ognuna in equilibrio col suo vapore. Desideriamo generalizzare la discussione fatta nel capitolo precedente, in cui abbiamo trattato un liquido puro in equilibrio con la sua fase di vapore, e sviluppare il criterio per avere l'equilibrio in una soluzione binaria. L'energia di Gibbs della soluzione e del suo vapore è

$$G = G^{\text{sln}} + G^{\text{vap}}$$

Siano n_1^{sln}, n_2^{sln} e n_1^{vap}, n_2^{vap} i numeri di moli di ogni componente in ciascuna fase. Per generalità, indichiamo con j sia il componente 1 sia il 2, quindi n_j denota il numero di moli del componente j. Ora supponiamo di trasferire dn_j moli del componente j dalla soluzione al vapore a T e P costanti, cosicché si ha $dn_j^{\text{vap}} = +dn_j$ e $dn_j^{\text{sln}} = -dn_j$. La conseguente variazione di energia di Gibbs è

$$\begin{aligned} dG &= dG^{\text{sln}} + dG^{\text{vap}} \\ &= \left(\frac{\partial G^{\text{sln}}}{\partial n_j^{\text{sln}}}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} dn_j^{\text{sln}} + \left(\frac{\partial G^{\text{vap}}}{\partial n_j^{\text{vap}}}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} dn_j^{\text{vap}} \\ &= \mu_j^{\text{sln}} dn_j^{\text{sln}} + \mu_j^{\text{vap}} dn_j^{\text{vap}} = (\mu_j^{\text{vap}} - \mu_j^{\text{sln}}) dn_j^{\text{vap}} \end{aligned}$$

Se il trasferimento dalla soluzione al vapore avviene spontaneamente, allora si ha $dG < 0$. Inoltre, $dn_j^{\text{vap}} > 0$, perciò μ_j^{vap} deve essere minore di μ_j^{sln} al fine di avere $dG < 0$. Quindi, le molecole del componente j passano spontaneamente dalla fase di potenziale chimico maggiore (soluzione) a quella di potenziale chimico minore

(vapore). Analogamente, se si ha $\mu_j^{\text{vap}} > \mu_j^{\text{sln}}$, allora le molecole del componente j passano spontaneamente dalla fase di vapore alla fase della soluzione ($dn_j^{\text{vap}} < 0$). All'equilibrio, quando $dG = 0$, abbiamo che

$$\mu_j^{\text{vap}} = \mu_j^{\text{sln}} \tag{24.12}$$

L'equazione 24.12 è valida per ciascun componente. Anche se abbiamo discusso una soluzione all'equilibrio con la sua fase di vapore, la nostra scelta delle fasi era arbitraria, pertanto l'equazione 24.12 è valida per l'equilibrio tra due fasi qualsiasi in cui compare il componente j.

Il risultato fondamentale è che l'equazione 24.12 afferma che il potenziale chimico di ogni componente nella fase di soluzione liquida si può misurare attraverso il potenziale chimico di quel componente nella fase di vapore. Se la pressione della fase di vapore è abbastanza bassa in modo che possiamo considerarlo ideale, allora l'equazione 24.12 diventa

$$\mu_j^{\text{sln}} = \mu_j^{\text{vap}} = \mu_j^{\circ}(T) + RT \ln P_j \tag{24.13}$$

dove si è preso come stato standard $P_j^{\circ} = 1$ bar. Per il componente *puro* j, l'equazione 24.13 diventa

$$\mu_j^*(l) = \mu_j^*(\text{vap}) = \mu_j^{\circ}(T) + RT \ln P_j^* \tag{24.14}$$

in cui l'indice * rappresenta il componente (liquido) puro j. Così, per esempio, $\mu_j^*(l)$ è il potenziale chimico e P_j^* è la pressione di vapore di j puro. Sottraendo l'equazione 24.14 dalla 24.13, otteniamo

$$\mu_j^{\text{sln}} = \mu_j^*(l) + RT \ln \frac{P_j}{P_j^*} \tag{24.15}$$

L'equazione 24.15 è di importanza centrale nello studio delle soluzioni binarie. Notare che si ha $\mu_j^{\text{sln}} \to \mu_j^*$ per $P_j \to P_j^*$. A rigor di termini, nell'equazione 24.15 dovremmo usare le fugacità (paragrafo 22–8) anziché le pressioni, però di solito gli ordini di grandezza delle pressioni di vapore sono tali per cui le pressioni sono sufficientemente adeguate. Per esempio, la pressione di vapore dell'acqua a 293.15 K è 17.4 torr, ovvero 0.0232 bar.

24.4. I componenti di una soluzione ideale obbediscono alla legge di Raoult per tutte le concentrazioni

Alcune soluzioni possiedono la proprietà secondo la quale la pressione di vapore parziale di ciascun componente è data dalla semplice equazione

$$P_j = x_j P_j^* \tag{24.16}$$

L'equazione 24.16 si chiama *legge di Raoult*, e una soluzione che obbedisce a tale legge su tutto l'intervallo di composizioni si dice *soluzione ideale*.

La descrizione molecolare che sta alla base di una soluzione binaria ideale è che i due tipi di molecole sono casualmente distribuiti nella soluzione. Tale distribuzione ha luogo se (1) le molecole sono pressapoco della stessa forma e dimensione, inoltre (2) le forze intermolecolari nei liquidi puri 1 e 2 e in una miscela di 1 e 2 sono simili. Ci aspettiamo un comportamento di soluzione ideale solo quando le molecole dei due componenti sono simili. Per esempio, benzene e toluene, *o*-xilene e *p*-xilene, esano ed eptano, infine bromoetano e iodoetano formano praticamente delle soluzioni ideali. La figura 24.2 descrive graficamente una soluzione ideale, in cui i due tipi di molecole sono distribuiti casualmente. La frazione molare x_j rispecchia

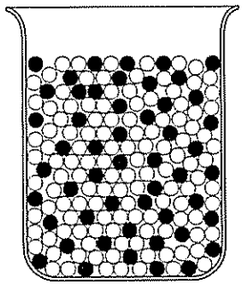


Figura 24.2
Una rappresentazione molecolare di una soluzione ideale. I due tipi di molecole sono casualmente distribuiti nella soluzione.

la frazione di superficie della soluzione che è occupata dalle molecole j. Siccome le molecole j sulla superficie sono le molecole che possono fuggire nella fase di vapore, la pressione parziale P_j è proprio $x_j P_j^*$.

Secondo la legge di Raoult (equazione 24.16) e l'equazione 24.15, il potenziale chimico del componente j nella soluzione è dato da

$$\mu_j^{\text{sln}} = \mu_j^*(l) + RT \ln x_j \tag{24.17}$$

L'equazione 24.17 serve anche per definire una soluzione ideale nel caso in cui essa sia valida per tutti i valori di x_j ($0 \leq x_j \leq 1$). Inoltre, nel paragrafo 24–2 abbiamo dimostrato che se un componente obbedisce all'equazione 24.17 da $x_j = 0$ a $x_j = 1$, allora anche l'altro componente presenta lo stesso comportamento.

La pressione del vapore totale di una soluzione ideale è data da

$$\begin{aligned} P_{\text{totale}} &= P_1 + P_2 = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* = (1 - x_2) P_1^* + x_2 P_2^* \\ &= P_1^* + x_2 (P_2^* - P_1^*) \end{aligned} \tag{24.18}$$

Quindi, il grafico di P_{totale} in funzione di x_2 (o x_1) sarà una linea retta, come illustrato nella figura 24.3.

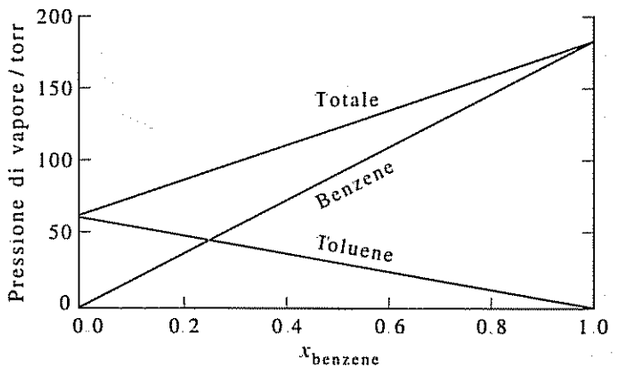


Figura 24.3
Grafico di P_{totale} in funzione di x_{benzene} per una soluzione di benzene e toluene a 40 °C. Questo grafico mostra che una soluzione benzene/toluene è praticamente ideale.

ESEMPIO 24.3 L'1-propanolo e il 2-propanolo formano essenzialmente una soluzione ideale a tutte le concentrazioni a 25 °C. Indicando con gli indici in basso 1 e 2 rispettivamente l'1-propanolo e il 2-propanolo, e dato che $P_1^* = 20.9$ torr e $P_2^* = 45.2$ torr a 25 °C, calcolare la pressione di vapore totale e la composizione della fase di vapore a $x_2 = 0.75$.

Soluzione
Usiamo l'equazione 24.18:

$$\begin{aligned} P_{\text{totale}}(x_2 = 0.75) &= x_1 P_1^* + x_2 P_2^* \\ &= (0.25)(20.9 \text{ torr}) + (0.75)(45.2 \text{ torr}) \\ &= 39.1 \text{ torr} \end{aligned}$$

Stia y_j ad indicare la frazione molare di ciascun componente nella fase di vapore. Allora, per la legge di Dalton sulle pressioni parziali, si ha

$$y_1 = \frac{P_1}{P_{\text{totale}}} = \frac{x_1 P_1^*}{P_{\text{totale}}} = \frac{(0.25)(20.9 \text{ torr})}{39.1 \text{ torr}} = 0.13$$

Analogamente,

$$y_2 = \frac{P_2}{P_{\text{totale}}} = \frac{x_2 P_2^*}{P_{\text{totale}}} = \frac{(0.75)(45.2 \text{ torr})}{39.1 \text{ torr}} = 0.87$$

Notare che $y_1 + y_2 = 1$. Osservare inoltre che il vapore è più ricco rispetto alla soluzione del componente più volatile.

L'esercizio 24–15 richiede di espandere l'esempio 24–3 calcolando P_{totale} come funzione di x_2 (la frazione molare del 2-propanolo nella fase liquida) e come funzione di y_2 (la frazione molare del 2-propanolo nella fase di vapore), poi di tracciare il grafico di P_{totale} in funzione di x_2 e y_2. Il grafico risultante, che viene mostrato nella figura 24.4, si chiama *diagramma pressione-composizione*. La curva superiore mostra la pressione di vapore totale in funzione della composizione della fase liquida (la curva del liquido), mentre la curva inferiore mostra la pressione di vapore totale in funzione della composizione della fase di vapore (la curva del vapore). Ora osserviamo cosa accade partendo dal punto P_a, x_a della figura 24.4 e riducendo la pressione. Al punto P_a, x_a, la pressione supera la pressione di vapore della soluzione, perciò la regione che sta sopra alla curva del liquido consiste di una fase (liquida). Abbassando la pressione, raggiungiamo il punto A, dove il liquido inizia a vaporizzare. Lungo la linea AB, il sistema è formato da liquido e vapore in equilibrio tra loro. Al punto B, tutto il liquido è vaporizzato e la regione che sta sotto la curva del vapore consiste di una sola fase (vapore).

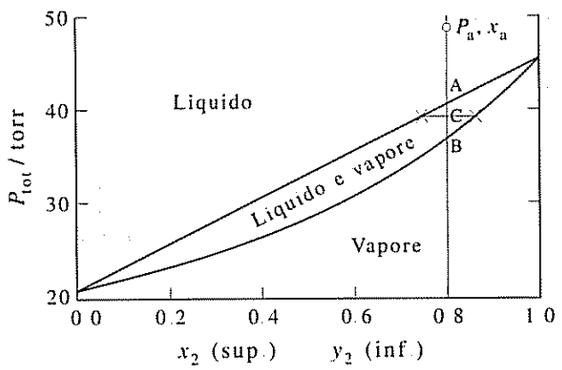


Figura 24.4
Diagramma pressione-composizione di una soluzione 1-propanolo/2-propanolo, che è essenzialmente ideale a 25 °C. Questa figura si può ricavare usando il metodo dell'esempio 24–3. La curva superiore (denominata curva del liquido) descrive P_{totale} in funzione di x_2, la frazione molare di 2-propanolo nella fase liquida, e la curva inferiore (denominata curva del vapore) descrive P_{totale} in funzione di y_2, la frazione molare di 2-propanolo nella fase di vapore. I due punti indicati da × rappresentano i valori di x_2 e y_2 dell'esempio 24–3.

Consideriamo il punto C localizzato nella regione liquido-vapore. Il punto C giace su una linea che connette la composizione della fase liquida ($x_2 = 0.75$) e quella del vapore ($y_2 = 0.87$) che abbiamo calcolato nell'esempio 24–3. La linea in questione si chiama *corda*. La composizione complessiva del sistema a due fasi (liquido-vapore) è x_a. Possiamo determinare le quantità relative delle fasi liquida e di vapore nel modo seguente. Le frazioni molari nelle fasi liquida e di vapore sono

$$x_2 = \frac{n_2^{\text{l}}}{n_1^{\text{l}} + n_2^{\text{l}}} = \frac{n_2^{\text{l}}}{n^{\text{l}}} \quad \text{e} \quad y_2 = \frac{n_2^{\text{vap}}}{n_1^{\text{vap}} + n_2^{\text{vap}}} = \frac{n_2^{\text{vap}}}{n^{\text{vap}}}$$

dove n^{vap} e n^{l} sono i numeri totali di moli nelle fasi di vapore e liquida, rispettivamente. La frazione molare complessiva in x_a è data dal numero totale di moli del componente 2 diviso per il numero totale di moli

$$x_a = \frac{n_2^{l} + n_2^{vap}}{n^{l} + n^{vap}}$$

Facendo un bilancio di matera per il numero di moli del componente 2, abbiamo

$$x_a(n^{l} + n^{vap}) = x_2 n^{l} + y_2 n^{vap}$$

cioè

$$\frac{n^{l}}{n^{vap}} = \frac{y_2 - x_a}{x_a - x_2} \qquad (24.19)$$

Questa equazione rappresenta quella che viene denominata *regola della leva* perché $n^{vap}(y_2 - x_a) = n^{l}(x_a - x_2)$ si può interpretare come un bilanciamento di ciascun valore di "n" per la distanza da ciascuna curva al punto C della figura 24.4. Notare che si ha $n^{l} = 0$ quando $x_a = y_2$ (curva del vapore) e $n^{vap} = 0$ quando $x_a = x_2$ (curva del liquido).

ESEMPIO 24.4 Calcolare le quantità relative delle fasi liquida e di vapore ad una composizione complessiva di 0.80 per i valori forniti nell'esempio 24–3.

Soluzione
In questo caso, $x_a = 0.80$, $x_2 = 0.75$ e $y_2 = 0.87$ (si veda l'esempio 24–3), così

$$\frac{n^{l}}{n^{vap}} = \frac{0.87 - 0.80}{0.80 - 0.75} = 1.6$$

Secondo l'esempio 24–3, la frazione molare del 2-propanolo nella fase di vapore in equilibrio con una soluzione 1-propanolo/2-propanolo è maggiore della frazione molare del 2-propanolo nella soluzione. Possiamo esporre la composizione delle fasi di soluzione e di vapore a varie temperature per mezzo di un diagramma chiamato *diagramma temperatura-composizione*. Per costruire tale diagramma, scegliamo una qualche pressione totale per l'ambiente, come ad esempio 760 torr, e scriviamo

$$\begin{aligned} 760 \text{ torr} &= x_1 P_1^* + x_2 P_2^* = x_1 P_1^* + (1 - x_1) P_2^* \\ &= P_2^* - x_1(P_2^* - P_1^*) \end{aligned}$$

ossia

$$x_1 = \frac{P_2^* - 760 \text{ torr}}{P_2^* - P_1^*}$$

Poi scegliamo una temperatura compresa tra i punti di ebollizione dei due componenti e risolviamo la precedente equazione rispetto a x_1, la composizione della soluzione che darà una pressione totale di 760 torr. Il grafico della temperatura in funzione di x_1 mostra la temperatura di ebollizione (a $P_{totale} = 760$ torr) di una soluzione in funzione della sua composizione (x_1). Tale curva, indicata con la dicitura "soluzione", è mostrata nella figura 24.5. Per esempio, a $t = 90\,°C$, P_1^* (la pressione di vapore dell'1-propanolo) è uguale a 575 torr e P_2^* (la pressione di vapore del 2-propanolo) è uguale a 1027 torr. Quindi,

$$x_1 = \frac{P_2^* - 760 \text{ torr}}{P_2^* - P_1^*} = \frac{1027 \text{ torr} - 760 \text{ torr}}{1027 \text{ torr} - 575 \text{ torr}} = 0.59$$

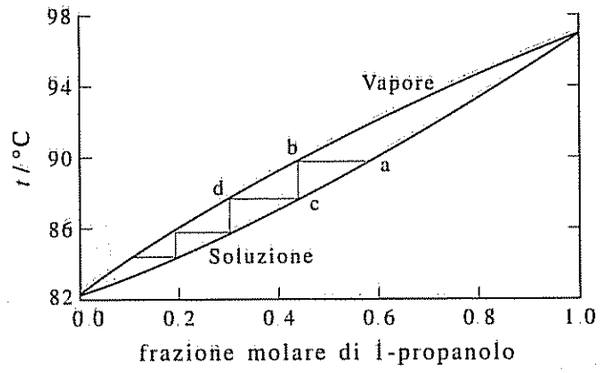


Figura 24.5
Diagramma temperatura-composizione di una soluzione 1-propanolo/2-propanolo, che è essenzialmente ideale. Il punto di ebollizione dell'1-propanolo è 97.2 °C e quello del 2-propanolo è 82.3 °C.

Il punto corrispondente a $t = 90\,°C$ e $x_1 = 0.59$ è indicato dalla lettera a nella figura 24.5. Possiamo anche calcolare la corrispondente composizione della fase di vapore in funzione della temperatura. La frazione molare del componente 1 nella fase di vapore è data dalla legge di Dalton

$$y_1 = \frac{P_1}{760 \text{ torr}} = \frac{x_1 P_1^*}{760 \text{ torr}}$$

poiché si è assunto (arbitrariamente) che la pressione totale sia 760 torr. In precedenza abbiamo visto che $x_1 = 0.59$ a 90 °C, perciò abbiamo che

$$y_1 = (0.59)(575 \text{ torr})/(760 \text{ torr}) = 0.45$$

che è indicato col punto b nella figura 24.5.

ESEMPIO 24.5 Le pressioni di vapore (in torr) dell'1-propanolo e del 2-propanolo in funzione della temperatura in Celsius, t, sono date dalle seguenti formule empiriche

$$\ln P_1^* = 18.0699 - \frac{3452.06}{t + 204.64}$$

e

$$\ln P_2^* = 18.6919 - \frac{3640.25}{t + 219.61}$$

Si usino queste formule per calcolare x_1 e y_1 a 93.0 °C, poi si confrontino i risultati con i valori forniti nella figura 24.5.

Soluzione
A 93.0 °C, si ha

$$\ln P_1^* = 18.0699 - \frac{3452.06}{93.0 + 204.64} = 6.472$$

cioè $P_1^* = 647$ torr. Analogamente, $P_2^* = 1150$ torr. Quindi,

$$x_1 = \frac{P_2^* - 760 \text{ torr}}{P_2^* - P_1^*} = \frac{1150 \text{ torr} - 760 \text{ torr}}{1150 \text{ torr} - 647 \text{ torr}} = 0.77$$

e

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^*}{760 \text{ torr}} = \frac{(0.77)(647 \text{ torr})}{760 \text{ torr}} = 0.65$$

in accordo con i valori mostrati nella figura 24.5.

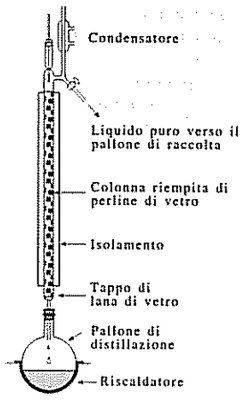


Figura 24.6
Una semplice colonna di distillazione frazionata. Siccome lungo l'intera colonna hanno luogo ripetute condensazioni ed evaporazioni, il vapore si arricchisce progressivamente del componente più volatile nel risalire la colonna.

Il diagramma temperatura-composizione può essere utilizzato per illustrare il processo della distillazione frazionata, in cui un vapore viene fatto condensare e ri-evaporare molte volte (figura 24.6). Se dovessino partire da una soluzione 1-propanolo/2-propanolo che possiede una frazione molare di 1-propanolo pari a 0.59 (punto *a* della figura 24.5), la frazione molare di 1-propanolo nel vapore sarebbe 0.45 (punto *b*). Se si fa condensare il vapore (punto *c*) e poi ri-evaporare, allora la frazione molare di 1-propanolo nella fase di vapore sarà circa 0.30 (punto *d*). Continuando con questo processo, il vapore diventa sempre più ricco di 2-propanolo, riducendosi alla fine in 2-propanolo puro. Una colonna di distillazione frazionata differisce da una ordinaria colonna di distillazione per il fatto che la prima è riempita di perline di vetro, che conferiscono una superficie estesa per il processo di condensazione-evaporazione.

Possiamo calcolare la variazione delle proprietà termodinamiche formando una soluzione ideale a partire dai suoi componenti puri. Come esempio, prendiamo l'energia di Gibbs. Definiamo l'energia di Gibbs di miscelazione nel modo seguente

$$\Delta_{\text{mix}}G = G^{\text{sln}}(T,P,n_1,n_2) - G_1^*(T,P,n_1) - G_2^*(T,P,n_2) \qquad (24.20)$$

dove G_1^* e G_2^* sono le energie di Gibbs dei componenti puri. L'uso dell'equazione 24.17 per una soluzione ideale dà

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} &= n_1\mu_1^{\text{sln}} + n_2\mu_2^{\text{sln}} - n_1\mu_1^* - n_2\mu_2^* \\ &= RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \qquad (24.21)\end{aligned}$$

Questa grandezza è sempre negativa perché x_1 e x_2 sono minori di uno. In altre parole, una soluzione ideale si formerà sempre spontaneamente a partire dai suoi componenti separati. L'entropia di miscelazione di una soluzione ideale è data da

$$\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}} = -\left(\frac{\partial\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}}}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2} = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \qquad (24.22)$$

Si noti che questo risultato per una soluzione ideale è lo stesso dell'equazione 20.26 per il mescolamento di gas ideali. Tale somiglianza è dovuta al fatto che in entrambi i casi le molecole nella soluzione finale sono mescolate casualmente. Ciò nonostante, bisogna considerare che una soluzione ideale e una miscela di gas ideali sono marcatamente diversi per le interazioni coinvolte. Anche se in una miscela di gas ideali le molecole non interagiscono, in una soluzione ideale esse interagiscono fortemente. In una soluzione ideale, le interazioni presenti nella miscela sono identiche a quelle nei liquidi puri.

La variazione di volume per miscelazione di una soluzione ideale è data da

$$\Delta_{\text{mix}}V^{\text{id}} = \left(\frac{\partial\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}}}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} = 0 \qquad (24.23)$$

e l'entalpia di miscelazione è (si vedano le equazioni 24.21 e 24.22)

$$\Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}} = \Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} + T\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}} = 0 \qquad (24.24)$$

Quindi, non c'è variazione di volume per miscelazione, e neppure viene assorbito o emesso calore quando di forma una soluzione a partire dai suoi componenti puri. Entrambe le equazioni 24.23 e 24.24 hanno origine dal fatto che le molecole sono pressapoco della stessa forma e dimensione (quindi $\Delta_{\text{mix}}V^{\text{id}} = 0$) e dal fatto che le varie energie di interazione sono uguali (perciò $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}} = 0$). Infatti si osserva che le equazioni 24.23 e 24.24 sono sperimentalmente vere per le soluzioni ideali. Tuttavia, nel caso di molte soluzioni, $\Delta_{\text{mix}}H$ e $\Delta_{\text{mix}}V$ non sono uguali a zero.

24.5. Gran parte delle soluzioni non sono ideali

Le soluzioni ideali non sono molto frequenti. Le figure 24.7 e 24.8 mostrano rispettivamente i diagrammi delle pressioni di vapore per le soluzioni bisolfuro di carbonio/dimetossimetano [$(CH_3O)_2CH_2$] e per le soluzioni triclorometano/acetone. Il comportamento nella figura 24.7 mostra le cosiddette deviazioni positive dalla legge di Raoult perché le pressioni di vapore parziali del bisolfuro di carbonio e del dimetossimetano sono maggiori di quelle previste sulla base della legge di Raoult. Fisicamente, le deviazioni positive hanno luogo perché le interazioni bisolfuro di carbonio–dimetossimetano sono più repulsive sia delle interazioni bisolfuro di carbonio–bisolfuro di carbonio sia di quelle dimetossimetano–dimetossimetano. D'altra parte, le deviazioni negative come quelle mostrate nella figura 24.8 per una soluzione triclorometano/acetone, sono dovute alla presenza di interazioni maggiori tra molecole differenti rispetto alle interazioni tra molecole simili. L'esercizio 24–36 chiede di dimostrare che se un componente di una soluzione binaria manifesta deviazioni positive dal comportamento ideale, allora lo stesso deve valere anche per l'altro componente.

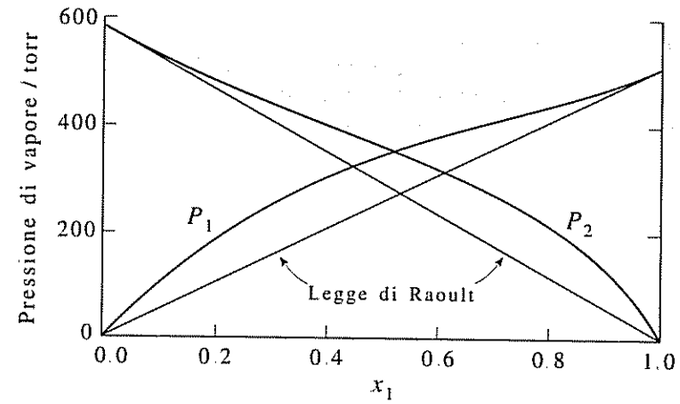


Figura 24.7
Diagramma della pressione di vapore di una soluzione bisolfuro di carbonio/dimetossimetano a 25 °C. Questo sistema mostra deviazioni positive dal comportamento ideale, ovvero dalla legge di Raoult.

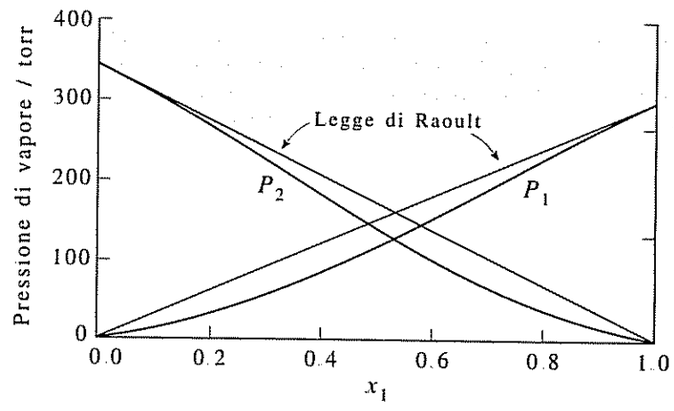


Figura 24.8
Diagramma della pressione di vapore di una soluzione triclorometano/acetone a 25 °C. Questo sistema mostra deviazioni negative dal comportamento ideale, ovvero dalla legge di Raoult.

La figura 24.9 illustra i grafici delle pressioni di vapore del metanolo, etanolo e 1-propanolo nelle soluzioni alcol/acqua. Notare che le deviazioni dal compor-

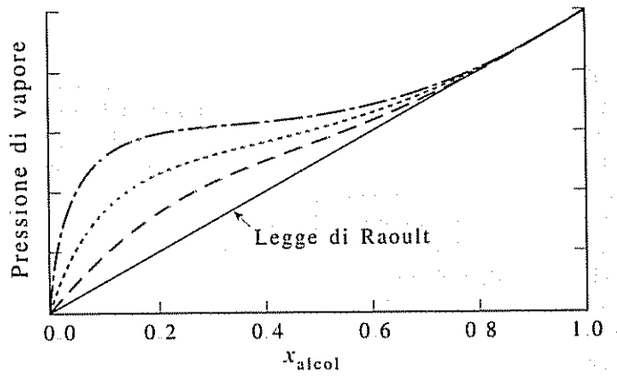


Figura 24.9
Il diagramma della pressione di vapore delle soluzioni alcol/acqua in funzione degli atomi di carbonio negli alcoli, che mostra una crescente deviazione dal comportamento ideale. La curva col tratteggio lungo corrisponde al metanolo, quella col tratteggio corto all'etanolo, infine quella col tratteggio alternato si riferisce all'1-propanolo.

tamento ideale aumentano con le dimensioni della catena idrocarburica dell'alcol. Si ha questo comportamento perché le interazioni acqua–idrocarburo (repulsive) diventano sempre più predominanti all'aumentare della catena dell'idrocarburo.

Esistono alcune importanti caratteristiche da sottolineare nelle figure 24.7 e 24.8. Concentriamo l'attenzione sul componente 1. La pressione di vapore del componente 1 tende al suo valore della legge di Raoult per x_1 che tende a 1. In forma di equazione, abbiamo che

$$P_1 \longrightarrow x_1 P_1^* \quad \text{per} \quad x_1 \longrightarrow 1 \tag{24.25}$$

Anche se abbiamo dedotto l'equazione 24.25 dalle figure 24.7 e 24.8, essa è vera in generale. Fisicamente, questo comportamento può essere attribuito al fatto che vi sono così poche molecole del componente 2 che molte molecole del componente 1 vedono solamente altre molecole di componente 1, cosicché la soluzione si comporta in maniera ideale. Tuttavia, nelle figure 24.7 e 24.8, per $x_1 \to 0$ *non* si osserva un andamento tipo legge di Raoult per il componente 1. Sebbene non facilmente visibile nelle figure 24.7 e 24.8, la pressione di vapore del componente 1 per $x_1 \to 0$ è lineare in x_1, ma la pendenza non è uguale a P_1^* come nell'equazione 24.25. Possiamo dare rilievo a questo andamento scrivendo

$$P_1 \longrightarrow k_{H,1} x_1 \quad \text{per} \quad x_1 \longrightarrow 0 \tag{24.26}$$

Nel caso particolare di una soluzione ideale, si ha $k_{H,1} = P_1^*$, ma ordinariamente $k_{H,1} \neq P_1^*$. L'equazione 24.26 è detta *legge di Henry* e $k_{H,1}$ viene chiamata *costante della legge di Henry* del componente 1. Per $x_1 \to 0$, le molecole del componente 2 e il valore di $k_{H,1}$ sono completamente circondate da quelle del componente 1 e il valore di $k_{H,1}$ rispecchia le interazioni intermolecolari tra i due componenti. D'altra parte, per $x_1 \to 1$, le molecole del componente 1 sono completamente circondate da molecole del componente 1, e P_1^* è ciò che rispecchia le interazioni intermolecolari nel liquido puro. Sebbene abbiamo focalizzato la nostra discussione sul componente 1 nelle figure 24.7 e 24.8, la stessa situazione vale per il componente 2. Le equazioni 24.25 e 24.26 si possono scrivere nel modo seguente

$$\begin{aligned} P_j &\longrightarrow x_j P_j^* \quad \text{per} \quad x_j \longrightarrow 1 \\ P_j &\longrightarrow x_j k_{H,j} \quad \text{per} \quad x_j \longrightarrow 0 \end{aligned} \tag{24.27}$$

Così, nel diagramma della pressione di vapore di una soluzione di due liquidi volatili, la pressione di vapore di ogni componente tende alla legge di Raoult per la frazione molare di quel componente che tende ad uno e alla legge di Henry al tendere a zero della frazione molare.

ESEMPIO 24.6 La pressione di vapore (in torr) del componente 1 per una soluzione binaria è data da

$$P_1 = 180 x_1 e^{x_2^2 + \frac{1}{2}x_2^3} \qquad 0 \le x_1 \le 1$$

Determinare la pressione di vapore (P_1^*) e la costante della legge di Henry ($k_{H,1}$) del componente 1 puro.

Soluzione
Nel limite per il quale $x_1 \to 1$, il fattore esponenziale $\to 1$ perché $x_2 \to 0$ per $x_1 \to 1$. Quindi,

$$P_1 \longrightarrow 180 x_1 \quad \text{per} \quad x_1 \longrightarrow 1$$

perciò $P_1^* = 180$ torr. Per $x_1 \to 0$, d'altra parte, il fattore esponenziale tende a $e^{3/2}$ poiché $x_2 \to 1$ per $x_1 \to 0$. Pertanto, abbiamo

$$P_1 \longrightarrow 180 e^{3/2} x_1 = 807 x_1 \quad \text{per} \quad x_1 \longrightarrow 0$$

e si ha $k_{H,1} = 807$ torr.

Ora facciamo vedere che l'andamento secondo la legge di Henry del componente 2 per $x_2 \to 0$ è una conseguenza termodinamica dell'andamento secondo la legge di Raoult del componente 1 per $x_1 \to 1$. Per dimostrare questa connessione, partiamo dall'equazione di Gibbs–Duhem (equazione 24.11)

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \qquad (T \text{ e } P) \text{ costanti}$$

Ora, assumendo che la fase di vapore si possa trattare come un gas ideale, entrambi i potenziali chimici si possono esprimere come segue

$$\mu_j(T,P) = \mu_j^\circ(T) + RT \ln P_j$$

(Va ricordato che l'argomento del logaritmo è in realtà P_j/P°, dove P° è un bar.) Ora questa forma di $\mu_j(T,P)$ ci permette di scrivere

$$d\mu_1 = RT \left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1$$

e

$$d\mu_2 = RT \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} dx_2$$

Sostituiamo queste due espressioni nell'equazione di Gibbs–Duhem per avere

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1 + x_2 \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} dx_2 = 0 \tag{24.28}$$

Ma $dx_1 = -dx_2$ (perché $x_1 + x_2 = 1$), così l'equazione 24.28 diventa

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \tag{24.29}$$

che è un'altra forma di scrivere l'equazione di Gibbs–Duhem. Se il componente 1 obbedisce alla legge di Raoult per $x_1 \to 1$, allora $P_1 \to x_1 P_1^*$ e $(\partial \ln P_1/\partial x_1)_{T,P} = 1/x_1$, pertanto il membro di sinistra dell'equazione 24.29 diventa uguale ad uno. Pertanto, abbiamo la condizione

$$x_2 \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} = 1 \quad \text{per} \quad x_1 \to 1 \text{ o } x_2 \to 0$$

Integriamo ora indefinitamente questa espressione per ottenere

$$\ln P_2 = \ln x_2 + \text{costante} \quad \text{per} \quad x_1 \to 1 \text{ o } x_2 \to 0$$

cioè

$$P_2 = k_{H,2} x_2 \quad \text{per} \quad x_2 \to 0$$

Quindi, vediamo che se il componente 1 obbedisce alla legge di Raoult per $x_1 \to 1$, allora il componente 2 deve obbeddire alle legge di Henry per $x_2 \to 0$. L'esercizio 24–32 richiede la dimostrazione inversa: se il componente 2 obbedisce alla legge di Henry per $x_2 \to 0$, allora il componente 1 deve obbedire alla legge di Raoult per $x_1 \to 1$.

24.6. L'equazione di Gibbs–Duhem mette in relazione le pressioni di vapore dei due componenti di una soluzione binaria volatile

L'esempio seguente mostra che se conosciamo la curva della pressione di vapore di uno dei componenti sull'intero intervallo delle composizioni, possiamo calcolare la pressione di vapore dell'altro componente.

ESEMPIO 24.7 La curva della pressione di vapore di uno dei componenti (diciamo il componente 1) di una soluzione binaria non ideale si può spesso rappresentare empiricamente per mezzo della formula (si veda la figura 24.10)

$$P_1 = x_1 P_1^* e^{\alpha x_2^2 + \beta x_2^3} \qquad 0 \le x_1 \le 1$$

in cui α e β sono parametri usati per adattare la curva ai dati. Dimostrare che la pressione di vapore del componente 2 è data necessariamente da

$$P_2 = x_2 P_2^* e^{\gamma x_1^2 + \delta x_1^3} \qquad 0 \le x_2 \le 1$$

dove $\gamma = \alpha + 3\beta/2$ e $\delta = -\beta$. Notare che i parametri α e β devono in qualche maniera riflettere la portata della non idealità della soluzione perché P_1 e P_2 si riducono entrambe alle espressioni delle soluzioni ideali quando $\alpha = \beta = 0$. Inoltre, si noti che $P_1 \to x_1 P_1^* e^{\alpha+\beta}$ per $x_1 \to 0$ ($x_2 \to 1$), perciò la costante della legge di Henry del componente 1 è $k_{H,1} = P_1^* e^{\alpha+\beta}$. Analogamente, troviamo che $k_{H,2} = P_2^* e^{\alpha+\beta/2}$.

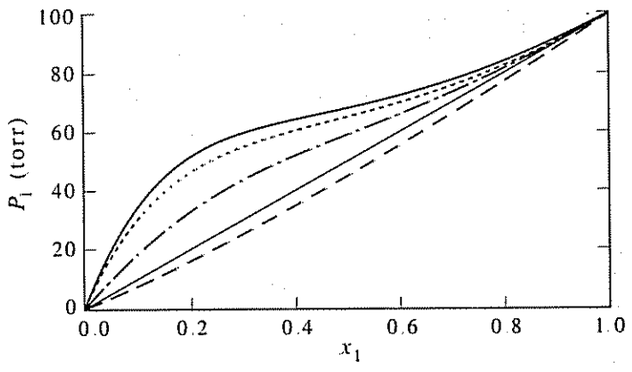


Figura 24.10
Grafico di $P_1 = x_1 P_1^* e^{\alpha x_2^2 + \beta x_2^3}$ per $P_1^* = 100$ torr e vari valori di α e β. Il valori di α e β per le cinque curve, dall'alto al basso, sono 1.0, 0.60; 0.80, 0.60; 0.60, 0.20; 0,0 (soluzione ideale); e −0.80, 0.60.

Soluzione
Usiamo l'equazione di Gibbs–Duhem

$$d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1$$

assieme a (equazione 24.13)

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^\circ + RT \ln P_1 \\ &= \mu_1^\circ + RT \ln P_1^* + RT \ln x_1 \\ &\qquad + \alpha RT(1-x_1)^2 + \beta RT(1-x_1)^3 \end{aligned}$$

Differenziamo questa equazione rispetto a x_1 e sostituiamo il risultato nella precedente equazione di Gibbs–Duhem per ottenere

$$\begin{aligned} d\mu_2 &= -\frac{x_1}{x_2} RT \left[\frac{dx_1}{x_1} - 2\alpha(1-x_1)dx_1 - 3\beta(1-x_1)^2 dx_1 \right] \\ &= RT \left[-\frac{dx_1}{x_2} + 2\alpha x_1 dx_1 + 3\beta x_1 (1-x_1) dx_1 \right] \end{aligned}$$

Ora cambiamo variabili da x_1 a x_2

$$d\mu_2 = RT \left[\frac{dx_2}{x_2} - 2\alpha(1-x_2)dx_2 - 3\beta x_2(1-x_2)dx_2 \right]$$

poi integriamo da $x_2 = 1$ ad un arbitrario x_2 e sfruttiamo il fatto che $\mu_2 = \mu_2^*$ quando $x_2 = 1$ per ottenere

$$\begin{aligned} \mu_2 - \mu_2^* &= RT \left[\ln x_2 + \alpha(1-x_2)^2 - \frac{3\beta}{2}(x_2^2 - 1) + \beta(x_2^3 - 1) \right] \\ &= RT \left[\ln x_2 + \alpha x_1^2 + \frac{3\beta}{2} x_1^2 - \beta x_1^3 \right] \end{aligned}$$

Usando il fatto che $\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln P_2$ e che $\mu_2^* = \mu_2^\circ + RT \ln P_2^*$, vediamo che

$$\ln P_2 = \ln P_2^* + \ln x_2 + \alpha x_1^2 + \frac{3\beta}{2} x_1^2 - \beta x_1^3$$

ovvero

$$P_2 = x_2 P_2^* e^{(\alpha + 3\beta/2) x_1^2 - \beta x_1^3}$$

Per risolvere questo esercizio avremmo anche potuto fare uso dell'equazione 24.29 (esercizio 24–33).

La figura 24.11 illustra il diagramma del punto di ebollizione di un sistema benzene/etanolo, in cui sono riportati i punti di ebollizione delle soluzioni benzene/etanolo (ad una atm) in funzione della frazione molare di etanolo. La figura 24.11 mostra che se si parte da una soluzione avente una frazione molare di etanolo pari a 0.2, per esempio, e poi si mette in pratica ripetutamente il processo di evaporazione–condensazione si ottiene una miscela formata da una frazione molare di etanolo pari a circa 0.4 che non può essere separata per ulteriore distillazione frazionata.

Tale miscela, per la quale non si ha variazione di composizione per ebollizione, si chiama *azeotropo*. Quindi, non è possibile raggiungere per distillazione la separazione di una soluzione benzene/etanolo in benzene puro ed etanolo puro. Se si avvia la distillazione frazionata da una frazione molare di etanolo di 0.2, si ottiene una separazione tra il benzene puro e l'azeotropo. Analogamente, se si parte con una frazione molare di etanolo pari a 0.8, si arriva ad una separazione tra l'etanolo puro e l'azeotropo benzene/etanolo.

Figura 24.11
Il diagramma del punto di ebollizione di una soluzione benzene/etanolo, che mostra la presenza di una soluzione azeotropica alla frazione molare di etanolo di circa 0.4. La quantità x_1 è la frazione molare di etanolo.

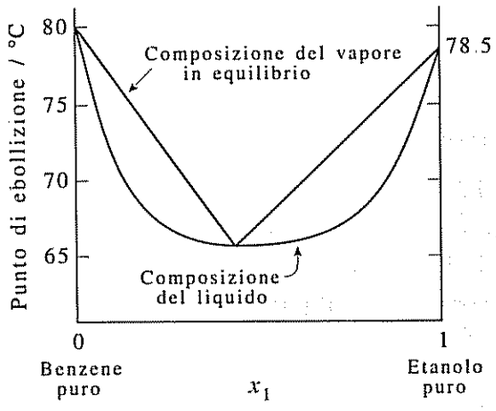
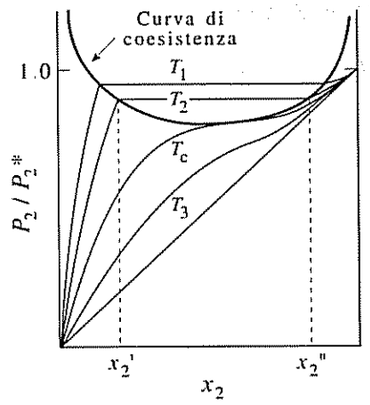


Figura 24.12
Illustrazione del comportamento critico di una soluzione binaria in funzione della temperatura ($T_3 > T_c > T_2 > T_1$).



Come argomento finale di questo paragrafo sulle soluzioni non ideali, consideriamo il caso in cui le deviazioni positive dal comportamento ideale diventano sempre più grandi, come accade spesso abbassando la temperatura. La figura 24.12 illustra un tipico andamento della pressione di vapore per una serie di temperature, in cui $T_3 > T_c > T_2 > T_1$. L'asse verticale è P_2/P_2^*, così ogni curva è "normalizzata" dalla pressione di vapore del componente 2 puro a ciascuna temperatura. Pertanto, tutte le curve si incontrano a $P_2/P_2^* = 1$ in $x_2 = 1$. Per la temperatura T_3, che è maggiore di T_c, la pendenza della curva P_2 in funzione di x_2 è ovunque positiva. A T_c, la curva ha un punto di flesso, dove $\partial P_2/\partial x_2 = 0$ e $\partial^2 P_2/\partial x_2^2 = 0$. Per le temperature T_1 e T_2, che sono minori di T_c, le curve hanno una porzione orizzontale che diventa più ampia mano a mano che si abbassa la temperatura. La temperatura T_c si chiama *temperatura critica* o *temperatura consoluta*, e come ora discuteremo, la temperatura critica è la temperatura al di sotto della quale i due liquidi non sono miscibili in tutte le proporzioni.

Seguiamo la curva T_2 nella figura 24.12, partendo dal componente 1 puro ($x_2 = 0$) e aggiungendo del componente 2. Fino al punto x_2', il componente 2 aggiunto si dissolve semplicemente nel componente 1 per formare una singola fase di soluzione. Tuttavia, oltre la concentrazione x_2', si formano due fasi di soluzione separate o immiscibili, una di composizione x_2' e una di composizione x_2''. Aumentando x_2 da x_2' a x_2'', le due fasi devono mantenere una frazione molare costante del

componente 2 (x_2' e x_2'') e quindi, le proporzioni relative delle due fasi cambiano, aumentando il volume della fase di composizione x_2'' e diminuendo il volume della fase di composizione x_2'. La composizione complessiva dell'insieme delle due fasi è data dal valore di x_2. Quando $x_2 > x_2''$, otteniamo una sola fase di soluzione.

Possiamo ricavare una regola della leva per calcolare le quantità relative delle due fasi nel modo seguente. Si consideri una certa composizione complessiva x_2, che si trova fra x_2' e x_2''. Siano n_1', n_2' e n_1'', n_2'' i numeri di moli dei due componenti nelle fasi di composizione x_2' e x_2'', rispettivamente. Allora, la frazione molare del componente 2 in ciascuna fase è

$$x_2' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2'} \quad \text{e} \quad x_2'' = \frac{n_2''}{n_1'' + n_2''}$$

e la frazione molare complessiva del componente 2 è

$$x_2 = \frac{n_2' + n_2''}{n_1' + n_1'' + n_2' + n_2''}$$

Il bilancio di materia per il numero di moli del componente 2 ci permette di scrivere

$$x_2(n_1' + n_1'' + n_2' + n_2'') = x_2'(n_1' + n_2') + x_2''(n_1'' + n_2'')$$

Possiamo risistemare questa equazione di bilanciamento per ottenere

$$\frac{n'}{n''} = \frac{n_1' + n_2'}{n_1'' + n_2''} = \frac{x_2'' - x_2}{x_2 - x_2'} \tag{24.30}$$

L'equazione 24.30 fornisce il numero totale relativo di moli in ciascuna fase. Notare che se $x_2 = x_2''$, allora $n' = 0$, e se $x_2 = x_2'$, allora $n'' = 0$. Come mostra l'equazione 24.30, quando x_2 raggiunge x_2'', la fase di composizione x_2' scompare ed è presente una singola fase di soluzione avente composizione $x_2 = x_2''$. Per $x_2 \geq x_2''$, esiste una sola fase di soluzione avente composizione x_2. Perciò, alla temperatura T_2, i due liquidi sono immiscibili quando x_2 si trova fra x_2' e x_2'', però sono miscibili per $x_2 < x_2'$ e $x_2 > x_2''$. Un comportamento simile si verifica ad altre temperature minori di T_c, come riassunto nella figura 24.12. La linea spessa nella figura 24.12 viene chiamata *curva di coesistenza*. I punti compresi all'interno della curva di coesistenza rappresentano due fasi di soluzione, mentre i punti al di sotto della curva di coesistenza rappresentano una fase di soluzione. L'esercizio 24–43 richiede la determinazione della curva di coesistenza nel caso di un semplice sistema modello.

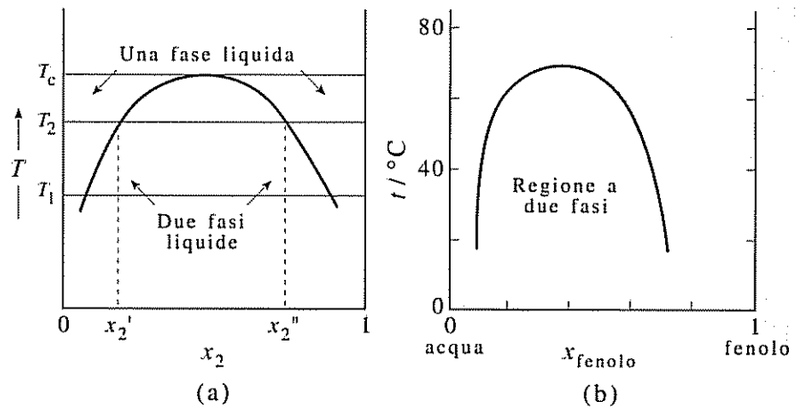


Figura 24.13
(a) Diagramma temperatura-composizione del sistema illustrato nella figura 24.12.
(b) Diagramma temperatura-composizione di un sistema acqua/fenolo.

Possiamo disegnare i risultati illustrati dalla figura 24.12 in un diagramma temperatura-composizione (figura 24.13*a*). La curva che separa la regione ad una fase da quella a due fasi è la curva di coesistenza. La temperatura T_c, la temperatura al di sopra della quale i due liquidi sono totalmente miscibili, è la temperatura critica. La curva di coesistenza che appare nella figura 24.13*a* sembra "capovolta" se confrontata con quella della figura 24.12, ma bisogna notare che la temperatura decresce risalendo la figura 24.12, mentre decresce scendendo lungo la figura 24.13. La figura 24.13*b* illustra la curva di coesistenza di un sistema acqua/fenolo.

24.7. La grandezza termodinamica fondamentale per le soluzioni non ideali è l'attività

Il potenziale chimico del componente j in una soluzione liquida è dato da (equazione 24.15)

$$\mu_j^{\text{sln}} = \mu_j^* + RT \ln \frac{P_j}{P_j^*} \tag{24.31}$$

se, come al solito, assumiamo che le pressioni di vapore coinvolte siano abbastanza basse in modo da poter considerare che il vapore si comporti idealmente (altrimenti, rimpiazziamo le pressioni parziali con le fugacità parziali). Una soluzione ideale è tale per cui vale $P_j = x_j P_j^*$ per tutte le concentrazioni, cosicché l'equazione 24.31 diventa

$$\mu_j^{\text{sln}} = \mu_j^* + RT \ln x_j \qquad \text{(soluzione ideale)} \tag{24.32}$$

L'equazione 24.31 è ancora valida per una soluzione non ideale, ma la relazione tra P_j/P_j^* e la composizione è più complicata rispetto alla semplice $P_j = x_j P_j^*$. Nell'esempio 24–7 abbiamo visto che i dati sulla pressione di vapore parziale si adattano spesso ad un'espressione tipo

$$P_1 = x_1 P_1^* \exp(\alpha x_2^2 + \beta x_2^3 + \cdots) \tag{24.33}$$

Il fattore esponenziale tiene qui conto della non idealità del sistema. In questo caso, il potenziale chimico del componente 1 è dato da

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1 + \alpha RT x_2^2 + \beta RT x_2^3 + \cdots \tag{24.34}$$

Nel paragrafo 22–8, abbiamo introdotto il concetto di fugacità per conservare la forma delle equazioni termodinamiche che abbiamo dedotto per i gas ideali. Nel caso delle soluzioni, seguiremo un procedimento simile, usando una soluzione ideale come nostro standard.

Per trasferire la forma dell'equazione 24.32 alle soluzioni non ideali, definiamo una grandezza chiamata *attività* attraverso l'equazione

$$\mu_j^{\text{sln}} = \mu_j^* + RT \ln a_j \tag{24.35}$$

dove μ_j^* è il potenziale chimico, ossia l'energia molare di Gibbs, del liquido puro. L'equazione 24.35 è la generalizzazione dell'equazione 24.32 alle soluzioni non ideali. La prima delle equazioni 24.27 afferma che $P_j = x_j P_j^*$, per $x_j \to 1$. Sostituendo questo risultato nell'equazione 24.31, otteniamo

$$\mu_j^{\text{sln}} = \mu_j^* + RT \ln x_j \qquad (\text{per } x_j \to 1)$$

Se confrontiamo questa equazione con la 24.35, che è valida a tutte le concentrazioni, possiamo definire l'attività del componente j per mezzo di

$$a_j = \frac{P_j}{P_j^*} \qquad \text{(vapore ideale)} \tag{24.36}$$

tale che $a_j \to x_j$ per $x_j \to 1$. In altre parole, l'attività di un liquido puro è uguale ad uno (alla pressione totale di un bar e alla temperatura in questione). Per una soluzione ideale, vale $P_j = x_j P_j^*$ per tutte le concentrazioni, perciò l'attività del componente i in una soluzione ideale è data da $a_j = x_j$. In una soluzione non ideale, a_j è ancora uguale a P_j/P_j^*, ma questo rapporto non è più uguale a x_j, sebbene $a_j \to x_j$ per $x_j \to 1$.

Secondo le equazioni 24.33 e 24.36, l'attività del componente 1 può essere rappresentata empiricamente dalla formula

$$a_1 = x_1 e^{\alpha x_2^2 + \beta x_2^3 + \cdots}$$

Notare che $a_1 \to 1$ per $x_1 \to 1$ ($x_2 \to 0$). Il rapporto a_j/x_j può essere utilizzato come una misura della deviazione della soluzione dalla idealità. Tale rapporto viene denominato *coefficiente di attività* del componente j e viene indicato con γ_j:

$$\gamma_j = \frac{a_j}{x_j} \tag{24.37}$$

Se $\gamma_j = 1$ per tutte le concentrazioni, la soluzione è ideale. Viceversa, se $\gamma_j \neq 1$, la soluzione non è ideale. Come esempio, qui sotto sono elencate le pressioni di vapore parziali del clorobenzene in equilibrio con una soluzione clorobenzene/1-nitropropano a 75 °C:

x_1	0.119	0.289	0.460	0.691	1.00
P_1/torr	19.0	41.9	62.4	86.4	119

Secondo questi dati, la pressione di vapore del clorobenzene puro a 75 °C è 119 torr, così le attività e i coefficienti di attività sono i seguenti:

x_1	0.119	0.289	0.460	0.691	1.00
$a_1 (= P_1/P_1^*)$	0.160	0.352	0.524	0.726	1.00
$\gamma_1 (= a_1/x_1)$	1.34	1.22	1.14	1.05	1.00

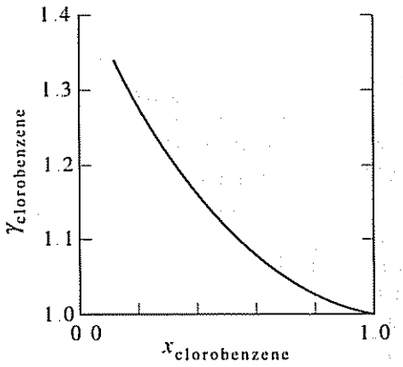
La figura 24.14 illustra un grafico del coefficiente di attività del clorobenzene diluito nell'1-nitropropano a 75 °C disegnato in funzione della frazione molare del clorobenzene.

L'attività è solo un'altro modo di esprimere il potenziale chimico, perché le due quantità sono legate direttamente tra loro dalla relazione $\mu_j = \mu_j^* + RT \ln a_j$. Quindi, così come il potenziale chimico di un componente di una soluzione binaria è legato al potenziale chimico dell'altro componente per mezzo dell'equazione di Gibbs-Duhem, le attività sono legate tra loro da

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \tag{24.38}$$

Ad esempio, se $a_1 = x_1$ su tutto il dominio delle composizioni, volendo dire che il componente 1 obbedisce alla legge di Raoult su tutto l'intervallo delle composizioni,

Figura 24.14
Il coefficiente di attività del clorobenzene in 1-nitropropano a 75 °C disegnato in funzione della frazione molare del clorobenzene.



allora

$$d\ln a_2 = -\frac{x_1}{x_2}\frac{dx_1}{x_1} = -\frac{dx_1}{x_2} = \frac{dx_2}{x_2}$$

Integriamo da $x_2 = 1$ ad un arbitrario x_2 e sfruttiamo il fatto che $a_2 \to 1$ per $x_2 \to 1$ ottenendo

$$\ln a_2 = \ln x_2$$

ossia $a_2 = x_2$. Pertanto, osserviamo ancora una volta che se un componente segue la legge di Raoult su tutto il dominio delle composizioni, allora questo vale anche per l'altro componente.

ESEMPIO 24.8 Dimostrare che se

$$a_1 = x_1 e^{\alpha x_2^2}$$

allora

$$a_2 = x_2 e^{\alpha x_1^2}$$

Soluzione
Prima differenziamo $\ln a_1$ rispetto a x_1:

$$d\ln a_1 = \frac{dx_1}{x_1} - 2\alpha(1-x_1)dx_1$$

e sostituiamo questa espressione nell'equazione 24.38 per ottenere

$$\begin{aligned} d\ln a_2 &= -\frac{x_1}{x_2}\left(\frac{dx_1}{x_1} - 2\alpha x_2 dx_1\right) \\ &= -\frac{dx_1}{x_2} + 2\alpha x_1 dx_1 \end{aligned}$$

Ora cambiamo la variabile di integrazione da x_1 a x_2:

$$d\ln a_2 = \frac{dx_2}{x_2} - 2\alpha(1-x_2)dx_2$$

e integriamo da $x_2 = 1$ (dove $a_2 = 1$) ad un arbitrario x_2:

$$\ln a_2 = \ln x_2 + \alpha(1-x_2)^2$$

cioè

$$a_2 = x_2 e^{\alpha x_1^2}$$

24.8. Le attività vanno calcolate rispetto agli stati standard

In un certo senso, esistono due tipi di soluzioni binarie, quelle in cui i due componenti sono miscibili in tutte le proporzioni e quelle in cui non lo sono. Solo nell'ultimo caso le designazioni "solvente" e "soluto" sono inequivocabili. Come vedremo nel corso di questo paragrafo, la diversa natura di questi due tipi di soluzioni ci porta a definire stati standard diversi.

Anche se non lo abbiamo detto esplicitamente, abbiamo tacitamente assunto che entrambi i componenti delle soluzioni che abbiamo sinora considerato esistono come liquidi puri alle temperature delle soluzioni. Abbiamo definito l'attività di ciascun componente tramite (equazione 24.36)

$$a_j = \frac{P_j}{P_j^*} \qquad \text{(vapore ideale)} \tag{24.39}$$

cosicché $a_j \to x_j$ per $x_j \to 1$ e $a_j = 1$ quando $P_j = P_j^*$. Un'attività definita dall'equazione 24.39 si dice che è basata sul solvente, ovvero sullo stato standard della legge di Raoult. Siccome la relazione (equazione 24.35) $\mu_j = \mu_j^* + RT\ln a_j$, il potenziale chimico del componente j, è anch'essa basata sul solvente, o stato standard della legge di Raoult. Bisogna rendersi conto che le attività o i potenziali chimici non hanno significato finché non è chiaro quello che si è usato come stato standard. Se i due liquidi sono miscibili in tutte le proporzioni, non c'è distinzione tra solvente e soluto e normalmente si usa lo stato standard del solvente. Se, d'altra parte, un componente è scarsamente solubile nell'altro, allora è più conveniente la scelta basata sulla legge di Henry anziché sulla legge di Raoult. Per vedere come definiamo l'attività in questo caso, partiamo dall'equazione 24.31

$$\mu_j^{\text{sln}} = \mu_j^* + RT\ln\frac{P_j}{P_j^*} \tag{24.40}$$

Dal momento che il componente j è scarsamente solubile, usiamo la seconda delle equazioni 24.27, che afferma che $P_j \to x_j k_{\text{H},j}$ per $x_j \to 0$, dove $k_{\text{H},j}$ è la costante della legge di Henry del componente j. Se sostituiamo a P_j il valore limite $x_j k_{\text{H},j}$ nell'equazione 24.40, otteniamo

$$\begin{aligned} \mu_j^{\text{sln}} &= \mu_j^* + RT\ln\frac{x_j k_{\text{H},j}}{P_j^*} \qquad (x_j \to 0) \\ &= \mu_j^* + RT\ln\frac{k_{\text{H},j}}{P_j^*} + RT\ln x_j \qquad (x_j \to 0) \end{aligned} \tag{24.41}$$

Definiamo l'attività del componente j attraverso

$$\mu_j^{\text{sln}} = \mu_j^* + RT\ln\frac{k_{\text{H},j}}{P_j^*} + RT\ln a_j \tag{24.42}$$

cosicché $a_j \to x_j$ per $x_j \to 0$, come si può osservare dal confronto delle equazioni 24.41 e 24.42. L'equazione 24.42 diventa equivalente alla 24.35 se definiamo a_j nel modo seguente

$$a_j = \frac{P_j}{k_{\text{H},j}} \qquad \text{(vapore ideale)} \tag{24.43}$$

e scegliamo lo stato standard tale che

$$\mu_j^* = \mu_j^* + RT\ln\frac{k_{\text{H},j}}{P_j^*}$$

ossia tale che $k_{\text{H},j} = P_j^*$. Lo stato standard in questo caso richiede che valga $k_{\text{H},j} = P_j^*$. Questo stato standard non può esistere nella pratica, perciò viene

Tabella 24.1
Dati riguardanti la pressione di vapore delle soluzioni di bisolfuro di carbonio e dimetossimetano a 35.2 °C

x_{CS_2}	P_{CS_2}/torr	P_{dimet}/torr
0.0000	0.000	587.7
0.0489	54.5	558.3
0.1030	109.3	529.1
0.1640	159.5	500.4
0.2710	234.8	451.2
0.3470	277.6	412.7
0.4536	324.8	378.0
0.4946	340.2	360.8
0.5393	357.2	342.2
0.6071	381.9	313.3
0.6827	407.0	277.8
0.7377	424.3	250.1
0.7950	442.3	217.4
0.8445	458.1	184.9
0.9108	481.8	124.2
0.9554	501.0	65.1
1.0000	514.5	0.000

chiamato stato standard ipotetico. Ciò nonostante, la definizione di attività che invoca la legge di Henry per i componenti diluiti, data dall'equazione 24.43, è naturale e utile.

Il valore numerico dell'attività o del coefficiente di attività dipende dalla scelta dello stato standard. La tabella 24.1 elenca i dati sulla pressione di vapore per le soluzioni di bisolfuro di carbonio e dimetossimetano a 35.2 °C, e questi dati sono rappresentati graficamente nella figura 24.15. Si noti che entrambe le curve approssimano la legge di Raoult quando le corrispondenti frazioni molari tendono ad uno. Le linee tratteggiate della figura rappresentano le regioni lineari e le frazioni molari corrispondenti vanno a zero. La pendenza di queste linee dà la costante della legge di Henry per ogni componente. I valori risultano essere $k_{H,CS_2} = 1130$ torr e $k_{H,dimet} = 1500$ torr. Possiamo fare uso di questi valori e di quelli delle pressioni di vapore dei componenti puri per calcolare le attività e i coefficienti di attività basati su ciascuno stato standard. Per esempio, la tabella 24.1 dà $P_{CS_2} = 407.0$ torr e $P_{dimet} = 277.8$ torr a $x_{CS_2} = 0.6827$. Quindi, abbiamo

$$a_{CS_2}^{(R)} = \frac{P_{CS_2}}{P_{CS_2}^*} = \frac{407.0 \text{ torr}}{514.5 \text{ torr}} = 0.7911$$

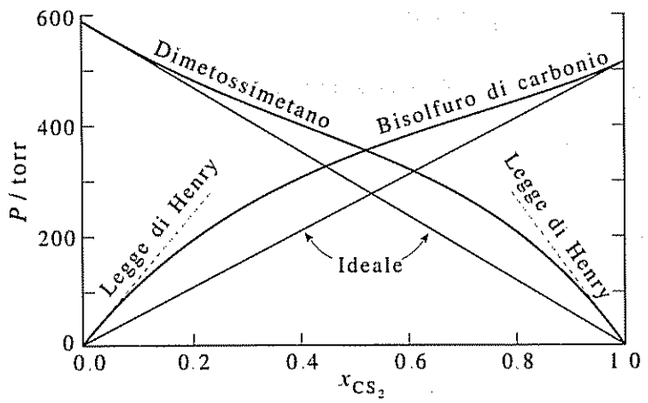


Figura 24.15
Pressioni di vapore del bisolfuro di carbonio e del dimetossimetano per le loro soluzioni a 35.2 °C. Le linee rette continue rappresentano il comportamento ideale, mentre le linee tratteggiate rappresentano l'andamento secondo la legge di Henry per ciascun componente quando le corrispondenti frazioni molari tendono a zero.

e

$$a_{dimet}^{(R)} = \frac{P_{dimet}}{P_{dimet}^*} = \frac{277.8 \text{ torr}}{587.7 \text{ torr}} = 0.4727$$

con

$$\gamma_{CS_2}^{(R)} = \frac{a_{CS_2}^{(R)}}{x_{CS_2}} = \frac{0.7911}{0.6827} = 1.159$$

e

$$\gamma_{dimet}^{(R)} = \frac{a_{dimet}^{(R)}}{x_{dimet}} = \frac{0.4727}{0.3173} = 1.490$$

dove l'indice in alto (R) sottolinea semplicemente che questi valori si basano sullo stato standard della legge di Raoult, o del solvente.

Analogamente,

$$a_{CS_2}^{(H)} = \frac{P_{CS_2}}{k_{H,CS_2}} = \frac{407.0 \text{ torr}}{1130 \text{ torr}} = 0.360$$

$$a_{dimet}^{(H)} = \frac{P_{dimet}}{k_{H,dimet}} = \frac{277.8 \text{ torr}}{1500 \text{ torr}} = 0.185$$

$$\gamma_{CS_2}^{(H)} = \frac{a_{CS_2}^{(H)}}{x_{CS_2}} = \frac{0.360}{0.6827} = 0.527$$

e

$$\gamma_{dimet}^{(H)} = \frac{a_{dimet}^{(H)}}{x_{dimet}} = \frac{0.185}{0.3173} = 0.583$$

dove l'indice (H) sottolinea semplicemente che questi valori sono basati sullo stato standard della legge di Henry, o del soluto. La figura 24.16*a* illustra le attività basate sulla legge di Raoult, o sul solvente, e la figura 24.16*b* mostra le attività basate sulla legge di Henry, o sul soluto, in funzione della frazione molare di bisolfuro di carbonio. Nel prossimo capitolo vedremo che lo stato standard del soluto, o della legge di Henry, è particolarmente adatto per una sostanza che non esiste come liquido ad un bar e alla temperatura della soluzione in esame.

I coefficienti di attività basati sullo stato standard della legge di Raoult (che è lo stato standard usuale per i liquidi miscibili) sono disegnati nella figura 24.17. Si noti che $\gamma_{CS_2} \to 1$ per $x_{CS_2} \to 1$ e che tende al valore 2.2 per $x_{CS_2} \to 0$. Entrambi questi valori limite possono essere dedotti dalla definizione di γ_j (equazione 24.37)

$$\gamma_j = \frac{a_j}{x_j} = \frac{P_j}{x_j P_j^*}$$

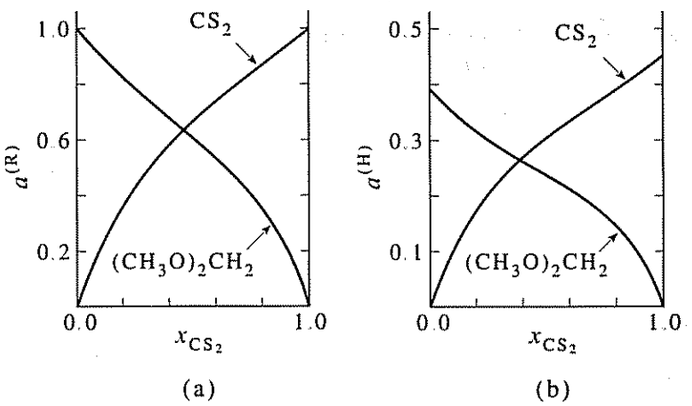


Figura 24.16
(a) Le attività della legge di Raoult del bisolfuro di carbonio e del dimetossimetano nelle soluzioni bisolfuro/dimetossimetano a 35.2 °C, disegnate in funzione della frazione molare del bisolfuro di carbonio. (b) Le attività della legge di Henry per lo stesso sistema.

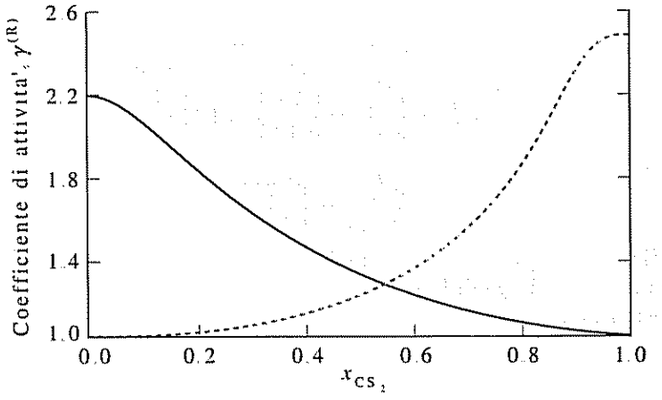


Figura 24.17
I coefficienti di attività secondo la legge di Raoult del bisolfuro di carbonio (curva continua) e del dimetossimetano (curva tratteggiata), disegnati in funzione di x_{CS_2} per le soluzioni bisolfuro di carbonio/dimetossimetano a 35.2 °C.

Adesso, $P_j \to P_j^*$ per $x_j \to 1$, e così $\gamma_j \to 1$ per $x_j \to 1$. Nell'altro limite, comunque, $P_j \to x_j k_{H,j}$ per $x_j \to 0$, pertanto vediamo che $\gamma_j \to k_{H,j}/P_j^*$ per $x_j \to 0$. Il valore di k_H per CS_2(l) è 1130 torr, perciò $\gamma_{CS_2} \to k_{H,CS_2}/P^*_{CS_2} =$ (1130 torr/514.5 torr) = 2.2, in accordo con la figura 24.17. Il coefficiente di attività del dimetossimetano tende a 2.5 per $x_{dimet} \to 0$ ($x_{CS_2} \to 1$), in accordo con $\gamma_{dimet} \to k_{H,dimeth}/P^*_{dimet}$ = (1500 torr/587.7 torr) = 2.5

24.9. Possiamo calcolare l'energia di Gibbs di miscelazione per soluzioni binarie in termini dei coefficienti di attività

Va rammentato dall'equazione 24.21 che

$$\Delta_{mix}G = n_1\mu_1^{sln} + n_2\mu_2^{sln} - n_1\mu_1^* - n_2\mu_2^*$$

Ma, per le equazioni 24.35 e 24.37, si ha

$$\mu_j^{sln} = \mu_j^* + RT\ln a_j = \mu_j^* + RT\ln x_j + RT\ln\gamma_j \qquad (24.44)$$

così

$$\Delta_{mix}G/RT = n_1\ln x_1 + n_2\ln x_2 + n_1\ln\gamma_1 + n_2\ln\gamma_2 \qquad (24.45)$$

Dividendo l'equazione 24.45 per il numero totale di moli, $n_1 + n_2$, otteniamo l'*energia molare di Gibbs di miscelazione*, $\Delta_{mix}\overline{G}$.

$$\Delta_{mix}\overline{G}/RT = x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2 + x_1\ln\gamma_1 + x_2\ln\gamma_2 \qquad (24.46)$$

I primi due termini di questa equazione rappresentano l'energia di Gibbs di miscelazione di una soluzione ideale.

ESEMPIO 24.9 Si faccia uso dell'equazione 24.46 per ricavare una formula per $\Delta_{mix}\overline{G}$ nel caso di una soluzione binaria in cui la pressione di vapore si può esprimere tramite

$$P_1 = x_1P_1^*e^{\alpha x_2^2} \quad \text{e} \quad P_2 = x_2P_2^*e^{\alpha x_1^2}$$

Soluzione
Secondo le precedenti espressioni di P_1 e P_2, abbiamo

$$\gamma_1 = \frac{P_1}{x_1P_1^*} = e^{\alpha x_2^2} \quad \text{e} \quad \gamma_2 = \frac{P_2}{x_2P_2^*} = e^{\alpha x_1^2}$$

Sostituiamo queste espressioni nell'equazione 24.46 per ottenere

$$\Delta_{mix}\overline{G}/RT = x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2 + \alpha x_1x_2^2 + \alpha x_2x_1^2$$

Ma

$$x_1x_2^2 + x_2x_1^2 = x_1x_2(x_1 + x_2) = x_1x_2$$

quindi

$$\Delta_{mix}\overline{G}/RT = x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2 + \alpha x_1x_2 \qquad (24.47)$$

Le teorie molecolari delle soluzioni binarie mostrano che il parametro α, che è adimensionale, possiede la forma di un'energia divisa per RT. Quindi, scriveremo α come w/RT, in cui w è una costante il cui valore non ci servirà. Con questa sostituzione, l'equazione 24.47 si può scrivere come segue

$$\frac{\Delta_{mix}\overline{G}}{w} = \frac{RT}{w}(x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2) + x_1x_2 \qquad (24.48)$$

La figura 24.18 illustra i grafici di $\Delta_{mix}\overline{G}/w$ per alcuni valori di RT/w. Si noti che la pendenza di tutte le curve è uguale a zero nel punto medio, $x_1 = x_2 = 1/2$. La curva per $RT/w = 0.50$ è speciale nel senso che le curve disegnate per valori di RT/w maggiori di 0.50 sono concave verso l'alto per tutti i valori di x_1, mentre le curve disegnate per valori di RT/w minori di 0.50 sono concave verso il basso in $x_1 = 1/2$. In termini matematici, $\partial^2(\Delta_{mix}\overline{G}/w)/\partial x_1^2$ è positiva (un minimo) in $x_1 = x_2 = 1/2$ per le curve che si trovano sotto la curva con $RT/w = 0.50$, mentre $\partial^2(\Delta_{mix}\overline{G}/w)/\partial x_1^2$ è negativa (un massimo) in $x_1 = x_2 = 1/2$ per le curve che giacciono al di sopra di essa. La regione in cui $\partial^2(\Delta_{mix}\overline{G}/w)/\partial x_1^2$ è negativa è simile alle "anse" presenti nell'equazione di van der Waals o nell'equazione di Redlich–Kwong quando $T < T_c$ (figura 16.8) e, in questo caso, corrisponde ad una regione in cui i due liquidi non sono miscibili. Il valore critico $RT/w = 0.50$ si trova in corrispondenza di una temperatura critica della soluzione, T_c, per la quale i due liquidi sono miscibili in tutte le proporzioni a temperature superiori a $T_c = 0.50w/R$ e immiscibili a temperature al di sotto di $T_c = 0.50w/R$.

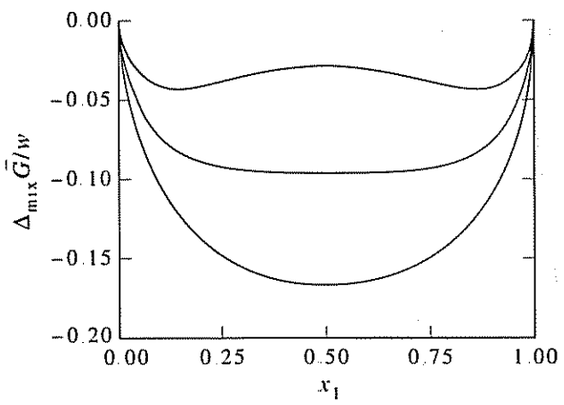


Figura 24.18
Grafici di $\Delta_{mix}\overline{G}/w$ per $RT/w = 0.60$ (curva inferiore), $RT/w = 0.50$ (curva centrale) e $RT/w = 0.40$ (curva superiore).

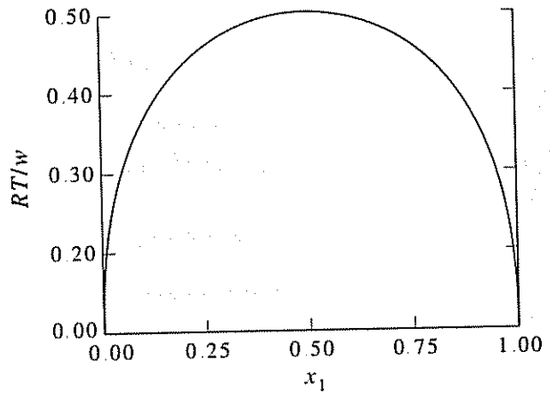


Figura 24.19
Diagramma temperatura-composizione di un sistema binario per il quale $\Delta_{mix}\overline{G}/w = (RT/w)(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + x_1 x_2$ (equazione 24.48). La curva dà le composizioni delle due soluzioni immiscibili in funzione della temperatura. Nella regione al di sopra della curva esiste solo una fase omogenea, mentre vi sono due soluzioni immiscibili in equilibrio tra loro nella regione al di sotto della curva

Consideriamo la curva con $RT/w = 0.40$ nella figura 24.18. I due minimi rappresentano due soluzioni immiscibili in equilibrio tra loro. Le composizioni di queste due soluzioni sono date dai valori di x_1 in ciascun minimo. Usando l'equazione 24.47, abbiamo

$$\frac{\partial(\Delta_{mix}\overline{G}/w)}{\partial x_1} = \frac{RT}{w}[\ln x_1 - \ln(1-x_1)] + (1-2x_1) = 0 \qquad (24.49)$$

come condizione per gli estremi di $\Delta_{mix}\overline{G}/w$. Innanzitutto, si noti che $x_1 = 1/2$ risolve l'equazione 24.49 per ogni valore di RT/w, e ciò spiega il fatto che tutte le curve della figura 24.18 hanno un minimo o un massimo in $x_1 = 1/2$. Tracciando il grafico di $(RT/w)[\ln x_1 - \ln(1-x_1)] + (1-2x_1)$ in funzione di x_1 per alcuni valori di RT/w, si può osservare che per $RT/w \geq 0.50$ solamente $x_1 = 1/2$ soddisfa l'equazione 24.49, mentre appaiono altre due radici per $RT/w < 0.50$. Le due radici danno la composizione delle due soluzioni immiscibili in equilibrio tra loro. Per il caso in cui $RT/w = 0.40$, i due valori di x_1 sono 0.145 e 0.855. La figura 24.19 illustra la frazione molare del componente 1 in ognuna delle due soluzioni immiscibili in funzione della temperatura (RT/w). Notare che la figura 24.19 è simile alla figura 24.13.

ESEMPIO 24.10 Si utilizzi l'equazione 24.49 per calcolare la composizione delle due soluzioni immiscibili in equilibrio tra loro ad una temperatura data da $RT/w = 0.40$.

Soluzione
Usiamo il metodo di Newton–Raphson che abbiamo introdotto nell'appendice G. La funzione $f(x)$ dell'equazione G.1 è

$$f(x) = \frac{RT}{w}[\ln x - \ln(1-x)] + 1 - 2x$$

L'equazione G.1 diventa

$$x_{n+1} = x_n - \frac{\frac{RT}{w}[\ln x_n - \ln(1-x_n)] + 1 - 2x_n}{\frac{RT}{w}\left[\frac{1}{x_n(1-x_n)}\right] - 2}$$

con $RT/w = 0.40$. Per una delle soluzioni, partiamo da $x_0 = 0.100$ e otteniamo

n	x_n	$f(x_n)$	$f'(x_n)$
0	0.100	−0.07889	2.4444
1	0.132	−0.01695	1.4851
2	0.144	−0.001370	1.2509
3	0.145	−0.000017	1.2305
4	0.145		

Per l'altra soluzione, partiamo da $x_0 = 0.900$ e abbiamo

n	x_n	$f(x_n)$	$f'(x_n)$
0	0.900	0.07889	2.4444
1	0.868	0.01695	1.4851
2	0.856	0.00137	1.2509
3	0.855	0.000017	1.2305
4	0.855		

in accordo con la figura 24.19.

Con l'equazione 24.47 si possono descrivere molte soluzioni, chiamate *soluzioni regolari*. Gli esercizi dal 24–37 al 24–45 riguardano le soluzioni regolari.

Per concentrare l'attenzione sull'effetto della non idealità, definiamo l'*energia di Gibbs eccedente* G^E:

$$G^E = \Delta_{mix}G - \Delta_{mix}G^{id} \qquad (24.50)$$

Dall'equazione 24.45 vediamo che

$$G^E/RT = n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2$$

Dividendo per il numero totale di moli $n_1 + n_2$, otteniamo l'*energia molare di Gibbs eccedente* $\overline{G}^E$:

$$\overline{G}^E/RT = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \qquad (24.51)$$

Per la $\Delta_{mix}\overline{G}$ data dall'equazione 24.47, si ha

$$\overline{G}^E/RT = \alpha x_1 x_2 \qquad (24.52)$$

Secondo l'equazione 24.52, il grafico di $\overline{G}^E$ in funzione di x_1 è una parabola simmetrica rispetto alla linea verticale passante per $x_1 = 1/2$.

Possiamo usare le quantità γ_{CS_2} e γ_{dimet} che abbiamo ricavato per la figura 24.17 per calcolare il valore di $\overline{G}^E$ di una soluzione bisolfuro di carbonio/dimetossimetano a 35.2 °C, grandezza che viene illustrata nella figura 24.20. Notare che il grafico di $\overline{G}^E$ in funzione di x_{CS_2} non è simmetrico rispetto a $x_{CS_2} = 1/2$. Tale asimmetria implica che $\beta \neq 0$ nella formula empirica della pressione di vapore (equazione 24.33).

Proseguiremo la nostra discussione sulle soluzioni nel prossimo capitolo, dove concentreremo l'attenzione sulle soluzioni in cui i due componenti non sono solubili in tutte le proporzioni. In particolare, discuteremo le soluzioni dei solidi nei liquidi, in cui in termini *soluto* e *solvente* hanno un significato.

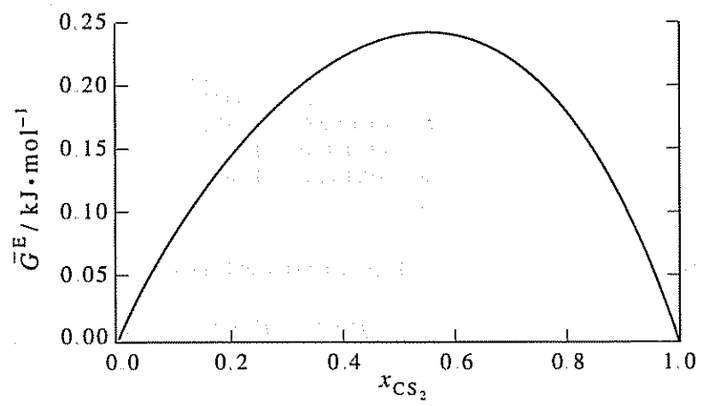


Figura 24.20
L'energia molare di Gibbs eccedente per soluzioni bisolfuro di carbonio/dimetossimetano a 35.2 °C, disegnata in funzione della frazione molare di bisolfuro di carbonio.

Esercizi

24–1. Nel testo, siamo passati dall'equazione 24.5 alla 24.6 usando un ragionamento fisico che riguarda la variazione delle dimensioni del sistema, mantenendo nel frattempo T e P costanti. Avremmo potuto usare anche un procedimento matematico chiamato *teorema di Eulero*. Prima di iniziare a studiare il teorema di Eulero, dobbiamo fornire la definizione di *funzione omogenea*. Una funzione $f(z_1, z_2, \ldots, z_N)$ si dice omogenea se

$$f(\lambda z_1, \lambda z_2, \ldots, \lambda z_N) = \lambda f(z_1, z_2, \ldots, z_N)$$

Si dimostri che le grandezze termodinamiche estensive sono funzioni omogenee delle loro variabili estensive.

24–2. Il teorema di Eulero afferma che se $f(z_1, z_2, \ldots, z_N)$ è omogenea, allora vale

$$f(z_1, z_2, \ldots, z_N) = z_1 \frac{\partial f}{\partial z_1} + z_2 \frac{\partial f}{\partial z_2} + \cdots + z_N \frac{\partial f}{\partial z_N}$$

Si dimostri il teorema di Eulero derivando rispetto a λ l'equazione che compare nell'esercizio 24–1 e in seguito ponendo $\lambda = 1$. Si applichi il teorema di Eulero a $G = G(n_1, n_2, T, P)$ per ricavare l'equazione 24.6. (*Suggerimento*: Siccome T e P sono variabili intensive, in questo caso esse sono semplicemente delle variabili irrilevanti.)

24–3. Si usi il teorema di Eulero (esercizio 24–2) per dimostrare che vale

$$Y(n_1, n_2, \ldots, T, P) = \sum n_j \overline{Y_j}$$

per una qualsiasi grandezza estensiva Y.

24–4. Applicate il teorema di Eulero a $U = U(S, V, n)$. Riconoscete l'equazione che si ottiene come risultato?

24–5. Applicate il teorema di Eulero a $A = A(T, V, n)$ Riconoscete l'equazione che si ottiene come risultato?

24–6. Applicare il teorema di Eulero a $V = V(T, P, n_1, n_2)$ per ricavare l'equazione 24.7.

24–7. Le proprietà di molte soluzioni sono fornite in funzione della percentuale di massa dei componenti. Sia A_2 la percentuale di massa del componente 2, ricavare una relazione tra A_2 e le frazioni molari, x_1 e x_2.

24–8. Il testo *CRC Handbook of Chemistry and Physics* fornisce le densità di molte soluzioni acquose in funzione della percentuale di massa del soluto. Indicando con ρ la densità e con A_2 la percentuale di massa del componente 2, il testo citato dà $\rho = \rho(A_2)$ (in g·mL^{-1}). Far vedere che la grandezza $V = (n_1 M_1 + n_2 M_2)/\rho(A_2)$ è il volume della soluzione contenente n_1 moli di componente 1 e n_2 moli di componente 2, dove M_j è la massa molare del componente j. Mostrare ora che

$$\overline{V_1} = \frac{M_1}{\rho(A_2)} \left[1 + \frac{A_2}{\rho(A_2)} \frac{d\rho(A_2)}{dA_2} \right]$$

e

$$\overline{V}_2 = \frac{M_2}{\rho(A_2)}\left[1 + \frac{(A_2 - 100)}{\rho(A_2)}\frac{d\rho(A_2)}{dA_2}\right]$$

Dimostrare che

$$V = n_1\overline{V}_1 + n_2\overline{V}_2$$

in accordo con l'equazione 24 7.

24–9. La densità (in g ml^{-1}) di una soluzione 1-propanolo/acqua a 20 °C in funzione di A_2, la precentuale di massa di 1-propanolo, si può esprimere come segue

$$\rho(A_2) = \sum_{j=0}^{7} \alpha_j A_2^j$$

dove

$\alpha_0 = 0.99823$ $\alpha_4 = 1.5312 \times 10^{-7}$

$\alpha_1 = -0.0020577$ $\alpha_5 = -2.0365 \times 10^{-9}$

$\alpha_2 = 1.0021 \times 10^{-4}$ $\alpha_6 = 1.3741 \times 10^{-11}$

$\alpha_3 = -5.9518 \times 10^{-6}$ $\alpha_7 = -3.7278 \times 10^{-14}$

Si usi questa espressione per fare un grafico di $\overline{V}_{H_2O}$ e $\overline{V}_{1\text{-propanolo}}$ in funzione di A_2, poi si confrontino i valori con quelli della figura 24.1.

24–10. Data la densità di una soluzione binaria in funzione della frazione molare del componente 2 [$\rho = \rho(x_2)$], dimostrare che il volume della soluzione contenente n_1 moli del componente 1 e n_2 moli del componente 2 è dato da $V = (n_1M_1 + n_2M_2)/\rho(x_2)$, dove M_j è la massa molare del componente j. Ora si faccia vedere che

$$\overline{V}_1 = \frac{M_1}{\rho(x_2)}\left[1 + \left(\frac{x_2(M_2 - M_1) + M_1}{M_1}\right)\frac{x_2}{\rho(x_2)}\frac{d\rho(x_2)}{dx_2}\right]$$

e

$$\overline{V}_2 = \frac{M_2}{\rho(x_2)}\left[1 - \left(\frac{x_2(M_2 - M_1) + M_1}{M_2}\right)\frac{1 - x_2}{\rho(x_2)}\frac{d\rho(x_2)}{dx_2}\right]$$

Si dimostri che

$$V = n_1\overline{V}_1 + n_2\overline{V}_2$$

in accordo con l'equazione 24 7.

24–11. La densità (in g mL^{-1}) di una soluzione 1-propanolo/acqua a 20 °C in funzione di x_2, la frazione molare di 1-propanolo, si può esprimere come segue

$$\rho(x_2) = \sum_{j=0}^{4} \alpha_j x_2^j$$

dove

$\alpha_0 = 0.99823$ $\alpha_3 = -0.17163$

$\alpha_1 = -0.48503$ $\alpha_4 = -0.01387$

$\alpha_2 = 0.47518$

Fare uso di questa epressione per calcolare i valori di $\overline{V}_{H_2O}$ e $\overline{V}_{1\text{-propanolo}}$ in funzione di x_2 secondo l'equazione scritta nell'esercizio 24–10.

24–12. Si usino i dati del *CRC Handbook of Chemistry and Physics* per adattare la curva di densità di una soluzione acqua/glicerolo ad un polinomio del quinto ordine nella frazione molare di glicerolo, poi si determinino i volumi molari parziali dell'acqua e del glicerolo in fuzione della frazione molare. Si faccia un grafico dei risultati.

24–13. Poco prima dell'esempio 24–2, abbiamo dimostrato che se un componente di una soluzione binaria obbedisce alla legge di Raoult su tutto il dominio delle composizioni, lo stesso vale per l'altro componente. Ora si dimostri che se $\mu_2 = \mu_2' + RT\ln x_2$ per $x_{2,\min} \le x_2 \le 1$, allora $\mu_1 = \mu_1' + RT\ln x_1$ per $0 \le x_1 < 1 - x_{2\,\min}$. Si noti che nell'intervallo su cui μ_2 obbedisce alla semplice formula data, μ_1 obbedisce ad una formula ugualmente semplice. Ponendo $x_{2,\min} = 0$, otteniamo $\mu_1 = \mu_1^* + RT\ln x_1 (0 \le x_1 \le 1)$.

24–14. Proseguire i calcoli dell'esempio 24–3 per ottenere y_2 in funzione di x_2 variando x_2 da 0 a 1. Fare un grafico dei risultati.

24–15. Usare i risultati dell'esercizio 24–14 per costruire il diagramma pressione-composizione della figura 24 4.

24–16. Si calcolino le quantità relative delle fasi liquida e di vapore alla composizione complessiva di 0.50 per la coppia di valori, $x_2 = 0.38$ e $y_2 = 0.57$, ricavate nell'esercizio 24–14.

24–17. In questo esercizio, ricaveremo delle espressioni analitiche per le curve pressione-composizione della figura 24 4. La curva del liquido (superiore) non è altro che

$$P_{\text{totale}} = x_1P_1^* + x_2P_2^* = (1 - x_2)P_1^* + x_2P_2^* = P_1^* + x_2(P_2^* - P_1^*) \qquad (1)$$

che è una una linea retta, come si osserva nella figura 24.4. Risolvere l'equazione

$$y_2 = \frac{x_2P_2^*}{P_{\text{totale}}} = \frac{x_2P_2^*}{P_1^* + x_2(P_2^* - P_1^*)}$$

rispetto a x_2 in termini di y_2 e sostituire nell'equazione (1) per ottenere

$$P_{\text{totale}} = \frac{P_1^*P_2^*}{P_2^* - y_2(P_2^* - P_1^*)}$$

Disegnare in un grafico questo risultato in funzione di y_2 e far vedere che corrisponde alla curva del vapore (inferiore) della figura 24 4.

24–18. Si dimostri che $y_2 > x_2$ se $P_2^* > P_1^*$ e che $y_2 < x_2$ se $P_2^* < P_1^*$. Si interpreti fisicamente questo risultato.

24–19. Il tetracloretano e il tricloroetene formano soluzioni essenzialmente ideali a 40 °C per tutte le concentrazioni. Dato che le pressioni di vapore del tetracloretano e del tricloroetene a 40 °C sono rispettivamente 214 torr e 138 torr, disegnare il diagramma pressione-composizione di questo sistema (si veda l'esercizio 24–17).

24–20. Le pressioni di vapore del tetracloretano (1) e del tricloroetene (2) tra 76.8 °C e 87.2 °C si possono esprimere empiricamente per mezzo delle formule

$$\ln(P_1^*/\text{torr}) = 15.8401 - \frac{2790.78}{t + 226.4}$$

e

$$\ln(P_2^*/\text{torr}) = 15.0124 - \frac{2345.4}{t + 192.7}$$

dove t è la temperatura in Celsius. Assumendo che il tetracloretano e il tricloroetene formino una soluzione ideale a tutte le composizioni, calcolare i valori di x_1 e y_1 a 82.0 °C (alla pressione ambientale di 760 torr).

24–21. Usare i dati dell'esercizio 24–20 per costruire l'intero diagramma temperatura-composizione di una soluzione tetracloretano/triclororetene.

24–22. Le pressini di vapore del benzene e del toluene tra 80 °C e 110 °C in funzione della temperatura in Kelvin sono date dalle formule empiriche

$$\ln(P_{\text{benz}}^*/\text{torr}) = -\frac{3856.6\text{ K}}{T} + 17.551$$

e

$$\ln(P^*_{\text{tol}}/\text{torr}) = -\frac{4514.6\ \text{K}}{T} + 18.397$$

Assumendo che il benzene e il toluene formino una soluzione ideale, si usino queste formule per costruire il diagramma temperatura-composizione del sistema alla pressione ambientale di 760 torr.

24–23. Costruire il diagramma temperatura-composizione nel caso dell'1-propanolo e del 2-propanolo della figura 24.5 variando t da 82.3 °C (il punto di ebollizione del 2-propanolo) a 97.2 °C (il punto di ebollizione dell'1-propanolo), calcolando i valori di (1) P_1^* e P_2^* ad ogni temperatura (si veda l'esempio 24–5), (2) x_1 secondo la relazione $x_1 = (P_2^* - 760)/(P_2^* - P_1^*)$, infine (3) y_1 secondo la relazione $y_1 = x_1 P_1^*/760$. Ora disegnare t in funzione di x_1 e y_1 sullo stesso grafico per ottenere il diagramma temperatura-composizione.

24–24. Dimostrare che $\overline{V}_j = \overline{V}_j^*$ per una soluzione ideale, dove $\overline{V}_j^*$ è il volume molare del componente j puro.

24–25. Il volume di miscelazione di due liquidi miscibili è definito come il volume della soluzione meno il volume dei singoli componenti puri. Dimostrare che vale

$$\Delta_{\text{mix}}\overline{V} = \sum x_i(\overline{V}_i - \overline{V}_i^*)$$

a P e T costanti, dove $\overline{V}_i^*$ è il volume molare del componente i puro. Far vedere che $\Delta_{\text{mix}}\overline{V} = 0$ per una soluzione ideale (si veda l'esercizio 24–24).

24–26. Supponiamo che le pressioni di vapore dei due componenti di una soluzione binaria siano date da

$$P_1 = x_1 P_1^* e^{x_2^2/2}$$

e

$$P_2 = x_2 P_2^* e^{x_1^2/2}$$

Dato che $P_1^* = 75.0$ torr e $P_2^* = 160$ torr, si calcoli la pressione di vapore totale e la composizione della fase di vapore a $x_1 = 0.40$

24–27. Si tracci il grafico di y_1 in funzione di x_1 per il sistema descritto nell'esercizio precedente Perché la curva si trova al di sotto della retta congiungente l'origine con il punto $x_1 = 1$, $y_1 = 1$? Si descriva un sistema per il quale la curva si trova al di sopra della linea diagonale

24–28. Si usino le espressioni di P_1 e P_2 date nell'esercizio 24–26 per costruire un diagramma pressione-composizione.

24–29. Le pressioni di vapore (in torr) dei due componenti di una soluzione binaria sono date da

$$P_1 = 120 x_1 e^{0.20 x_2^2 + 0.10 x_2^3}$$

e

$$P_2 = 140 x_2 e^{0.35 x_1^2 - 0.10 x_1^3}$$

Determinare i valori di P_1^*, P_2^*, $k_{\text{H},1}$ e $k_{\text{H},2}$.

24–30. Si supponga che le pressioni di vapore dei due componenti di una soluzione binaria siano date da

$$P_1 = x_1 P_1^* e^{\alpha x_2^2 + \beta x_2^3}$$

e

$$P_2 = x_2 P_2^* e^{(\alpha + 3\beta/2) x_1^2 - \beta x_1^3}$$

Si mostri che $k_{\text{H},1} = P_1^* e^{\alpha+\beta}$ e $k_{\text{H},2} = P_2^* e^{\alpha+\beta/2}$.

24–31. L'espressione empirica della pressione di vapore che abbiamo utilizzato negli esempi 24–6 e 24–7,

$$P_1 = x_1 P_1^* e^{\alpha x_2^2 + \beta x_2^3 + \cdots}$$

viene talvolta chiamata *equazione di Margules*. Si usi l'equazione 24.29 per dimostrare che non vi è termine lineare nel fattore esponenziale in P_1, perché altrimenti P_2 non soddisferebbe la legge di Henry per $x_2 \to 0$.

24–32. Nel testo, abbiamo mostrato che l'andamento secondo la legge di Henry del componente 2 per $x_2 \to 0$ è una diretta conseguenza del fatto che il componente 1 segue un andamento secondo la legge di Raoult per $x_1 \to 1$. In questo esercizio, faremo la dimostrazione inversa: l'andamento secondo la legge di Raoult del componente 1 per $x_1 \to 1$ è una diretta conseguenza del fatto che il componente 2 segue un andamento secondo la legge di Henry per $x_2 \to 0$. Si faccia vedere che il potenziale chimico del componente 2 per $x_2 \to 0$ è

$$\mu_2(T,P) = \mu_2^\circ(T) + RT\ln k_{\text{H},2} + RT\ln x_2 \qquad x_2 \to 0$$

Si derivi μ_2 rispetto a x_2 e si sostituisca il risultato nell'equazione di Gibbs-Duhem per ottenere

$$d\mu_1 = RT\frac{dx_1}{x_1} \qquad x_2 \longrightarrow 0$$

Si integri questa espressione da $x_1 = 1$ a $x_1 \approx 1$ e si frutti il fatto che $\mu_1(x_1 = 1) = \mu_1^*$ per avere

$$\mu_1(T,P) = \mu_1^*(T) + RT\ln x_1 \qquad x_1 \to 1$$

che è l'espressione della legge di Raoult per il potenziale chimico.

24–33. Nell'esempio 24–7, abbiamo visto che se

$$P_1 = x_1 P_1^* e^{\alpha x_2^2 + \beta x_2^3}$$

allora

$$P_2 = x_2 P_2^* e^{(\alpha + 3\beta/2) x_1^2 - \beta x_1^3}$$

Dimostrare che questo risultato segue direttamente dall'equazione 24.29.

24–34. Supponiamo di esprimere le pressioni di vapore dei componenti di una soluzione binaria per mezzo di

$$P_1 = x_1 P_1^* e^{\alpha x_2^2}$$

e

$$P_2 = x_2 P_2^* e^{\beta x_1^2}$$

Si usi l'equazione di Gibbs–Duhem oppure l'equazione 24.29 per dimostrare che α deve essere uguale a β.

24–35. Sfruttare l'equazione 24.29 per dimostrare che se un componente di una soluzione binaria obbedisce alla legge di Raoult per tutte le concentrazioni, allora anche l'altro componente segue le legge di Raoult per tutte le concentrazioni

24–36. Sfruttare l'equazione 24.29 per dimostrare che se un componente di una soluzione binaria presenta deviazioni positive dalla legge di Raoult, allora ciò vale anche per l'altro componente.

I prossimi nove esercizi sviluppano il concetto di soluzione regolare.

24–37. Se le pressioni di vapore dei due componenti di una soluzione binaria sono date da

$$P_1 = x_1 P_1^* e^{w x_2^2/RT} \quad \text{e} \quad P_2 = x_2 P_2^* e^{w x_1^2/RT}$$

dimostrare che

$$\Delta_{\text{mix}}\overline{G}/w = \Delta_{\text{mix}}G/(n_1+n_2)w = \frac{RT}{w}[x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2] + x_1 x_2$$

$$\Delta_{\text{mix}}\overline{S}/R = \Delta_{\text{mix}}S/(n_1+n_2)R = -(x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2)$$

e

$$\Delta_{\text{mix}}\overline{H}/w = \Delta_{\text{mix}}H/(n_1+n_2)w = x_1 x_2$$

Una soluzione che soddisfa queste condizioni si chiama *soluzione regolare*. Un modello di termodinamica statistica delle soluzioni binarie mostra che w è data da

$$w = N_A(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{12})$$

in cui ε_{ij} è l'energia di interazione tra le molecole dei componenti i e j. Notare che si ha $w = 0$ se $\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})/2$, che significa che energeticamente, le molecole dei componenti 1 e 2 "gradiscono" le molecole dell'altro tipo tanto quanto quelle del proprio.

24–38. Dimostrare che $\Delta_{mix}\overline{G}$, $\Delta_{mix}\overline{S}$ e $\Delta_{mix}\overline{H}$ nell'esercizio precedente sono simmetriche rispetto al punto $x_1 = x_2 = 1/2$.

24–39. Si disegni il grafico di $P_1/P_1^* = x_1 e^{wx_2^2/RT}$ in funzione di x_1 per $RT/w = 0.60$, 0.50, 0.45, 0.40 e 0.35. Si noti che alcune delle curve presentano regioni in cui la pendenza è negativa. L'esercizio seguente chiede di dimostrare che tale comportamento avviene quando $RT/w < 0.50$. Queste regioni sono simili agli andamenti oscillanti dell'equazione di van der Waals o dell'equazione di Redlich–Kwong quando $T < T_c$ (figura 16.8) e, in questo caso, corrispondono a regioni nelle quali i due liquidi non sono miscibili. Il valore critico $RT/w = 0.50$ corrisponde ad una temperatura critica della soluzione.

24–40. Si faccia la derivata di $P_1 = x_1 P_1^* e^{w(1-x_1)^2/RT}$ rispetto a x_1 per dimostrare che P_1 possiede un massimo o un minimo nei punti $x_1 = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}(1 - \frac{2RT}{w})^{1/2}$. Si mostri che vale $RT/w < 0.50$ affinché compaia un massimo o un minimo. Le posizioni di questi estremi quando $RT/w = 0.35$ corrispondono al grafico ottenuto nell'esercizio precedente?

24–41. Disegnare il grafico di $\Delta_{mix}\overline{G}/w$ dell'esercizio 24–37 in funzione di x_1 per $RT/w = 0.60$, 0.50, 0.45, 0.40 e 0.35. Notare che alcune curve hanno regioni in cui $\partial^2\Delta_{mix}\overline{G}/\partial x_1^2 < 0$. Queste zone corrispondono a regioni in cui i due liquidi non sono miscibili. Far vedere che $RT/w = 0.50$ è un valore critico, nel senso che le regioni instabili compaiono solo quando $RT/w < 0.50$. (Si veda l'esercizio precedente.)

24–42. Si tracci il grafico di $P_1/P_1^* = x_1 e^{\alpha x_2^2}$ e $P_2/P_2^* = x_2 e^{\alpha x_1^2}$ per $RT/w = 1/\alpha = 0.60$, 0.50, 0.45, 0.40 e 0.35. Si dimostri che gli andamenti oscillanti compaiono per valori di $RT/w < 0.50$.

24–43. Disegnare $P_1/P_1^* = x_1 e^{\alpha x_2^2}$ e $P_2/P_2^* = x_2 e^{\alpha x_1^2}$ per $RT/w = 1/\alpha = 0.40$. Gli andamenti oscillanti indicano regioni in cui i due liquidi non sono miscibili, come mostrato nell'esercizio 24–39. Tracciare una linea orizzontale congiungente le intersezioni delle due curve nel lato sinistro e in quello destro. Questa linea, che connette stati in cui la pressione di vapore (o il potenziale chimico) di ciascun componente è la stessa nelle due soluzioni di diversa composizione, corrisponde ad una delle linee orizzontali della figura 24.12. Ora uguagliare $P_1/P_1^* = x_1 e^{\alpha x_2^2}$ con $P_2/P_2^* = x_2 e^{\alpha x_1^2}$ e risolvere rispetto a α in termini di x_1. Fare un grafico di $RT/w = 1/\alpha$ in funzione di x_1 ottenendo una curva di coesistena come quella della figura 24.19.

24–44. Le entalpie molari di miscelazione delle soluzioni di tetraclorometano (1) e cicloesano (2) a 25 °C sono elencate di seguito.

x_1	$\Delta_{mix}\overline{H}$/J mol^{-1}
0.0657	37.8
0.2335	107.9
0.3495	134.9
0.4745	146.7
0.5955	141.6
0.7213	118.6
0.8529	73.6

Disegnare $\Delta_{mix}\overline{H}/x_2$ in funzione di x_1 secondo l'esercizio 24–37. Il tetraclorometano e il cicloesano formano una soluzione regolare?

24–45. Le entalpie molari di miscelazione delle soluzioni di tetraidrofurano e triclorometano a 25 °C sono elencate di seguito.

x_{THF}	$\Delta_{mix}\overline{H}$/J mol^{-1}
0.0568	−0.469
0.1802	−1.374
0.3301	−2.118
0.4508	−2.398
0.5702	−2.383
0.7432	−1.888
0.8231	−1.465
0.9162	−0.802

Il tetraidrofurano e il triclorometano formano una soluzione regolare?

24–46. Ricavare l'equazione

$$x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 = 0$$

partendo dall'equazione 24.11. Usare questa equazione per ottenere lo stesso risultato dell'esempio 24–8.

24–47. I dati sulla pressione di vapore per il bisolfuro di carbonio elencati nella tabella 24.1 si possono adattare all'espressione

$$P_1 = x_1(514.5 \text{ torr})e^{1.4967x_2^2 - 0.68175x_2^3}$$

Facendo uso dei risultati dell'esempio 24–7, si dimostri che la pressione di vapore del dimetossimetano è data da

$$P_2 = x_2(587.7 \text{ torr})e^{0.4741x_1^2 + 0.68175x_1^3}$$

Ora si faccia il grafico di P_2 in funzione di x_2 e si confronti il risultato con i dati della tabella 24.1. Si disegni $\overline{G}^E$ in funzione di x_1. Il grafico è simmetrico rispetto alla linea verticale passante per $x_1 = 1/2$? Il bisolfuro di carbonio e il dimetossimetano formano una soluzione regolare a 35.2 °C?

24–48. Una miscela di triclorometano e acetone con $x_{acet} = 0.713$ possiede una pressione di vapore totale di 220.5 torr a 28.2 °C e la frazione molare di acetone nel vapore è $y_{acet} = 0.818$. Dato che la pressione di vapore del triclorometano puro a 28.2 °C è 221.8 torr, calcolare l'attività e il coefficiente di attività (basato sullo stato standard della legge di Raoult) del triclorometano nella miscela. Assumere che il vapore si comporti idealmente.

24–49. Si consideri una soluzione binaria per la quale la pressione di vapore (in torr) di uno dei componenti (diciamo il componente 1) è data empiricamente da

$$P_1 = 78.8x_1 e^{0.65x_2^2 + 0.18x_2^3}$$

Calcolare l'attività e il coefficiente di attività del componente 1 basati sullo stato standard del solvente e del soluto, quando $x_1 = 0.25$.

24–50. Qui sotto sono elencati alcuni dati circa la pressione di vapore per le soluzioni

etanolo/acqua a 25 °C

x_{etanolo}	P_{etanolo}/torr	P_{acqua}/torr
0.00	0.00	23.78
0.02	4.28	23.31
0.05	9.96	22.67
0.08	14.84	22.07
0.10	17.65	21.70
0.20	27.02	20.25
0.30	31.23	19.34
0.40	33.93	18.50
0.50	36.86	17.29
0.60	40.23	15.53
0.70	43.94	13.16
0.80	48.24	9.89
0.90	53.45	5.38
0.93	55.14	3.83
0.96	56.87	2.23
0.98	58.02	1.13
1.00	59.20	0.00

Rappresentare graficamente questi dati per determinare la costante della legge di Henry per l'etanolo in acqua e per l'acqua in etanolo a 25 °C.

24–51. Usando i dati dell'esercizio 24–50, disegnare i coefficienti di attività (basati sulla legge di Raoult) sia dell'etanolo sia dell'acqua in funzione della frazione molare dell'etanolo.

24–52. Usando i dati dell'esercizio 24–50, disegnare $\overline{G}^{\text{E}}/RT$ in funzione di $x_{\text{H}_2\text{O}}$. La soluzione acqua/etanolo a 25 °C è regolare?

24–53. L'elenco seguente contiene alcuni dati relativi ad una soluzione 2-propanolo/benzene a 25 °C

$x_{\text{2-propanolo}}$	$P_{\text{2-propanolo}}$/torr	P_{totale}/torr
0.000	0.0	94.4
0.059	12.9	104.5
0.146	22.4	109.0
0.362	27.6	108.4
0.521	30.4	105.8
0.700	36.4	99.8
0.836	39.5	84.0
0.924	42.2	66.4
1.000	44.0	44.0

Disegnare le attività e i coefficienti di attività del 2-propanolo e del benzene relativi allo stato standard della legge di Raoult in funzione della frazione molare del 2-propanolo.

24–54. Usando i dati dell'esercizio 24–53, fare una grafico di $\overline{G}^{\text{E}}/RT$ in funzione di $x_{\text{2-propanolo}}$.

24–55. *Le grandezze termodinamiche eccedenti* sono definite in relazione ai valori che le grandezze avrebbero se i componenti puri formassero una soluzione ideale agli stessi valori dati della temperatura e della pressione. Ad esempio, abbiamo visto che (equazione 24.47)

$$\frac{G^{\text{E}}}{(n_1+n_2)RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

Dimostrare che

$$\frac{S^{\text{E}}}{(n_1+n_2)R} = -(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) - T\left(x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T}\right)$$

24–56. Si dimostri che

$$\frac{G^{\text{E}}}{(n_1+n_2)} = wx_1x_2$$

$$\frac{S^{\text{E}}}{(n_1+n_2)R} = 0$$

e

$$\frac{H^{\text{E}}}{(n_1+n_2)} = wx_1x_2$$

nel caso di una soluzione regolare (si veda l'esercizio 24–37).

24–57. L'esempio 24–7 esprime le pressioni di vapore dei due componenti di una soluzione binaria come segue

$$P_1 = x_1 P_1^* e^{\alpha x_2^2 + \beta x_2^3}$$

e

$$P_2 = x_2 P_2^* e^{(\alpha + 3\beta/2)x_1^2 - \beta x_1^3}$$

Far vedere che queste espressioni sono equivalenti a

$$\gamma_1 = e^{\alpha x_2^2 + \beta x_2^3} \quad \text{e} \quad \gamma_2 = e^{(\alpha + 3\beta/2)x_1^2 - \beta x_1^3}$$

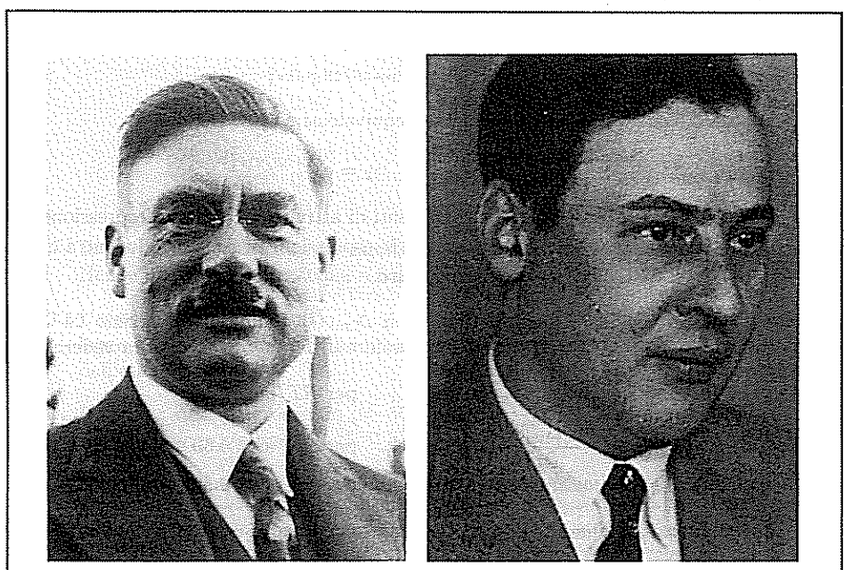
Usando queste espressioni per i coefficienti di attività, ricavare un'espressione per $\overline{G}^{\text{E}}$ in termini di α e di β. Mostrare che le espressioni ricavate si riducono a quelle per $\overline{G}^{\text{E}}$ nel caso di una soluzione regolare.

24–58. Si dimostri che i massimi o i minimi di $\Delta_{\text{mix}}\overline{G}$, definiti nell'esercizio 24–37 si trovano in $x_1 = x_2 = 1/2$ per qualsiasi valore di RT/w. Si faccia ora vedere che

$$\frac{\partial^2 \Delta_{\text{mix}}\overline{G}}{\partial x_1^2} \begin{cases} > 0 & \text{per } RT/w > 0.50 \\ = 0 & \text{per } RT/w = 0.50 \\ < 0 & \text{per } RT/w < 0.50 \end{cases}$$

a $x_1 = x_2 = 1/2$. Questo risultato è coerente con i grafici ottenuti nell'esercizio 24–41?

24–59. Usare i dati elencati nella tabella 24.1 per disegnare le figure che vanno dalla 24.15 alla 24.17.



Peter Debye (sinistra) nacque a Maastricht, in Olanda, il 24 marzo 1884 e morì nel 1966. In origine Debye fu istruito come ingegnere elettrico, ma spostò la sua attenzione verso la fisica, ricevendo il Ph.D. dall'Università di Monaco nel 1908. Dopo aver ricoperto posizioni in Svizzera, in Olanda e il Germania, si trasferì all'Università di Berlino nei primi anni Trenta. Sebbene gli fosse stato assicurato che sarebbe stato in grado di conservare la sua cittadinanza olandese, Debye scoprì l'effettiva impossibilità di continuare il suo lavoro a Berlino senza diventare cittadino tedesco. Egli rifiutò e lasciò la Germania nel 1939 per andare alla Cornell University, dove rimase per il resto della sua vita, diventando cittadino americano nel 1946. Debye fu insignito del premio Nobel per la chimica nel 1936 "grazie ai suoi contributi per la conoscenza della struttura molecolare attraverso le sue ricerche sui momenti dipolari e sulla diffrazione dei raggi X e degli elettroni nei gas."
Erich Hückel (destra) nacque a Göttingen, in Germania, il 19 agosto 1896 e morì nel 1980. Ricevette il Ph.D. in fisica dall'Università di Göttingen nel 1921. In seguito lavorò a Zurigo con Peter Debye, e insieme svilupparono una teoria per le proprietà termodinamiche delle soluzioni di elettroliti forti, oggi conosciuta come teoria di Debye–Hückel. Hückel sviluppò anche la teoria degli orbitali molecolari che porta il suo nome (discussa nel capitolo 10) e che si applica alle molecole coniugate e aromatiche. Hückel fu nominato professore di fisica teorica all'Università di Marburg nel 1937, dove rimase fino al suo ritiro.

Capitolo 25

Le soluzioni solido-liquido

Nel capitolo precedente, abbiamo studiato le soluzioni binarie, come ad esempio le soluzioni etanolo/acqua, nelle quali i due componenti sono miscibili in tutte le proporzioni. In tali soluzioni, ciascun componente può essere considerato come un solvente. In questo capitolo, studieremo soluzioni in cui uno dei componenti è presente a concentrazioni molto più basse rispetto all'altro, cosicché i termini "soluto" e "solvente" hanno significato. Introdurremo lo stato standard del soluto basato sulla legge di Henry tale che l'attività del soluto diventa uguale alla sua concentrazione quando questa tende a zero. Nei primi paragrafi, studieremo le soluzioni dei non elettroliti, poi passeremo alle soluzioni degli elettroliti. Diversamente dal caso delle soluzioni dei non elettroliti, saremo in grado di presentare espressioni esatte per le attività e i coefficienti di attività nelle soluzioni diluite degli elettroliti. Nei paragrafi 25–3 e 25–4, tratteremo le proprietà colligative delle soluzioni, come la pressione osmotica, ma anche l'abbassamento del punto di congelamento e l'innalzamento del punto di ebollizione di un solvente per aggiunta di un soluto.

25.1. Per le soluzioni dei solidi disciolti nei liquidi, usiamo lo stato standard della legge di Raoult per il solvente e lo stato standard della legge di Henry per il soluto

Nel paragrafo 24–8, abbiamo considerato soluzioni in cui uno dei componenti è solo limitatamente solubile nell'altro. In casi come questi, usiamo i termini *soluto* per il componente scarsamente solubile e *solvente* per il componente in eccedenza. Tradizionalmente, con l'indice 1 denotiamo le grandezze riferite al solvente e con l'indice 2 le grandezze riferite al soluto. Le attività che abbiamo definito per il solvente e il soluto sono tali che $a_1 \to x_1$ per $x_1 \to 1$ e $a_2 \to x_2$ per $x_2 \to 0$. Va ricordato che a_1 è definita rispetto allo stato standard della legge di Raoult (equazione 24.39)

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^*} \qquad \text{(stato standard della legge di Raoult)} \qquad (25.1)$$

e che a_2 è definita rispetto allo stato standard della legge di Henry (equazione 24.43)

$$a_{2x} = \frac{P_2}{k_{\mathrm{H},x}} \qquad \text{(stato standard della legge di Henry)} \qquad (25.2)$$

dove l'indice x sottolinea che a_{2x} e $k_{\mathrm{H},x}$ sono basati sulla scala delle frazioni molari ($P_2 = k_{\mathrm{H},x}x_2$). Sebbene il soluto non abbia una pressione di vapore misurabile, definire l'attività tramite l'equazione 25.2 è tuttavia conveniente perché il rapporto conserva il suo significato; anche se P_2 e $k_{\mathrm{H},2}$ possono essere esageratamente piccoli, il rapporto $P_2/k_{\mathrm{H},2}$ è finito.

Pur avendo definito le attività del solvente e del soluto in termini di frazioni molari, l'uso di queste grandezze per esprimere la concentrazione di un soluto in una soluzione diluita non è vantaggioso numericamente. Un'unità più conveniente è la *molalità* (m), che è definita come il numero di moli di soluto in 1000 g di solvente. In forma di equazione, abbiamo

$$m = \frac{n_2}{1000 \text{ g solvente}} \qquad (25.3)$$

dove n_2 è il numero di moli di soluto (indice 2). Notare che le unità della molalità sono mol·kg^{-1}. Noi diciamo che una soluzione contenente 2.00 moli di NaCl in 1.00 kg d'acqua è 2.00 molale, cioè che è una soluzione di NaCl(aq) pari a 2.00 mol·kg^{-1}. La relazione tra la frazione molare di soluto (x_2) e la molalità (m) è

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m}{\dfrac{1000 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}}{M_1} + m} \qquad (25.4)$$

in cui M_1 è la massa molare (g·mol^{-1}) del solvente. Il termine 1000 g·kg^{-1}/M_1 è il numero di moli di solvente (n_1) in 1000 g di solvente e m, per definizione, è il numero di moli di soluto in 1000 g di solvente. Nel caso dell'acqua, 1000 g·kg^{-1}/M_1 è uguale a 55.506 mol·kg^{-1}, perciò l'equazione 25.4 diventa

$$x_2 = \frac{m}{55\,506 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} + m} \qquad (25.5)$$

Notare che x_2 e m sono direttamente proporzionali se $m \ll 55.506$ mol·kg^{-1}, che è il caso delle soluzioni diluite.

ESEMPIO 25.1 Calcolare la frazione molare di una soluzione di $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq) pari a 0.200 mol·kg^{-1}.

Soluzione
La soluzione contiene 0.200 moli di saccarosio in 1000.0 g di acqua. La frazione molare di saccarosio è

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0.200 \text{ mol}}{\dfrac{1000.0 \text{ g}}{18.02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} + 0.200 \text{ mol}} = 0.000359$$

Definiamo l'attività del soluto in termini della molalità richiedendo che

$$a_{2m} \longrightarrow m \quad \text{per} \quad m \longrightarrow 0 \qquad (25.6)$$

dove l'indice m sottolinea che a_{2m} si basa sulla scala della molalità. Possiamo formulare la legge di Henry in termini della molalità anziché della frazione molare

per mezzo di $P_2 = k_{\mathrm{H},m}m$, dove ancora una volta l'indice m sta a sottolineare che $k_{\mathrm{H},m}$ si basa sulla scala della molalità. In termini di $k_{\mathrm{H},m}$, l'attività del soluto si definisce tramite

$$a_{2m} = \frac{P_2}{k_{\mathrm{H},m}} \qquad (25.7)$$

Un'altra unità usuale della concentrazione è la *molarità* (c), che è il numero di moli di soluto in 1000 mL di soluzione. In forma di equazione,

$$c = \frac{n_2}{1000 \text{ mL soluzione}} \qquad (25.8)$$

Si noti che la molarità possiede le unità di mol·L^{-1}. Noi diciamo che una soluzione contenente 2.00 moli di NaCl in 1.00 litro di soluzione è una soluzione 2.00 molare, ovvero che è una soluzione di NaCl(aq) pari a 2.00 mol·L^{-1}.

Definiamo l'attività del soluto in termini della molarità richiedendo che

$$a_{2c} \longrightarrow c \quad \text{per} \quad c \longrightarrow 0 \qquad (25.9)$$

dove l'indice c sottolinea che a_{2c} si basa sulla scala della molarità. Possiamo formulare la legge di Henry in termini della molarità anziché della frazione molare di soluto per mezzo di $P_2 = k_{\mathrm{H},c}c$, dove ancora una volta l'indice c sta a sottolineare che $k_{\mathrm{H},c}$ si basa sulla scala della molarità. In termini di $k_{\mathrm{H},c}$, l'attività del soluto di definisce tramite

$$a_{2c} = \frac{P_2}{k_{\mathrm{H},c}} \qquad (25.10)$$

Il passaggio dalla molarità alla molalità è semplice se conosciamo la densità della soluzione, che è riportata nei manuali in molti casi. Ad esempio, la densità di una soluzione acquosa di saccarosio 2.450 mol·L^{-1} a 20 °C è pari a 1.3103 g·mL^{-1}. Così, vi sono 838.6 g di saccarosio in 1000 mL di soluzione, la quale ha una massa totale di 1310.3 g. Di questi 1310.3 g, 838.6 g sono dovuti al saccarosio, pertanto 1310.3 g − 838.6 g = 471.7 g sono dovuti all'acqua. La molalità è data allora dalla seguente espressione

$$m = \frac{2.450 \text{ mol saccarosio}}{471.7 \text{ g } H_2O} \times \frac{1000 \text{ g } H_2O}{\text{kg } H_2O} = 5.194 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

ESEMPIO 25.2 La densità (in g·mL^{-1}) di una soluzione acquosa di saccarosio si può esprimere come segue

$$\begin{aligned}\rho/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1} = {} & 0.9982 + (0.1160 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1})m - (0.0156 \text{ kg}^2\cdot\text{mol}^{-2})m^2 \\ & + (0.0011 \text{ kg}^3\cdot\text{mol}^{-3})m^3 \qquad 0 \le m \le 6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

Calcolare la molarità di una soluzione acquosa di saccarosio 2.00 molale.

Soluzione
Una soluzione acquosa di saccarosio 2.00 molale contiene 2.00 moli (684.6 g) di saccarosio ogni 1000 g di H_2O, cioè 2.00 moli di saccarosio in 1684.6 g di soluzione. La densità della soluzione è data da

$$\begin{aligned}\rho/\text{g}\cdot\text{mL}^{-1} &= 0.9982 + (0.1160 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1})(2.00 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) \\ &\quad - (0.0156 \text{ kg}^2\cdot\text{mol}^{-2})(4.00 \text{ mol}^2\cdot\text{kg}^{-2}) \\ &\quad + (0.0011 \text{ kg}^3\cdot\text{mol}^{-3})(8.00 \text{ mol}^3\cdot\text{kg}^{-3}) \\ &= 1.177\end{aligned}$$

perciò il volume della soluzione è

$$V = \frac{\text{massa}}{\text{densità}} = \frac{1684.6\ \text{g}}{1.177\ \text{g mL}^{-1}} = 1432\ \text{mL}$$

Quindi, la molarità della soluzione è

$$c = \frac{2.00\ \text{mol saccarosio}}{1.432\ \text{L}} = 1.40\ \text{mol L}^{-1}$$

L'esercizio 25–5 chiede di ricavare una relazione generale tra c e m.

ESEMPIO 25.3 Data la densità (ρ) della soluzione in g mL^{-1}, si ricavi una relazione generale tra x_2 e c.

Soluzione
Si consideri un campione di un litro della soluzione. In questo caso, si ha $c = n_2$, il numero di moli di soluto in un campione di un litro. La massa della soluzione è data da

$$\text{massa della soluzione su litro} = (1000\ \text{mL L}^{-1})\rho$$

così la massa del solvente è

$$\begin{aligned}\text{massa del solvente su litro} &= \text{massa della soluzione} - \text{massa del soluto} \\ &= (1000\ \text{mL L}^{-1})\rho - cM_2\end{aligned}$$

dove M_2 è la massa molare (g mol^{-1}) del soluto. Quindi, n_1, il numero di moli di solvente, è

$$n_1 = \frac{(1000\ \text{mL L}^{-1})\rho - cM_2}{M_1}$$

perciò

$$\begin{aligned}x_2 &= \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{c}{\dfrac{(1000\ \text{mL L}^{-1})\rho - cM_2}{M_1} + c} \\ &= \frac{cM_1}{(1000\ \text{mL L}^{-1})\rho + c(M_1 - M_2)}\end{aligned} \qquad (25.11)$$

La tabella 25.1 riassume le equazioni per le attività che abbiamo definito nelle varie scale di concentrazione. In ciascun caso, il coefficiente di attività γ è definito dividendo l'attività per la concentrazione appropriata. Così, per esempio, $\gamma_m = a_{2m}/m$. L'esercizio 25–12 propone di ricavare una relazione tra i vari coefficienti di attività del soluto elencati nella tabella 25.1.

25.2. L'attività di un soluto non volatile si può ricavare a partire dalla pressione di vapore del solvente

Le equazioni per le attività del soluto elencate nella tabella 25.1 sono applicabili ai soluti non volatili tanto quanto a quelli volatili. Comunque, la pressione di vapore di un soluto non volatile è così bassa che queste equazioni non sono pratiche da utilizzare. Fortunatamente, l'equazione di Gibbs–Duhem ci fornisce un modo per determinare l'attività di un soluto non volatile a partire dalla misurazione dell'attività del solvente. Illustreremo questo risultato usando una soluzione acquosa di saccarosio. Secondo lo stato standard della legge di Raoult, l'attività dell'acqua è data da P_1/P_1^*. Ora prendiamo in considerazione una soluzione diluita, nel qual caso si ha $a_1 = x_1$. Ora vogliamo mettere in relazione a_1 con la molalità del soluto, m. Per una soluzione diluita, $m \ll 55.506\ \text{mol kg}^{-1}$, perciò possiamo trascurare m rispetto a $55.506\ \text{mol kg}^{-1}$ nel denominatore dell'equazione 25.5 e scrivere

$$x_2 \approx \frac{m}{55.506\ \text{mol kg}^{-1}}$$

Quindi, a basse concentrazioni,

$$\ln a_1 = \ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 \approx -\frac{m}{55.506\ \text{mol kg}^{-1}} \qquad (25.12)$$

dove abbiamo sfruttato il fatto che $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$ per piccoli valori di x_2.

La tabella 25.2 e la figura 25.1 forniscono dati sperimentali della pressione di vapore dell'acqua in equilibrio con una soluzione acquosa di saccarosio a 25 °C,

Solvente–stato standard della legge di Raoult		
$a_1 = \dfrac{P_1}{P_1^*}$	$a_1 \to x_1$ per $x_1 \to 1$	
$\gamma_1 = \dfrac{a_1}{x_1}$	$P_1 \to P_1^* x_1$ per $x_1 \to 1$	(legge di Raoult)
Soluto–stato standard della legge di Henry		
Scala della frazione molare		
$a_{2x} = \dfrac{P_2}{k_{\text{H},x}}$	$a_{2x} \to x_2$ per $x_2 \to 0$	
$\gamma_{2x} = \dfrac{a_{2x}}{x_2}$	$P_2 \to k_{\text{H},x} x_2$ per $x_2 \to 0$	(legge di Henry)
Scala della molalità		
$a_{2m} = \dfrac{P_2}{k_{\text{H},m}}$	$a_{2m} \to m$ per $m \to 0$	
$\gamma_{2m} = \dfrac{a_{2m}}{m}$	$P_2 \to k_{\text{H},m} m$ per $m \to 0$	(legge di Henry)
Scala della molarità		
$a_{2c} = \dfrac{P_2}{k_{\text{H},c}}$	$a_{2c} \to c$ per $c \to 0$	
$\gamma_{2c} = \dfrac{a_{2c}}{c}$	$P_2 \to k_{\text{H},c} c$ per $c \to 0$	(legge di Henry)

Tabella 25.1
Riassunto delle equazioni per le attività utilizzate nelle varie scale di concentrazione, nel caso delle soluzioni diluite.

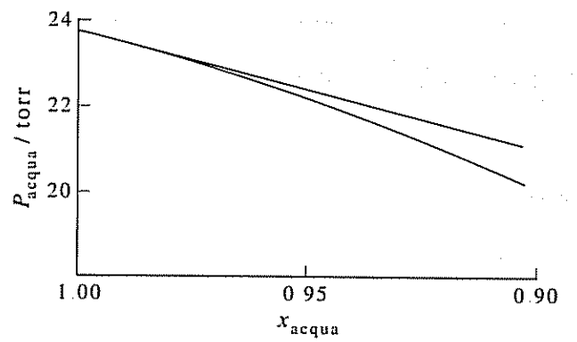


Figura 25.1
La pressione di vapore dell'acqua in equilibrio con una soluzione acquosa di saccarosio a 25 °C, disegnata in funzione della frazione molare dell'acqua. Notare che la legge di Raoult (le linea retta che appare nella figura) è valida da $x_{\text{acqua}} = 1.00$ a circa 0.97, ma che a valori più bassi di x_{acqua} sono presenti delle deviazioni.

Tabella 25.2
La pressione di vapore dell'acqua (P_1) in equilibrio con una soluzione acquosa di saccarosio a 25 °C, in funzione della molalità (m). I dati aggiuntivi sono l'attività dell'acqua (a_1), il coefficiente osmotico (ϕ) e il coefficiente di attività (γ_{2m}) del saccarosio

m/mol·kg^{-1}	P_1/torr	a_1	ϕ	γ_{2m}	ln γ_{2m}
0.00	23.756	1.00000	1.0000	1.000	0.0000
0.10	23.713	0.99819	1.0056	1.017	0.0169
0.20	23.669	0.99634	1.0176	1.034	0.0334
0.30	23.625	0.99448	1.0241	1.051	0.0497
0.40	23.580	0.99258	1.0335	1.068	0.0658
0.50	23.534	0.99067	1.0406	1.085	0.0816
0.60	23.488	0.98872	1.0494	1.105	0.0998
0.70	23.441	0.98672	1.0601	1.125	0.1178
0.80	23.393	0.98472	1.0683	1.144	0.1345
0.90	23.344	0.98267	1.0782	1.165	0.1527
1.00	23.295	0.98059	1.0880	1.185	0.1723
1.20	23.194	0.97634	1.1075	1.233	0.2095
1.40	23.089	0.97193	1.1288	1.283	0.2492
1.60	22.982	0.96740	1.1498	1.335	0.2889
1.80	22.872	0.96280	1.1690	1.387	0.3271
2.00	22.760	0.95807	1.1888	1.442	0.3660
2.50	22.466	0.94569	1.2398	1.590	0.4637
3.00	22.159	0.93276	1.2879	1.751	0.5602
3.50	21.840	0.91933	1.3339	1.924	0.6544
4.00	21.515	0.90567	1.3749	2.101	0.7424
4.50	21.183	0.89170	1.4139	2.310	0.8372
5.00	20.848	0.87760	1.4494	2.481	0.9087
5.50	20.511	0.86340	1.4823	2.680	0.9858
6.00	20.176	0.84930	1.5111	3.878	1.3553

rispettivamente in funzione della molalità e della frazione molare. La pressione di vapore di equilibrio dell'acqua pura a 25 °C è 23.756 torr, così $a_1 = P_1/P_1^* = P_1/23.756$ è data nella terza colonna della tabella 25.2.

L'equazione 25.12 mette in relazione a_1 con la molalità m solo nel caso di una soluzione diluita. Per esempio, la tabella 25.2 mostra che $a_1 = 0.93276$ a 3.00 molale, mentre l'equazione 25.12 dà $\ln a_1 = -0.054048$, cioè $a_1 = 0.9474$. Per tener conto di questa discrepanza, ora definiamo una grandezza ϕ, chiamata *coefficiente osmotico*, tramite la formula

$$\ln a_1 = -\frac{m\phi}{55.506 \text{ mol·kg}^{-1}} \qquad (25.13)$$

Notare che vale $\phi = 1$ se la soluzione si comporta come una soluzione diluita ideale. Pertanto, la deviazione di ϕ dall'unità costituisce una misura della non idealità della soluzione.

ESEMPIO 25.4 Usando i dati della tabella 25.2, calcolare il valore di ϕ a 1.00 mol·kg^{-1}.

Soluzione
Usiamo semplicemente l'equazione 25.13 e troviamo che

$$\phi = -\frac{(55.506 \text{ mol·kg}^{-1})\ln(0.98059)}{1.00 \text{ mol·kg}^{-1}} = 1.0880$$

in accordo con il dato della tabella 25.2.

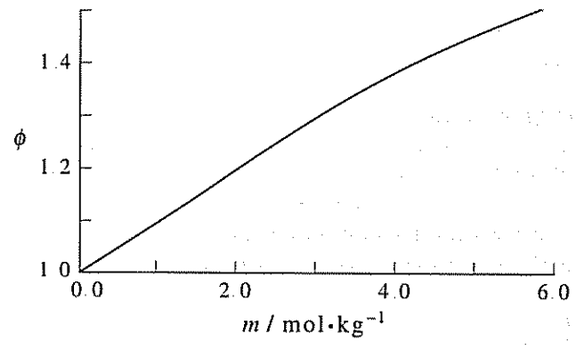


Figura 25.2
Il coefficiente osmotico (ϕ) di una soluzione acquosa di saccarosio a 25 °C disegnato in funzione della molalità (m). L'entità della deviazione del valore di ϕ dall'unità è una misura della non idealità della soluzione.

La figura 25.2 illustra ϕ nel caso di una soluzione acquosa di saccarosio a 25 °C, disegnata in funzione di m. Si noti che all'aumentare di m la soluzione si allontana sempre più dall'idealità.

La quinta colonna della tabella 25.2 fornisce il coefficiente di attività del saccarosio, calcolato a partire dall'attività dell'acqua, o dal coefficiente osmotico, per mezzo dell'equazione di Gibbs–Duhem,

$$n_1 d\ln a_1 + n_2 d\ln a_2 = 0$$

In termini di molalità, m, $n_1 = 55.506$ mol e $n_2 = m$, così l'equazione di Gibbs–Duhem diventa

$$(55.506 \text{ mol·kg}^{-1})d\ln a_1 + m d\ln a_2 = 0 \qquad (25.14)$$

Usando l'equazione 25.13, vediamo che $(55.506 \text{ mol·kg}^{-1})d\ln a_1 = -d(m\phi)$. Sostituendo questo risultato e $a_{2m} = \gamma_{2m} m$ (tabella 25.1) nell'equazione 25.14, otteniamo

$$d(m\phi) = m d\ln(\gamma_{2m} m)$$

ovvero

$$m d\phi + \phi dm = m(d\ln\gamma_{2m} + d\ln m)$$

Possiamo riscrivere questa equazione come segue

$$d\ln\gamma_{2m} = d\phi + \frac{\phi - 1}{m} dm$$

Ora integriamo da $m = 0$ (dove $\gamma_{2m} = \phi = 1$) ad un m arbitrario per ottenere

$$\ln\gamma_{2m} = \phi - 1 + \int_0^m \left(\frac{\phi - 1}{m'}\right) dm' \qquad (25.15)$$

L'equazione 25.15 ci permette di calcolare il coefficiente di attività del soluto a partire dai dati della pressione di vapore del solvente. La pressione di vapore del solvente ci dà l'attività del solvente a partire dall'equazione 25.1; allora il coefficiente osmotico ϕ si calcola dall'equazione 25.13 e $\ln\gamma_{2m}$ viene determinato dall'equazione 25.15.

I dati di ϕ elencati nella tabella 25.2 si possono adattare ad un polinomio nella molalità. Se scegliamo (arbitrariamente) un polinomio di quinto grado, scopriamo che (esercizio 25–18)

$$\begin{aligned}\phi \;=\; & 1.00000 + (0.07349 \text{ kg·mol}^{-1})m + (0.019783 \text{ kg}^2\text{·mol}^{-2})m^2 \\ & - (0.005688 \text{ kg}^3\text{·mol}^{-3})m^3 + (6.036 \times 10^{-4} \text{ kg}^4\text{·mol}^{-4})m^4 \\ & - (2.517 \times 10^{-5} \text{ kg}^5\text{ mol}^{-5})m^5 \qquad 0 \le m \le 6 \text{ mol·kg}^{-1}\end{aligned}$$

Possiamo sostituire questa espressione nell'equazione 25.15 per ottenere $\ln \gamma_{2m}$.

ESEMPIO 25.5 Si usino il precedente adattamento (*fit*) polinomiale di ϕ e l'equazione 25.15 per calcolare il valore di γ_{2m} nel caso di una soluzione acquosa 1.00 molale di saccarosio.

Soluzione
Innanzitutto, dobbiamo valutare l'integrale presente nell'equazione 25.15 (senza scrivere le unità nei coefficienti delle potenze di m):

$$\begin{aligned}\int_0^1 \left(\frac{\phi-1}{m}\right) dm &= \int_0^1 [0.07349 + 0.019783m - 0.005688m^2 \\ &\quad + 6.036\times10^{-4}m^3 - 2.517\times10^{-5}m^4]dm \\ &= 0.07349 + \frac{0.019783}{2} - \frac{0.005688}{3} \\ &\quad + \frac{6.036\times10^{-4}}{4} - \frac{2.517\times10^{-5}}{5} \\ &= 0.08163\end{aligned}$$

perciò

$$\begin{aligned}\ln\gamma_{2m} &= \phi - 1 + \int_0^1 \left(\frac{\phi-1}{m}\right) dm \\ &= 0.08816 + 0.08163 = 0.1698\end{aligned}$$

cioè $\gamma_{2m} = 1.185$, in accordo con il dato della tabella 25.2.

I valori di $\ln\gamma_{2m}$ e γ_{2m} dati nella tabella 25.2 sono stati calcolati usando il procedimento dell'esempio 25–5. La figura 25.3 mostra il grafico di $\ln\gamma_{2m}$ disegnato in funzione di m nel caso di una soluzione acquosa di saccarosio a 25 °C.

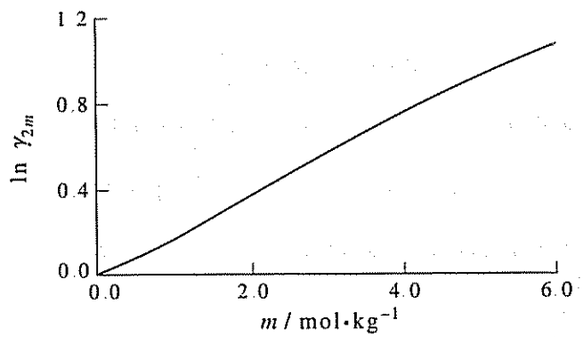


Figura 25.3
Il logaritmo del coefficiente di attività ($\ln\gamma_{2m}$) del saccarosio in una soluzione acquosa di saccarosio a 25 °C, disegnato in funzione della molalità (m).

25.3. Le proprietà colligative sono proprietà delle soluzioni che dipendono solamente dalla densità numerica delle particelle di soluto

Un certo numero di proprietà delle soluzioni, chiamate *proprietà colligative*, dipendono, almeno nelle soluzioni diluite, solo dal numero di particelle di soluto, e non dal loro tipo. Le proprietà colligative includono l'abbassamento della pressione di vapore di un solvente per aggiunta di un soluto, l'innalzamento del punto di ebollizione di una soluzione da parte di un soluto non volatile, l'abbassamento del punto di congelamento di una soluzione da parte di un soluto e la pressione osmotica. Noi discuteremo soltanto l'abbassamento del punto di congelamento e la pressione osmotica.

Al punto di congelamento di una soluzione, il solvente solido si trova in equilibrio col solvente in soluzione. La condizione termodinamica di questo equilibrio è che

$$\mu_1^s(T_{fus}) = \mu_1^{sln}(T_{fus})$$

dove, come al solito, l'indice 1 rappresenta il solvente e T_{fus} è il punto di congelamento della soluzione. Facciamo uso dell'equazione 24.35 per μ_1 ottenendo

$$\mu_1^s = \mu_1^* + RT\ln a_1 = \mu_1^l + RT\ln a_1$$

Abbiamo scritto μ_1^l al posto di μ_1^* semplicemente per confrontarlo con μ_1^s. Risolvendo rispetto a $\ln a_1$, abbiamo

$$\ln a_1 = \frac{\mu_1^s - \mu_1^l}{RT} \tag{25.16}$$

Ora deriviamo rispetto alla temperatura e usiamo l'equazione di Gibbs–Helmholtz (esempio 24–1),

$$\left[\frac{\partial(\mu_1/T)}{\partial T}\right]_{P,x_1} = -\frac{\overline{H}_1}{T^2}$$

per ottenere

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial T}\right)_{P,x_1} = \frac{\overline{H}_1^l - \overline{H}_1^s}{RT^2} = \frac{\Delta_{fus}\overline{H}}{RT^2} \tag{25.17}$$

sfruttando il fatto che $\overline{H}_1^l - \overline{H}_1^s = \Delta_{fus}\overline{H}$ per il solvente puro. Se integriamo l'equazione 25.17 dal solvente puro, dove $a_1 = 1$, $T = T_{fus}^*$, fino ad una soluzione avente valori arbitrari di a_1 e T_{fus}, otteniamo

$$\ln a_1 = \int_{T_{fus}^*}^{T_{fus}} \frac{\Delta_{fus}\overline{H}}{RT^2} dT \tag{25.18}$$

Si può utilizzare l'equazione 25.18 per determinare l'attività del solvente in una soluzione (esercizio 25–20).

È probabile che voi abbiate calcolato l'abbassamento del punto di congelamento in fisica generale usando la formula

$$\Delta T_{fus} = K_f m \tag{25.19}$$

dove K_f è una costante, chiamata *costante di abbassamento del punto di congelamento*, il cui valore dipende dal solvente. Possiamo ricavare l'equazione 25.19 a partire dall'equazione 25.18 facendo alcune approssimazioni adatte alle soluzioni diluite. Se la soluzione è sufficientemente diluita, allora $\ln a_1 = \ln x_1 = \ln(1-x_2) \approx -x_2$, e se assumiamo che $\Delta_{fus}\overline{H}$ è indipendente dalla temperatura sull'intervallo (T_{fus}, T_{fus}^*), otteniamo

$$\begin{aligned}-x_2 &= \frac{\Delta_{fus}\overline{H}}{R}\int_{T_{fus}^*}^{T_{fus}} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta_{fus}\overline{H}}{R}\left(\frac{1}{T_{fus}^*} - \frac{1}{T_{fus}}\right) \\ &= \frac{\Delta_{fus}\overline{H}}{R}\left(\frac{T_{fus} - T_{fus}^*}{T_{fus}T_{fus}^*}\right)\end{aligned} \tag{25.20}$$

Dal momento che x_2 e $\Delta_{\text{fus}}\overline{H}$ sono quantità positive, vediamo immediatamente che $T_{\text{fus}} - T^*_{\text{fus}} < 0$, cioè che $T_{\text{fus}} < T^*_{\text{fus}}$. Così, scopriamo che l'aggiunta di un soluto abbassa il punto di congelamento di una soluzione. Possiamo esprimere x_2 in termini della molalità usando l'equazione 25.4,

$$x_2 = \frac{m}{\dfrac{1000\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}}{M_1} + m} \approx \frac{M_1 m}{1000\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}} \tag{25.21}$$

per piccoli valori di m (soluzione diluita). Inoltre, poiché $T^*_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}$ è di solito di pochi gradi (ancora una volta, soluzione diluita), possiamo sostituire, ad un buon grado di approssimazione, T_{fus} nel denominatore dell'equazione 25.20 con T^*_{fus}, per ottenere finalmente (esercizio 25–23)

$$\Delta T_{\text{fus}} = T^*_{\text{fus}} - T_{\text{fus}} = K_{\text{f}} m \tag{25.22}$$

dove

$$K_{\text{f}} = \frac{M_1}{1000\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}} \frac{R(T^*_{\text{fus}})^2}{\Delta_{\text{fus}}\overline{H}} \tag{25.23}$$

Possiamo calcolare il valore di K_{f} nel caso dell'acqua.

$$\begin{aligned} K_{\text{f}} &= \left(\frac{18.02\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1000\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}}\right) \frac{(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(273.2\ \text{K})^2}{6.01\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}} \\ &= 1.86\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

L'equazione 25.22 ci dice che il punto di congelamento di una soluzione acquosa 0.20 molale di saccarosio è $-(1.86\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})(0.20\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = -0.37\ \text{K}$.

ESEMPIO 25.6 Calcolare il valore di K_{f} per il cicloesano, il cui punto di congelamento è 279 6 K e l'entalpia molare di fusione è 2.68 kJ mol^{-1}.

Soluzione
Usiamo l'equazione 25-23 con $M_1 = 84.16\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e i valori sopraelencati di T^*_{fus} e $\Delta_{\text{fus}}\overline{H}$.

$$\begin{aligned} K_{\text{f}} &= \left(\frac{84.16\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1000\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}}\right) \frac{(8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(279.6\ \text{K})^2}{2680\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}} \\ &= 20\,4\ \text{K}\cdot\text{kg}\ \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Quindi il punto di congelamento di una soluzione 0 20 molale di esano in cicloesano è di 4.1 K più basso rispetto al punto di congelamento del cicloesano puro, cioè $T_{\text{fus}} = 275.5\ \text{K}$.

Possiamo ricavare un'espressione per l'innalzamento del punto di ebollizione di una soluzione contenente un soluto non volatile. L'analogo dell'equazione 25.22 è (esercizio 25–25)

$$\Delta T_{\text{vap}} = T_{\text{vap}} - T^*_{\text{vap}} = K_{\text{b}} m \tag{25.24}$$

dove la *costante di innalzamento del punto di ebollizione* è data dalla formula

$$K_{\text{b}} = \frac{M_1}{1000\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}} \frac{R(T^*_{\text{vap}})^2}{\Delta_{\text{vap}}\overline{H}} \tag{25.25}$$

Il valore di K_{b} per l'acqua è solo $0.512\ \text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, perciò, nel caso delle soluzioni acquose, l'innalzamento del punto di ebollizione è un effetto assai ridotto.

25.4. La pressione osmotica può essere utilizzata per determinare le masse molecolari dei polimeri

La figura 25.4 illustra lo sviluppo della pressione osmotica. Nello stato iniziale, abbiamo acqua pura a sinistra e una soluzione acquosa di saccarosio sulla destra. I due liquidi sono separati da una membrana provvista di pori che consentono il passaggio di molecole di acqua, ma trattengono le molecole di soluto. Una membrana di questo tipo è detta *membrana semipermeabile*. (Molte cellule biologiche sono circondate da membrane semipermeabili all'acqua.) I livelli dei due liquidi della figura 25.4 sono inizialmente gli stessi, ma l'acqua passa attraverso la membrana semipermeabile finché i potenziali chimici dell'acqua ai due lati della membrana sono uguali. Questo processo si conclude nella situazione illustrata nello stato di equilibrio, in cui i livelli dei due liquidi non sono più uguali. La quantità di pressione idrostatica accumulata si chiama *pressione osmotica*.

Siccome l'acqua è libera di passare attraverso la membrana semipermeabile, all'equilibrio il suo potenziale chimico deve essere lo stesso sui due lati della membrana. In altre parole, il potenziale chimico dell'acqua pura alla pressione P deve essere uguale al potenziale chimico dell'acqua nella soluzione alla pressione $P + \Pi$ e alla attività a_1. In forma di equazione,

$$\begin{aligned} \mu_1^*(T,P) &= \mu_1^{\text{sln}}(T, P+\Pi, a_1) \\ &= \mu_1^*(T, P+\Pi) + RT\ln a_1 \end{aligned} \tag{25.26}$$

dove $a_1 = P_1/P_1^*$. Possiamo riscrivere l'equazione 25.26 come segue

$$\mu_1^*(T, P+\Pi) - \mu_1^*(T,P) + RT\ln a_1 = 0 \tag{25.27}$$

I primi due termini dell'equazione 25.27 sono la differenza di potenziale chimico del solvente puro a due pressioni diverse. L'equazione 23.8

$$\left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial P}\right)_T = \overline{V}_1^* \tag{23.8}$$

in cui $\overline{V}_1^*$ è il volume molare del solvente puro, ci dice come varia il potenziale chimico con la pressione. Possiamo usare l'equazione 23.8 per calcolare $\mu_1^*(T, P+\Pi) - \mu_1^*(T,P)$ integrando entrambi i membri da P a $P+\Pi$ per ottenere

$$\mu_1^*(T, P+\Pi) - \mu_1^*(T,P) = \int_P^{P+\Pi} \left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial P'}\right)_T dP' = \int_P^{P+\Pi} \overline{V}_1^*\, dP' \tag{25.28}$$

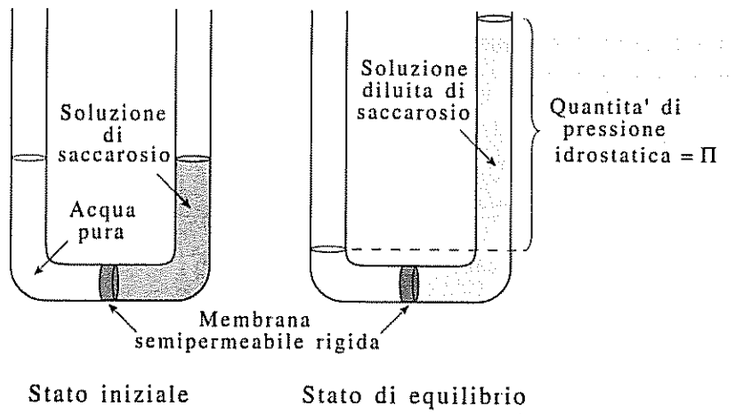


Figura 25.4
Passaggio di acqua attraverso una membrana semipermeabile rigida che separa l'acqua pura dalla soluzione acquosa di saccarosio. L'acqua passa attraverso la membrana finché il potenziale chimico dell'acqua nella soluzione acquosa di saccarosio è uguale a quello dell'acqua pura. Il potenziale chimico dell'acqua nella soluzione acquosa di saccarosio cresce all'aumentare della pressione idrostatica della soluzione sovrastante

Sostituendo l'equazione 25.28 nella 25.27, otteniamo

$$\int_P^{P+\Pi} \overline{V}^* dP' + RT \ln a_1 = 0 \tag{25.29}$$

Assumendo che $\overline{V}_1^*$ non vari con la pressione applicata, possiamo scrivere l'equazione 25.29 come

$$\Pi \overline{V}_1^* + RT \ln a_1 = 0 \tag{25.30}$$

Inoltre, se la soluzione è diluita, allora $a_1 \approx x_1 = 1 - x_2$, con x_2 piccola. Quindi, possiamo scrivere $\ln a_1$ come $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$, cosicché l'equazione 25.30 diventa

$$\Pi \overline{V}_1^* = RTx_2$$

Per di più, siccome x_2 è piccola, $n_2 \ll n_1$ e

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

Sostituiamo questa nell'equazione precedente per avere

$$\Pi = \frac{n_2 RT}{n_1 \overline{V}_1^*} \approx \frac{n_2 RT}{V}$$

dove abbiamo rimpiazzato $n_1 \overline{V}_1^*$ con il volume totale della soluzione, V (soluzione diluita) L'equazione che appare sopra di solito si scrive

$$\Pi = cRT \tag{25.31}$$

dove c è la molarità, n_2/V, della soluzione. L'equazione 25.31 viene denominata equazione di van't Hoff per la pressione osmotica. Facendo uso di questa equazione, calcoliamo che la pressione osmotica di una soluzione acquosa 0.100 molare di saccarosio a 20 °C è

$$\begin{aligned} \Pi &= (0.100 \text{ mol L}^{-1})(0.08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(293.2 \text{ K}) \\ &= 2.40 \text{ atm} \end{aligned}$$

Così, vediamo che la pressione osmotica è un effetto grande. Grazie a ciò, la pressione osmotica può essere utilizzata per determinare le masse molecolari dei soluti, particolarmente quelli aventi grandi masse molecolari come i polimeri e le proteine.

ESEMPIO 25.7 Si è trovato che 2.20 g di un certo polimero disciolto in una quantità d'acqua sufficiente da produrre 300 mL di soluzione ha una pressione osmotica di 7.45 torr a 20 °C. Determinare la massa molecolare del polimero.

Soluzione
La molarità della soluzione è data da

$$\begin{aligned} c &= \frac{\Pi}{RT} = \frac{7.45 \text{ torr}/760 \text{ torr atm}^{-1}}{(0.08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(293.2 \text{ K})} \\ &= 4.07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Quindi, vi sono 4.07×10^{-4} moli di polimero per ogni litro di soluzione, ovvero $(0.300)(4.07 \times 10^{-4}) = 1.22 \times 10^{-4}$ moli per 300 mL di soluzione. Così, troviamo che 1.22×10^{-4} moli corrispondono a 2.20 g, cioè che la massa molecolare è 18 000.

Se una pressione in eccedenza di 26 atm viene applicata all'acqua del mare a 15 °C, il potenziale chimico dell'acqua di mare sarà superiore di quello dell'acqua pura. Di conseguenza, si può ottenere acqua pura dall'acqua di mare facendo uso di una membrana semipermeabile rigida e applicando una pressione che supera la pressione osmotica di 26 atm. Questo processo è conosciuto come *osmosi inversa*. In commercio sono disponibili unità di osmosi inversa che vengono utilizzate per ottenere acqua fresca a partire dall'acqua salata, usando una varietà di membrane semipermeabili, le più comuni delle quali sono in acetato di cellulosa.

25.5. A concentrazioni relativamente basse, le soluzioni degli elettroliti sono non ideali

Quando si scioglie nell'acqua del cloruro di sodio, la soluzione contiene ioni di sodio e ioni di cloro ed essenzialmente nessuna molecola di cloruro di sodio indissociata. Gli ioni interagiscono tra loro attraverso un potenziale coulombiano, che va come $1/r$. Dovremmo confrontare questa interazione con quella che c'è tra le molecole dei soluti neutri (non elettroliti), come nel caso del saccarosio, in cui l'interazione segue una legge tipo $1/r^6$. Perciò, l'interazione tra gli ioni in soluzione è efficace su una distanza molto più grande rispetto all'interazione tra le particelle dei soluti neutri, così le soluzioni degli elettroliti deviano dal comportamento ideale molto più fortemente e a concentrazioni più basse di quanto non facciano le soluzioni dei non elettroliti. La figura 25.5 mostra la curva $\ln \gamma_{2m}$ per il saccarosio, il cloruro di sodio e il cloruro di calcio, in funzione della molalità. Si noti che $CaCl_2$(aq) sembra comportarsi meno idealmente di NaCl(aq), che a sua volta si comporta meno idealmente del saccarosio. Sugli ioni di calcio la carica +2 provoca un'interazione coulombiana più forte e quindi una maggiore deviazione dalla idealità rispetto a NaCl. A 0.100 mol kg^{-1}, il coefficiente di attività del saccarosio è 0.998, mentre quello di $CaCl_2$(aq) è 0.518 e quello di NaCl(aq) è 0.778.

Prima di discutere la determinazione dei coefficienti di attività per gli elettroliti, dobbiamo introdurre la notazione necessaria per descrivere le proprietà termodinamiche delle soluzioni degli elettroliti. Si consideri il sale generico $C_{\nu_+}A_{\nu_-}$, che si dissocia in cationi ν_+ e anioni ν_- per unità di formula, come in

$$C_{\nu_+}A_{\nu_-}(s) \xrightarrow{H_2O(l)} \nu_+ C^{z_+}(aq) + \nu_- A^{z-}(aq)$$

dove vale $\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0$ come condizione di elettroneutralità. Per esempio, si ha $\nu_+ = 1$ e $\nu_- = 2$ per $CaCl_2$ e $\nu_+ = 2$ e $\nu_- = 1$ per Na_2SO_4. Quindi, $CaCl_2$ si chiama elettrolito 1–2, mentre Na_2SO_4 si chiama elettrolito 2–1. Scriviamo il

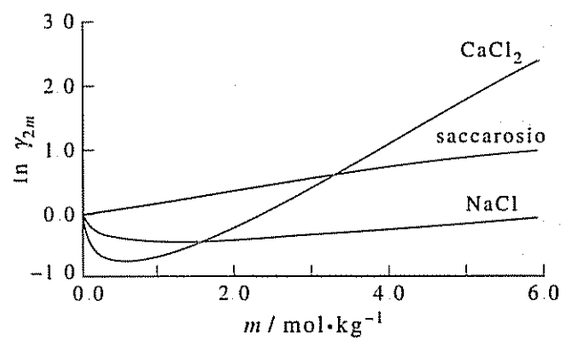


Figura 25.5
Il logaritmo del coefficiente di attività ($\ln \gamma_{2m}$) delle soluzioni acquose di saccarosio, cloruro di sodio e colruro di calcio, disegnato in funzione della molalità (m) a 25 °C. Notare che le soluzioni degli elettroliti deviano dalla idealità ($\ln \gamma_{2m} = 0$) molto più fortemente di quanto faccia il saccarosio a piccole concentrazioni.

potenziale chimico del sale in termini dei potenziali chimici dei suoi ioni costituenti secondo l'espressione

$$\mu_2 = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- \tag{25.32}$$

dove

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT\ln a_2 \tag{25.33}$$

e

$$\begin{aligned}\mu_+ &= \mu_+^\circ + RT\ln a_+ \\ \mu_- &= \mu_-^\circ + RT\ln a_-\end{aligned} \tag{25.34}$$

Gli zeri situati come indici in alto rappresentano lo stato standard scelto, che a questo punto possiamo non specificare, ma di solito si assume come lo stato standard del soluto o della legge di Henry. Sostituendo le equazioni 25.34 nella 25.32 e uguagliamo il risultato all'equazione 25.33, otteniamo

$$\nu_+\ln a_+ + \nu_-\ln a_- = \ln a_2$$

in cui abbiamo sfruttato la relazione $\mu_2^\circ = \nu_+\mu_+^\circ + \nu_-\mu_-^\circ$ in analogia con l'equazione 25.32. Possiamo riscrivere la precedente equazione come

$$a_2 = a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-} \tag{25.35}$$

Per la gran parte delle formule che appaiono nella termodinamica delle soluzioni degli elettroliti, è conveniente definire una grandezza $a_\pm$, chiamata *attività ionica media*, per mezzo di

$$a_2 = a_\pm^\nu = a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-} \tag{25.36}$$

dove $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Si noti che $a_\pm$ viene elevata ad una potenza uguale alla somma degli esponenti dell'ultimo termine dell'equazione 25.36. Per esempio, scriviamo

$$a_{\mathrm{NaCl}} = a_\pm^2 = a_+a_-$$

e

$$a_{\mathrm{CaCl_2}} = a_\pm^3 = a_+a_-^2$$

Anche se non possiamo determinare le attività dei singoli ioni, possiamo ancora *definire* i coefficienti di attività del singolo ione per mezzo di

$$a_+ = m_+\gamma_+ \quad \text{e} \quad a_- = m_-\gamma_-$$

dove m_+ e m_- sono le molalità dei singoli ioni, che sono date da $m_+ = \nu_+m$ e $m_- = \nu_-m$. Sostituendo queste espressioni di a_+ e a_- nell'equazione 25.36, otteniamo

$$a_2 = a_\pm^\nu = (m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-})(\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}) \tag{25.37}$$

In analogia con la definizione dell'*attività ionica media* $a_\pm$ nell'equazione 25.36, definiamo una molalità ionica media $m_\pm$ tramite

$$m_\pm^\nu = m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-} \tag{25.38}$$

e un *coefficiente medio di attività ionica* $\gamma_\pm$ con

$$\gamma_\pm^\nu = \gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-} \tag{25.39}$$

Si noti ancora che le somme degli esponenti in entrambi i membri delle equazioni 25.38 e 25.39 sono uguali. Date queste definizioni, ora possiamo scrivere l'equazione 25.37 come segue

$$a_2 = a_\pm^\nu = m_\pm^\nu\gamma_\pm^\nu \tag{25.40}$$

ESEMPIO 25.8 Scrivere per esteso l'equazione 25.40 nel caso di $CaCl_2$.

Soluzione
In questo caso, abbiamo $\nu_+ = 1$ e $\nu_- = 2$. Inoltre, secondo l'equazione

$$\mathrm{CaCl_2(s)} \xrightarrow{\mathrm{H_2O(l)}} \mathrm{Ca^{2+}(aq)} + 2\,\mathrm{Cl^-(aq)}$$

vediamo che vale $m_+ = m$ e $m_- = 2m$. Perciò,

$$a_2 = a_\pm^3 = (m)(2m)^2\gamma_\pm^3 = 4m^3\gamma_\pm^3$$

Nella tabella 25.3 sono elencate le relazioni tra a_2, m e $\gamma_\pm$ per altri elettroliti.

Tabella 25.3
Le relazioni tra l'attività, la molalità e il coefficiente medio di attività ionica, per vari tipi di elettroliti forti

Tipo	
1–1	
KCl(aq)	$a_2 = a_+a_- = a_\pm^2 = m_\pm^2\gamma_\pm^2 = (m_+)(m_-)\gamma_\pm^2 = m^2\gamma_\pm^2$
1–2	
$CaCl_2$(aq)	$a_2 = a_+a_-^2 = a_\pm^3 = m_\pm^3\gamma_\pm^3 = (m_+)(m_-)^2\gamma_\pm^3 = (m)(2m)^2\gamma_\pm^3 = 4m^3\gamma_\pm^3$
1–3	
$LaCl_3$(aq)	$a_2 = a_+a_-^3 = a_\pm^4 = m_\pm^4\gamma_\pm^4 = (m_+)(m_-)^3\gamma_\pm^4 = (m)(3m)^3\gamma_\pm^4 = 27m^4\gamma_\pm^4$
2–1	
Na_2SO_4(aq)	$a_2 = a_+^2a_- = a_\pm^3 = (m_+)^2(m_-)\gamma_\pm^3 = (2m)^2(m)\gamma_\pm^3 = 4m^3\gamma_\pm^3$
2–2	
$ZnSO_4$(aq)	$a_2 = a_+a_- = a_\pm^2 = m_\pm^2\gamma_\pm^2 = (m_+)(m_-)\gamma_\pm^2 = m^2\gamma_\pm^2$
3–1	
$Na_3Fe(CN)_6$(aq)	$a_2 = a_+^3a_- = a_\pm^4 = m_\pm^4\gamma_\pm^4 = (m_+)^3(m_-)\gamma_\pm^4 = (3m)^3(m)\gamma_\pm^4 = 27m^4\gamma_\pm^4$

I coefficienti medi di attività ionica si possono determinare sperimentalmente attraverso gli stessi metodi utilizzati nel caso dei coefficienti di attività dei non elettroliti. Descriveremo la loro determinazione a partire dalla misurazione della pressione di vapore del solvente, come abbiamo fatto nel caso di una soluzione acquosa di saccarosio nel paragrafo 25–2. In analogia con l'equazione 25.13, definiamo un coefficiente osmotico per le soluzioni acquose degli elettroliti per mezzo della formula

$$\ln a_1 = -\frac{\nu m\phi}{55.506\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}} \tag{25.41}$$

Si noti che questa equazione differisce dalla 25.13 per il fatto che qui abbiamo incluso un fattore ν. L'equazione 25.41 si riduce alla 25.13 per le soluzioni dei non elettroliti perché in tal caso $\nu = 1$. L'esercizio 25–34 chiede di dimostrare che con questo fattore ν, $\phi \to 1$ per $m \to 0$ nel caso delle soluzioni degli elettroliti o dei non elettroliti. Partendo dall'equazione 25.41 e dall'equazione di Gibbs–Duhem, si può ricavare direttamente l'analogo dell'equazione 25.15:

$$\ln\gamma_\pm = \phi - 1 + \int_0^m \left(\frac{\phi - 1}{m'}\right)dm' \tag{25.42}$$

La tabella 25.4 fornisce la pressione di vapore di una soluzione acquosa di NaCl in funzione della molalità. Nella tabella sono inserite anche le attività dell'acqua (calcolate da $a_1 = P_1/P_1^*$), i coefficienti osmotici (calcolati dall'equazione 25.41) e i coefficienti medi di attività ionica (calcolati dall'equazione 25.42).

Per il saccarosio, nel paragrafo 25–2, abbiamo adattato ϕ ad una curva polimomiale in m e poi abbiamo usato tale polinomio per calcolare il valore di γ_{2m}.

Tabella 25.4
La pressione di vapore (P_{H_2O}), l'attività dell'acqua (a_w), il coefficiente osmotico (ϕ) e il logaritmo del coefficiente medio di attività ionica ($\ln\gamma_\pm$) di NaCl in soluzione acquosa a 25 °C in funzione della molalità (m)

m/mol·kg^{-1}	P_{H_2O}/torr	a_w	ϕ	$\ln\gamma_\pm$
0.000	23.76	1.0000	1.0000	0.0000
0.200	23.60	0.9934	0.9245	−0.3079
0.400	23.44	0.9868	0.9205	−0.3685
0.600	23.29	0.9802	0.9227	−0.3977
0.800	23.13	0.9736	0.9285	−0.4143
1.000	22.97	0.9669	0.9353	−0.4234
1.400	22.64	0.9532	0.9502	−0.4267
1.800	22.30	0.9389	0.9721	−0.4166
2.200	21.96	0.9242	0.9944	−0.3972
2.600	21.59	0.9089	1.0196	−0.3709
3.000	21.22	0.8932	1.0449	−0.3396
3.400	20.83	0.8769	1.0723	−0.3046
3.800	20.43	0.8600	1.1015	−0.2666
4.400	19.81	0.8339	1.1457	−0.2053
5.000	19.17	0.8068	1.1916	−0.1389

Come vedremo nel paragrafo 25–6, il coefficiente osmotico degli elettroliti è meglio descritto da un'espressione della forma (un polinomio in $m^{1/2}$)

$$\phi = 1 + am^{1/2} + bm + cm^{3/2} + \cdots$$

I dati sul coefficiente osmotico per il cloruro di sodio riportati nella tabella 25.4 si possono adattare a

$$\begin{aligned}\phi \;=\; & 1 - (0.3920\ \text{kg}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2})m^{1/2} + (0.7780\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})m \\ & - (0.8374\ \text{kg}^{3/2}\cdot\text{mol}^{-3/2})m^{3/2} + (0.5326\ \text{kg}^{2}\cdot\text{mol}^{-2})m^{2} \\ & - (0.1673\ \text{kg}^{5/2}\cdot\text{mol}^{-5/2})m^{5/2} + (0.0206\ \text{kg}^{3}\cdot\text{mol}^{-3})m^{3} \\ & 0 \le m \le 5.0\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \qquad (25.43)\end{aligned}$$

Questa espressione di ϕ, assieme all'equazione 25.42, è stata utilizzata per calcolare i valori di $\ln\gamma_\pm$ elencati nella tabella 25.4.

ESEMPIO 25.9 Verificare il dato di $\ln\gamma_\pm$ a molalità 1.00 nella tabella 25.4.

Soluzione
Innanzitutto scriviamo (tralasciando le unità dei coefficienti delle potenze di m nell'equazione 25.43)

$$\begin{aligned}\int_0^m \left(\frac{\phi-1}{m'}\right)dm' \;=\; & -(0.3920)(2m^{1/2}) + 0.7780m - (0.8374)\frac{2m^{3/2}}{3} \\ & + (0.5326)\frac{m^2}{2} - (0.1673)\frac{2m^{5/2}}{5} + (0.0206)\frac{m^3}{3}\end{aligned}$$

e sommiamo questo risultato a $\phi - 1$ per ottenere

$$\begin{aligned}\ln\gamma_\pm \;=\; & -(0.3920)(3m^{1/2}) + (0.7780)(2m) - (0.8374)\frac{5m^{3/2}}{3} \\ & + (0.5326)\frac{3m^2}{2} - (0.1673)\frac{7m^{5/2}}{5} + (0.0206)\frac{4m^3}{3}\end{aligned}$$

Così, a molalità 1.00, abbiamo $\ln\gamma_\pm = -0.4234$, ovvero $\gamma_\pm = 0.655$.

Le formule che abbiamo ricavato nel paragrafo 25–3 per le proprietà colligative delle soluzioni dei non elettroliti assumono una forma leggermente diversa nel caso delle soluzioni degli elettroliti. La differenza risiede nell'equazione 25.21 per x_2. Per un elettrolito forte che si dissocia in ν_+ cationi e ν_- anioni per unità di formula, la frazione molare di particelle di soluto è data da

$$x_2 = \frac{\nu m}{\dfrac{1000\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}}{M_1} + \nu m} \approx \frac{\nu m M_1}{1000\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}} \qquad (25.44)$$

Notare che qui il membro di destra contiene un fattore ν. Se questa espressione di x_2 viene trasportata attraverso la deduzione delle formule per gli effetti colligativi, otteniamo

$$\Delta T_{\text{fus}} = \nu K_f m \qquad (25.45)$$

$$\Delta T_{\text{vap}} = \nu K_b m \qquad (25.46)$$

e

$$\Pi = \nu cRT \qquad (25.47)$$

ESEMPIO 25.10 Una soluzione acquosa 0.050 molale di $K_3Fe(CN)_6$ ha un punto di congelamento pari a −0.36 °C. Quanti ioni si formano per unità di formula di $K_3Fe(CN)_6$?

Soluzione
Possiamo risolvere l'equazione 25.45 rispetto a ν ottenendo

$$\nu = \frac{\Delta T_{\text{fus}}}{K_f m} = \frac{0.36\,^\circ\text{C}}{(1.86\ ^\circ\text{C}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})(0.050\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})} = 3.9$$

Perciò, il processo di dissoluzione di $K_3Fe(CN)_6$ si può scrivere come

$$K_3Fe(CN)_6 \xrightarrow{H_2O(l)} 3\,K^+(aq) + Fe(CN)_6^{3-}(aq)$$

25.6. La teoria di Debye–Hückel fornisce un'espressione esatta di $\ln\gamma_\pm$ per soluzioni molto diluite

Nel paragrafo precedente, abbiamo espresso il coefficiente osmotico delle soluzioni degli elettroliti nella forma $\phi = 1 + am^{1/2} + bm + \cdots$, anziché come un semplice polimomio in m, come abbiamo fatto per il saccarosio nel paragrafo 25–2. La ragione di ciò risiede nel fatto che nel 1925, Peter Debye ed Erich Hückel dimostrarono teoricamente che, a basse concentrazioni, il logaritmo del coefficiente di attività dello ione j è dato da

$$\ln\gamma_j = -\frac{\kappa q_j^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T} \qquad (25.48)$$

e che il logaritmo del coefficiente medio di attività ionica è dato da (si vedano gli esercizi dal 25–50 al 25–58)

$$\ln\gamma_\pm = -|q_+q_-|\frac{\kappa}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T} \qquad (25.49)$$

in cui $q_+ = z_+e$ e $q_- = z_-e$ sono le cariche dei cationi e degli anioni, ε_r è la permittività relativa (adimensionale) del solvente, infine κ è data da

$$\kappa^2 = \sum_{j=1}^{s} \frac{q_j^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \left(\frac{N_j}{V}\right) \tag{25.50}$$

dove s è il numero di specie ioniche e N_j/V è la densità numerica delle specie j. Se convertiamo N_j/V nella molarità, l'equazione 25.50 diventa

$$\kappa^2 = N_A(1000 \text{ L m}^{-3}) \sum_{j=1}^{s} \frac{q_j^2 c_j}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \tag{25.51}$$

È consuetudine definire una grandezza I_c, chiamata *forza ionica*, tramite

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{s} z_j^2 c_j \tag{25.52}$$

dove c_j è la molarità della specie ionica j-esima, nel qual caso si ha (esercizio 25–46)

$$\kappa^2 = \frac{2e^2 N_A(1000 \text{ L m}^{-3})}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} (I_c/\text{mol L}^{-1}) \tag{25.53}$$

ESEMPIO 25.11 Si faccia prima vedere che κ possiede le unità di m^{-1} e poi si mostri che $\ln \gamma_\pm$ nell'equazione 25.49 è adimensionale, come deve essere.

Soluzione

Partiamo dall'equazione 25.50. L'unità di q_j è C, quelle di ε_0 sono $\text{C}^2 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$, k_B si esprime in $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, T in K e N_j/V in m^{-3}. Quindi, le unità di κ^2 sono

$$\kappa^2 \sim \frac{(\text{C}^2)(\text{m}^{-3})}{(\text{C}^2 \cdot \text{s}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3})(\text{kg m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})(\text{K})} = m^{-2}$$

cioè

$$\kappa \sim \text{m}^{-1}$$

Usando l'equazione 25.49 per $\ln \gamma_\pm$, abbiamo

$$\ln \gamma_\pm \sim \frac{(\text{C}^2)(\text{m}^{-1})}{(\text{C}^2 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3})(\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})(\text{K})} = \text{adimensionale}$$

L'equazione 25.49 si chiama legge limite di Debye–Hückel, perché è la forma esatta che $\ln \gamma_\pm$ assume per tutte le soluzioni degli elettroliti a concentrazioni sufficientemente basse. Ciò che significa "concentrazioni sufficientemente basse" dipende dal sistema. Si noti che $\ln \gamma_\pm$ va come κ nell'equazione 25.49, che κ va come $I_c^{1/2}$ nell'equazione 25.53, e che $I_c^{1/2}$ va come $c^{1/2}$ nella 25.52. Di conseguenza, $\ln \gamma_\pm$ varia come $c^{1/2}$. Questa dipendenza tipo $c^{1/2}$ è caratteristica delle soluzioni degli elettroliti, così quando nel paragrafo 25–5 adattiamo ϕ ad una curva, lo facciamo con un polinomio in $c^{1/2}$ (oppure $m^{1/2}$) anziché in c (oppure m).

Gran parte dei dati sperimentali di $\ln \gamma_\pm$ sono forniti in termini di molalità piuttosto che di molarità. Nella figura 25.6, è disegnato $\ln \gamma_\pm$ in funzione di $m^{1/2}$ per un certo numero di elettroliti 1–1. Notare che tutte le curve vanno a finire in una sola

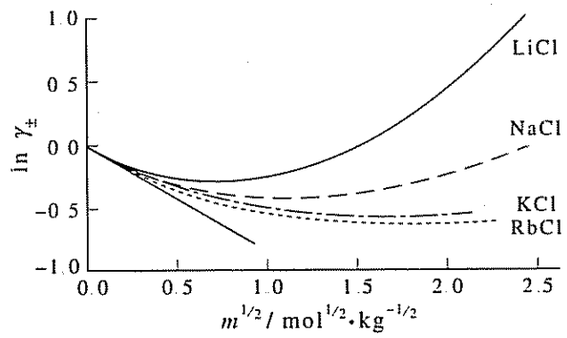


Figura 25.6
Valori di $\ln \gamma_\pm$ in funzione di $m^{1/2}$ per soluzioni acquose di alogenuri alcalini a 25 °C. Notare che anche se le quattro curve sono diverse, a basse concentrazioni esse si fondono tutte in una sola, la legge limite di Debye–Hückel (equazione 25.49).

linea retta a basse concentrazioni, in accordo con la natura di legge limite dell'equazione 25.49. A basse concentrazioni, dove la legge limite è valida, le scale della molalità e della molarità differiscono solamente per una costante moltiplicativa, perciò un grafico che è lineare in $c^{1/2}$ è lineare anche in $m^{1/2}$ (esercizio 25–5).

La grandezza κ che appare nell'equazione 25.50 è di importanza centrale nella teoria di Debye–Hückel e possiede la seguente interpretazione fisica. Si consideri uno ione avente carica q_i situato all'origine di un sistema di coordinate sferiche. Secondo Debye e Hückel (si veda anche l'esercizio 25–51), la carica netta in un guscio sferico di raggio r e spessore dr che circonda questo ione centrale è

$$p_i(r)dr = -q_i \kappa^2 r e^{-\kappa r} dr \tag{25.54}$$

Integrando questa espressione da 0 a ∞, otteniamo

$$\int_0^\infty p_i(r)dr = -q_i \kappa^2 \int_0^\infty r e^{-\kappa r} dr = -q_i$$

Questo risultato afferma semplicemente che la carica totale che circonda uno ione di carica q_i è uguale a q_i e di segno opposto. In altre parole, esso esprime la neutralità elettrica della soluzione. L'equazione 25.54, che è disegnata nel grafico della figura 25.7, mostra che esiste un guscio diffuso di carica netta opposta, che circonda ogni dato ione della soluzione. Noi diciamo che l'equazione 25.54 descrive una *atmosfera ionica* attorno allo ione centrale. Inoltre, il massimo della curva disegnata nella figura 25.7 si trova in $r = \kappa^{-1}$, pertanto diciamo che κ^{-1}, che l'esempio 25–11 mostra avere le unità di m, è una misura dello spessore dell'atmosfera ionica.

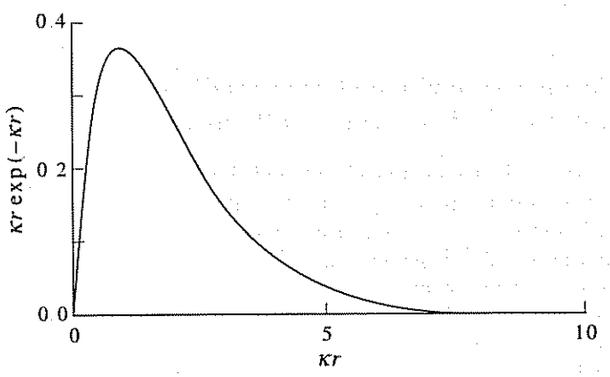


Figura 25.7
Grafico della carica netta in un guscio sferico di raggio r e spessore dr, che si trova attorno ad uno ione centrale di carica q_i. Questo grafico illustra l'atmosfera ionica che circonda ciascuno ione in soluzione. Il massimo qui corrisponde a $r = \kappa^{-1}$.

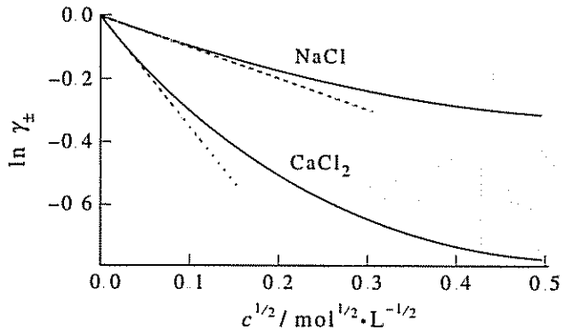


Figura 25.8
Grafico del logaritmo del coefficiente medio di attività ionica ($\ln \gamma_\pm$) per NaCl(aq) e $CaCl_2$(aq) a 25 °C in funzione di $c^{1/2}$. Notare che entrambe le curve tendono alla legge limite di Debye–Hückel (le linee rette) al tendere a zero della molarità.

Nel caso di un elettrolito 1–1 in soluzione acquosa a 25 °C, una formula maneggevole per esprimere κ è (esercizio 25–53)

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{304 \text{ pm}}{(c/\text{mol L}^{-1})^{1/2}} \tag{25.55}$$

dove c è la molarità della soluzione. Lo spessore dell'atmosfera ionica in una soluzione 0.010 molare è approssimativamente di 3000 pm, cioè circa 10 volte la grandezza di uno ione tipico.

Per una soluzione acquosa a 25 °C, l'equazione 25.49 diventa (esercizio 25–59)

$$\ln \gamma_\pm = -1.173|z_+z_-|(I_c/\text{mol L}^{-1})^{1/2} \tag{25.56}$$

Secondo l'equazione 25.52, I_c è legata alla concentrazione, ma la relazione stessa dipende dal tipo di elettrolito. Ad esempio, per un elettrolito 1–1, abbiamo $z_+ = 1$, $z_- = -1$, $c_+ = c$ e $c_- = c$, perciò $I = c$. Per un elettrolito 1–2 come $CaCl_2$, $z_+ = 2$, $z_- = -1$, $c_+ = c$ e $c_- = 2c$, dunque $I_c = \frac{1}{2}(4c + 2c) = 3c$. Generalmente, I_c è uguale ad un qualche fattore numerico moltiplicato per c, dove il valore del fattore numerico dipende dal tipo di sale. Pertanto, l'equazione 25.56 afferma che un grafico di $\ln \gamma_\pm$ in funzione di $c^{1/2}$ dovrebbe essere una linea retta e che la pendenza della linea dovrebbe dipendere dal tipo di elettrolito. La pendenza sarà -1.173 per un elettrolito 1–1 e $-(1.173)(2)(3^{1/2}) = -4.06$ per un elettrolito 1–2. La figura 25.8 illustra il grafico di $\ln \gamma_\pm$ in funzione di $c^{1/2}$ per NaCl(aq) e $CaCl_2$(aq). Si noti che i grafici sono in effetti lineari a basse concentrazioni e che le deviazioni dal comportamento lineare compaiono a concentrazioni più alte [$c^{1/2} \approx 0.05$ mol L^{-1} ovvero $c = 0.003$ mol L^{-1} per $CaCl_2$(aq) e $c^{1/2} \approx 0.15$ mol L^{-1} ossia $c = 0.02$ mol L^{-1} per NaCl(aq)]. Le pendenze delle due porzioni lineari stanno nel rapporto di 4.06 su 1.17.

25.7. L'approssimazione sferica media è un'estensione della teoria di Debye–Hückel alle alte concentrazioni

La teoria di Debye–Hückel assume che gli ioni siano semplici punti (raggio nullo) e che interagiscano tramite un puro potenziale coulombiano [$U(r) = z_+z_-e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r$]. In aggiunta, il solvente è considerato un mezzo continuo avente una permittività relativa uniforme ε_r (78.54 per l'acqua a 25 °C). Sebbene le assunzioni degli ioni puntiformi e del solvente continuo possano sembrare grossolane, esse sono abbastanza soddisfacenti quando in media gli ioni sono lontani tra loro, come accade nelle soluzioni molto diluite. Di conseguenza, l'espressione di Debye–Hückel per $\ln \gamma_\pm$ data nell'equazione 25.49 è esatta nel limite di basse concentrazioni. Non

esiste una teoria corrispondente per le soluzioni dei non elettroliti perché, essendo specie neutre, le loro molecole non interagiscono tra loro in modo significativo fino al punto in cui si trovano molto vicine, dove il solvente può essere considerato difficilmente un mezzo continuo.

La figura 25.8 mette in evidenza il fatto che la teoria di Debye–Hückel è una legge limite. Non la si dovrebbe considerare una teoria quantitativa con la quale calcolare i coefficienti di attività, eccetto a concentrazioni molto basse. Ciò nonstante, la teoria di Debye–Hückel ha giocato un ruolo prezioso come legge limite rigorosa, che tutte le soluzioni degli elettroliti seguono. Per di più, ogni teoria che tenti di fornire una descrizione delle soluzioni ad alte concentrazioni deve ridursi all'equazione 25.49 per piccole concentrazioni. Sono stati compiuti molti tentativi di costruire teorie per le soluzioni di elettroliti più concentrate, ma la gran parte di esse ha ricevuto uno scarso successo.

Uno dei primi tentativi si chiama teoria estesa di Debye–Hückel, in cui l'equazione 25.49 viene modificata in

$$\ln \gamma_\pm = -\frac{1.173|z_+z_-|(I_c/\text{mol L}^{-1})^{1/2}}{1 + (I_c/\text{mol L}^{-1})^{1/2}} \tag{25.57}$$

Questa espressione diventa l'equazione 25.49 nel limite di basse concentrazioni, perché in tale limite nel denominatore dell'equazione 25.57 $I_c^{1/2}$ diventa trascurabile rispetto all'unità.

ESEMPIO 25.12 Si usi l'equazione 25.57 per calcolare $\ln \gamma_\pm$ per LiCl(aq) 0.050 molare e si confronti il risultato con quello ottenuto dall'equazione 25.49. Il valore sperimentale accettato è -0.191

Soluzione
Per un sale 1–1 come LiCl, si ha $I_c = c$, perciò

$$\ln \gamma_\pm = -1.173(0.050)^{1/2} = -0.262$$

e

$$\ln \gamma_\pm = -\frac{1.173(0.050)^{1/2}}{1 + (0.050)^{1/2}} = -0.214$$

Sebbene l'equazione 25.57 fornisca qualche miglioramento sulla legge limite di Debye–Hückel, essa non è molto accurata anche a molarità 0.050. A molarità 0.200, l'equazione 25.57 dà -0.362 per $\ln \gamma_\pm$ contro il valore sperimentale pari a -0.274

Un'altra espressione semiempirica di $\ln \gamma_\pm$, che è stata largamente usata per adattare i dati sperimentali, è

$$\ln \gamma_\pm = -\frac{1.173|z_+z_-|(I_c/\text{mol L}^{-1})^{1/2}}{1 + (I_c/\text{mol L}^{-1})^{1/2}} + Cm \tag{25.58}$$

dove C è un parametro il cui valore dipende dall'elettrolito. Anche se l'equazione 25.58 può essere sfruttata per adattare i dati sperimentali di $\ln \gamma_\pm$ fino a circa uno molare, C è ancora strettamente un parametro regolabile.

Negli anni '70, sono stati fatti progressi significativi nella teoria delle soluzioni degli elettroliti. Gran parte del lavoro su queste teorie si basa su un modello chiamato *modello primitivo*, in cui gli ioni sono considerati sfere rigide dotati di cariche situate nei loro centri e il solvente viene pensato come mezzo continuo avente una

permittività relativa uniforme. A dispetto delle ovvie carenze di questo modello, esso contiene le interazioni coulombiane a lungo raggio tra gli ioni e la loro repulsione a corto raggio. Queste risultano essere le considerazioni più importanti e, come vedremo, il modello primitivo può produrre un accordo abbastanza soddisfacente con i dati sperimentali su un intervallo assai ampio di concentrazioni.

Gran parte delle teorie che sono state sviluppate, richiedono soluzioni numeriche di equazioni piuttosto complicate, ma una è notevole per il fatto che fornisce espressioni analitiche delle varie grandezze termodinamiche delle soluzioni degli elettroliti. Il nome di questa teoria, l'approssimazione sferica media (*mean spherical approximation*, MSA), deriva dalla sua formulazione originale, e la teoria può essere vista come una teoria di Debye–Hückel in cui le dimensioni finite (non nulle) degli ioni sono tenute in considerazione in modo assai rigoroso. Un risultato di importanza centrale dell'approssimazione sferica media è che

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_{\pm}^{\mathrm{el}} + \ln \gamma^{\mathrm{SR}} \tag{25.59}$$

dove $\ln \gamma_{\pm}^{\mathrm{el}}$ è il contributo elettrostatico (coulombiano) a $\ln \gamma_{\pm}$ e $\ln \gamma^{\mathrm{SR}}$ è il contributo di sfera rigida (dimensioni finite). Nel caso delle soluzioni di elettroliti 1–1, la quantità $\ln \gamma_{\pm}^{\mathrm{el}}$ è data da

$$\ln \gamma_{\pm}^{\mathrm{el}} = \frac{x(1+2x)^{1/2} - x - x^2}{4\pi\rho d^3} \tag{25.60}$$

dove ρ è la densità numerica delle particelle cariche, d è la somma dei raggi del catione e dell'anione e $x = \kappa d$, dove κ è data dall'equazione 25.53. Sebbene non sia ovvio a prima vista, l'equazione 25.59 si riduce alla legge limite di Debye–Hückel, equazione 25.49, nel limite di basse concentrazioni (esercizio 25–60). Il contributo di sfera rigida a $\ln \gamma_{\pm}$ è dato dall'espressione

$$\ln \gamma^{\mathrm{SR}} = \frac{4y - \frac{9}{4}y^2 + \frac{3}{8}y^3}{\left(1 - \frac{y}{2}\right)^3} \tag{25.61}$$

dove $y = \pi\rho d^3/6$

Nonostante il fatto che le equazioni 25 60 e 25 61 siano un po' laboriose, sono facili da usare perché una volta scelto d, esse danno $\ln \gamma_{\pm}$ in termini della molarità c. La figura 25.9 illustra i valori sperimentali di $\ln \gamma_{\pm}$ per NaCl(aq) a 25 °C e di $\ln \gamma_{\pm}$ calcolati a partire dall'equazione 25 59 con $d = 320$ pm.

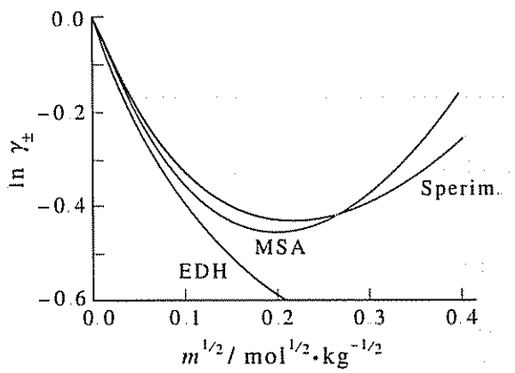


Figura 25.9
Confronto tra $\ln \gamma_{\pm}$ calcolato a partire dall'approssimazione sferica media (equazione 25.59) e i dati sperimentali di NaCl(aq) a 25 °C. La linea indicata con EDH è il risultato della teoria estesa di Debye–Hückel, equazione 25 57. Il valore di d, la somma dei raggi del catione e dell'anione, si è preso uguale a 320 pm

Dato essenzialmente un parametro regolabile (la somma dei raggi ionici), si vede che l'accordo è abbastanza buono. Nella figura 25.9 sono illustrati anche i risultati della più comune equazione 25.57.

Esercizi

25–1. La densità di una soluzione glicerolo/acqua, che è formata per il 40.0% in massa da glicerolo, è 1.101 g·mL^{-1} a 20 °C. Calcolare la molalità e la molarità del glicerolo nella soluzione a 20 °C. Calcolare la molalità a 0 °C.

25–2. L'acido solforico commerciale è una soluzione al 98.0% di acido solforico e al 2.0% di acqua, in massa. Dato che la densità è 1.84 g·mL^{-1}, si calcoli la molarità dell'acido solforico concentrato.

25–3. L'acido fosforico commerciale è una soluzione all'85% di acido fosforico e al 15% di acqua, in massa. Dato che la molarità è 15 mol L^{-1}, si calcoli la densità dell'acido fosforico concentrato.

25–4. Calcolare la frazione molare del glucosio in una soluzione acquosa 0.500 molale di glucosio.

25–5. Far vedere che la relazione tra molarità e molalità per una soluzione con un solo soluto è

$$c = \frac{(1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1})\rho m}{1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} + mM_2}$$

dove c è la molarità, m è la molalità, ρ è la densità della soluzione in g·mL^{-1} e M_2 è la massa molare (g·mol^{-1}) del soluto

25–6. Il *CRC Handbook of Chemistry and Physics* contiene tavole sulle "proprietà di concentrazione delle soluzioni acquose" di molte soluzioni. Alcuni dati per CsCl(s) sono

A/%	ρ/g·mL^{-1}	c/mol·L^{-1}
1 00	1.0058	0.060
5 00	1.0374	0.308
10.00	1 0798	0.641
20.00	1.1756	1 396
40.00	1.4226	3.380

dove A è la percentuale in massa del soluto, ρ è la densità della soluzione e c è la molarità. Usando questi dati, calcolare la molalità ad ogni concentrazione.

25–7. Si ricavi la relazione tra la precentuale in massa (A) di un soluto in una soluzione e la sua molalità (m) Si calcoli la molalità di una soluzione acquosa di saccarosio che contiene il 18% in massa di saccarosio.

25–8. Ricavare una relazione tra la frazione molare del solvente e la molalità di una soluzione.

25–9. Il volume di una soluzione acquosa di cloruro di sodio a 25 °C si può esprimere come segue

$$V/\text{mL} = 1001.70 + (17.298\ \text{kg mol}^{-1})m + (0.9777\ \text{kg}^2\ \text{mol}^{-2})m^2 - (0.0569\ \text{kg}^3\ \text{mol}^{-3})m^3 \qquad 0 \le m \le 6\ \text{mol kg}^{-1}$$

dove m è la molalità. Si calcoli la molarità di una soluzione 3.00 molale di cloruro di sodio.

25–10. Se x_2^∞, m^∞ e c^∞ sono rispettivamente la frazione molare, la molalità e la molarità di un soluto a diluizione infinita, dimostrare che

$$x_2^\infty = \frac{m^\infty M_1}{1000\ \text{g kg}^{-1}} = \frac{c^\infty M_1}{(1000\ \text{mL L}^{-1})\rho_1}$$

dove M_1 è la massa molare (g mol^{-1}) e ρ_1 è la densità (g mL^{-1}) del solvente. Notare che la frazione molare, la molalità e la molarità sono tutte direttamente proporzionali tra loro a basse concentrazioni.

25–11. Si considerino due soluzioni, le cui attività del soluto sono a_2' e a_2'', riferite allo stesso stato standard. Si dimostri che la differenza dei potenziali chimici di queste due soluzioni è indipendente dallo stato standard e dipende solamente dal rapporto a_2'/a_2''. Ora si scelga una di queste soluzioni ad una concentrazione arbitraria e l'altra a concentrazione molto bassa (in pratica, infinitamente diluita) e si faccia vedere che

$$\frac{a_2'}{a_2''} = \frac{\gamma_{2x}x_2}{x_2^\infty} = \frac{\gamma_{2m}m}{m^\infty} = \frac{\gamma_{2c}c}{c^\infty}$$

25–12. Si usino le equazioni 25.4, 25.11 e i risultati dei due esercizi precedenti per dimostrare che

$$\gamma_{2x} = \gamma_{2m}\left(1 + \frac{mM_1}{1000\ \text{g kg}^{-1}}\right) = \gamma_{2c}\left(\frac{\rho}{\rho_1} + \frac{c[M_1 - M_2]}{\rho_1[1000\ \text{mL L}^{-1}]}\right)$$

dove ρ è la densità della soluzione. Pertanto, vediamo che i tre diversi coefficienti di attività sono in ralazione tra loro.

25–13. Si usino le equazioni 25.4, 25.11 e i risultati dell'esercizio 25–12 per ricavare

$$\gamma_{2m} = \gamma_{2c}\left(\frac{\rho}{\rho_1} - \frac{cM_2}{\rho_1[1000\ \text{mL L}^{-1}]}\right)$$

Dato che la densità di una soluzione acquosa di acido citrico ($M_2 = 192.12\ \text{g mol}^{-1}$) a 20 °C è data da

$$\rho/\text{g mL}^{-1} = 0.99823 + (0.077102\ \text{L mol}^{-1})c \qquad 0 \le c < 1.772\ \text{mol L}^{-1}$$

disegnare il grafico di γ_{2m}/γ_{2c} in funzione di c. A quale concentrazione γ_{2m} e γ_{2c} differiscono del 2%?

25–14. Il *CRC Handbook of Chemistry and Physics* fornisce una tavola che contiene le masse percentuali di saccarosio in soluzione acquosa e le corrispondenti molarità a 25 °C. Usare questi dati per disegnare la molalità in funzione della molarità nel caso di una soluzione acquosa di saccarosio.

25–15. Facendo uso dei dati della tabella 25.2, calcolare il coefficiente di attività dell'acqua (sulla base della frazione molare) ad una concentrazione 3.00 molale di saccarosio.

25–16. Facendo uso dei dati della tabella 25.2, disegnare il coefficiente di attività dell'acqua in funzione della frazione molare dell'acqua.

25–17. Facendo uso dei dati della tabella 25.2, calcolare il valore di ϕ a ciascun valore di m e riprodurre la figura 25.2.

25–18. Fare un adattamento (*fit*) dei dati del coefficiente osmotico del saccarosio, elencati nella tabella 25.2, ad un polinomio di quarto grado e calcolare il valore di γ_{2m} per una soluzione 1.00 molale. Confrontare il risultato con quello ottenuto nell'esempio 25–5.

25–19. Usando i dati per il saccarosio elencati nella tabella 25.2, si determini il valore di $\ln\gamma_{2m}$ a molalità 3.00 disegnando $(\phi - 1)/m$ in funzione di m e determinando l'area sottesa dalla curva per integrazione numerica (appendice G), anzichè fare prima un adattamento (*fit*) di ϕ ad una curva. Si confronti il risultato con il valore dato nella tabella 25.2.

25–20. Si può utilizzare l'equazione 25.18 per determinare l'attività del solvente al suo punto di congelamento. Assumendo che $\Delta C_P^\bullet$ sia indipendente dalla temperatura, dimostrare che

$$\Delta_{\text{fus}}\overline{H}(T) = \Delta_{\text{fus}}\overline{H}(T_{\text{fus}}^\bullet) + \Delta\overline{C}_P^\bullet(T - T_{\text{fus}}^\bullet)$$

dove $\Delta_{\text{fus}}\overline{H}(T_{\text{fus}}^\bullet)$ è l'entalpia molare di fusione al punto di congelamento del solvente puro ($T_{\text{fus}}^\bullet$) e $\Delta\overline{C}_P^\bullet$ è la differenza di capacità termica molare tra solvente liquido e solido. Usando l'equazione 25.18, si dimostri che

$$-\ln a_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}}\overline{H}(T_{\text{fus}}^\bullet)}{R(T_{\text{fus}}^\bullet)^2}\theta + \frac{1}{R(T_{\text{fus}}^\bullet)^2}\left(\frac{\Delta_{\text{fus}}\overline{H}(T_{\text{fus}}^\bullet)}{T_{\text{fus}}^\bullet} - \frac{\Delta\overline{C}_P^\bullet}{2}\right)\theta^2 + \cdots$$

dove $\theta = T_{\text{fus}}^\bullet - T_{\text{fus}}$.

25–21. Si assumano $\Delta_{\text{fus}}\overline{H}(T_{\text{fus}}^\bullet) = 6.01\ \text{kJ mol}^{-1}$, $\overline{C}_P^{\text{l}} = 75.2\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e $\overline{C}_P^{\text{s}} = 37.6\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ per dimostrare che l'equazione per $-\ln a_1$ dell'esercizio precedente diventa

$$-\ln a_1 = (0.00968\ \text{K}^{-1})\theta + (5.2 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-2})\theta^2 + \cdots$$

nel caso di una soluzione acquosa. L'abbassamento del punto di congelamento di una soluzione acquosa 1.95 molale di saccarosio è 4.45 °C. Si calcoli il valore di a_1 a questa concentrazione. Si confronti il risultato con il valore della tabella 25.2. Il valore che è stato calcolato in questo esercizio è relativo a 0 °C, mentre il valore della tabella 25.2 è relativo a 25 °C, ma la differenza è abbastanza piccola, poiché a_1 non varia molto con la temperatura (esercizio 25–61).

25–22. Il punto di congelamento di una soluzione acquosa 5.0 molale di glicerolo (1,2,3-propantriolo) è −10.6 °C. Calcolare l'attività dell'acqua a 0 °C in questa soluzione. (Si vedano gli esercizi 25–20 e 25–21.)

25–23. Dimostrare che la sostituzione T_{fus} con $T_{\text{fus}}^\bullet$ nel denominatore di $(T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^\bullet)/T_{\text{fus}}^\bullet T_{\text{fus}}$ (si veda l'equazione 25.20) dà $-\theta/(T_{\text{fus}}^\bullet)^2 - \theta^2/(T_{\text{fus}}^\bullet)^3 + \cdots$ dove $\theta = T_{\text{fus}}^\bullet - T_{\text{fus}}$

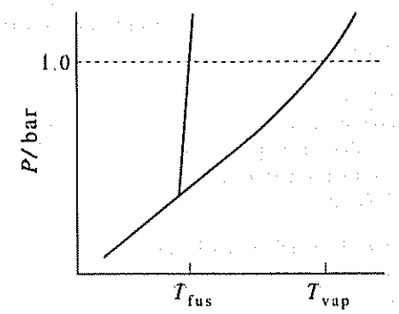
25–24. Calcolare il valore della costante di abbassamento del punto di congelamento per il nitrobenzene, il cui punto di congelamento è 5.7 °C e la cui entalpia molare di fusione è 11.59 kJ mol^{-1}.

25–25. Si usi un argomentazione simile a quella sfruttata per ricavare le equazioni 25.22 e 25.23 per ottenere le equazioni 25.24 e 25.25.

25–26. Si calcoli la costante di innalzamento del punto di ebollizione per il cicloesano, dato che $T_{\text{vap}} = 354$ K e $\Delta_{\text{vap}}\overline{H} = 29.97\ \text{kJ mol}^{-1}$.

25–27. Una soluzione contenente 1.470 g di diclorobenzene in 50.00 g di benzene bolle a 80.60 °C ad una pressione di 1.00 bar. Il punto di ebollizione del benzene puro è 80.09 °C e la sua entalpia molare di vaporizzazione è 32.0 kJ mol^{-1}. Determinare la massa molecolare del diclorobenzene a partire da questi dati.

25–28. Si consideri il seguente diagramma di fase per una tipica sostanza pura. Si identifichi la regione corrispondente a ciascuna fase. Si illustri come varia questo diagramma nel caso di una soluzione diluita di un soluto non volatile.



Ora si dimostri che il punto di ebollizione aumenta e il punto di congelamento diminuisce, per effetto della presenza di un soluto disciolto

25–29. Una soluzione di 100 mL contenente 0.80 g di una certa proteina possiede una pressione osmotica pari a 2.06 torr alla temperatura di 25 °C. Qual è la massa molecolare della proteina?

25–30. Mostrare che la pressione osmotica di una soluzione acquosa si può scrivere nel modo seguente

$$\Pi = \frac{RT}{\overline{V}^*}\left(\frac{m}{55.506\ \text{mol kg}^{-1}}\right)\phi$$

25–31. Secondo la tabella 25.2, l'attività dell'acqua in una soluzione 2.00 molale di saccarosio è 0.95807. Quale pressione esterna bisogna applicare sulla soluzione a 25.0 °C per rendere l'attività dell'acqua nella soluzione uguale a quella dell'acqua pura a 25.0 °C e 1 atm? Prendere la densità dell'acqua pari a 0.997 g mL^{-1}.

25–32. Si faccia vedere che si ha $a_2 = a_\pm^2 = m^2\gamma_\pm^2$ per un sale 2–2 come $CuSO_4$ e che $a_2 = a_\pm^4 = 27m^4\gamma_\pm^4$ per un sale 1–3 come $LaCl_3$.

25–33. Verificare la seguente tabella:

Tipo di sale	Esempio	I_m
1–1	KCl	m
1–2	$CaCl_2$	$3m$
2–1	K_2SO_4	$3m$
2–2	$MgSO_4$	$4m$
1–3	$LaCl_3$	$6m$
3–1	Na_3PO_4	$6m$

Dimostrare che il risultato generale per I_m è $|z_+z_-|(\nu_+ + \nu_-)m/2$.

25–34. Si mostri che l'inclusione del fattore ν nell'equazione 25.41 permette $\phi \to 1$ per $m \to 0$ nel caso delle soluzioni degli elettroliti, così come per i non elettroliti. [*Suggerimento*: Va considerato che x_2 coinvolge il numero totale di moli di particelle di soluto (si veda l'equazione 25.44)].

25–35. Si sfrutti l'equazione 25.41 e l'equazione di Gibbs–Duhem per ricavare l'equazione 25.42.

25–36. Il coefficiente osmotico delle soluzioni $CaCl_2$(aq) si può esprimere come segue

$$\phi = 1.0000 - (1.2083\ \text{kg}^{1/2}\ \text{mol}^{-1/2})m^{1/2} + (3.2215\ \text{kg mol}^{-1})m$$
$$- (3.6991\ \text{kg}^{3/2}\ \text{mol}^{-3/2})m^{3/2} + (2.3355\ \text{kg}^2\ \text{mol}^{-2})m^2$$
$$- (0.67218\ \text{kg}^{5/2}\ \text{mol}^{-5/2})m^{5/2} + (0.069749\ \text{kg}^3\ \text{mol}^{-3})m^3$$
$$0 \le m \le 5.00\ \text{mol kg}^{-1}$$

Usare questa espressione per calcolare e disegnare $\ln\gamma_\pm$ come funzione di $m^{1/2}$.

25–37. Si faccia uso dell'equazione 25.43 per calcolare $\ln\gamma_\pm$ per NaCl(aq) a 25 °C in funzione della molalità e si tracci il suo grafico in funzione di $m^{1/2}$. Si confronti il risultato con quello della tabella 25.4.

25–38. Nell'esercizio 25–19, si è determinato $\ln\gamma_{2m}$ per il saccarosio calcolando l'area sottesa dalla curva $\phi - 1$ in funzione di m. Quando si ha a che fare con le soluzioni degli elettroliti, è meglio fare numericamente il grafico di $(\phi-1)/m^{1/2}$ in funzione di $m^{1/2}$ a causa della dipendenza naturale di ϕ da $m^{1/2}$. Si dimostri che

$$\ln\gamma_\pm = \phi - 1 + 2\int_0^{m^{1/2}} \frac{\phi - 1}{m^{1/2}}\,dm^{1/2}$$

25–39. Usare i dati della tabella 25.4 per calcolare $\ln\gamma_\pm$ nel caso di NaCl(aq) a 25 °C disegnando il grafico di $(\phi - 1)/m^{1/2}$ in funzione di $m^{1/2}$ e determinare l'area sottesa dalla curva per integrazione numerica (appendice G). Confrontare questi risultati di $\ln\gamma_\pm$ con quelli che si sono ottenuti nell'esercizio 25-37, in cui si è calcolato $\ln\gamma_\pm$ a partire da un'espressione di adattamento (*fit*) di ϕ ad una curva polinomiale in $m^{1/2}$.

25–40. Il laghetto Don Juan nella Wright Valley in Antartide congela a −57 °C. Il soluto principale nel laghetto è $CaCl_2$. Stimare la concentrazione di $CaCl_2$ nell'acqua del laghetto.

25–41. Una soluzione di cloruro di mercurio(II) è uno scarso conduttore di elettricità. Un campione di 40.7 g di $HgCl_2$ viene disciolto in 100.0 g di acqua e il punto di congelamento della soluzione si trova a −2.83 °C. Spiegare perché $HgCl_2$ in soluzione è uno scarso conduttore di elettricità.

25–42. Il punto di congelamento di una soluzione acquosa 0.25 molale di reagente di Mayer, K_2HgI_4, si trova a −1.41 °C. Suggerire una possibile reazione di dissociazione che ha luogo quando K_2HgI_4 si scioglie in acqua.

25–43. Forniti i seguenti dati di abbassamento del punto di congelamento, determinare il numero di ioni prodotti per unità di formula quando la sostanza indicata viene sciolta in acqua per produrre una soluzione di molalità 1.00.

Formula	ΔT/K
$PtCl_2 \cdot 4NH_3$	5.58
$PtCl_2 \cdot 3NH_3$	3.72
$PtCl_2 \cdot 2NH_3$	1.86
$KPtCl_3 \cdot NH_3$	3.72
K_2PtCl_4	5.58

Interpretare i risultati.

25–44. Una soluzione acquosa di NaCl possiede una forza ionica pari a 0.315 mol L^{-1}. A quale concentrazione una soluzione acquosa di K_2SO_4 possiede la stessa forza ionica?

25–45. Ricavare la formula "pratica" per κ^2, data dall'equazione 25.53.

25–46. Alcuni autori definiscono la forza ionica in termini di molalità anziché di molarità, nel qual caso abbiamo

$$I_m = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{s} z_j^2 m_j$$

Si faccia vedere che questa definizione modifica l'equazione 25.53 nel caso delle soluzioni diluite per essere

$$\kappa^2 = \frac{2e^2 N_A (1000\ \text{L m}^3)\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}(I_m/\text{mol kg}^{-1})$$

dove ρ è la densità del solvente (in g mL^{-1}).

25–47. Si dimostri che

$$\ln \gamma_\pm = -1\ 171|z_+ z_-|(I_m/\text{mol kg}^{-1})^{1/2}$$

per una soluzione acquosa a 25 °C, dove I_m è la forza ionica espressa in termini della molalità. Sia ε_r uguale a 78.54 e la densità dell'acqua sia uguale a 0.99707 g mL^{-1}.

25–48. Calcolare il valore di $\ln \gamma_\pm$ per una soluzione di NaCl(aq) 0 010 molare a 25 °C. Il valore sperimentale è −0.103. Prendere $\varepsilon_r = 78\ 54$ per $H_2O(l)$ a 25 °C.

25–49. Si ricavi l'equazione generale

$$\phi = 1 + \frac{1}{m}\int_0^m m' d\ln \gamma_\pm$$

(*Suggerimento*: Si veda la dimostrazione nell'esercizio 25–35.) Si usi questo risultato per mostrare che

$$\phi = 1 + \frac{\ln \gamma_\pm}{3}$$

per la teoria di Debye–Hückel.

Nei prossimi nove esercizi svilupperemo la teoria di Debye–Hückel delle soluzioni ioniche e ricaveremo le equazioni 25.48 e 25.49.

25–50. Nella teoria di Debye–Hückel, gli ioni vengono considerati puntiformi, e il solvente come un mezzo continuo (nessuna struttura) con una permittività relativa ε_r. Si consideri uno ione di tipo i (i = un catione o un anione) situato nell'origine di un sistema di coordinate sferiche. La presenza di questo ione nell'origine attrae gli ioni di carica opposta e respinge gli ioni con la stessa carica. Sia $N_{ij}(r)$ il numero di ioni di tipo j (j = un catione o un anione) situati alla distanza r dallo ione centrale di tipo i (un catione o un anione). Possiamo usare il fattore di Boltzmann per affermare che

$$N_{ij}(r) = N_j e^{-w_{ij}(r)/k_B T}$$

dove N_j/V è la densità numerica degli ioni j immersi nella sostanza e $w_{ij}(r)$ è l'energia di interazione di uno ione i con uno ione j. Questa energia di interazione sarà di origine elettrostatica, perciò poniamo $w_{ij}(r) = q_j\psi_i(r)$, dove q_j è la carica dello ione di tipo j e $\psi_i(r)$ è il potenziale elettrostatico dovuto allo ione centrale di tipo i.

Un'equazione fondamentale, proveniente dalla fisica, che mette in relazione un potenziale elettrostatico sfericamente simmetrico $\psi_i(r)$ con una densità di carica a simmetria sferica $\rho_i(r)$ è l'equazione di Poisson

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_i}{dr}\right) = -\frac{\rho_i(r)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \tag{1}$$

dove ε_r è la permittività relativa del solvente. Nel nostro caso, $\rho_i(r)$ è la densità di carica attorno all'atomo centrale. Per prima cosa, si dimostri che

$$\rho_i(r) = \frac{1}{V}\sum_j q_j N_{ij}(r) = \sum_j q_j C_j e^{-q_j\psi_i(r)/k_B T}$$

dove C_j è la densità numerica della specie j immersa nella sostanza ($C_j = N_j/V$). Si linearizzi il termine esponenziale e si usi la condizione di neutralità elettrica per dimostrare che

$$\rho_i(r) = -\psi_i(r)\sum_j \frac{q_j^2 C_j}{k_B T} \tag{2}$$

Ora si sostituisca $\rho_i(r)$ nell'equazione di Poisson per ottenere

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_i}{dr}\right) = \kappa^2\psi_i(r) \tag{3}$$

dove

$$\kappa^2 = \sum_j \frac{q_j^2 C_j}{\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T} = \sum_j \frac{q_j^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T}\left(\frac{N_j}{V}\right) \tag{4}$$

Si dimostri che l'equazione 3 si può scrivere come

$$\frac{d^2}{dr^2}[r\psi_i(r)] = \kappa^2[r\psi_i(r)]$$

Ora si mostri che l'unica soluzione finita di $\psi_i(r)$ per grandi valori di r è

$$\psi_i(r) = \frac{Ae^{-\kappa r}}{r} \tag{5}$$

dove A è una costante. Sfruttiamo il fatto che se la concentrazione è molto bassa, allora $\psi_i(r)$ è proprio la legge di Coulomb, quindi $A = q_i/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r$ e

$$\psi_i(r) = \frac{q_i e^{-\kappa r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r} \tag{6}$$

L'equazione 6 è un risultato fondamentale della teoria di Debye–Hückel. Il fattore $e^{-\kappa r}$ modula il potenziale coulombiano risultante, perciò l'equazione 6 viene chiamata *potenziale coulombiano schermato*.

25–51. Usare le equazioni 2 e 6 dell'esercizio precedente per mostrare che la carica netta in un guscio sferico di raggio r, che circonda uno ione centrale di tipo i è

$$p_i(r)dr = \rho_i(r)4\pi r^2 dr = -q_i\kappa^2 r e^{-\kappa r}dr$$

come nell'equazione 25.54. Dire perché vale

$$\int_0^\infty p_i(r)dr = -q_i$$

25–52. Si sfrutti il risultato dell'esercizio precedente per far vedere che il valore più probabile di r è $1/\kappa$.

25–53. Dimostrare che vale

$$r_{mp} = \frac{1}{\kappa} = \frac{304\ \text{pm}}{(c/\text{mol L}^{-1})^{1/2}}$$

in cui c è la molarità di una soluzione acquosa di un elettrolito 1–1 a 25 °C. Assumere $\varepsilon_r = 78.54$ per $H_2O(l)$ a 25 °C.

25–54. Dimostrare che si ha

$$r_{mp} = \frac{1}{\kappa} = 430\ \text{pm}$$

nel caso di una soluzione acquosa 0.50 molare di un elettrolito 1–1 a 25 °C. Assumere $\varepsilon_r = 78\ 54$ per $H_2O(l)$ a 25 °C.

25–55. Come sono, messi a confronto, lo spessore dell'atmosfera ionica di un elettrolito 1–1 e quella di un elettrolito 2–2?

25–56. In questo esercizio, calcoleremo l'energia elettrostatica totale di una soluzione di elettroliti secondo la teoria di Debye–Hückel. Si usino le equazioni dell'esercizio 25–50 per dimostrare che il numero di ioni di tipo j contenuti in un guscio sferico di raggi r e $r+dr$ attorno ad uno ione centrale di tipo i è

$$\left(\frac{N_{ij}(r)}{V}\right)4\pi r^2 dr = C_j e^{-q_j\psi_i(r)/k_BT}4\pi r^2 dr \approx C_j\left(1-\frac{q_j\psi_i(r)}{k_BT}\right)4\pi r^2 dr \quad (1)$$

L'interazione coulombiana totale tra lo ione centrale di tipo i e gli ioni di tipo j nel guscio sferico è $N_{ij}(r)u_{ij}(r)4\pi r^2 dr/V$ dove $u_{ij}(r) \equiv q_iq_j/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r$. Per determinare l'energia di interazione elettrostatica di tutti gli ioni nella soluzione con lo ione centrale (di tipo i), U_i^{el}, si sommi $N_{ij}(r)u_{ij}(r)/V$ su tutti i tipi di ione nel guscio sferico e poi si integri su tutti i gusci sferici per ottenere

$$\begin{aligned} U_i^{el} &= \int_0^\infty\left(\sum_j\frac{N_{ij}(r)u_{ij}(r)}{V}\right)4\pi r^2 dr \\ &= \sum_j\frac{C_jq_iq_j}{\varepsilon_0\varepsilon_r}\int_0^\infty\left(1-\frac{q_j\psi_i(r)}{k_BT}\right)r dr \end{aligned}$$

Si sfrutti la neutralità elettrica per mostrare che

$$U_i^{el} = -q_i\kappa^2\int_0^\infty\psi_i(r)r dr$$

Ora, utilizzando l'equazione 6 dell'esercizio 25–50, si dimostri che l'interazione di tutti gli ioni con quello centrale (di tipo i) è data da

$$U_i^{el} = -\frac{q_i^2\kappa^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\int_0^\infty e^{-\kappa r}dr = -\frac{q_i^2\kappa}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}$$

Ora si spieghi che l'energia elettrostatica totale è

$$U^{el} = \frac{1}{2}\sum_i N_iU_i^{el} = -\frac{Vk_BT\kappa^3}{8\pi}$$

Perché esiste il fattore $1/2$ in questa equazione? Non si avrebbe altrimenti un conteggio eccessivo dell'energia?

25–57. Nell'esercizio precedente, abbiamo ricavato un'espressione per U^{el}. Usare l'equazione di Gibbs–Helmholtz per A (esercizio 22–23) per mostrare che

$$A^{el} = -\frac{Vk_BT\kappa^3}{12\pi}$$

25–58. Se assumiamo che le interazioni elettrostatiche siano le sole cause della non idealità di una soluzione di elettroliti, allora possiamo affermare che

$$\mu_j^{el} = \left(\frac{\partial A^{el}}{\partial n_j}\right)_{T,V} = RT\ln\gamma_j^{el}$$

ovvero che

$$\mu_j^{el} = \left(\frac{\partial A^{el}}{\partial N_j}\right)_{T,V} = k_BT\ln\gamma_j^{el}$$

Si usi il risultato ottenuto per A^{el} nell'esercizio precedente per far vedere che

$$k_BT\ln\gamma_j^{el} = -\frac{\kappa q_j^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}$$

Si faccia uso della formula

$$\ln\gamma_\pm = \frac{\nu_+\ln\gamma_+ + \nu_-\ln\gamma_-}{\nu_+ + \nu_-}$$

per mostare che

$$\ln\gamma_\pm = -\left(\frac{\nu_+q_+^2 + \nu_-q_-^2}{\nu_+ + \nu_-}\right)\frac{\kappa}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r k_BT}$$

Si sfrutti la condizione di elettroneutralità $\nu_+q_+ + \nu_-q_- = 0$ per riscrivere $\ln\gamma_\pm$ come segue

$$\ln\gamma_\pm = -|q_+q_-|\frac{\kappa}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r k_BT}$$

in accordo con l'equazione 25.49.

25–59. Si ricavi l'equazione 25.56 a partire dalla 25.49.

25–60. Dimostrare che l'equazione 25.59 si riduce alla 25.49 per piccole concentrazioni.

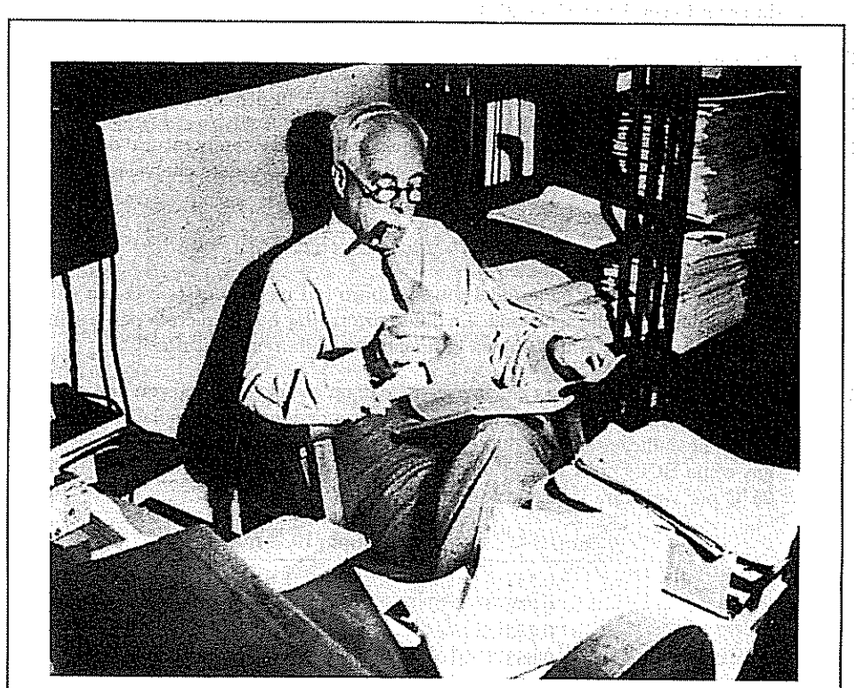
25–61. In questo esercizio, studieremo la dipendenza dalla temperatura dell'attività. Partendo dall'equazione $\mu_1 = \mu_1^* + RT\ln a_1$, si faccia vedere che vale

$$\left(\frac{\partial\ln a_1}{\partial T}\right)_{P,x_1} = \frac{\overline{H}_1^* - \overline{H}_1}{RT^2}$$

dove $\overline{H}_1^*$ è l'entalpia molare del solvente puro (ad un bar) e $\overline{H}_1$ è la sua entalpia molare parziale nella soluzione. La differenza tra $\overline{H}_1^*$ e $\overline{H}_1$ è piccola per le soluzioni diluite, dunque a_1 è abbastanza indipendente dalla temperatura.

25–62. La legge di Henry afferma che la pressione di un gas in equilibrio con una soluzione non elettrolitica del gas in un liquido è proporzionale alla molalità del gas in soluzione sufficientemente diluita. Quale forma assume la legge di Henry per un gas come HCl(g) disciolto in acqua? Si faccia uso dei dati seguenti per HCl(g) a 25 °C per verificare la previsione.

$P_{HCl}/10^{-11}$ bar	$m_{HCl}/10^{-3}$ mol kg^{-1}
0.147	1.81
0.238	2.32
0.443	3.19
0.663	3.93
0.851	4.47
1.08	5.06
1.62	6.25
1.93	6.84
2.08	7.12



Gilbert Newton Lewis nacque a West Newton, nel Massachusetts, il 25 ottobre 1875, e morì nel 1946. Nel 1899, conseguì il Ph.D. all'Università di Harvard, e dopo aver trascorso un anno studiando in Germania, ritornò ad Harvard come insegnante di esercizi. Lewis lasciò Harvard nel 1904 per diventare Sovrintendente di Pesi e Misure nelle Filippine, e un anno più tardi si trasferì al Massachusetts Institute of Technology. Nel 1912, accettò la posizione di preside del Collegio di Chimica all'Università della California a Berkeley, che convertì in uno dei dipartimenti di ricerca ed insegnamento migliori del mondo. Si trattenne a Berkeley per il resto della sua vita, subendo un fatale attacco di cuore nel suo laboratorio. Lewis fu uno dei più importanti chimici americani, certamente il migliore tra quelli che non hanno ricevuto il premio Nobel. Lewis apportò molti contributi importanti alla chimica. Negli anni Venti, introdusse le formule di Lewis e descrisse il legame covalente (che prese da lui il nome) come una coppia di elettroni condivisi. Il suo lavoro sull'applicazione della termodinamica alla chimica fisica culminò col suo eminente testo del 1923, scritto in collaborazione con Merle Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, grazie al quale una generazione di chimici apprese la termodinamica. Lewis era un individuo dinamico e fu responsabile della formazione di molti chimici importanti, parecchi dei quali divennero membri della facoltà di Berkeley. Il suo dipartimento produsse un numero ragguardevole di vincitori di premi Nobel.

Capitolo 26

L'equilibro chimico

Una delle applicazioni più importanti della termodinamica riguarda le reazioni chimiche all'equilibrio. La termodinamica ci consente di prevedere con precisione le pressioni o le concentrazioni dei composti di reazione all'equilibrio. In questo capitolo troveremo una relazione tra la variazione dell'energia standard di Gibbs e la costante di equilibrio di una reazione chimica. Si vedrà anche come prevedere la direzione nella quale una reazione chimica procede partendo da una concentrazione arbitraria dei reagenti e dei prodotti. Nei capitoli precedenti abbiamo sviluppato i concetti termodinamici necessari. L'idea fondamentale da sottolineare è che per un sistema in equilibrio a temperatura e pressione costanti vale $\Delta G = 0$, e che il segno di ΔG determina se un dato processo o reazione chimica avviene spontaneamente per T e P costanti.

26.1. L'equilibrio chimico si raggiunge quando l'energia di Gibbs è minima rispetto al grado di avanzamento della reazione

Per semplicità, tratteremo prima le reazioni in fase gassosa. Si consideri la generica reazione in fase gassosa, descritta dall'equazione bilanciata

$$\nu_A A(g) + \nu_B B(g) \rightleftharpoons \nu_Y Y(g) + \nu_Z Z(g)$$

Si definisce una quantità ξ, detta *grado di avanzamento di reazione*, tale che il numero di moli dei reagenti e dei prodotti è dato da

$$\underbrace{\begin{aligned} n_A &= \nu_{A0} - \nu_A \xi \\ n_B &= \nu_{B0} - \nu_B \xi \end{aligned}}_{\text{reagenti}} \qquad \underbrace{\begin{aligned} n_Y &= \nu_{Y0} + \nu_Y \xi \\ n_Z &= \nu_{Z0} + \nu_Z \xi \end{aligned}}_{\text{prodotti}} \tag{26.1}$$

dove n_{j0} è il numero iniziale di moli per ogni specie. Va rammentato dal capitolo 19 che i coefficenti stechiometrici sono adimensionali. Di conseguenza l'equazione 26.1 indica che ξ ha le dimensioni di una mole. Col procedere della reazione dai reagenti ai prodotti ξ varia da 0 ad un certo valore massimo imposto dalla stechiometria della reazione. Per esempio se n_{A0} e n_{B0} nell'equazione 26.1 sono uguali rispettivamente

a ν_A moli e ν_B moli, allora ξ varierà da 0 ad 1 mole. Differenziando l'equazione 26.1 si ha

$$\begin{array}{ll} dn_A = -\nu_A d\xi & dn_Y = \nu_Y d\xi \\ \underbrace{dn_B = -\nu_B d\xi}_{\text{reagenti}} & \underbrace{dn_Z = \nu_Z d\xi}_{\text{prodotti}} \end{array} \qquad (26.2)$$

I segni negativi indicano che i reagenti scompaiono, mentre i segni positivi indicano che i prodotti si formano nel progredire della reazione dai reagenti ai prodotti.

Consideriamo adesso un sistema contenente reagenti e prodotti a T e P costanti. L'energia di Gibbs per questo sistema a molti componenti è una funzione di T, P, n_A, n_B, n_Y e n_Z, che possiamo esprimere matematicamente come $G = G(T, P, n_A, n_B, n_Y, n_Z)$. La derivata totale di G è

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_{j\neq A}} dn_A \\ &\quad + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_{j\neq B}} dn_B + \left(\frac{\partial G}{\partial n_Y}\right)_{T,P,n_{j\neq Y}} dn_Y + \left(\frac{\partial G}{\partial n_Z}\right)_{T,P,n_{j\neq Z}} dn_Z \end{aligned}$$

dove l'indice n_j nelle prime due derivate parziali sta per n_A, n_B, n_Y, e n_Z. Usando le equazioni 22.31 per $(\partial G/\partial T)_{P,n_j}$ e $(\partial G/\partial P)_{T,n_j}$, dG diventa

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_Y dn_Y + \mu_Z dn_Z$$

dove

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B,n_Y,n_Z}$$

con espressioni simili per μ_B, μ_Y, e μ_Z. Per una reazione che ha luogo a T e P costanti, dG diventa

$$dG = \sum_j \mu_j dn_j = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_Y dn_Y + \mu_Z dn_Z \quad (T \text{ e } P \text{ costanti}) \qquad (26.3)$$

Sostituendo l'equazione 26.2 nella 26.3 si ottiene

$$\begin{aligned} dG &= -\nu_A\mu_A d\xi - \nu_B\mu_B d\xi + \nu_Y\mu_Y d\xi + \nu_Z\mu_Z d\xi \\ &= (\nu_Y\mu_Y + \nu_Z\mu_Z - \nu_A\mu_A - \nu_B\mu_B)d\xi \quad (T \text{ e } P \text{ costanti}) \end{aligned} \qquad (26.4)$$

cioè

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \nu_Y\mu_Y + \nu_Z\mu_Z - \nu_A\mu_A - \nu_B\mu_B \qquad (26.5)$$

Usando $\Delta_r G$ come notazione per il membro di destra dell'equazione 26.5, si ha

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G = \nu_Y\mu_Y + \nu_Z\mu_Z - \nu_A\mu_A - \nu_B\mu_B \qquad (26.6)$$

La quantità $\Delta_r G$ è definita come la variazione dell'energia di Gibbs quando il grado di avanzamento della reazione cambia di una mole. Le unità di misura di $\Delta_r G$ sono quindi J mol^{-1}. La quantità $\Delta_r G$ ha significato solo se viene specificata l'equazione chimica bilanciata.

Assumendo che le pressioni parziali siano basse in modo da poter trattare ogni specie come avente comportamento ideale, possiamo usare l'equazione 23.33 $[\mu_j(T,P) = \mu_j^\circ(T) + RT\ln(P_j/P^\circ)]$ per i $\mu_j(T,P)$, nel qual caso l'equazione 26.6 diventa

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \nu_Y\mu_Y^\circ(T) + \nu_Z\mu_Z^\circ(T) - \nu_A\mu_A^\circ(T) - \nu_B\mu_B^\circ(T) \\ &\quad + RT\left(\nu_Y \ln\frac{P_Y}{P^\circ} + \nu_Z \ln\frac{P_Z}{P^\circ} - \nu_A \ln\frac{P_A}{P^\circ} - \nu_B \ln\frac{P_B}{P^\circ}\right) \end{aligned}$$

ovvero

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q \qquad (26.7)$$

dove

$$\Delta_r G^\circ(T) = \nu_Y\mu_Y^\circ(T) + \nu_Z\mu_Z^\circ(T) - \nu_A\mu_A^\circ(T) - \nu_B\mu_B^\circ(T) \qquad (26.8)$$

e

$$Q = \frac{(P_Y/P^\circ)^{\nu_Y}(P_Z/P^\circ)^{\nu_Z}}{(P_A/P^\circ)^{\nu_A}(P_B/P^\circ)^{\nu_B}} \qquad (26.9)$$

La grandezza $\Delta_r G^\circ(T)$ è la variazione dell'energia di Gibbs standard per la reazione fra reagenti non mescolati nei loro stati standard a temperatura T e pressione di 1 bar per formare prodotti non mescolati nei loro stati standard alla stessa temperatura T e un bar di pressione. Poiché la pressione standard P° nell'equazione 26.9 si prende uguale ad un bar, le P° generalmente non vengono indicate. Bisogna ricordare, tuttavia, che tutte le pressioni sono riferite ad un bar, e che di conseguenza Q è adimensionale.

Quando il sistema di reazione è all'equilibrio l'energia di Gibbs deve essere minima rispetto ad ogni spostamento della reazione dalla sua posizione di equilibrio, e quindi l'equazione 26.5 diventa

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G = 0 \quad \text{(equilibrio)} \qquad (26.10)$$

Ponendo $\Delta_r G = 0$ nell'equazione 26.7 si ha

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT\ln\left(\frac{P_Y^{\nu_Y}P_Z^{\nu_Z}}{P_A^{\nu_A}P_B^{\nu_B}}\right)_{eq} = -RT\ln K_P(T) \qquad (26.11)$$

dove

$$K_P(T) = \left(\frac{P_Y^{\nu_Y}P_Z^{\nu_Z}}{P_A^{\nu_A}P_B^{\nu_B}}\right)_{eq} \qquad (26.12)$$

e dove l'indice "eq" sottolinea che le pressioni nelle equazioni 26.11 e 26.12 sono pressioni all'*equilibrio*. La quantità $K_P(T)$ è detta *costante di equilibrio* della reazione. Anche se abbiamo usato il simbolo eq, tale notazione non viene utilizzata normalmente e $K_P(T)$ si scrive senza indice. Le espressioni delle costanti di equilibrio implicano che le pressioni assumano il loro valore di equilibrio. Non si può calcolare il valore di K_P se non sono dati la reazione chimica bilanciata alla quale si riferisce e gli stati standard dei reagenti e dei prodotti.

ESEMPIO 26.1 Determinare l'espressione della costante d'equilibrio per la reazione rappresentata dall'equazione

$$3\,H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Soluzione
Secondo l'equazione 26.12, abbiamo

$$K_P(T) = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}}$$

dove tutte le pressioni sono riferite alla pressione standard di 1 bar. Si noti che se avessimo scritto l'equazione della reazione come segue

$$\tfrac{3}{2}\,H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,N_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

avremmo ottenuto

$$K_P(T) = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} P_{N_2}^{1/2}}$$

che è la radice quadrata dell'espressione precedente. Si comprende come la forma di $K_P(T)$ e il conseguente valore numerico dipendono dal modo in cui scriviamo l'equazione chimica che descrive la reazione.

26.2. La costante di equilibrio è funzione soltanto della temperatura

L'equazione 26.11 ci dice che indipendentemente dalle pressioni iniziali dei reagenti e dei prodotti, all'equilibrio il rapporto tra le loro pressioni parziali elevate ai rispettivi coefficenti stechiometrici sarà un valore fissato ad una data temperatura. Si consideri la reazione descritta da

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad (26.13)$$

L'espressione della costante di equilibrio per questa reazione è

$$K_P(T) = \frac{P_{PCl_3} P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} \qquad (26.14)$$

Supponiamo di avere inizialmente una mole di $PCl_5(g)$ e nessuna di $PCl_3(g)$ e $Cl_2(g)$. Quando la reazione avviene con un certo grado di avanzamento ξ, ci saranno $(1-\xi)$ moli di $PCl_5(g)$, ξ moli di $PCl_3(g)$ e ξ moli di $Cl_2(g)$ nella miscela di reazione e il numero totale di moli sarà $(1+\xi)$. Chiamando ξ_{eq} il grado di avanzamento di reazione all'equilibrio, le pressioni parziali di ogni specie saranno

$$P_{PCl_3} = P_{Cl_2} = \frac{\xi_{eq} P}{1+\xi_{eq}}$$

$$P_{PCl_5} = \frac{(1-\xi_{eq})P}{1+\xi_{eq}}$$

dove P è la pressione totale. L'espressione della costante di equilibrio è

$$K_P(T) = \frac{\xi_{eq}^2}{1-\xi_{eq}^2} P \qquad (26.15)$$

Da questo risultato può sembrare che $K_P(T)$ dipenda dalla pressione totale, ma non è così. Come si vede nell'equazione 26.11, $K_P(T)$ è funzione soltanto della temperatura e ha quindi un valore fisso per una data temperatura. Perciò, se varia P, allora ξ_{eq} dovrà variare in modo che $K_P(T)$ nell'equazione 26.15 resti costante. La figura 26.1 fa vedere ξ_{eq} in funzione di P a 200 °C, dove $K_P = 5.4$. Si noti che ξ_{eq} cala uniformemente all'aumentare di P, indicando che l'equilibrio si è spostato dal lato dei prodotti verso quello dei reagenti nella 26.13 o che è dissociata una minor quantità di PCl_5. Questo effetto della pressione sulla posizione dell'equilibrio è un esempio del *principio di Le Châtelier*, che si studia in chimica generale. Il principio di Le Châtelier può essere enunciato così: se una reazione chimica all'equilibrio è soggetta a variazioni delle condizioni che la spostano dall'equilibrio, allora la reazione si adatta ad un nuovo stato di equilibrio. La reazione procede nella direzione che — almeno parzialmente — compensa il cambiamento delle condizioni. Quindi, un incremento della pressione sposta l'equilibrio dell'equazione 26.13, in modo che il numero totale di moli diminuisca.

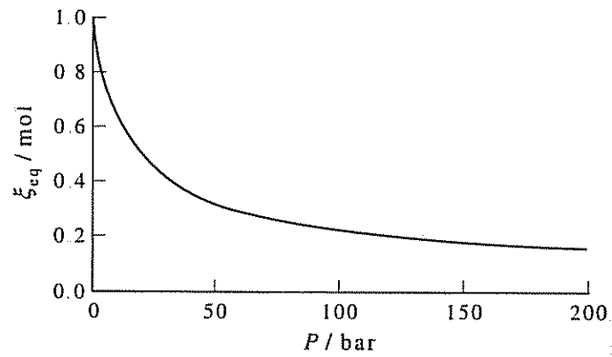


Figura 26.1
Grafico della frazione di $PCl_5(g)$ dissociata all'equilibrio, ξ_{eq}, in funzione della pressione totale P per la reazione dell'equazione 26.13 a 200 °C.

ESEMPIO 26.2 Si consideri la dimerizzazione degli atomi di potassio in fase di vapore.

$$2\,K(g) \rightleftharpoons K_2(g)$$

Supponiamo di iniziare con 2 moli di K(g) e in completa assenza di dimeri. Si ricavi un'espressione per $K_P(T)$ in termini di ξ_{eq}, il grado di avanzamento di reazione all'equilibrio, e della pressione P.

Soluzione
All'equilibrio ci saranno $2(1-\xi_{eq})$ moli di K(g) e ξ_{eq} moli di $K_2(g)$. Il numero totale di moli sarà $(2-\xi_{eq})$. La pressione parziale per ogni specie sarà

$$P_K = \frac{2(1-\xi_{eq})P}{2-\xi_{eq}}$$

$$P_{K_2} = \frac{\xi_{eq} P}{2-\xi_{eq}}$$

e

$$K_P(T) = \frac{P_{K_2}}{P_K^2} = \frac{\xi_{eq}(2-\xi_{eq})}{4(1-\xi_{eq})^2 P}$$

Se P cala, allora $\xi_{eq}(2-\xi_{eq})/4(1-\xi_{eq})^2$ deve decrescere, il che avviene col decrescere di ξ_{eq}. Se P aumenta, allora $\xi_{eq}(2-\xi_{eq})/4(1-\xi_{eq})^2$ aumenterà, il che avviene se ξ_{eq} aumenta [$(1-\xi_{eq})$, invece, diminuisce].

Abbiamo scritto la costante di equilibrio definita dall'equazione 26.12 con una P per enfatizzare il fatto che è espressa in termini di pressioni di equilibrio. Possiamo anche esprimere la costante di equilibrio in termini di densità o di concentrazioni utilizzando la relazione dei gas ideali $P = cRT$ in cui c è la concentrazione, n/V. Così possiamo riscrivere K_P come

$$K_P = \frac{c_Y^{\nu_Y} c_Z^{\nu_Z}}{c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}} \left(\frac{RT}{P^\circ}\right)^{\nu_Y+\nu_Z-\nu_A-\nu_B} \qquad (26.16)$$

Così come leghiamo le pressioni nell'espressione per K_P ad una qualche pressione standard P°, dobbiamo legare le concentrazioni dell'equazione 26.16 ad una qualche concentrazione standard c°, spesso posta uguale ad 1 mol·L^{-1}. Moltiplicando e

dividendo ogni concentrazione nell'equazione 26.16 per c°, possiamo scrivere

$$K_P = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{\nu_Y+\nu_Z-\nu_A-\nu_B} \tag{26.17}$$

dove

$$K_c = \frac{(c_Y/c^\circ)^{\nu_Y}(c_Z/c^\circ)^{\nu_Z}}{(c_A/c^\circ)^{\nu_A}(c_B/c^\circ)^{\nu_B}} \tag{26.18}$$

Entrambe K_P e K_c nell'equazione 26.17 sono adimesionali, così come il fattore $(c^\circ RT/P^\circ)^{\nu_Y+\nu_Z-\nu_A-\nu_B}$. Le scelte effettive di P° e c° determinano le unità di R da usare nella 26.17. Qualora P° si assume uguale ad 1 bar e c° uguale a mol·L^{-1} (come è spesso il caso), allora il fattore $c^\circ RT/P^\circ = RT/\text{L·bar·mol}^{-1}$ e R si deve esprimere come 0.083145 L·bar·mol^{-1}

L'equazione 26.17 fornisce una relazione tra K_P e K_c per i gas ideali. Così come non scriviamo le P° standard nell'equazione 26.9 perché molto spesso P° = 1 bar, non scriviamo neppure le P° e le c° nella 26.18, per il fatto che spesso c° = 1 mol·L^{-1}. Occorre fare attenzione, comunque, a quale stato di riferimento si sta utilizzando in K_P e K_c quando si vuole convertire il valore numerico di una nell'altra.

ESEMPIO 26.3 Il valore di $K_P(T)$ (basato sullo stato standard di 1 bar) per la reazione descritta da

$$NH_3(g) \rightleftharpoons \tfrac{3}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}N_2(g)$$

è 1.36×10^{-3} a 298.15 K. Determinare il corrispondente valore di $K_c(T)$ (basato sullo stato standard di una mol·L^{-1}).

Soluzione

In questo caso $\nu_A = 1$, $\nu_Y = 3/2$, e $\nu_Z = 1/2$, così l'equazione 26.17 dà

$$K_P(T) = K_c(T)\left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^1$$

Il fattore di conversione a 298.15 K è

$$\frac{c^\circ RT}{P^\circ} = \frac{(1\text{ mol L}^{-1})(0.083145\text{ L·bar·mol}^{-1}\text{·K}^{-1})(298.15\text{ K})}{1\text{ bar}} = 24.79$$

perciò $K_c = K_P/24.79 = 5.49 \times 10^{-5}$.

26.3. L'energia standard di Gibbs di formazione può essere usata per calcolare la costante di equilibrio

Si noti che combinando le equazioni 26.8 e 26.11 si trova una relazione tra i $\mu_J^\circ(T)$, i potenziali chimici standard dei reagenti e dei prodotti, e la costante di equilibrio K_P. In particolare K_P è legata alla differenza tra i potenziali chimici standard dei prodotti e dei reagenti. Siccome un potenziale chimico è un'energia (è l'energia libera molare di Gibbs di una sostanza pura), il suo valore può essere riferito ad uno zero (arbitrario) dell'energia. Una scelta conveniente per lo zero di energia si basa sul procedimento che abbiamo usato per costruire la tavola di entalpie molari standard di formazione (tabella 19.2) nel paragrafo 19–11. Ricordiamo che abbiamo definito l'entalpia molare standard di formazione di una sostanza come

l'energia sotto forma di calore richiesta quando una mole di una sostanza si forma direttamente dai suoi elementi costituenti nella loro forma maggiormente stabile ad 1 bar e alla temperatura in questione. Per esempio, il valore di $\Delta_r H$ per

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(l)$$

è −285.8 kJ quando tutte le specie si trovano a 298.15 K e ad 1 bar, così scriviamo $\Delta_f H^\circ[H_2O(l)] = -285.8$ kJ·mol^{-1} a 298.15 K. Per convenzione abbiamo anche che $\Delta_f H^\circ[H_2(g)] = \Delta_f H^\circ[O_2(g)] = 0$ per $H_2(g)$ e $O_2(g)$ a 298.15 K e 1 bar. Abbiamo anche compilato una tabella di entropie assolute di alcune sostanze (tabella 21.2) nel paragrafo 21–9, e perciò, dal momento che

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

possiamo anche formare una tabella di valori di $\Delta_f G^\circ$. Allora per una reazione come

$$\nu_A A + \nu_B B \longrightarrow \nu_Y Y + \nu_Z Z$$

abbiamo

$$\Delta_r G^\circ = \nu_Y \Delta_f G^\circ[Y] + \nu_Z \Delta_f G^\circ[Z] - \nu_A \Delta_f G^\circ[A] - \nu_B \Delta_f G^\circ[B] \tag{26.19}$$

La tabella 26.1 elenca i valori di $\Delta_f G^\circ$ a 298.15 K e 1 bar per diverse sostanze, ed esistono anche tabelle ancor più complete (vedi paragrafo 26.9).

ESEMPIO 26.4 Utilizzando i dati nella tabella 26.1, calcolare $\Delta_r G^\circ(T)$ e K_P a 298.15 K per

$$NH_3(g) \rightleftharpoons \tfrac{3}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}N_2(g)$$

Soluzione

Dall'equazione 26.19, abbiamo

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \left(\tfrac{3}{2}\right)\Delta_f G^\circ[H_2(g)] + \left(\tfrac{1}{2}\right)\Delta_f G^\circ[N_2(g)] - (1)\Delta_f G^\circ[NH_3(g)] \\ &= \left(\tfrac{3}{2}\right)(0) + \left(\tfrac{1}{2}\right)(0) - (1)(-16.367\text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= 16.367\text{ kJ·mol}^{-1}\end{aligned}$$

e dall'equazione 26.11

$$\ln K_P(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{16.367 \times 10^3\text{ J·mol}^{-1}}{(8.3145\text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})(298.15\text{ K})} = -6.602$$

cioè $K_P = 1.36 \times 10^{-3}$ a 298.15 K.

26.4. Il diagramma dell'energia di Gibbs di una miscela di reazione in funzione del grado di avanzamento di reazione presenta un minimo all'equilibrio

In questo paragrafo tratteremo un esempio concreto dell'energia di Gibbs di una miscela di reazione come funzione del grado di avanzamento della reazione. Consideriamo la decomposizione termica di $N_2O_4(g)$ in $NO_2(g)$ a 298.15 K, che è rappresentata dall'equazione

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Tabella 26.1
Energie di Gibbs molari standard di formazione, $\Delta_f G°$, per diverse sostanze a 298.15 K e 1 bar.

Sostanza	Formula	$\Delta_f G°/\text{kJ·mol}^{-1}$
acetilene	$C_2H_2(g)$	209.20
ammoniaca	$NH_3(g)$	−16.367
benzene	$C_6H_6(l)$	124.35
bromo	$Br_2(g)$	3.126
butano	$C_4H_{10}(g)$	−17.15
carbonio (diamante)	C(s)	2.900
carbonio (grafite)	C(s)	0
biossido di carbonio	$CO_2(g)$	−394.389
monossido di carbonio	CO(g)	−137.163
etano	$C_2H_6(g)$	−32.82
etanolo	$C_2H_5OH(l)$	−174.78
etene	$C_2H_4(g)$	68.421
glucosio	$C_6H_{12}O_6(s)$	−910.52
bromuro di idrogeno	HBr(g)	−53.513
cloruro di idrogeno	HCl(g)	−95.300
floruro di idrogeno	HF(g)	−274.646
ioduro di idrogeno	HI(g)	1.560
perossido di idrogeno	$H_2O_2(l)$	−105.445
iodio	$I_2(g)$	19.325
metano	$CH_4(g)$	−50.768
metanolo	$CH_3OH(l)$	−166.27
	$CH_3OH(g)$	−161.96
monossido di azoto	NO(g)	86.600
biossido di azoto	$NO_2(g)$	51.258
tetraossido di diazoto	$N_2O_4(g)$	97.787
	$N_2O_4(l)$	97.521
propano	$C_3H_8(g)$	−23.47
saccarosio	$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	−1544.65
biossido di zolfo	$SO_2(g)$	−300.125
triossido di zolfo	$SO_3(g)$	−371.016
tetraclorometano	$CCl_4(l)$	−65.21
	$CCl_4(g)$	−53.617
acqua	$H_2O(l)$	−237.141
	$H_2O(g)$	−228.582

Supponiamo di iniziare con una mole di $N_2O_4(g)$ e zero moli di $NO_2(g)$. Col procedere della reazione $n_{N_2O_4}$, ovvero il numero di moli di $N_2O_4(g)$, sarà dato da $1-\xi$ e n_{NO_2} sarà dato da 2ξ. Si noti che $n_{N_2O_4} = 1$ mol e $n_{NO_2} = 0$ quando $\xi = 0$ e che $n_{N_2O_4} = 0$ e $n_{NO_2} = 2$ mol quando $\xi = 1$ mol. L'energia di Gibbs della miscela di reazione è data da

$$\begin{aligned} G(\xi) &= (1-\xi)\overline{G}_{N_2O_4} + 2\xi\overline{G}_{NO_2} \\ &= (1-\xi)G°_{N_2O_4} + 2\xi G°_{NO_2} + (1-\xi)RT\ln P_{N_2O_4} + 2\xi RT\ln P_{NO_2} \end{aligned} \qquad (26.20)$$

Se la reazione si svolge alla pressione totale costante di un bar, allora si ha

$$P_{N_2O_4} = x_{N_2O_4}P_{\text{total}} = x_{N_2O_4} \quad \text{e} \quad P_{NO_2} = x_{NO_2}$$

Il numero totale di moli nella miscela di reazione è $(1-\xi)+2\xi = 1+\xi$, e quindi si ha

$$P_{N_2O_4} = x_{N_2O_4} = \frac{1-\xi}{1+\xi} \quad \text{e} \quad P_{NO_2} = x_{NO_2} = \frac{2\xi}{1+\xi}$$

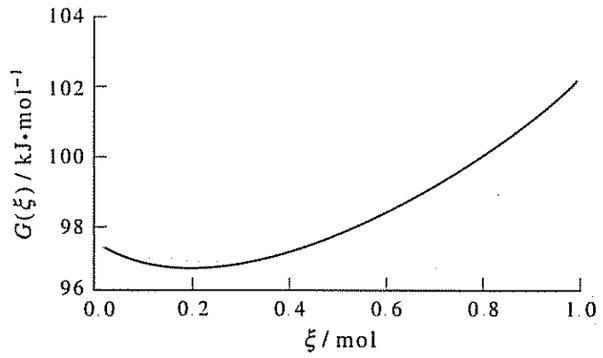


Figura 26.2
Diagramma dell'energia di Gibbs della miscela di reazione in funzione del grado di avanzamento della reazione per $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ a 298.15 K e 1 bar.

Pertanto l'equazione 26.20 diventa

$$G(\xi) = (1-\xi)G°_{N_2O_4} + 2\xi G°_{NO_2} + (1-\xi)RT\ln\frac{1-\xi}{1+\xi} + 2\xi RT\ln\frac{2\xi}{1+\xi}$$

Coerentemente con il paragrafo 26-3, possiamo scegliere i nostri stati standard in modo che $G°_{N_2O_4} = \Delta_f G°_{N_2O_4}$ e $G°_{NO_2} = \Delta_f G°_{NO_2}$, così $G(\xi)$ diventa

$$G(\xi) = (1-\xi)\Delta_f G°_{N_2O_4} + 2\xi\Delta_f G°_{NO_2} + (1-\xi)RT\ln\frac{1-\xi}{1+\xi} + 2\xi RT\ln\frac{2\xi}{1+\xi} \qquad (26.21)$$

L'equazione 26.21 dà l'energia di Gibbs della miscela di reazione, G, in funzione del grado di avanzamento della reazione, ξ. Utilizzando i valori di $\Delta_f G°_{N_2O_4}$ e $\Delta_f G°_{NO_2}$ dati nella tabella 26.1, l'equazione 26.21 diventa

$$\begin{aligned} G(\xi) &= (1-\xi)(97.787\ \text{kJ·mol}^{-1}) + 2\xi(51.258\ \text{kJ·mol}^{-1}) \\ &\quad + (1-\xi)RT\ln\frac{1-\xi}{1+\xi} + 2\xi RT\ln\frac{2\xi}{1+\xi} \end{aligned} \qquad (26.22)$$

dove $RT = 2.4790$ kJ·mol^{-1}. La figura 26.2 illustra il grafico di $G(\xi)$ in funzione di ξ. Il minimo della curva, o stato di equilibrio, si ha per $\xi_{eq} = 0.1892$ mol. Pertanto la reazione procederà da $\xi = 0$ verso $\xi = \xi_{eq} = 0.1892$ mol, in cui si raggiunge l'equilibrio.

La costante di equilibrio è data da

$$K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} = \frac{[2\xi_{eq}/(1+\xi_{eq})]^2}{(1-\xi_{eq})/(1+\xi_{eq})} = \frac{4\xi^2_{eq}}{1-\xi^2_{eq}} = 0.148$$

È possibile confrontare questo risultato con quello che si ottiene ponendo $\Delta_r G° = -RT\ln K_P$,

$$\begin{aligned} \ln K_P &= -\frac{\Delta_r G°}{RT} \\ &= \frac{(2)(\Delta_f G°[NO_2(g)]) - (1)(\Delta_f G°[N_2O_4(g)])}{(8.3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})(298.15\ \text{K})} \\ &= -\frac{4.729\times10^3\ \text{J·mol}^{-1}}{(8.3145\ \text{J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1})(298.15\ \text{K})} = -1.9076 \end{aligned}$$

cioè $K_P = 0.148$.

Possiamo anche derivare l'equazione 26.22 rispetto a ξ per ottenere

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = (2)(51\ 258\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - 97.787\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - RT\ln\frac{1-\xi}{1+\xi} + 2RT\ln\frac{2\xi}{1+\xi} + (1-\xi)RT\left(\frac{1+\xi}{1-\xi}\right)\left[-\frac{1}{1+\xi} - \frac{1-\xi}{(1+\xi)^2}\right] + 2\xi RT\left(\frac{1+\xi}{2\xi}\right)\left[\frac{2}{1+\xi} - \frac{2\xi}{(1+\xi)^2}\right] \quad (26.23)$$

Si può sostituire $(1-\xi)/(1+\xi)$ nel primo termine logaritmico con $P_{N_2O_4}$ e $2\xi/(1+\xi)$ nel secondo termine logaritmico con P_{NO_2}. Inoltre con un po' di algebra si può dimostrare che la somma degli ultimi due termini è zero, e quindi l'equazione 26.23 diviene

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G^\circ + RT\ln\frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$$

All'equilibrio abbiamo $\partial G/\partial\xi = 0$ e si ottiene l'equazione 26.11.

Possiamo anche valutare ξ_{eq} esplicitamente ponendo l'equazione 26.23 uguale a zero. Utilizzando il fatto che la somma degli ultimi due termini dell'equazione 26.23 dà zero, si ha

$$\frac{(2)(51.258\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - 97.787\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{(8.3145\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(298.15\ \text{K})} = \ln\left(\frac{1-\xi_{eq}}{1+\xi_{eq}}\right) - \ln\frac{4\xi^2_{eq}}{(1+\xi_{eq})^2}$$

ovvero

$$1.9076 = \ln\left(\frac{1-\xi^2_{eq}}{4\xi^2_{eq}}\right)$$

cioè

$$\frac{1-\xi^2_{eq}}{4\xi^2_{eq}} = e^{1.9076} = 6.7371$$

ossia $\xi_{eq} = 0.1892$, in accordo con la figura 26.2. Gli esercizi che vanno dal 26–18 al 26–21 chiedono di condurre un'analisi simile nel caso di altre due reazioni in fase gassosa.

26.5. Il rapporto tra il quoziente di reazione e la costante di equilibrio determina la direzione in cui una reazione procede

Consideriamo la reazione generica descritta dall'equazione

$$\nu_A A(g) + \nu_A B(g) \rightleftharpoons \nu_Y Y(g) + \nu_Z Z(g)$$

L'equazione 26.7 per questo schema di reazione è

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT\ln\frac{P^{\nu_Y}_Y P^{\nu_Z}_Z}{P^{\nu_A}_A P^{\nu_B}_B} \quad (26.24)$$

Si noti che le pressioni in questa equazione non sono necessariamente all'equilibrio, ma sono arbitrarie. L'equazione 26.24 ci dà il valore di $\Delta_r G$ quando ν_A moli di A(g) alla pressione P_A reagiscono con ν_B moli di B(g) alla pressione P_B per produrre ν_Y moli di Y(g) alla pressione P_Y e ν_Z moli di Z(g) alla pressione P_Z. Se accade che tutte le pressioni sono di un bar, il termine logaritmico nell'equazione 26.24 vale zero e $\Delta_r G$ sarà uguale a $\Delta_r G^\circ$; in altre parole, la variazione dell'energia di Gibbs sarà uguale alla variazione dell'energia standard di Gibbs. D'altra parte se le pressioni sono pressioni di equilibrio, allora $\Delta_r G$ vale zero e si ottiene l'equazione 26.11.

Possiamo scrivere l'equazione 26.24 in forma più compatta introducendo una quantità detta *quoziente di reazione* Q_P (vedi l'equazione 26.9)

$$Q_P = \frac{P^{\nu_Y}_Y P^{\nu_Z}_Z}{P^{\nu_A}_A P^{\nu_B}_B} \quad (26.25)$$

e usando l'equazione 26.11 per $\Delta_r G^\circ$:

$$\Delta_r G = -RT\ln K_P + RT\ln Q_P = RT\ln(Q_P/K_P) \quad (26.26)$$

Nonostante Q_P abbia la *forma* di una costante di equilibrio, le pressioni sono arbitrarie.

All'equilibrio, si ha $\Delta_r G = 0$ e $Q_P = K_P$. Se $Q_P < K_P$, allora Q_P deve aumentare di mano in mano che il sistema va verso l'equilibrio, il che significa che le pressioni parziali dei prodotti devono aumentare e quelle dei reagenti diminuire. In altre parole, la reazione procede da sinistra a destra. In termini di $\Delta_r G$, se $Q_P < K_P$, allora $\Delta_r G < 0$, indicando che la reazione è spontanea da sinistra a destra. Se, al contrario, $Q_P > K_P$, si ha allora che Q_P diminuisce col procedere della reazione verso lo stato di equilibrio, e le pressioni dei prodotti devono calare, mentre quelle dei reagenti devono aumentare. In termini di $\Delta_r G$, se $Q_P > K_P$, allora $\Delta_r G > 0$, indicando che la reazione è spontanea da destra a sinistra.

ESEMPIO 26.5 La costante di equilibrio della reazione descritta da

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$$

è $K_P = 10$ a 960 K. Calcolare $\Delta_r G$ e indicare in quale direzione la reazione procede spontaneamente per

$$2\ SO_2(1.0\times10^{-3}\ \text{bar}) + O_2(0.20\ \text{bar}) \rightleftharpoons 2\ SO_3(1.0\times10^{-4}\ \text{bar})$$

Soluzione
Calcoliamo dapprima il quoziente di reazione in queste condizioni. Secondo l'equazione 26.25,

$$Q_P = \frac{P^2_{SO_3}}{P^2_{SO_2}P_{O_2}} = \frac{(1.0\times10^{-4})^2}{(1.0\times10^{-3})^2(0.20)} = 5.0\times10^{-2}$$

Notare che queste quantità sono adimensionali perché le pressioni sono assunte in relazione ad un bar. Utilizzando la 26.26, abbiamo

$$\Delta_r G = RT\ln\frac{Q_P}{K_P} = (8.314\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(900\ \text{K})\ln\frac{5.0\times10^{-2}}{10} = -13\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Il fatto di avere $\Delta_r G < 0$ implica che la reazione procede da sinistra verso destra. Ciò si può evincere anche dal fatto che $Q_P < K_P$.

26.6. Il segno di $\Delta_r G$ e non quello di $\Delta_r G°$ determina la direzione di spontaneità della reazione

È importante apprezzare la differenza tra $\Delta_r G$ e $\Delta_r G°$. L'indice ° di $\Delta_r G°$ sottolinea che questo è il valore di $\Delta_r G$ quando tutti i reagenti e i prodotti non sono miscelati e si trovano alla pressione parziale di 1 bar; $\Delta_r G°$ è la variazione dell'energia di Gibbs *standard*. Se $\Delta_r G° < 0$, allora $K_P > 1$, il che sta a significare che la reazione procederà dai reagenti ai prodotti se tutte le specie sono mescolate e ad una pressione parziale di 1 bar. Se $\Delta_r G° > 0$, segue che $K_P < 1$, il che significa che la reazione procederà dai prodotti ai reagenti se tutte le specie sono ad 1 bar di pressione parziale e mescolate. Il fatto che $\Delta_r G° > 0$ *non* vuol dire che la reazione procedera dai reagenti ai prodotti se le specie sono mescolate in ogni condizione. Ad esempio, si consideri la reazione descritta dalla

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

per cui $\Delta_r G° = 4.729$ kJ·mol^{-1} a 298.15 K. Il corrispondente valore di $K_P(T)$ è 0.148. Il fatto di avere $\Delta_r G° = +4.729$ kJ·mol^{-1} *non* significa che $N_2O_4(g)$ si dissocia quando ne mettiamo un po' in un recipiente di reazione a 298.15 K. Il valore di $\Delta_r G$ per la dissociazione di $N_2O_4(g)$ è dato da

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_r G° + RT\ln Q_P \\ &= 4.729\ \text{kJ·mol}^{-1} + (2.479\ \text{kJ·mol}^{-1})\ln\frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}\end{aligned} \qquad (26.27)$$

Supponiamo di riempire un contenitore con $N_2O_4(g)$ in assenza di $NO_2(g)$. Inizialmente, dunque, il termine logaritmico e $\Delta_r G$ nella 26.27 saranno essenzialmente infiniti negativi. Perciò, la dissociazione di $N_2O_4(g)$ ha luogo spontaneamente. La pressione parziale di $N_2O_4(g)$ decresce e quella di $NO_2(g)$ aumenta finché non si raggiunge l'equilibrio. Lo stato di equilibrio è determinato dalla condizione $\Delta_r G = 0$, punto in cui si ha $Q_P = K_P$. Così, inizialmente $\Delta_r G$ ha un valore grande negativo e cresce tendendo a zero col progredire della reazione verso l'equilibrio.

Occorre puntualizzare a questo punto che sebbene $\Delta_r G < 0$, la reazione può non avvenire ad una velocità rilevabile. Per esempio si consideri la reazione

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(l)$$

Il valore di $\Delta_r G°$ a 25 °C per questa reazione è -237 kJ per ogni mole di $H_2O(l)$ formata. Di conseguenza, $H_2O(l)$ ad 1 bar e 25 °C è molto più stabile di una miscela di $H_2(g)$ e $O_2(g)$ a parità di condizioni. Eppure, si può conservare una miscela di $H_2(g)$ e $O_2(g)$ indefinitamente. Se però in questa miscela si introduce una scintilla o un catalizzatore, allora la reazione avviene in maniera esplosiva. Tale osservazione serve ad illustrare un punto importante: il "no" della termodinamica è forte. Se la termodinamica afferma che un certo processo non avverà spontaneamente, allora esso non avverrà. Il "sì" della termodinamica, d'altra parte, è in realtà un "forse". Che un processo avvenga spontaneamente non implica affatto che esso avverrà ad una velocità apprezzabile. Studieremo le velocità delle reazioni chimiche nei capitoli che vanno dal 28 al 31.

26.7. La variazione della costante di equilibrio con la temperatura è data dall'equazione di Van't Hoff

Possiamo utilizzare l'equazione di Gibbs-Helmoltz (equazione 22.61)

$$\left(\frac{\partial \Delta G°/T}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H°}{T^2} \qquad (26.28)$$

per ottenere un'equazione che esprima la dipendenza dalla temperatura di $K_P(T)$. Sostituendo $\Delta G°(T) = -RT\ln K_P(T)$ nell'equazione 26.28 si ottiene

$$\left(\frac{\partial \ln K_P(T)}{\partial T}\right)_P = \frac{d\ln K_P(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H°}{RT^2} \qquad (26.29)$$

Si noti che se vale $\Delta_r H° > 0$ (reazione endotermica), allora $K_P(T)$ aumenta con la temperatura, e se $\Delta_r H° < 0$ (reazione esotermica), allora $K_P(T)$ decresce con l'aumentare della temperatura. Questo è un altro esempio del principio di Le Châtelier.

L'equazione 26.29 può essere integrata per dare

$$\ln\frac{K_P(T_2)}{K_P(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta_r H°(T)dT}{RT^2} \qquad (26.30)$$

Nel caso in cui l'intervallo di temperatura sia abbastanza ridotto da poter considerare $\Delta_r H°$ costante allora possiamo scrivere

$$\ln\frac{K_P(T_2)}{K_P(T_1)} = -\frac{\Delta_r H°}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (26.31)$$

L'equazione 26.31 suggerisce che il grafico di $\ln K_P(T)$ in funzione di $1/T$ deve essere una linea retta con inclinazione pari a $-\Delta_r H°/R$ in un intervallo sufficientemente ampio di temperature. La figura 26.3 fa vedere tale grafico per la reazione $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ nell'intervallo di temperatura che va da 600 °C a 900 °C.

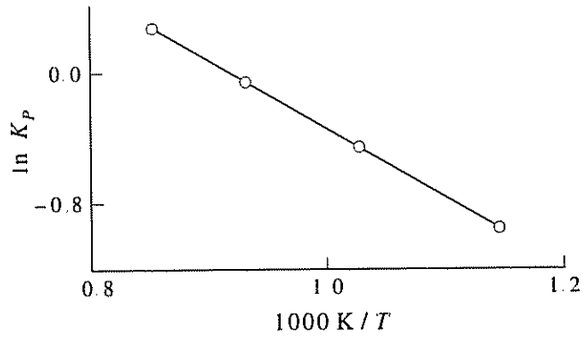


Figura 26.3
Grafico di $\ln K_P(T)$ in funzione di $1/T$ nel caso della reazione $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ nell'intervallo di temperatura che va da 600 °C a 900 °C. I cerchi rappresentano i dati sperimentali.

ESEMPIO 26.6 Dato che $\Delta_r H°$ ha un valore medio di -69.8 kJ·mol^{-1} nell'intervallo che va da 500 K a 700 K per la reazione

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$$

si faccia una stima di K_P a 700 K sapendo che $K_P = 0.0408$ a 500 K.

Soluzione
Utilizziamo l'equazione 26 31 con i valori riportati sopra

$$\begin{aligned}\ln\frac{K_P}{0.0408} &= -\frac{-69.8\times10^3\ \text{J·mol}^{-1}}{8.3145\ \text{J K}^{-1}\text{·mol}^{-1}}\left(\frac{1}{700\ \text{K}} - \frac{1}{500\ \text{K}}\right) \\ &= -4\,80\end{aligned}$$

cioè

$$K_P(T) = (0.0408)e^{-4\,80} = 3.36\times10^{-4}$$

Si noti che la reazione è esotermica e quindi $K_P(T = 700\ \text{K})$ è minore di $K_P(T = 500\ \text{K})$.

Nel paragrafo 19–12 abbiamo discusso la variazione con la temperatura di $\Delta_r H°$. In particolare abbiamo ricavato l'equazione

$$\Delta_r H°(T_2) = \Delta_r H°(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P°(T)dT \qquad (26.32)$$

dove $\Delta C_P°$ è la differenza tra le capacità termiche dei prodotti e dei reagenti. I dati della capacità termica sperimentali negli intervalli di temperatura vengono spesso presentati come polinomi nella temperatura, e se questo è il caso, $\Delta_r H°(T)$ si può esprimere nella forma (vedi esempio 19–13)

$$\Delta_r H°(T) = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \cdots \qquad (26.33)$$

Se si sostituisce questa espressione di $\Delta_r H°(T)$ nell'equazione 26 29, e si integrano entrambi i membri separatamente, allora si trova che

$$\ln K_P(T) = -\frac{\alpha}{RT} + \frac{\beta}{R}\ln T + \frac{\gamma}{R}T + \frac{\delta T^2}{2R} + A \qquad (26.34)$$

Le costanti da α a δ sono note dall'equazione 26.33 e A è una costante di integrazione che può essere valutata dalla conoscenza di $K_P(T)$ ad una qualche temperatura particolare. Avremmo anche potuto integrare la 26.29 a partire da una qualche temperatura T_1 alla quale si conosce il valore di $K_P(T)$ ad una temperatura arbitraria T per ottenere

$$\ln K_P(T) = \ln K_P(T_1) + \int_{T_1}^{T} \frac{\Delta_r H°(T')dT'}{RT'^2} \qquad (26.35)$$

Le equazioni 26.34 e 26.35 sono generalizzazioni dell'equazione 26.31 al caso in cui non viene ignorata la dipendenza dalla temperatura di $\Delta_r H°$. L'equazione 26.34 mostra che nel grafico di $\ln K_P(T)$ in funzione di $1/T$ la pendenza non è costante, ma presenta una leggera curvatura. La figura 26.4 illustra un grafico di $\ln K_P(T)$ in funzione di $1/T$ per la reazione di sintesi dell'ammoniaca. Si noti che $\ln K_P(T)$ non varia linearmente con $1/T$, a dimostrazione del fatto che $\Delta_r H°$ dipende dalla temperatura.

ESEMPIO 26.7 Consideriamo la reazione descritta da

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

Le capacità termiche molari di $N_2(g)$, $H_2(g)$ e $NH_3(g)$ si possono esprimere nella forma

$$\begin{aligned} C_P°[N_2(g)]/\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} &= 24.98 + 5\,912 \times 10^{-3}T - 0.3376 \times 10^{-6}T^2 \\ C_P°[H_2(g)]/\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} &= 29.07 - 0.8368 \times 10^{-3}T + 2\,012 \times 10^{-6}T^2 \\ C_P°[NH_3(g)]/\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1} &= 25\,93 + 32.58 \times 10^{-3}T - 3.046 \times 10^{-6}T^2 \end{aligned}$$

per l'intervallo di temperatura da 300 K a 1500 K. Dato che $\Delta_f H°[NH_3(g)] = -46.11$ kJ mol^{-1} a 300 K e che $K_P = 6.55 \times 10^{-3}$ a 725 K, trovare un'espressione generale per la variazione di $K_P(T)$ con la temperatura, nella forma dell'equazione 26.34.

Soluzione
Utilizziamo in primo luogo l'equazione 26.32

$$\Delta_r H°(T_2) = \Delta_r H°(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P°(T)dT$$

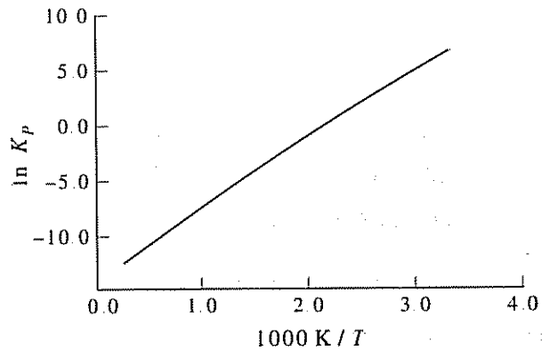


Figura 26.4
Grafico di $\ln K_P(T)$ in funzione di $1/T$ per la reazione di sintesi dell'ammoniaca, $\frac{3}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}N_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$

con $T_1 = 300$ K e $\Delta_r H°(T_1 = 300\text{ K}) = -46\,11$ kJ mol^{-1} e

$$\Delta C_P° = C_P°[NH_3(g)] - \tfrac{1}{2}C_P°[N_2(g)] - \tfrac{3}{2}C_P°[H_2(g)]$$

Integrando si ha

$$\begin{aligned} \Delta_r H°(T)/\text{J mol}^{-1} &= -46.11 \times 10^3 + \int_{300\text{ K}}^{T} \Delta C_P°(T)dT \\ &= -46.11 \times 10^3 - 31\,17(T - 300) \\ &\quad + \frac{30.88 \times 10^{-3}}{2}(T^2 - (300)^2) - \frac{5.895 \times 10^{-6}}{3}(T^3 - (300)^3) \end{aligned}$$

ovvero

$$\Delta_r H°(T)/\text{J mol}^{-1} = -38\,10 \times 10^3 - 31\,17T + 15.44 \times 10^{-3}T^2 - 1.965 \times 10^{-6}T^3$$

Ora usiamo l'equazione 26.35 con $T_1 = 725$ K e $K_P(T = 725\text{ K}) = 6\,55 \times 10^{-3}$.

$$\begin{aligned} \ln K_P(T) &= \ln K_P(T = 725\text{ K}) + \int_{725}^{T} \frac{\Delta_r H°(T')}{RT'^2}dT' \\ &= -5.028 + \frac{1}{R}\left[+38.10\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{725}\right) - 31.17(\ln T - \ln 725)\right. \\ &\quad \left. +15.44 \times 10^{-3}(T - 725) - \frac{1.965 \times 10^{-6}}{2}(T^2 - (725)^2)\right] \\ &= 12.06 + \frac{4583}{T} - 3.749\ln T + 1.857 \times 10^{-3}T - 0.118 \times 10^{-6}T^2 \end{aligned}$$

Tale equazione è stata usata per disegnare la figura 26.4. A 600 K, $\ln K_P = -3.21$, cioè $K_P = 0.040$, in eccellente accordo con il valore sperimentale di 0.041.

È interessante confrontare i risultati di questo paragrafo con quelli del paragrafo 23–4, in cui abbiamo ricavato l'equazione di Clausius-Clapeyron, cioè l'equazione 23.13. L'equazione 26.31 e la 23.13 sono sostanzialmente uguali, perché la vaporizzazione di un liquido può essere rappresentata dall'"equazione chimica"

$$X(l) \rightleftharpoons X(g)$$

26.8. Possiamo calcolare le costanti di equilibrio in termini delle funzioni di partizione

Un'importante applicazione chimica della termodinamica statistica è il calcolo delle costanti di equilibrio in termini di parametri molecolari. Considerando la generica reazione chimica in fase gassosa omogenea

$$\nu_A A(g) + \nu_B B(g) \rightleftharpoons \nu_Y Y(g) + \nu_Z Z(g)$$

in un recipiente di reazione a volume e temperatura costanti. In questo caso, si ha (cf. l'equazione 23.26)

$$dA = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_Y dn_Y + \mu_Z dn_Z \qquad (T \text{ e } V \text{ costanti})$$

al posto dell'equazione 26.3. Introducendo il grado di avanzamento della reazione attraverso le 26.2, comunque, si arriva alla stessa condizione del paragrafo 26.1 per l'equilibrio chimico,

$$\nu_Y \mu_Y + \nu_Z \mu_Z - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B = 0 \qquad (26.36)$$

Adesso introduciamo la termodinamica statistica attraverso la relazione tra il potenziale chimico e la funzione di partizione. In una miscela di gas ideali le specie sono indipendenti e quindi la funzione di partizione della miscela è il prodotto delle funzioni di partizione dei singoli componenti. Così

$$\begin{aligned} Q(N_A, N_B, N_Y, N_Z, V, T) &= Q(N_A, V, T) Q(N_B, V, T) Q(N_Y, V, T) Q(N_Z, V, T) \\ &= \frac{q_A(V,T)^{N_A}}{N_A!} \frac{q_B(V,T)^{N_B}}{N_B!} \frac{q_Y(V,T)^{N_Y}}{N_Y!} \frac{q_Z(V,T)^{N_Z}}{N_Z!} \end{aligned}$$

Il potenziale chimico di ogni specie è dato da un'equazione come (esercizio 26–33)

$$\mu_A = -RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right)_{N_j, V, T} = -RT \ln \frac{q_A(V,T)}{N_A} \qquad (26.37)$$

in cui si usa l'approssimazione di Stirling per $N_A!$. L'indice N_j nella derivata parziale indica che i numeri delle particelle delle altre specie rimangono costanti. L'equazione 26.37 dice semplicemente che il potenziale chimico di una specie in una miscela di gas ideali è calcolato come se le altre specie non fossero presenti. Questo, ovviamente, è il caso di una miscela di gas ideali.

Sostituendo l'equazione 26.37 nella 26.36, abbiamo

$$\frac{N_Y^{\nu_Y} N_Z^{\nu_Z}}{N_A^{\nu_A} N_B^{\nu_B}} = \frac{q_Y^{\nu_Y} q_Z^{\nu_Z}}{q_A^{\nu_A} q_B^{\nu_B}} \qquad (26.38)$$

Per un gas ideale la funzione di partizione molecolare è nella forma $f(T)V$ (paragrafo 18–6) cosicché q/V è funzione soltanto della temperatura. Se dividiamo ciascun fattore di entrambi i membri dell'equazione 26.38 per V^{ν_j} e indichiamo la densità numerica N_j/V con ρ_j, si ha

$$K_c(T) = \frac{\rho_Y^{\nu_Y} \rho_Z^{\nu_Z}}{\rho_A^{\nu_A} \rho_B^{\nu_B}} = \frac{(q_Y/V)^{\nu_Y} (q_Z/V)^{\nu_Z}}{(q_A/V)^{\nu_A} (q_B/V)^{\nu_B}} \qquad (26.39)$$

Si noti che K_c è funzione della sola temperatura. Va ricordato che $K_P(T)$ e $K_c(T)$ sono legate da (equazione 26.17)

$$K_P(T) = \frac{P_Y^{\nu_Y} P_Z^{\nu_Z}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} = K_c(T) \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ} \right)^{\nu_Y + \nu_Z - \nu_A - \nu_B}$$

Per mezzo dell'equazione 26.17 e della 26.39, insieme ai risultati del capitolo 18, possiamo calcolare le costanti di equilibrio in termini di parametri molecolari. Ciò è meglio illustrato da alcuni esempi.

T/K	$K_P(T)$	$\ln K_P(T)$
500	138	4.92
750	51.1	3.93
1000	28.5	3.35
1250	19.1	2.95
1500	14.2	2.65

Tabella 26.2
I valori di $K_P(T)$ per la reazione descritta da $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$ calcolati secondo l'equazione 26.41.

A. Una reazione che coinvolge molecole biatomiche

Possiamo calcolare la costante di equilibrio per la reazione

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$

da 500 K a 1000 K. La costante di equilibrio è data da

$$K(T) = \frac{(q_{HI}/V)^2}{(q_{H_2}/V)(q_{I_2}/V)} = \frac{q_{HI}^2}{q_{H_2} q_{I_2}} \qquad (26.40)$$

Utilizzando l'equazione 18.39 per le funzioni di partizione molecolare si ottiene

$$\begin{aligned} K(T) &= \left(\frac{m_{HI}^2}{m_{H_2} m_{I_2}} \right)^{3/2} \left(\frac{4\Theta_{rot}^{H_2} \Theta_{rot}^{I_2}}{(\Theta_{rot}^{HI})^2} \right) \frac{(1 - e^{-\Theta_{vib}^{H_2}/T})(1 - e^{-\Theta_{vib}^{I_2}/T})}{(1 - e^{-\Theta_{vib}^{HI}/T})^2} \\ &\quad \times \exp \frac{2D_0^{HI} - D_0^{H_2} - D_0^{I_2}}{RT} \end{aligned} \qquad (26.41)$$

dove abbiamo sostituito D_e nella 18.39 con $D_0 + h\nu/2$ (figura 18.2). Tutti i parametri necessari sono dati nella tabella 18.2. La tabella 26.2 fornisce i valori numerici di $K_P(T)$ e la figura 26.5 mostra il grafico di $\ln K$ in funzione di $1/T$. Dalla pendenza della curva nella figura 26.5 otteniamo $\Delta_r \overline{H} = -12.9\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ da paragonare col valore sperimentale di $-13.4\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La discrepanza è dovuta all'inadeguatezza dell'approssimazione del rotatore rigido-oscillatore armonico a queste temperature.

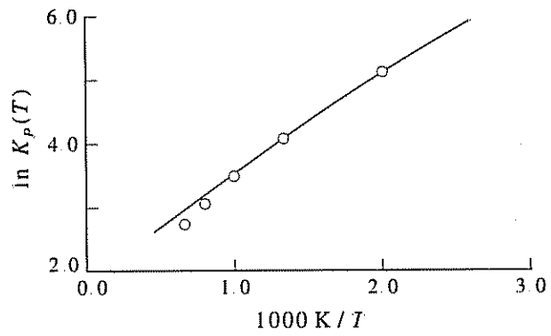


Figura 26.5
Il logaritmo della costante di equilibrio in funzione di $1/T$ per la reazione $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$. La curva è calcolata con l'equazione 26.41 e i cerchi sono i valori sperimentali.

B. Una reazione che coinvolge molecole poliatomiche

Come esempio di reazione che coinvolge una molecola poliatomica si consideri la reazione

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

la cui costante di equilibrio è data da

$$K_c(T) = \frac{(q_{H_2O}/V)}{(q_{H_2}/V)(q_{O_2}/V)^{1/2}} \tag{26.42}$$

Calcolare separatamente ciascuna funzione di partizione è ugualmente conveniente che sostituirle prima dentro K_c. I parametri necessari sono riportati nelle tabelle 18.2 e 18.4. A 1500 K, le tre funzioni di partizione sono (equazioni 18.39 e 18.60)

$$\begin{aligned}\frac{q_{H_2}(T,V)}{V} &= \left(\frac{2\pi m_{H_2} k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{2\Theta_{rot}^{H_2}}\right)(1-e^{-\Theta_{vib}^{H_2}/T})^{-1}e^{D_0^{H_2}/RT} \\ &= 2.80\times10^{32}e^{D_0^{H_2}/RT}\ \mathrm{m}^{-3}\end{aligned} \tag{26.43}$$

$$\begin{aligned}\frac{q_{O_2}(T,V)}{V} &= \left(\frac{2\pi m_{O_2} k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{2\Theta_{rot}^{O_2}}\right)(1-e^{-\Theta_{vib}^{O_2}/T})^{-1}3e^{D_0^{O_2}/RT} \\ &= 2.79\times10^{36}e^{D_0^{O_2}/RT}\ \mathrm{m}^{-3}\end{aligned} \tag{26.44}$$

e

$$\begin{aligned}\frac{q_{H_2O}(T,V)}{V} &= \left(\frac{2\pi m_{H_2O} k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\left(\frac{T^3}{\Theta_{rot,A}^{H_2O}\Theta_{rot,B}^{H_2O}\Theta_{rot,C}^{H_2O}}\right)^{1/2}\times \\ &\times\prod_{j=1}^{3}(1-e^{-\Theta_{vib,j}^{H_2O}/T})^{-1}e^{D_0^{H_2O}/RT} = 5.33\times10^{35}e^{D_0^{H_2O}/RT}\ \mathrm{m}^{-3}\end{aligned} \tag{26.45}$$

Nella q_{O_2}/V troviamo un fattore 3 perché lo stato fondamentale di O_2 è ${}^3\sum_g^-$.

Si noti che ognuna delle $q(T,V)/V$ scritte sopra ha come unità di misura m^{-3}. Ciò significa che lo stato di riferimento in questo caso (molecolare) è la concentrazione di una molecola a metro cubo, ovvero che $c^\circ = 1$ molecola $\cdot\,\mathrm{m}^{-3}$. Con i valori di D_0 ricavati dalle tabelle 18.2 e 18.4, K_c a 1500 K vale $K_c = 2.34\times10^{-7}$. Per fare la conversione in K_P, dividiamo K_c per

$$\begin{aligned}\left(\frac{c^\circ RT}{N_A P^\circ}\right)^{1/2} &= \left[\frac{(1\ \mathrm{m}^{-3})(8.3145\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})(1500\ \mathrm{K})}{(6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}})(10^5\ \mathrm{Pa})}\right]^{1/2} \\ &= 4.55\times10^{-13}\end{aligned}$$

e otteniamo $K_P = 5.14\times10^5$, basata sullo stato standard di un bar.

La tabella 26.3 confronta i valori calcolati di $\ln K_P$ con i dati sperimentali. Sebbene l'accordo sia abbastanza buono, può essere migliorato usando modelli spettroscopici più sofisticati. Alle alte temperature, le energie rotazionali delle molecole sono abbastanza elevate da garantire effetti di distorsione centrifuga e altre deviazioni dalla semplice approssimazione del rotatore rigido-oscillatore armonico.

Tabella 26.3
Il logaritmo della costante di equilibrio per la reazione $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g)$

T/K	$\ln K_P$(calc)	$\ln K_P$(sper)
1000	23.5	23.3
1500	13.1	13.2
2000	8.52	8.15

26.9. Esistono ampie tavole che raccolgono le funzioni di partizione molecolari e i relativi dati termodinamici

Nel precedente paragrafo abbiamo visto che l'approssimazione del rotatore rigido-oscillatore armonico si può sfruttare per calcolare le costanti di equilibrio con un accordo ragionevole con gli esperimenti, e grazie alla semplicità del modello, i calcoli richiesti non sono impegnativi. Se si desidera una maggiore accuratezza, tuttavia, si dovrebbero apportare correzioni al modello del rotatore rigido-oscillatore armonico e i calcoli diverrebbero così molto più laboriosi. È quindi naturale che si sia sviluppato un certo numero di tavole di funzioni di partizione, e in questo paragrafo discuteremo il loro uso. Queste tavole sono in effetti molto più estese di una semplice compilazione di funzioni di partizione. Esse includono molti valori sperimentali delle proprietà termodinamiche, spesso completati da calcoli teorici. Le tavole termodinamiche che presto discuteremo, rappresentano quindi una raccolta di proprietà termodinamiche e/o statistiche di molte sostanze.

Una delle raccolte più complete sulle proprietà termodinamiche delle sostanze è una pubblicazione della American Chemical Society, *Journal of Physical Chemical Reference Data*, volume 14, supplemento 1, 1985, in genere chiamate tavole JANAF (*j*oint, *a*rmy, *n*avy, *a*ir *f*orce). Per ogni specie riportata c'è un'intera pagina di dati termodinamici e spettroscopici. La tabella 26.4 è una riproduzione dei dati elencati per l'ammoniaca. Si noti che la quarta e la quinta colonna dei dati termodinamici sono intestate con $-\{G^\circ - H^\circ(T_r)\}/T$ e $H^\circ - H^\circ(T_r)$. Si ricordi che il valore dell'energia deve essere riferito ad un qualche punto prefissato (come zero dell'energia). Il punto di riferimento usato nelle tabelle JANAF è l'entalpia molare standard a 298.15 K. Quindi, $G^\circ(T)$ e $H^\circ(T)$ sono espressi relativamente a tale valore, come dicono le intestazioni $-\{G^\circ(T) - H^\circ(298.15\ \mathrm{K})\}/T$ e $H^\circ(T) - H^\circ(298.15\ \mathrm{K})$. La tabella 26.4 dà $-\{G^\circ(T) - H^\circ(298.15\ \mathrm{K})\}/T$ per l'ammoniaca ad un certo numero di temperature. Viene dato il rapporto $\{G^\circ(T) - H^\circ(298.15\ \mathrm{K})\}/T$ piuttosto che $\{G^\circ(T) - H^\circ(298\ 15\ \mathrm{K})\}$, perchè $\{G^\circ(T) - H^\circ(298\ 15\ \mathrm{K})\}/T$ varia più lentamente con la temperatura, e quindi le tabelle sono più facilmente interpolabili. Non è necessario specificare un punto di riferimento per la capacità termica o per l'entropia, come indicato dalle intestazioni della seconda e terza colonna. La sesta e settima colonna danno i valori di $\Delta_f H^\circ$ e $\Delta_f G^\circ$ a varie temperature. Nel paragrafo 26–3 abbiamo appreso che questi dati possono essere usati per calcolare i valori di $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, e anche le costanti di equilibrio delle reazioni.

Siccome $G^\circ(T)$ e $H^\circ(T)$ sono espressi in relazione a $H^\circ(298.15\ \mathrm{K})$ nella tabella 26.4, dobbiamo esprimere la funzione di partizione molecolare $q(V,T)$ rispetto ad uno zero dell'energia. Nel paragrafo 23–5 abbiamo scritto $q(V,T)$ come segue

$$\begin{aligned}q(V,T) &= \sum_j e^{-\varepsilon_j/k_BT} = e^{-\varepsilon_0/k_BT} + e^{-\varepsilon_1/k_BT} + \cdots \\ &= e^{-\varepsilon_0/k_BT}(1 + e^{-(\varepsilon_1-\varepsilon_0)/k_BT} + \cdots) \\ &= e^{-\varepsilon_0/k_BT}q^0(V,T)\end{aligned} \tag{26.46}$$

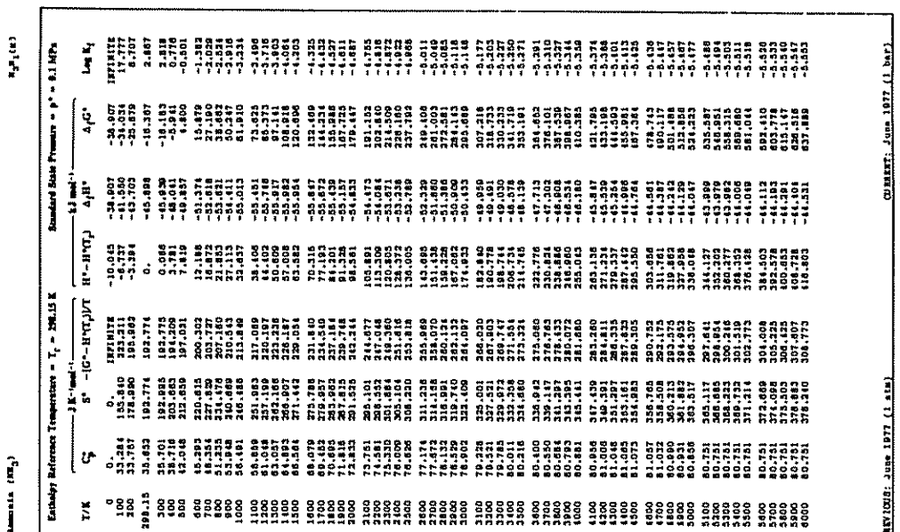
dove $q^0(V,T)$ è una funzione di partizione molecolare in cui l'energia dello stato fondamentale è presa uguale a zero. Se sostituiamo la 26.46 nella 17.41 otteniamo

$$\begin{aligned}U &= \langle E\rangle = Nk_BT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V \\ &= N\varepsilon_0 + Nk_BT^2\left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T}\right)_V\end{aligned} \tag{26.47}$$

Per una mole di gas ideale, $\overline{H} = H^\circ(T) = \overline{U} + P\overline{V} = \overline{U} + RT$, e l'equazione 26.47 diventa

$$H^\circ(T) = H_0^\circ + RT^2\left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T}\right)_V + RT \tag{26.48}$$

Tabella 26.4
Riproduzione della pagina dei dati di $NH_3(g)$ nelle tavole JANAF.



JANAF THERMOCHEMICAL TABLES 1293

Ammonia (NH_3) $S°_{298.15}$(g)

Enthalpy Reference Temperature = T_r = 298.15 K Standard State Pressure = $p°$ = 0.1 MPa

T/K	$C_p°$	$S°$	$-[G°-H°(T_r)]/T$	$H°-H°(T_r)$	$\Delta_f H°$	$\Delta_f G°$	Log K_f
	J K^{-1} mol^{-1}			kJ mol^{-1}			
0	0.	0.	INFINITE	-10.045	-38.607	-38.607	INFINITE
100	33.284	153.210	223.211	-6.737	-41.090	-31.034	17.777
200	33.757	178.690	195.982	-3.384	-43.705	-25.879	6.767
298.15	35.652	192.774	192.774	0.	-45.898	-16.367	2.867
300	35.701	192.925	192.775	0.066	-45.930	-16.183	2.818
400	39.718	203.683	194.209	3.781	-48.041	-5.941	0.776
500	42.248	213.639	197.091	7.719	-49.857	4.600	-0.601
600	44.293	222.815	200.362	12.188	-51.374	15.079	-1.962
700	46.035	231.479	203.777	17.072	-52.618	25.599	-3.189
800	47.535	239.679	207.180	22.253	-53.631	36.082	-4.024
900	48.848	247.469	210.543	27.613	-54.411	46.347	-5.016
1000	50.101	254.889	213.840	33.057	-55.013	61.910	-5.231
1100	51.339	261.979	217.069	38.606	-55.451	73.523	-5.496
1200	52.588	268.777	220.227	44.268	-55.747	85.175	-5.785
1300	53.857	275.316	223.316	50.059	-55.917	97.141	-5.983
1400	55.153	281.624	226.337	55.988	-55.982	108.916	-6.061
1500	56.484	287.722	229.291	62.062	-55.954	120.696	-6.205
1600	57.854	293.631	232.181	68.287	-55.847	132.469	-6.325
1700	59.265	299.367	235.008	74.668	-55.673	144.233	-6.435
1800	60.718	304.945	237.774	81.201	-55.439	155.988	-6.527
1900	62.213	310.376	240.481	87.885	-55.157	167.725	-6.611
2000	63.748	315.671	243.132	94.721	-54.833	179.447	-6.687
2100	65.321	320.838	245.728	101.706	-54.473	191.152	-6.755
2200	66.929	325.886	248.271	108.839	-54.084	202.840	-6.818
2300	68.568	330.822	250.763	116.118	-53.671	214.509	-6.872
2400	70.235	335.653	253.206	123.540	-53.238	226.160	-6.922
2500	71.926	340.384	255.602	131.102	-52.789	237.792	-6.968
2600	73.638	345.021	257.952	138.801	-52.329	249.404	-7.011
2700	75.368	349.568	260.258	146.634	-51.860	260.996	-7.049
2800	77.113	354.029	262.521	154.598	-51.386	272.567	-7.084
2900	78.870	358.409	264.743	162.689	-50.909	284.115	-7.118
3000	80.636	362.712	266.926	170.905	-50.433	295.639	-7.149
3100	82.408	366.941	269.071	179.243	-49.959	307.138	-7.177
3200	84.184	371.100	271.180	187.699	-49.490	318.611	-7.205
3300	85.961	375.192	273.254	196.271	-49.030	330.059	-7.231
3400	87.737	379.220	275.295	204.956	-48.578	341.479	-7.255
3500	89.510	383.187	277.304	213.749	-48.139	352.871	-7.277
3600	91.278	387.096	279.283	222.650	-47.713	364.235	-7.297
3700	93.040	390.949	281.233	231.655	-47.302	375.570	-7.317
3800	94.794	394.749	283.155	240.762	-46.906	386.876	-7.335
3900	96.539	398.498	285.050	249.968	-46.524	398.152	-7.352
4000	98.273	402.199	286.919	259.271	-46.154	409.397	-7.368
4100	99.995	405.853	288.763	268.668	-45.797	420.611	-7.383
4200	101.704	409.462	290.583	278.157	-45.452	431.793	-7.397
4300	103.400	413.028	292.379	287.736	-45.118	442.943	-7.411
4400	105.082	416.553	294.153	297.403	-44.795	454.060	-7.424
4500	106.749	420.038	295.905	307.156	-44.484	465.144	-7.436
4600	108.401	423.485	297.636	316.994	-44.183	476.194	-7.448
4700	110.037	426.895	299.346	326.914	-43.893	487.211	-7.459
4800	111.657	430.270	301.036	336.915	-43.613	498.193	-7.469
4900	113.260	433.610	302.707	346.996	-43.343	509.141	-7.479
5000	114.846	436.917	304.358	357.154	-43.083	520.054	-7.488
5100	116.414	440.192	305.990	367.389	-42.832	530.933	-7.497
5200	117.964	443.436	307.604	377.699	-42.590	541.778	-7.505
5300	119.496	446.650	309.200	388.083	-42.357	552.588	-7.513
5400	121.009	449.835	310.778	398.540	-42.132	563.364	-7.521
5500	122.503	452.992	312.339	409.069	-41.916	574.106	-7.528
5600	123.978	456.122	313.883	419.668	-41.708	584.814	-7.535
5700	125.433	459.225	315.410	430.337	-41.508	595.488	-7.542
5800	126.868	462.302	316.921	441.074	-41.316	606.128	-7.548
5900	128.283	465.354	318.416	451.879	-41.131	616.735	-7.554
6000	129.677	468.381	319.896	462.750	-40.953	627.309	-7.560

PREVIOUS: June 1977 (1 atm) CURRENT: June 1977 (1 bar)

Ammonia (NH_3) $S°_{298.15}$(g)

$S°_{298.15}$ (298.15 K) = 192.774 ± 0.025 J K^{-1} mol^{-1}

Vibrational Frequencies and Degeneracies

ν_1, cm^{-1}	ν_2, cm^{-1}	ν_3, cm^{-1}	ν_4, cm^{-1}
3506(1)	1022(1)	3577(2)	1691(2)

Ground State Quantum Weight: 1 e(internal) = 2 e(external) = 3

Point Group: C_{3v}

Bond Length: N-H = 1.0124 Å

Bond Angle: 106.67°

Product of the Moments of Inertia: $I_A I_B^2 I_C$ = 0.0248 ± 10^{-117} g^3 cm^6

Entropy of Formation

2nd and 3rd law analyses of equilibrium data for the reaction $1/2N_2(g)+3/2H_2(g) = NH_3(g)$ cited in the previous JANAF evaluation (1) plus more recent work of Schulz and Schaefer (6) were made using the revised thermal functions for $NH_3(g)$. All of the previously cited work in reaction calorimetry plus the early work of Berthelot (7, 8) and Thomsen (9) were reevaluated. No significant differences in the 3rd law calculations of the equilibrium data or in the corrections to the flow calorimetry data of Haber and Tamaru (12) and Wittig and Schmatz (13) were found. Thus, the 0.1 kcal discrepancy between the results of the equilibrium and reaction calorimetry measurements remains unresolved. The previous JANAF selection (1) for $\Delta_f H°(298.15\ K)$ of $NH_3(g)$ was adopted. A recent evaluation (14) which includes new indirect calorimetry (unpublished) further confirms this selection.

Source	Method	$\Delta_f H°(298.15\ K)$ kcal mol^{-1}	$\Delta_f H°(298.15\ K)$ kcal mol^{-1}	$\Delta S°$(obs.–calc. 298.15 K) cal K^{-1} mol^{-1}
Larson, Dodge (2)	$E_v(4)$ from E_v^0(10-1,000 atm, 600-800 K)	-10.88	-10.70±0.11	+0.2410.15[a]
Haber et al. (3)	$E_v^0(4)$ from E_v^0(20 atm, 400-1200 K)	-10.66	-10.6810.15	-0.0310.15[b]
Haber, Maschke (5)	E_v^0(1 atm, 900-1400 K)	-10.65	-10.6210.22	0.2010.19[c]
Schulz, Schaefer (6)	E_v^0(1 atm, 367-473 K)	-10.87	-10.7810.20	0.1410.34[d]
Berthelot (7)	indirect: Reaction of Br_2(aq) and NH_3(aq)	-11.4		
Berthelot (8)	indirect: Reaction of O_2(g) with NH_3(g)	-12.1		
Thomsen (9)	indirect: Reaction of O_2(g) with NH_3(g)	-11.9		
Becker, Roth (10)	indirect: Heat of combustion oxalates	-11.0010.15		
Haber et al. (11)	Flow calorimetry at 298 K	-11.1010.05		
Haber, Tamaru (12)	Flow calorimetry (750-932 K)	-10.9710.008		
Wittig, Schmatz (13)	Flow calorimetry at 832 K	-10.9910.05		

[a] 2nd law analysis assuming $\Delta C_p°$(cal K^{-1} mol^{-1}) equals (a) -2.672+0.00501(T-700), (b) -1.736+0.00404(T-1000), (c) -0.833+0.00305(T-1100), (d) 2.287+0.00551(T-600).

Heat Capacity and Entropy

The thermodynamic functions differ from those of the 1965 JANAF table (1) in being taken directly from the later and more complete work of Haar (15). Haar treated in detail the contribution of the highly anharmonic out-of-plane vibrational mode, including its large coupling with rotation and its coupling with the other vibrational modes. Haar's values of $C_p°$ pass through a shallow maximum between 4000 and 5000 K; they were extrapolated from 5000 to 6000 K by assuming a constant value [10.300 cal K^{-1} mol^{-1}]. A summary of Haar's estimated uncertainties and of the differences of the 1965 table from the present table (in cal K^{-1} mol^{-1}) is as follows:

Uncertainties (Haar, 15)			1965 Table minus This Table		
T,K	$C_p°$	$S°$	$C_p°$	$S°$
1000	0.05	0.05	-0.024	-0.033
3000	0.10	0.06	+0.142	-0.122
5000	0.6	0.04	+1.775	+0.265

The National Bureau of Standards prepared this table (16) by critical analysis of data existing in 1972. Using the results of Haar (15) and $\Delta_f H°$ selected by NBS (17), we recalculate the table in terms of R=1.987192 cal K^{-1} mol^{-1} (17) and current JANAF reference states for the elements.

References

1. JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NSRDS-NBS 37, 1971.
2. T. Larson and R. Dodge, J. Amer. Chem. Soc., 45, 2918 (1923).
3. F. Haber, S. Tamaru, and Ch. Ponnaz, Z. Elektrochem., 31, 89 (1924).
4. C. C. Stephenson and H. O. McMahan, J. Amer. Chem. Soc., 46, 437 (1930).
5. F. Haber and A. Maschke, Z. Electrochem., 21, 228 (1915).
6. W. Schulz and K. Schaefer, Z. Physik. Chem. (Leipzig), B20, 21 (1933).
7. M. Berthelot, Compt. Rend., 89, 977 (1879); Ann. Chim. Phys., [5] 22, 247 (1880).
8. M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [5] 20, 244 (1880).
9. J. Thomsen, Thermochemical Investigations, Vol. II, p. 68, Johann A. Barth, Leipzig, 1897.
10. E. Becker and W. A. Roth, Z. Elektrochem., 40, 654 (1934).
11. F. Haber, S. Tamaru, and L. W. Oholm, Z. Elektrochem., 21, 206 (1915).
12. F. Haber and S. Tamaru, Z. Elektrochem., 21, 191 (1915).
13. F. Wittig and V. Schmatz, Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 2, 175 (1954).
14. E. R. Nixon, Can. J. Chem., 46, 2317 (1968); 47, 1523 (1969).
15. R. Haar, Report NBSIR 73-102, Nat. Bur. Stand., 123, 207 (1973).
16. Thermodynamics, June 1973.
17. D. D. Wagman et al., NBS Tech. Note 270-3, 1968; NBS Tech. Note 270-4, 1969; NBS Tech. Note 270-5, 1971; NBS Tech. Note 270-6, 1973; July 1972; evaluation of ICSU-CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics, June 1973.
18. F. D. Rossini et al., Circ. Nat. Bur. Stand., 500, 207 (1946).
19. M. Abramowitz et al., U. S. Nat. Bur. Stand., Appl. 10804, 230, July, 1971.
20. CODATA Task Group on Fundamental Constants, CODATA Bulletin 11, December, 1972.

dove $H_0° = N_A\varepsilon_0$. Poiché $q^0(V,T)$ è la funzione di partizione molecolare in cui lo stato fondamentale dell'energia è assunto come zero $q^0(V,T)$ è dato sia dalla 18.57 sia dalla 18.60, senza i fattori di $e^{-\Theta_{\text{vib},j}/2T}$ e e^{D_e/k_BT}, che rappresentano lo stato fondamentale della molecola. Con l'equazione 18.57 o con la 18.60, l'equazione 26.48 prende la forma

$$H°(T) - H_0° = \frac{3}{2}RT + \frac{2}{2}RT + \sum_j \frac{R\Theta_{\text{vib},j}}{e^{\Theta_{\text{vib},j}/T} - 1} + RT$$
$$= \frac{7}{2}RT + \sum_j \frac{R\Theta_{\text{vib},j}}{e^{\Theta_{\text{vib},j}/T} - 1} \quad \text{(molecola lineare)} \qquad (26.49a)$$

oppure

$$H°(T) - H_0° = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT + \sum_j \frac{R\Theta_{\text{vib},j}}{e^{\Theta_{\text{vib},j}/T} - 1} + RT$$
$$= 4RT + \sum_j \frac{R\Theta_{\text{vib},j}}{e^{\Theta_{\text{vib},j}/T} - 1} \quad \text{(molecola non lineare)} \qquad (26.49b)$$

Si noti che nella 26.49 non sono presenti termini contenenti $\Theta_{\text{vib},j}/2T$ o D_e/k_BT, come accade per le equazioni 18.58 e 18.61, e questo perché abbiamo assunto l'energia dello stato vibrazionale fondamentale uguale a zero.

Si possono usare l'equazione 26.49*b* e i parametri della tabella 18.4 per calcolare $H°(298.15\ \text{K}) - H_0°$ nel caso dell'ammoniaca

$$H°(298.15\ \text{K}) - H_0° = 4(8.3145\ \text{J mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(298.15\ \text{K})$$
$$+(8.3145\ \text{J mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\left[\frac{4800\ \text{K}}{e^{4800/298.15} - 1}\right.$$
$$\left.+\frac{1360\ \text{K}}{e^{1360/298.15} - 1} + \frac{(2)(4880\ \text{K})}{e^{4880/298.15} - 1} + \frac{(2)(2330\ \text{K})}{e^{2330/298.15} - 1}\right]$$
$$= 10.05\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Il primo valore nella quinta colonna della tabella 26.4 è -10.045 kJ mol^{-1}. Esso rappresenta $H°(0\ \text{K}) - H°(298.15\ \text{K})$, che è il negativo di $H°(298.15\ \text{K}) - H°(0\ \text{K})$ che abbiamo appena calcolato, perché $H_0° = H°\ (0\ \text{K})$. Così, il valore dato dall'equazione 26.49*b* e il valore dato nella tabella 26.4 sono in eccellente accordo.

ESEMPIO 26.8 Utilizzare l'equazione 26.49*b* e i parametri della tabella 18.4 per calcolare $H°(T) - H_0°$ nel caso di $NH_3(g)$ a 1000 K e ad 1 bar. Confrontare il risultato con la tabella 26.4.

Soluzione
L'equazione 26.49b dà

$$H°(1000\ \text{K}) - H_0° = 42.290\ \text{kJ mol}^{-1}$$

La tabella 26.4 dà

$$H_0° - H°(298.15\ \text{K}) = H°(0\ \text{K}) - H°(298.15\ \text{K}) = -10.045\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (1)$$

e

$$H°(1000\ \text{K}) - H°(298.15\ \text{K}) = 32.637\ \text{kJ mol}^{-1} \qquad (2)$$

Sottraendo l'equazione 1 dalla 2, si ottiene

$$H°(1000\ \text{K}) - H_0° = 42.682\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Il valore ottenuto dalla tabella 26.4 è più accurato del valore calcolato con l'equazione 26.49b. A 1000 K, la molecola dell'ammoniaca ha un livello di eccitazione per cui l'approssimazione del rotatore rigido-oscillatore armonico inizia ad essere imprecisa.

Possiamo usare i dati nella tabella 26.4 anche per calcolare il valore di $q^0(V,T)$ per l'ammoniaca. Si rammenti che nel paragrafo 23–5 abbiamo ricavato (equazione 23.36)

$$\mu^\circ(T) - E_0^\circ = -RT \ln\left\{\left(\frac{q^0}{V}\right)\frac{RT}{N_A P^\circ}\right\} \tag{26.50}$$

dove $E_0^\circ = N_A\varepsilon_0 = H_0^\circ$ e $P^\circ = 1$ bar $= 10^5$ Pa. La 26.50 è valida solo per un gas ideale e inoltre $q(V,T)/V$, o $q^0(V,T)/V$, è una funzione della sola temperatura soltanto per un gas ideale. La 26.50 fa vedere chiaramente che il potenziale chimico è calcolato relativamente ad un certo zero dell'energia.

Siccome si ha $G^\circ = \mu^\circ$ per una sostanza pura, si può scrivere l'equazione 26.50 come

$$G^\circ - H_0^\circ = -RT \ln\left\{\left(\frac{q^0}{V}\right)\frac{RT}{N_A P^\circ}\right\} \tag{26.51}$$

È facile mostrare che $G^\circ \to H_0^\circ$ per $T \to 0$ (perché $T \ln T \to 0$ per $T \to 0$), e così H_0° è anche il valore dell'energia standard di Gibbs a 0 K.

Secondo l'equazione 26.51

$$\frac{q^0}{V}\frac{RT}{N_A P^\circ} = e^{-(G^\circ - H_0^\circ)/RT}$$

ovvero

$$\frac{q^0(V,T)}{V} = \frac{N_A P^\circ}{RT} e^{-(G^\circ - H_0^\circ)/RT} \tag{26.52a}$$

dove $P^\circ = 10^5$ Pa. La quarta colonna della tabella 26.4 fornisce i valori di $-\{G^\circ - H^\circ(298.15\text{ K})\}/T$ al posto di $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$, ma il primo valore della quinta colonna dà $H_0^\circ - H^\circ(298.15\text{ K})$. Pertanto l'esponente nell'equazione 26.52a si può ricavare da

$$-\frac{(G^\circ - H_0^\circ)}{T} = -\frac{(G^\circ - H^\circ(298.15\text{ K}))}{T} + \frac{(H_0^\circ - H^\circ(298.15\text{ K}))}{T} \tag{26.52b}$$

esponente della equazione 26.52a — quarta colonna della tabella 26.4 — primo valore della quinta colonna nella tabella 26.4 diviso per T

Utilizziamo l'equazione 26.52 per calcolare $q^0(V,T)$ per l'ammoniaca a 500 K. Sostituendo i dati della tabella 26.4 nell'equazione 26.52*b* si ha

$$\begin{aligned} -\frac{(G^\circ - H_0^\circ)}{500\text{ K}} &= 197.021\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} + \frac{-10.045\text{ kJ mol}^{-1}}{500\text{ K}} \\ &= 176.931\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Se sostituiamo questo valore nella 26.52*a*, si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{q^0(V,T)}{V} &= \frac{(6.022\times10^{23}\text{ mol}^{-1})(10^5\text{ Pa})}{(8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(500\text{ K})} e^{(176.931\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})/8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}} \\ &= 2.53\times10^{34}\text{ m}^{-3} \end{aligned}$$

L'equazione 18.60 porta alla relazione (esercizio 26–48)

$$\frac{q^0(V,T)}{V} = 2.59\times10^{34}\text{ m}^{-3}$$

Il valore dato dalle equazioni 26.52 è quello maggiormente accurato perché l'equazione 18.60 si basa sull'approssimazione del rotatore rogido-oscillatore armonico.

ESEMPIO 26.9 Le tavole JANAF forniscono i dati $-[G^\circ - H^\circ(298\ 15\text{ K})]/T = 231.002\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ e $H_0^\circ - H^\circ(298\ 15\text{ K}) = -8.683\text{ kJ mol}^{-1}$ per $O_2(g)$ a 1500 K. Usare questi dati, insieme all'equazione 26 52 per calcolare $q^0(V,T)/V$ nel caso di $O_2(g)$ a 1500 K.

Soluzione
La 26.52*b* dà

$$\begin{aligned} -\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} &= 231.002\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} + \frac{-8.683\text{ kJ mol}^{-1}}{1500\text{ K}} \\ &= 225.093\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

e la 26.52*a* dà

$$\begin{aligned} \frac{q^0(V,T)}{V} &= \frac{(6.022\times10^{23}\text{ mol}^{-1})(10^5\text{ Pa})}{(8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(1500\text{ K})} e^{(225.093\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})/8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}} \\ &= 2.76\times10^{36}\text{ m}^{-3} \end{aligned}$$

Il valore calcolato nel paragrafo precedente è $2.79\times10^{36}\text{ m}^{-3}$.

Infine i dati termodinamici delle tabelle JANAF si possono usare anche per calcolare i valori di D_0 nel caso delle molecole. La tabella 26.4 dà $\Delta_f H^\circ(0\text{ K}) = -38.907\text{ kJ mol}^{-1}$ per $NH_3(g)$. L'equazione chimica che rappresenta tale processo è

$$\tfrac{3}{2}\,H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,N_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g) \qquad \Delta_f H^\circ(0\text{ K}) = -38.907\text{ kJ mol}^{-1} \tag{1}$$

I valori nelle tavole JANAF per H(g) e N(g) danno rispettivamente $\Delta_f H^\circ(0\text{ K}) = 216.035\text{ kJ mol}^{-1}$ e $470.82\text{ kJ mol}^{-1}$ Questi valori corrispondono alle equazioni

$$\tfrac{1}{2}\,H_2(g) \rightleftharpoons H(g) \qquad \Delta_f H^\circ(0\text{ K}) = 216.035\text{ kJ mol}^{-1} \tag{2}$$

e

$$\tfrac{1}{2}\,N_2(g) \rightleftharpoons N(g) \qquad \Delta_f H^\circ(0\text{ K}) = 470.82\text{ kJ mol}^{-1} \tag{3}$$

Sottraendo l'equazione 1 dalla somma dell'equazione 3 e tre volte l'equazione 2, si ottiene

$$NH_3(g) \rightleftharpoons N(g) + 3\,H(g)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(0\text{ K}) &= 38.907\text{ kJ mol}^{-1} + (3)(216.035\text{ kJ mol}^{-1}) + 470.82\text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 1157.83\text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Il valore dato nella tabella 18.4 è 1158 kJ mol^{-1}.

ESEMPIO 26.10 Le tavole JANAF danno come valori di $\Delta_f H^\circ(0\text{ K})$ per HI(g), H(g), e I(g) rispettivamente $28.535\text{ kJ mol}^{-1}$, $216.035\text{ kJ mol}^{-1}$ e $107.16\text{ kJ mol}^{-1}$. Si calcoli il valore di D_0 nel caso di HI(g).

Soluzione
I dati precedenti si possono rappresentare come

$$\tfrac{1}{2}\,H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,I_2(s) \rightleftharpoons HI(g) \qquad \Delta_f H^\circ(0\ K) = 28.535\ kJ\cdot mol^{-1} \qquad (1)$$

$$\tfrac{1}{2}\,H_2(g) \rightleftharpoons H(g) \qquad \Delta_f H^\circ(0\ K) = 216.035\ kJ\cdot mol^{-1} \qquad (2)$$

$$\tfrac{1}{2}\,I_2(s) \rightleftharpoons I(g) \qquad \Delta_f H^\circ(0\ K) = 107.16\ kJ\cdot mol^{-1} \qquad (3)$$

Sottraendo l'equazione 1 dalla somma della 2 e della 3, si ottiene

$$HI(g) \rightleftharpoons H(g) + I(g) \quad \Delta_f H^\circ(0\ K) = 294.66\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Il valore della tabella 18.2 è 294.7 $kJ\cdot mol^{-1}$.

Le tabelle termodinamiche contengono un gran numero i dati termodinamici e/o dati di termodinamica statistica. Il loro utilizzo richiede un minimo di pratica, ma ne vale la pena. Gli esercizi dal 26–45 al 26–58 sono concepiti proprio per fare un po' di pratica.

26.10. Le costanti di equilibrio dei gas reali si esprimono in termini delle fugacità parziali

Fino a questo punto del capitolo abbiamo discusso gli equilibri soltanto in sistemi di gas ideali. In questo paragrafo discuteremo invece gli equilibri in sistemi di gas non ideali Nel paragrafo 22–8 abbiamo introdotto il concetto di fugacità attraverso l'equazione

$$\mu(T,P) = \mu^\circ(T) + RT\ln\frac{f}{f^\circ} \qquad (26.53)$$

in cui $\mu^\circ(T)$ è il potenziale chimico del gas ideale corrispondente ad un bar. Per semplificare la notazione non indicheremo f° nel seguito di questo capitolo. Quindi, l'equazione 26.53 si può scrivere nella forma

$$\mu(T,P) = \mu^\circ(T) + RT\ln f \qquad (26.54)$$

Ne consegue che dobbiamo tenere in mente che f è presa relativamente al suo stato standard. In una miscela di gas avremmo

$$\mu_j(T,P) = \mu_j^\circ(T) + RT\ln f_j \qquad (26.55)$$

Poiché le molecole, in una miscela di gas non ideali, non sono indipendenti una dall'altra, la fugacità parziale di ogni gas dipende generalmente dalle concentrazioni di tutti gli altri gas della miscela.

Consideriamo ora la generica reazione in fase gassosa

$$\nu_A A(g) + \nu_B B(g) \rightleftharpoons \nu_Y Y(g) + \nu_Z Z(g)$$

La variazione dell'energia di Gibbs nella conversione di reagenti a pressioni parziali arbitrarie in prodotti a pressioni parziali arbitrarie è

$$\Delta_r G = \nu_Y\mu_Y + \nu_Z\mu_Z - \nu_A\mu_A - \nu_B\mu_B$$

Se sostituiamo la 26.55 in quest'ultima equazione, allora otteniamo

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln\frac{f_Y^{\nu_Y} f_Z^{\nu_Z}}{f_A^{\nu_A} f_B^{\nu_B}} \qquad (26.56)$$

in cui

$$\Delta_r G^\circ = \nu_Y\mu_Y^\circ + \nu_Z\mu_Z^\circ - \nu_A\mu_A^\circ - \nu_B\mu_B^\circ$$

Notare che l'equazione 26.56 è la generalizzazione dell'equazione 26.24 ad un sistema di gas non ideali. Va considerato che i valori delle fugacità a questo punto sono arbitrari e non necessariamente valori di equilibrio. Se il sistema della reazione si trova in equilibrio, allora $\Delta_r G = 0$ e tutte le fugacità assumono i loro valori di equilibrio L'equazione 26.56 diventa

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT\ln K_f \qquad (26.57)$$

dove la costante di equilibrio K_f è data da

$$K_f(T) = \left(\frac{f_Y^{\nu_Y} f_Z^{\nu_Z}}{f_A^{\nu_A} f_B^{\nu_B}}\right)_{eq} \qquad (26.58)$$

Si noti ancora una volta come la costante di equilibrio sia funzione della sola temperatura, come esplicitato dall'equazione 26.57.

La costante di equilibrio definita dall'equazione 26.57 viene chiamata *costante di equilibrio termodinamica*. L'equazione 26.57, che lega K_f a $\Delta_r G^\circ$ è esatta, essendo valida tanto per i gas reali quanto per i gas ideali. Alle basse pressioni possiamo sostituire le fugacità parziali con le pressioni parziali e ottenere K_P, ma dovremmo aspettarci che una simile approssimazione fallisca alle alte pressioni. Le formule per calcolare le fugacità parziali dai dati dell'equazione di stato sono estensioni delle formule del paragrafo 22–8 in cui abbiamo calcolato le fugacità nel caso dei gas puri. Per avere le fugacità da usare nell'equazione 26.58 abbiamo invece bisogno dei dati estensivi pressione-volume per la miscela di gas reagenti. Questi dati sono disponibili per l'importante reazione industriale

$$\tfrac{1}{2}\,N_2(g) + \tfrac{3}{2}\,H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

La tabella 26.5 riporta K_P e K_f in funzione della pressione totale della miscela di reazione. Si noti che K_P non è costante, mentre che K_f è abbastanza costante col crescere della pressione totale. I risultati raccolti nella tabella 26.5 sottolineano che quando si ha a che fare con sistemi ad alta pressione occorre utilizzare le fugacità e non le pressioni.

Tabella 26.5
Valori di K_P e K_f in funzione della pressione totale per l'equilibrio nella reazione di sintesi dell'ammoniaca a 450 °C

pressione totale/bar	$K_P/10^{-3}$	$K_f/10^{-3}$
10	6.59	6.55
30	6.76	6.59
50	6.90	6.50
100	7.25	6.36
300	8.84	6.08
600	12.94	6.42

ESEMPIO 26.11 Le costanti di equilibrio K_P e K_f si possono mettere in relazione tramite la quantità K_γ, tale che $K_f = K_\gamma K_P$ e K_γ ha la forma di una costante di equilibrio, ma coinvolge i coefficienti di attività, γ_j. Ricavare un'espressione per K_γ e stimarla per le varie pressioni elencate nella tabella 26.5.

Soluzione
La relazione tra pressione e fugacità è data da

$$f_j = \gamma_j P_j$$

Se sostituiamo questa espressione nell'equazione 26 58 otteniamo

$$K_f = \frac{(\gamma_Y^{\nu_Y} P_Y^{\nu_Y})(\gamma_Z^{\nu_Z} P_Z^{\nu_Z})}{(\gamma_A^{\nu_A} P_A^{\nu_A})(\gamma_B^{\nu_B} P_B^{\nu_B})}$$

$$= \left(\frac{\gamma_Y^{\nu_Y}\gamma_Z^{\nu_Z}}{\gamma_A^{\nu_A}\gamma_B^{\nu_B}}\right)\left(\frac{P_Y^{\nu_Y} P_Z^{\nu_Z}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}}\right) = K_\gamma \cdot K_P$$

Nella relazione precedente abbiamo usato lo stato standard $f^\circ = P^\circ = 1$ bar. Utilizzando i dati della tabella 26 5, si vede che

P/bar	10	30	50	100	300	600
K_γ	0.994	0.975	0.942	0.877	0.688	0.496

La deviazione di K_γ dall'unità fornisce una misura della non idealità del sistema.

26.11. Le costanti di equilibrio termodinamiche si esprimono in termini delle attività

Nel paragrafo precedente si è discusso delle condizioni di equilibrio per un sistema di reazione di gas reali. Il risultato chiave è stato l'introduzione di K_f, ossia la costante di equilibrio espressa in termini di fugacità parziali. In questo paragrafo troveremo un'espressione simile per generici sistemi in equilibrio, composti da gas, liquidi, solidi e/o soluzioni. Il punto di partenza è l'equazione 24.35, che scriviamo come segue

$$\mu_j = \mu_j^\circ(T) + RT \ln a_j \tag{26.59}$$

dove a_j è l'attività della specie j e μ_j° è il potenziale chimico del stato standard. Questa equazione essenzialmente definisce l'attività, a_j. Ricordiamo che nei capitoli 24 e 25 abbiamo discusso due diversi stati standard. Il primo è lo stato standard della legge di Raoult, in cui $a_j \to x_j$ per $x_j \to 1$, nel qual caso $\mu_j^\circ = \mu_j^*$, il potenziale chimico del componente puro j. Il secondo è lo stato standard della legge di Henry, in cui $a_j \to m_j$ o $a_j \to c_j$ per $m_j \to 0$ o $c_j \to 0$, nel qual caso μ_j° è il potenziale chimico della corrispondente soluzione ideale (ipotetica) a molalità unitaria o a molarità unitaria. Sebbene l'equazione 26 55 si limiti ai gas, l'equazione 26.59 è di carattere generale. Infatti possiamo pensare all'equazione 26.55 come a un caso particolare della 26.59 definendo l'attività di un gas con la relazione $a_j = f_j/f_j^\circ$. In questo caso $\mu_j^\circ(T)$ nella 26.59 è il corrispondente gas ideale (ipotetico) ad un bar e alla temperatura in questione. Il porre $a_j = f_j/f_j^\circ$ ci consente semplicemente di trattare i gas, i liquidi, i solidi (e le soluzioni), con la medesima notazione.

Consideriamo ora la reazione generica

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_Y Y + \nu_Z Z$$

La variazione di energia di Gibbs per convertire A e B in stati arbitrari, in Y e Z in stati arbitrari è data da

$$\Delta_r G = \nu_Y \mu_Y + \nu_Z \mu_Z - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B$$

Sostituendo la 26.59 in questa equazione, si ottiene

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{a_Y^{\nu_Y} a_Z^{\nu_Z}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \tag{26.60}$$

dove

$$\Delta_r G^\circ = \nu_Y \mu_Y^\circ + \nu_Z \mu_Z^\circ - \nu_A \mu_A^\circ - \nu_B \mu_B^\circ$$

L'equazione 26.60 si chiama *equazione di Lewis*, dal nome del grande termodinamico G. N. Lewis, che per primo introdusse il concetto di attività e compì le analisi termodinamiche sugli equilibri chimici. Si noti che la 26.60 è una generalizzazione della 26.56 ad un sistema non ideale, che può consistere in fasi condesate e soluzioni così come gas. Le attività a questo punto sono attività arbitrarie e non necessariamente attività all'equilibrio. Proprio come abbiamo fatto nel paragrafo 26–5 per un sistema di reazione di gas ideali, introduciamo un quoziente di reazione, o *quoziente di attività*, tramite

$$Q_a = \frac{a_Y^{\nu_Y} a_Z^{\nu_Z}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \tag{26.61}$$

Con questa notazione possiamo scrivere l'equazione 26 60 come segue

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_a \tag{26.62}$$

Per l'equazione 26.59, si ha $a_j = 1$ quando una sostanza è nel suo stato standard. Perciò, se tutti i reagenti e i prodotti di una miscela di reazione si trovano nei loro stati standard, allora nell'equazione 26.61 tutti gli $a_j = 1$ e quindi $Q_a = 1$, dando $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ$. Se il sistema di reazione è all'equilibrio a T e P costanti, allora $\Delta_r G = 0$, e abbiamo

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln Q_{a,\text{eq}} \tag{26.63}$$

in cui $Q_{a,\text{eq}}$ rappresenta Q_a in cui tutte le attività hanno i loro valori di equilibrio. Analogamente al paragrafo 26–5, indichiamo $Q_{a,\text{eq}}$ con K_a

$$K_a(T) = \left(\frac{a_Y^{\nu_Y} a_Z^{\nu_Z}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}\right)_{\text{eq}} \tag{26.64}$$

che chiamiamo *costante di equilibrio termodinamica*. La 26.57 diviene

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_a \tag{26.65}$$

L'equazione 26.65 è del tutto generale e rigorosa, e si applica a qualsiasi sistema in equilibrio. Si noti che nel caso di una reazione che coinvolge solo specie gassose, vale $a_i = f_i$, e $K_a(T) = K_f(T)$ (equazione 26.58), e la 26.65 è equivalente alla 26 57. Le due equazioni 26 64 e 26.65 sono più generali delle equazioni 26.57 e 26.58 perché i reagenti si possono trovare in qualunque fase. Vediamo meglio, grazie ad un esempio, l'applicazione di tale equazione.

Consideriamo un sistema eterogeneo come la reazione acqua-gas

$$C(s) + H_2O(g) \overset{1000\,^\circ C}{\rightleftharpoons} CO(g) + H_2(g)$$

utilizzata nella produzione industriale di idrogeno. La costante di equilibrio (termodinamica) per questa equazione vale

$$K_a = \frac{a_{CO(g)} a_{H_2(g)}}{a_{C(s)} a_{H_2O(g)}} = \frac{f_{CO(g)} f_{H_2(g)}}{a_{C(s)} f_{H_2O(g)}}$$

Nonostante abbiamo trattato in precedenza le fugacità dei gas, non abbiamo ancora parlato delle attività dei solidi e dei liquidi. Dobbiamo in primo luogo scegliere uno stato standard per una fase condensata pura, che scegliamo essere quello della sostanza pura nel suo stato normale ad un bar e alla temperatura che interessa. Per calcolare l'attività iniziamo con

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \overline{V} \tag{26.66}$$

e la derivata a temperatura costante dell'equazione 26.59

$$d\mu = RT d\ln a \qquad (T \text{ costante}) \tag{26.67}$$

Scrivendo la 26.66 nella forma

$$d\mu = \overline{V} dP \qquad (T \text{ costante})$$

e introducendo l'equazione 26.67 si ha

$$d\ln a = \frac{\overline{V}}{RT} dP \qquad (T \text{ costante})$$

Integriamo ora dallo stato standard prescelto ($a = 1$, $P = 1$ bar) ad un stato arbitrario per ottenere

$$\int_{a=1}^{a} d\ln a' = \int_{1}^{P} \frac{\overline{V}}{RT} dP' \qquad (T \text{ costante})$$

cioè

$$\ln a = \frac{1}{RT} \int_{1}^{P} \overline{V} dP' \qquad (T \text{ costante}) \tag{26.68}$$

Per una fase condensata, $\overline{V}$ è sostanzialmente costante su di un moderato intervallo di pressione, e così l'equazione 26.68 diventa

$$\ln a = \frac{\overline{V}}{RT}(P - 1) \tag{26.69}$$

ESEMPIO 26.12 Si calcoli l'attività di C(*s*) nella forma di coke a 100 bar e 1000 °C

Soluzione
La densità del coke a 1000 °C è circa 1.5 g cm^{-3}, quindi il suo volume molare $\overline{V}$ è 8.0 cm^3 mol^{-1}. Dall'equazione 26.69, si ha

$$\ln a = \frac{(8.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})(1 \text{ dm}^3/1000 \text{ cm}^3)(99 \text{ bar})}{(0.08206 \text{ dm}^3 \text{ bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(1273 \text{ K})} = 0.0076$$

ovvero $a = 1.01$. Si noti che l'attività è praticamente pari ad uno anche a 100 bar.

L'esempio 26–12, fa capire che l'attività di una fase condensata pura è unitaria a pressioni moderate. Ne segue che le attività di solidi puri e liquidi puri normalmente non sono incluse nelle espressioni delle costanti di equilibrio (come si ricorderà dalla chimica generale). Ad esempio, nel caso della reazione

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

la costante di equilibrio è data da

$$K = \frac{f_{CO(g)} f_{H_2(g)}}{f_{H_2O(g)}} \approx \frac{P_{CO(g)} P_{H_2(g)}}{P_{H_2O(g)}}$$

se le pressioni sono sufficientemente basse. Tuttavia, vi sono casi in cui le attività non si possono assumere unitarie, come dimostra l'esempio seguente.

ESEMPIO 26.13 La variazione nell'energia molare standard di Gibbs per la trasformazione della grafite in diamante è 2.900 kJ mol^{-1} a 298.15 K. La densità della grafite è 2.27 g cm^{-3}, mentre quella del diamante è 3.52 g cm^{-3} a 298.15 K. A quale pressione queste due forme del carbonio sono all'equilibrio, a 298.15 K?

Soluzione
Rappresentiamo il processo tramite l'equazione chimica

$$C(\text{grafite}) \rightleftharpoons C(\text{diamante})$$

per la quale

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_a = -RT \ln \frac{a_{\text{diamante}}}{a_{\text{grafite}}}$$

Usando l'equazione 26.69 si ha

$$\Delta_r G^\circ = -RT \left[\frac{\Delta \overline{V}}{RT}(P - 1) \right]$$

cioè

$$\frac{2900 \text{ J mol}^{-1}}{(8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} =$$

$$-\frac{(3.41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} - 5.29 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})(1 \text{ dm}^3/1000 \text{ cm}^3)(P - 1) \text{ bar}}{(0.083145 \text{ dm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}$$

Risolvendo l'espressione rispetto a P, abbiamo

$$P = 1.54 \times 10^4 \text{ bar} \approx 15\,000 \text{ bar}$$

Esercizi

26–1. Si esprimano le concentrazioni di ogni specie nelle seguenti equazioni chimiche in termini di grado di avanzamento della reazione, ξ. Le condizioni iniziali sono fornite sotto ogni equazione

a.

	$SO_2Cl_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$SO_2(g)$	+	$Cl_2(g)$
(1)	n_0		0		0
(2)	n_0		n_1		0

b.

	$2\,SO_3(g)$	$\rightleftharpoons$	$2\,SO_2(g)$	+	$O_2(g)$
(1)	n_0		0		0
(2)	n_0		0		n_1

c.

	$N_2(g)$	+	$2\,O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$N_2O_4(g)$
(1)	n_0		$2n_0$		0
(2)	n_0		n_0		0

26–2. Scrivere per esteso l'espressione della costante di equilibrio per la reazione che è descritta dall'equazione

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,SO_3(g)$$

Confrontare il risultato con quello che si avrebbe se la reazione fosse rappresentata da

$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$$

26–3. Si consideri la dissociazione di $N_2O_4(g)$ in $NO_2(g)$ descritta da

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$$

Ipotizzando di partire con n_0 moli di $N_2O_4(g)$ e zero moli di $NO_2(g)$, far vedere che il grado di avanzamento della reazione all'equilibrio, ξ_{eq}, è dato da

$$\frac{\xi_{eq}}{n_0} = \left(\frac{K_P}{K_P + 4P}\right)^{1/2}$$

Fare un grafico di ξ_{eq}/n_0 in funzione di P, dato che $K_P = 6.1$ a 100 °C. Il risultato è in accordo con il principio di Le Châtelier?

26–4. Nell'esercizio 26–3 si è tracciato un grafico del grado di avanzamento della reazione all'equilibrio in funzione della pressione totale per la dissociazione di $N_2O_4(g)$ in $NO_2(g)$. Si è scoperto che ξ_{eq} decresce all'aumentare di P, in accordo col principio di Le Châtelier. Introduciamo ora nel nostro sistema n_{inerte} moli di un gas inerte. Assumendo di iniziare con n_0 moli di $N_2O_4(g)$ e con zero moli di $NO_2(g)$, trovare un'espressione per ξ_{eq}/n_0 in termini di P e $r = n_{inerte}/n_0$. Come per l'esercizio 26–3, sia $K_P = 6.1$ e fare un grafico di ξ_{eq}/n_0 su P per $r = 0$ (esercizio 26–3), $r = 0.50$, $r = 1.0$ e $r = 2.0$. Dimostrare che l'introduzione di un gas inerte nella miscela di reazione a pressione costante ha il medesimo effetto di una diminuzione di pressione. Qual è l'effetto dell'introduzione di un gas inerte in un sistema di reazione a volume costante?

26–5. Ripetere l'esercizio 26–3 prendendo inizialmente n_0 moli di $N_2O_4(g)$ e n_1 moli di $NO_2(g)$. Sia $n_1/n_0 = 0.50$ e 2.0.

26–6. Si consideri la reazione di sintesi dell'ammoniaca, cioè

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

Si supponga che inizialmente vi siano n_0 moli di $N_2(g)$, $3n_0$ moli di $H_2(g)$ e zero moli di $NH_3(g)$. Si ricavi un'espressione per $K_P(T)$ in termini del grado di avanzamento della reazione all'equilibrio, ξ_{eq}, e la pressione, P. Si utilizzi tale espressione per discutere come ξ_{eq}/n_0 vari con P e si mettano in relazione le conclusioni con il principio di Le Châtelier.

26–7. Il cloruro di nitrosile, NOCl, si decompone secondo

$$2\,NOCl(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g) + Cl_2(g)$$

Partendo con n_0 moli di NOCl(g) e zero moli di NO(g) e $Cl_2(g)$, si ricavi un'espressione per K_P in termini del grado di avanzamento della reazione all'equilibrio, ξ_{eq}, e la pressione, P. Dato che $K_P = 2.00 \times 10^{-4}$, calcolare ξ_{eq}/n_0 quando $P = 0.080$ bar. Qual è il nuovo valore di ξ_{eq}/n_0 all'equilibrio quando $P = 0.160$ bar? Tale risultato è in accordo con il principio di Le Châtelier?

26–8. Il valore di K_P a 1000 °C per la reazione di decomposizione del bicloruro di carbonile (fosgene) in accordo con

$$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$$

è 34.8 se lo stato standard è preso pari ad un bar. Quale dovrebbe essere il valore di K_P se per qualche motivo lo stato standard fosse portato a 0.500 bar? Cosa direbbe tale risultato circa il valore numerico delle costanti di equilibrio?

26–9. La maggior parte delle costanti di equilibrio nella letteratura chimica recente sono calcolate assumendo lo stato standard della pressione di un'atmosfera. Dimostrare che la corrispondente costante di equilibrio per lo stato standard di pressione di 1 bar è data da

$$K_P(\text{bar}) = K_P(\text{atm})(1.01325)^{\Delta\nu}$$

dove $\Delta\nu$ è la somma dei coefficienti stechiometrici dei prodotti meno quella dei reagenti

26–10. Usando i dati della tabella 26.1 calcolare $\Delta_r G^\circ(T)$ e $K_P(T)$ a 25 °C per

(a) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$
(b) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$
(c) $3\,H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$

26–11. Calcolare il valore di $K_c(T)$ basato sullo stato standard di 1 mol L^{-1} per ognuna delle equazioni dell'esercizio 26–10.

26–12. Determinare la relazione tra K_P e K_c per le seguenti reazioni:

(a) $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$
(b) $CO(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$
(c) $2\,BrCl(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + Cl_2(g)$

26–13. Consideriamo la reazione di dissociazione di $I_2(g)$:

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$$

La pressione totale e la pressione parziale di $I_2(g)$ a 1400 °C sono rispettivamente pari a 36.0 torr e 28.1 torr. Usare questi dati per calcolare K_P (stato standard di 1 bar) e K_c (stato standard di 1 mole L^{-1}) a 1400 °C.

26–14. Far vedere che

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r U^\circ}{RT^2}$$

per una reazione in cui i gas sono ideali.

26–15. Si consideri la reazione in fase gassosa per la sintesi del metanolo da CO(g) e H_2(g)

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

Il valore della costante di equilibrio K_P a 500 K è 6.23×10^{-3}. All'inizio vengono introdotte nel recipiente di reazione quantità equimolari di CO(g) e H_2(g). Determinare il valore di ξ_{eq}/n_0 all'equilibrio a 500 K e 30 bar.

26–16. Si considerino le due equazioni

(1) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ K_1

(2) $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\,H_2(g)$ K_2

Si dimostri che vale $K_3 = K_1K_2$ per la somma di queste due equazioni

(3) $CH_4(g) + 2\,H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + 4\,H_2(g)$ K_3

Come si spiega il fatto che si sommano i valori di $\Delta_r G^\circ$, però si moltiplicano le costanti di equilibrio, quando si sommano la 1 e la 2 per avere la 3?

26–17. Date:

$2\,BrCl(g) \rightleftharpoons Cl_2(g) + Br_2(g)$ $K_P = 0.169$
$2\,IBr(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + I_2(g)$ $K_P = 0.0149$

Determinare K_P per la reazione

$$BrCl(g) + \tfrac{1}{2}\,I_2(g) \rightleftharpoons IBr(g) + \tfrac{1}{2}\,Cl_2(g)$$

26–18. Si consideri la reazione descritta da

$$Cl_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,BrCl(g)$$

a 500 K e alla pressione totale di 1 bar. Si supponga di cominciare con 1 mole di Cl_2(g) e 1 mole di Br_2(g) e di avere 0 moli di BrCl(g). Si dimostri che

$$G(\xi) = (1-\xi)G^\circ_{Cl_2} + (1-\xi)G^\circ_{Br_2} + 2\xi G^\circ_{BrCl} + 2(1-\xi)RT\ln\frac{1-\xi}{2} + 2\xi RT\ln\xi$$

dove ξ è il grado di avanzamento della reazione. Dato che $G^\circ_{BrCl} = -3\,694$ kJ·mol^{-1} a 500 K, si tracci un grafico di $G(\xi)$ in funzione di ξ. Si derivi $G(\xi)$ rispetto a ξ e si mostri che il minimo valore di $G(\xi)$ si ha per $\xi_{eq} = 0\,549$. Si faccia vedere anche che

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G^\circ + RT\ln\frac{P^2_{BrCl}}{P_{Cl_2}P_{Br_2}}$$

e che $K_P = 4\xi^2_{eq}/(1-\xi_{eq})^2 = 5.9$.

26–19. Si prenda in considerazione la reazione descritta da

$$2\,H_2O(g) \rightleftharpoons 2\,H_2(g) + O_2(g)$$

a 4000 K e alla pressione totale di un bar. Si supponga di iniziare con due moli di H_2O(g) e zero moli di H_2(g) e O_2(g). Dimostrare che

$$G(\xi) = 2(1-\xi)G^\circ_{H_2O} + 2\xi G^\circ_{H_2} + \xi G^\circ_{O_2} + 2(1-\xi)RT\ln\frac{2(1-\xi)}{2+\xi} + 2\xi RT\ln\frac{2\xi}{2+\xi} + \xi RT\ln\frac{\xi}{2+\xi}$$

dove ξ è il grado di avanzamento della reazione. Assegnato $\Delta_f G^\circ[H_2O(g)] = -18.334$ kJ·mol^{-1} a 4000 K, si tracci il grafico di $G(\xi)$ in funzione di ξ. Derivando

$G(\xi)$ rispetto a ξ, si dimostri che il valore minimo per $G(\xi)$ si ha in $\xi_{eq} = 0.553$. Inoltre, si faccia vedere che

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G^\circ + RT\ln\frac{P^2_{H_2}P_{O_2}}{P^2_{H_2O}}$$

e che $K_P = \xi^3_{eq}/(2+\xi_{eq})(1-\xi_{eq})^2 = 0.333$.

26–20. Si consideri la reazione descritta da

$$3\,H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

a 500 K e alla pressione totale di un bar. Si assuma di iniziare con tre moli di H_2(g), una mole di N_2(g), e nessuna mole di NH_3(g). Si faccia vedere che

$$G(\xi) = (3-3\xi)G^\circ_{H_2} + (1-\xi)G^\circ_{N_2} + 2\xi G^\circ_{NH_3} + (3-3\xi)RT\ln\frac{3-3\xi}{4-2\xi} + (1-\xi)RT\ln\frac{1-\xi}{4-2\xi} + 2\xi RT\ln\frac{2\xi}{4-2\xi}$$

dove ξ è il grado di avanzamento della reazione. Data $G^\circ_{NH_3} = 4.800$ kJ·mol^{-1} a 500 K (vedi tabella 26.4), si disegni il grafico $G(\xi)$ in funzione di ξ. Differenziando $G(\xi)$ rispetto a ξ si mostri che il valore minimo di $G(\xi)$ si ha per $\xi_{eq} = 0\,158$. Inoltre, si mostri che

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G^\circ + RT\ln\frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}P_{N_2}}$$

e che $K_P = 16\xi^2_{eq}(2-\xi_{eq})^2/27(1-\xi_{eq})^4 = 0.10$.

26–21. Supponiamo di avere una miscela dei gas H_2(g), CO_2(g), CO(g), e H_2O(g) a 1260 K, con $P_{H_2} = 0\,55$ bar, $P_{CO_2} = 0\,20$ bar, $P_{CO} = 1.25$ bar e $P_{H_2O} = 0.10$ bar. Tale reazione è descritta dall'equazione

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g) \qquad K_P = 1\,59$$

all'equilibrio sotto queste condizioni? Se così non è, in quale direzione procederà la reazione per raggiungere l'equilibrio?

26–22. Assegnata $K_P = 2\,21 \times 10^4$ a 25 °C per l'equazione

$$2\,H_2(g) + CO(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

dire in quale direzione procederà la miscela di reazione che presenta $P_{CH_3OH} = 10.0$ bar, $P_{H_2} = 0.10$ bar, e $P_{CO} = 0.0050$ bar, per raggiungere l'equilibrio.

26–23. Il valore di K_P a 500 K per una reazione in fase gassosa raddoppia quando la temperatura aumenta da 300 K a 400 K, con una certa pressione. Qual è il valore di $\Delta_r H^\circ$ per questa reazione?

26–24. Il valore di $\Delta_r H^\circ$ vale 34.78 kJ·mol^{-1} a 1000 K per la reazione

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

Con K_P pari a 0.236 a 800 K, stimare il valore di K_P a 1200 K, assumendo $\Delta_r H^\circ$ indipendente dalla temperatura.

26–25. Il valore di $\Delta_r H^\circ$ è -12.93 kJ·mol^{-1} a 800 K per

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$

Sia $\Delta_r H^\circ$ indipendente dalla temperatura. Si calcoli K_P a 700 K dato $K_P = 29.1$ a 1000 K.

26–26. La costante di equilibrio per la reazione descritta da

$$2\,HBr(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Br_2(g)$$

può essere espressa dalla formula empirica

$$\ln K = -6.375 + 0.6415 \ln(T/K) - \frac{11790\ K}{T}$$

Si utilizzi tale formula per determinare $\Delta_r H^\circ$ in funzione della temperatura. Si calcoli $\Delta_r H^\circ$ a 25 °C e si confronti il risultato con quello ottenuto dalla tabella 19.2.

26–27. Utilizzare i dati seguenti per la reazione descritta da

$$2\,HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

per ottenere $\Delta_r H^\circ$ a 400 °C.

T/K	500	600	700	800
$K_P/10^{-2}$	0.78	1.24	1.76	2.31

26–28. Si consideri la reazione descritta da

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

Le capacità termiche molari di $CO_2(g)$, $H_2(g)$, $CO(g)$ e $H_2O(g)$ si possono esprimere tramite

$$\overline{C}_P[CO_2(g)]/R = 3.127 + (5.231 \times 10^{-3}\ K^{-1})T - (1.784 \times 10^{-6}\ K^{-2})T^2$$

$$\overline{C}_P[H_2(g)]/R = 3.496 - (1.006 \times 10^{-4}\ K^{-1})T + (2.419 \times 10^{-7}\ K^{-2})T^2$$

$$\overline{C}_P[CO(g)]/R = 3.191 + (9.239 \times 10^{-4}\ K^{-1})T - (1.41 \times 10^{-7}\ K^{-2})T^2$$

$$\overline{C}_P[H_2O(g)]/R = 3.651 + (1.156 \times 10^{-3}\ K^{-1})T + (1.424 \times 10^{-7}\ K^{-2})T^2$$

in un intervallo di temperatura che va da 300 K a 1500 K. Dato che

sostanza	$CO_2(g)$	$H_2(g)$	$CO(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f H^\circ$/kJ mol^{-1}	−393.523	0	−110.516	−241.844

a 300 K e che $K_P = 0.695$ a 1000 K, si ricavi un'espressione generale per la variazione di $K_P(T)$ con la temperatura nella forma dell'equazione 26.34.

26–29. La dipendenza dalla temperatura della costante di equilibrio K_P per la reazione descritta da

$$2\,C_3H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + C_4H_8(g)$$

è data dall'equazione

$$\ln K_P(T) = -2.395 - \frac{2505\ K}{T} + \frac{3.477 \times 10^6\ K^2}{T^2} \qquad 300\ K < T < 600\ K$$

Calcolare i valori di $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, e $\Delta_r S^\circ$ per questa reazione a 525 K.

26–30. A 2000 K e un bar il vapor d'acqua è dissociato al 0.53%. A 2100 K e un bar è dissociato all'0.88%. Calcolare il valore di $\Delta_r H^\circ$ per la dissociazione dell'acqua ad un bar assumendo che l'entalpia di reazione sia costante nell'intervallo di temperature da 2000 K a 2100 K.

26–31. La seguente tabella fornisce l'energia molare standard di Gibbs per la formazione di Cl(g) a tre differenti temperature.

T/K	1000	2000	3000
$\Delta_f G^\circ$/kJ mol^{-1}	65.288	5.081	−56.297

Usare questi dati per determinare il valore di K_P a ciascuna temperatura, per la reazione

$$\tfrac{1}{2}\,Cl_2(g) \rightleftharpoons Cl(g)$$

Assumendo che $\Delta_r H^\circ$ sia indipendente dalla temperatura, determinare il valore di $\Delta_r H^\circ$ da questi dati. Combinare i risultati per trovare $\Delta_r S^\circ$ a ciascuna temperatura. Dare un'interpretazione dei risultati.

26–32. Per questa reazione

$$SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g)$$

sono stati determinati i seguenti dati sperimentali

T/K	800	825	900	953	1000
$\ln K_P$	−3.263	−3.007	−1.899	−1.173	−0.591

Calcolare $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, e $\Delta_r S^\circ$ per questa reazione a 900 K. Enunciare ogni ipotesi che si fa.

26–33. Dimostrare che vale

$$\mu = -RT \ln \frac{q(V,T)}{N}$$

se

$$Q(N,V,T) = \frac{[q(V,T)]^N}{N!}$$

26–34. Utilizzare l'equazione 26.40 per calcolare $K(T)$ a 750 K per la reazione descritta da $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$. Usare i parametri molecolari dati nella tabella 18.2. Confrontare il valore trovato con quello dato nella tabella 26.2 e il valore sperimentale mostrato nella figura 26.5.

26–35. Si usino le formule della termodinamica statistica del paragrafo 26–8 per calcolare $K_P(T)$ a 900 K, 1000 K, 1100 K, e 1200 K per la reazione di dimerizzazione di $Na(g)$ a $Na_2(g)$ in accordo con l'equazione

$$2\,Na(g) \rightleftharpoons Na_2(g)$$

Si faccia uso del risultato a 1000 K per calcolare la frazione di atomi di sodio che formano dimeri alla pressione totale di un bar. I valori sperimentali di $K_P(T)$ sono

T/K	900	1000	1100	1200
K_P	1.32	0.47	0.21	0.10

Si tracci un grafico di $\ln K_P$ in funzione di $1/T$ per determinare il valore di $\Delta_r H^\circ$.

26–36. Usando i dati della tabella 18.2, calcolare K_P a 2000 K per la reazione

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g)$$

Il valore sperimentale è 1.3×10^{-3}.

26–37. Utilizzando i valori nelle tabelle 18.2 e 18.4, si calcoli la costante di equilibrio per la reazione acqua-gas

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

a 900 K e 1200 K. I valori sperimentali a queste due temperature sono rispettivamente 0.43 e 1.37.

26–38. Utilizzando i dati nelle tabelle 18.2 e 18.4, calcolare la costante di equilibrio per la reazione

$$3\,H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

a 700 K. Il valore accettato è 8.75×10^{-5} (vedi tabella 26.4).

26–39. Si calcoli la costante di equilibrio K_P per la reazione

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$$

usando i dati nella tabella 18.2 e il fatto che lo stato elettronico fondamentale dell'atomo di iodio è $^2P_{3/2}$ e che il primo stato elettronico eccitato ($^2P_{1/2}$) si trova 7580 cm^{-1} più in alto. I valori sperimentali di K_P sono

T/K	800	900	1000	1100	1200
K_P	3.05×10^{-5}	3.94×10^{-4}	3.08×10^{-3}	1.66×10^{-2}	6.79×10^{-2}

Fare un grafico di $\ln K_p$ in funzione di $1/T$ per determinare il valore di $\Delta_r H°$. Il valore sperimentale è 153 8 kJ·mol^{-1}.

26–40. Considerare la reazione data da

$$H_2(g) + D_2(g) \rightleftharpoons 2\,HD(g)$$

Usando l'approssimazione di Born-Oppenheimer e i parametri molecolari della tabella 18.2, dimostrare che

$$K(T) = 4.24e^{-77.7\ K/T}$$

Confrontare le previsioni fatte usando questa equazione con i dati delle tavole JANAF.

26–41. Usando l'approssimazione del rotatore rigido-oscillatore armonico, dimostrare che

$$K(T) = \left(\frac{m_{H_2} m_{Br_2}}{m_{HBr}^2}\right)^{3/2} \left(\frac{\sigma_{HBr}^2}{\sigma_{H_2}\sigma_{Br_2}}\right) \left(\frac{(\Theta_{rot}^{HBr})^2}{\Theta_{rot}^{H_2}\Theta_{rot}^{Br_2}}\right) \times \frac{(1 - e^{-\Theta_{vib}^{HBr}/T})^2}{(1 - e^{-\Theta_{vib}^{H_2}/T})(1 - e^{-\Theta_{vib}^{Br_2}/T})} e^{(D_0^{H_2} + D_0^{Br_2} - 2D_0^{HBr})/RT}$$

per la reazione descritta da

$$2\,HBr(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Br_2(g)$$

Usando i valori di Θ_{rot}, Θ_{vib}, e D_0 dati nella tabella 18.2, si calcoli K a 500 K, 1000 K, 1500 K e 2000 K. Tracciare un grafico di $\ln K$ in funzione di $1/T$ e determinare il valore di $\Delta_r H°$.

26–42. Usare l'equazione 26.49*b* per calcolare $H°(T) - H_0°$ nel caso di $NH_3(g)$ da 300 K a 6000 K e confrontare i valori con quelli della tabella 26.4 mettendoli insieme in un unico grafico.

26–43. Usare le tavole JANAF per trovare K_P a 1000 K per la reazione descritta da

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$$

Confrontare i risultati col valore dato nella tabella 26.2.

26–44. Usare le tabelle JANAF per fare un grafico di $\ln K_P$ in funzione di $1/T$ da 900 K a 1200 K per la reazione descritta da

$$2\,Na(g) \rightleftharpoons Na_2(g)$$

e confrontare i risultati con quelli ottenuti nell'esercizio 26–35.

26–45. Nell'esercizio 26–36 si è calcolata K_P per la decomposizione di $CO_2(g)$ in CO(g) e $O_2(g)$ a 2000 K. Utilizzare le tavole JANAF per calcolare K_P e confrontare il risultato con quello ottenuto nell'esercizio 26–36.

26–46. Si è calcolata K_P a 700 K per la reazione di sintesi dell'ammoniaca nell'esercizio 26–38. Si usino i dati della tabella 26 4 per calcolare K_P e si confronti il risultato con quello ottenuto nell'esercizio 26–38

26–47. Le tavole JANAF danno i seguenti valori per I(g) ad un bar:

T/K	800	900	1000	1100	1200
$\Delta_f G°$/kJ·mol^{-1}	34.580	29.039	24.039	18.741	13.428

Calcolare K_P per la reazione descritta da

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$$

e confrontare i risultati con i valori dell'esercizio 26–39.

26–48. Si sfrutti l'equazione 18.60 per calcolare il valore $q^0(V,T)/V$ dato nel testo (pagina 904) per $NH_3(g)$ a 500 K.

26–49. Le tavole JANAF danno i seguenti dati per l'Ar(g) a 298.15 K e ad un bar:

$$-\frac{G° - H°(298.15\ K)}{T} = 154.845\ J·mol^{-1}·K^{-1}$$

e

$$H°(0\ K) - H°(298.15\ K) = -6.197\ kJ·mol^{-1}$$

Usare questi valori per trovare $q^0(V,T)/V$ e confrontare i risultati con ciò che si ottiene usando l'equazione 18.13.

26–50. Usare le tavole JANAF per calcolare $q^0(V,T)/V$ per $CO_2(g)$ a 500 K e un bar e confrontare poi il risultato con ciò che si ottiene usando l'equazione 18.57 (prendendo uguale a zero l'energia dello stato fondamentale).

26–51. Usare le tavole JANAF per calcolare $q^0(V,T)/V$ per $CH_4(g)$ a 1000 K e ad un bar e confrontare il risultato con ciò che si ottiene con l'equazione 18.60 (prendendo uguale a zero l'energia dello stato fondamentale).

26–52. Utilizzare le tavole JANAF per calcolare $q^0(V,T)/V$ per $H_2O(g)$ a 1500 K e un bar e confrontare poi il risultato con ciò che si ottiene con la 26.45. Per quale motivo, secondo voi, vi è discrepanza?

26–53. Le tavole JANAF presentano i seguenti dati:

	H(g)	Cl(g)	HCl(g)
$\Delta_f H°(0\ K)$/kJ mol^{-1}	216.035	119.621	−92.127

Con questi valori calcolare D_0 per HCl(g) e confrontare il risultato con quello della tabella 18.2.

26–54. Le tavole JANAF presentano i seguenti valori:

	C(g)	H(g)	CH_4(g)
$\Delta_f H°(0\ K)$/kJ·mol^{-1}	711.19	216.035	−66.911

Calcolare D_0 per $CH_4(g)$ con questi dati, e confrontare il risultato col valore della tabella 18.4

26–55. Usando le tavole JANAF si calcoli D_0 per $CO_2(g)$ e si confronti il risultato con quello dato nella tabella 18.4.

26–56. La determinazione di K_γ (vedi esempio 26–11) richiede la conoscenza della fugacità di ciascun gas nella miscela di reazione. Normalmente non si possiedono tali dati, ma un'utile approssimazione consiste nel prendere il coefficiente di fugacità di un costituente gassoso di una miscela uguale al valore del gas puro alla *pressione totale della miscela*. Usando una tale approssimazione, possiamo, con l'aiuto della figura 22.11, determinare γ per ciascun gas e calcolare K_γ. In questo esercizio applicheremo questa approssimazione ai dati della tabella 26.5. In primo luogo utilizziamo la figura 22.11 per stimare che $\gamma_{H_2} = 1.05$, $\gamma_{N_2} = 1.05$ e che $\gamma_{NH_3} = 0.95$ alla pressione totale di 100 bar e alla temperatura di 450 °C. In questo caso $K_\gamma = 0\,86$, in buon accordo con il valore dato nell'esempio 26–11. Ora si calcoli K_γ a 600 bar e si confronti il risultato col valore dell'esempio 26–11.

26–57. Richiamiamo dalla chimica generale che il principio di Le Châtelier afferma che la pressione non ha alcun effetto su di un sistema gassoso all'equilibrio, come per esempio

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$$

in cui il numero totale di moli dei reagenti è uguale al numero totale di moli dei prodotti nell'equazione chimica. La costante di equilibrio termodinamica vale

$$K_f = \frac{f_{CO_2} f_{H_2}}{f_{CO} f_{H_2O}} = \frac{\gamma_{CO_2}\gamma_{H_2}}{\gamma_{CO}\gamma_{H_2O}} \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = K_\gamma K_P$$

Se i quattro gas avessero comportamento ideale, la pressione non avrebbe effetto sulla posizione dell'equilibrio. Invece, a causa delle deviazioni dal comportamento ideale, con un cambiamento di pressione si avrà uno spostamento nella composizione all'equilibrio. Per comprendere tutto ciò, si utilizzi l'approssimazione introdotta nell'esercizio 26–56 per valutare K_γ a 900 K e a 500 bar. Si noti che K_γ in queste condizioni è maggiore di K_γ ad un bar, dove $K_\gamma \approx 1$ (comportamento ideale). Conseguentemente, si argomenti che un aumento nella pressione causa uno spostamento dell'equilibrio (in questo caso verso sinistra).

26–58. Si determini l'attività di $H_2O(l)$ in funzione della pressione da un bar a 100 bar a 20.0 °C. Si assuma la densità di $H_2O(l)$ pari a 0.9982 g·mL^{-1} e si assuma l'acqua incomprimibile.

26–59. Si consideri la dissociazione di HgO(s,rosso) in Hg(g) e O_2(g) secondo

$$HgO(s, \text{rosso}) \rightleftharpoons Hg(g) + \tfrac{1}{2} O_2(g)$$

Se partiamo soltanto con HgO(s,rosso), supponendo un comportamento ideale, si dimostri che

$$K_P = \frac{2}{3^{3/2}} P^{3/2}$$

dove P è la pressione totale. Date le seguenti "pressioni di dissociazione" di HgO(s,rosso) alle varie temperature, fare un grafico di $\ln K_P$ in funzione di $1/T$.

t/°C	P/atm	t/°C	P/atm
360	0.1185	430	0.6550
370	0.1422	440	0.8450
380	0.1858	450	1.067
390	0.2370	460	1.339
400	0.3040	470	1.674
410	0.3990	480	2.081
420	0.5095		

Una curva che approssimi in modo eccellente il grafico di $\ln K_P$ in funzione di $1/T$ è data da

$$\ln K_P = -172.94 + \frac{4.0222 \times 10^5 \text{ K}}{T} - \frac{2.9839 \times 10^8 \text{ K}^2}{T^2} + \frac{7.0527 \times 10^{10} \text{ K}^3}{T^3}$$

$$630 \text{ K} < T < 750 \text{ K}$$

Utilizzare tale espressione per determinare $\Delta_r H°$ in funzione della temperatura nell'intervallo 630 K $< T <$ 750 K. Dato che si ha

$$C_P°[O_2(g)]/R = 4.8919 - \frac{829.931 \text{ K}}{T} - \frac{127962 \text{ K}^2}{T^2}$$

$$C_P°[Hg(g)]/R = 2.500$$

$$C_P°[HgO(s, \text{rosso})]/R = 5.2995$$

nell'intervallo 298 K $< T <$ 750 K, calcolare $\Delta_r H°$, $\Delta_r S°$, e $\Delta_r G°$ a 298 K.

26–60. Si prenda in esame la dissociazione di $Ag_2O(s)$ in Ag(s) e O_2(g) secondo

$$Ag_2O(s) \rightleftharpoons 2\,Ag(s) + \tfrac{1}{2} O_2(g)$$

Con le seguenti "pressioni di dissociazione":

t/°C	173	178	183	188
P/torr	422	509	605	717

si esprima K_P in termini di P (in torr) e si disegni un grafico di $\ln K_P$ in funzione di $1/T$. Un'ottima curva per approssimare tali dati è

$$\ln K_P = 0.9692 + \frac{5612.7 \text{ K}}{T} - \frac{2.0953 \times 10^6 \text{ K}^2}{T^2}$$

Si sfrutti tale espressione per ricavare un'equazione per $\Delta_r H°$ da 445 K $< T <$ 460 K. Ora si usino i seguenti dati sulla capacità termica:

$$C_P°[O_2(g)]/R = 3.27 + (5.03 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})T$$

$$C_P°[Ag(s)]/R = 2.82 + (7.55 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})T$$

$$C_P°[Ag_2O(s)]/R = 6.98 + (4.48 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1})T$$

per calcolare $\Delta_r H°$, $\Delta_r S°$, e $\Delta_r G°$ a 298 K.

26–61. Il carbonato di calcio si presenta in due forme cristalline, la calcite e l'aragonite. Il valore di $\Delta_r G°$ per la transizione

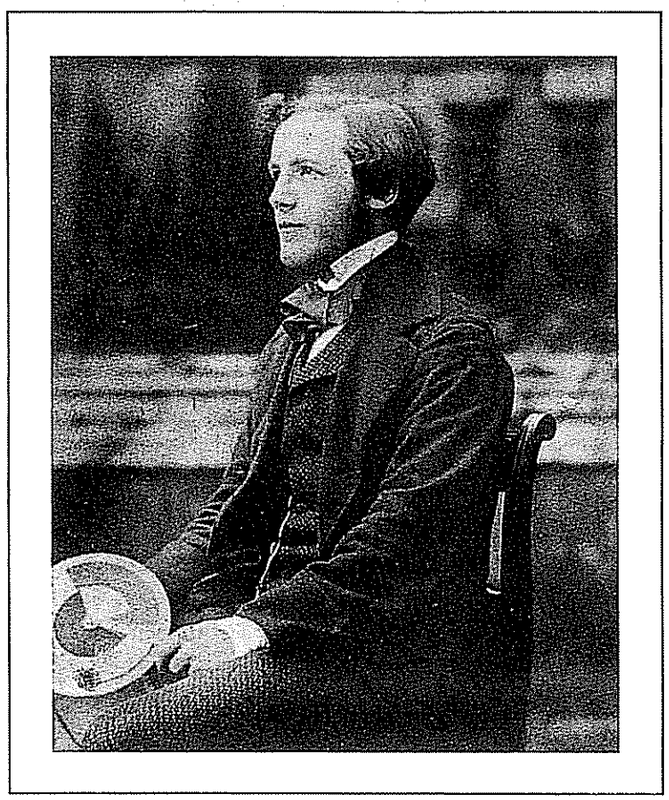
$$CaCO_3(\text{calcite}) \rightleftharpoons CaCO_3(\text{aragonite})$$

è +1.04 kJ·mol^{-1} a 25 °C. La densità della calcite a 25 °C è 2.710 g·cm^{-3} e quella dell'aragonite è 2.930 g·cm^{-3}. A quale pressione si troveranno all'equilibrio queste due forme di $CaCO_3$ a 25 °C?

26–62. La decomposizione del carbammato di ammonio, NH_2COONH_4 ha luogo secondo la formula

$$NH_2COONH_4(s) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) + CO_2(g)$$

Dimostrare che se le molecole NH_3(g) e CO_2(g) presenti risultano completamente dalla decomposizione del carbammato di ammonio, allora $K_P = (4/27)P^3$, dove P è la pressione totale all'equilibrio.



James Clerk Maxwell nacque ad Edinburgo, in Scozia, il 13 novembre 1831, ma crebbe nella proprietà di famiglia a Glenlair, 30 miglia a sud di Glasgow, e morì nel 1879. Maxwell è uno dei principali scienziati dei tempi moderni, ed ha apportato vari contributi in molti settori della scienza. Nel 1873, nel *Treatise on Electricity and Magnetism*, presentò la sua teoria dell'elettricità e del magnetismo in forma matematica, succintamente riassunta dalle famose equazioni di Maxwell. Maxwell calcolò che la velocità di propagazione di un campo elettromegnetico è uguale alla velocità della luce, cosa che lo portò ad assumere che la luce è un fenomeno elettromagnetico. Maxwell eseguì anche esperimenti sulla visione dei colori e nel 1861 presentò la prima fotografia a colori alla Royal Society. Applicò inoltre i metodi della probabilità per descrivere le proprietà dei gas, e fu in grado di dimostrare che le velocità delle molecole di un gas seguono quella che oggi noi chiamiamo distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Inoltre, Maxwell studiò sia teoricamente sia sperimentalmente, insieme alla moglie, l'effetto della temperatura e della pressione sulla viscosità, sulla conducibilità termica e sulla diffusione dei gas. Questi esperimenti fornirono i mezzi per stimare i valori della costante di Avogadro e delle proprietà atomiche come la grandezza e la massa. Nel 1871, Maxwell divenne il primo Cavendish Professor di Fisica all'Università di Cambridge. Morì di tumore allo stomaco, il medesimo male che causò la morte della madre alla stessa età.

Capitolo 27

La teoria cinetica dei gas

Il fatto che *tutti* i gas, quando la pressione è sufficientemente bassa, obbediscano all'equazione dei gas ideali implica che la forma dell'equazione sia indipendente dalla natura del gas medesimo. In questo capitolo introdurremo un semplice modello dei gas nel quale figureremo che le molecole di un gas si trovino incessantemente in moto costante, collidendo tra loro e contro le pareti del contenitore. Questo modello, per il fatto di concentrarsi sul moto delle molecole è chiamato *teoria cinetica dei gas*. Per semplicità faremo l'ipotesi che le molecole si comportino come sfere rigide, in modo che non vi siano interazioni tra le particelle, eccetto durante il breve intervallo di tempo in cui esse collidono l'una contro l'altra. Nel primo paragrafo presenteremo un trattamento semplificato delle collisioni delle singole molecole con le pareti dei loro contenitori e dimostreremo come ciò conduce all'equazione dei gas ideali. Poi ricaveremo un'espressione per la distribuzione delle velocità delle molecole in un gas, la cosiddetta distribuzione di Maxwell-Boltzmann. In seguito, prenderemo in considerazione le collisioni delle molecole con le pareti, in una trattazione un po' più dettagliata che nel primo paragrafo, e troveremo un'espressione per la frequenza di collisione delle molecole con le pareti. Infine, introdurremo il concetto di cammino libero medio e ricaveremo le espressioni per la frequenza delle collisioni di una singola molecola e la frequenza totale di collisione (per unità di volume) di tutte le molecole.

27.1. L'energia cinetica media di traslazione delle molecole di un gas è direttamente proporzionale alla temperatura in Kelvin

La pressione esercitata da un gas sulle pareti del suo contenitore è dovuta alle collisioni delle particelle contro le pareti. Consideriamo una delle molecole del gas (e la chiamiamo molecola 1) mentre si muove all'interno del suo contenitore, come illustrato dalla figura 27.1. Per semplicità, ma non è necessario, abbiamo assunto che il contenitore sia un parallelepipedo rettangolare di lati a, b e c. La velocità della molecola ha componenti u_{1x}, u_{1y} e u_{1z}. In primo luogo trattiamo il moto lungo la direzione x, e in seguito estenderemo il risultato ad una direzione arbitraria. Supponiamo che la molecola si stia muovendo da sinistra a destra nella figura 27.1

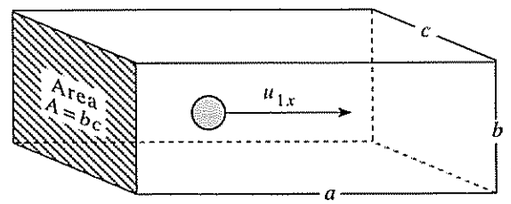


Figura 27.1
Molecola con la componente x della velocità uguale a u_{1x}, in movimento nella direzione perpendicolare ad una faccia del parallelepipedo di lati a, b e c

in modo che u_{1x} risulti positiva. La componente x della quantità di moto della particella è mu_{1x}. Ipotizziamo che quando la particella urta la parete di destra mostrata nella figura 27.1, il suo moto venga invertito e la quantità di moto della particella sia ora $-mu_{1x}$. In altre parole, facciamo l'ipotesi che le collisioni tra la particella e le pareti siano perfettamente elastiche. La variazione della quantità di moto, $\Delta(mu_{1x})$, vale dunque $\Delta(mu_{1x}) = mu_{1x} - (-mu_{1x}) = 2mu_{1x}$. Se la distanza tra due pareti perpendicolari alla direzione x è a, allora il tempo intercorso tra due urti con la parete destra è $\Delta t = 2a/u_{1x}$ perché la molecola percorre una distanza $2a$ per ritornare alla parete di destra. Ricordiamo che la seconda legge del moto di Newton afferma che la rapidità con cui varia la quantità di moto è uguale ad una forza. Dunque la velocità di variazione della quantità di moto dovuta alle collisioni con la parete di destra è

$$\frac{\Delta(mu_{1x})}{\Delta t} = \frac{2mu_{1x}}{2a/u_{1x}} = \frac{mu_{1x}^2}{a} \tag{27.1}$$

e così la forza che la molecola 1 esercita sulla parete di destra è

$$F_1 = \frac{mu_{1x}^2}{a}$$

L'area della parete vale bc (vedi figura 27.1) e quindi la pressione esercitata sulla parete vale

$$P_1 = \frac{F_1}{bc} = \frac{mu_{1x}^2}{abc} = \frac{mu_{1x}^2}{V} \tag{27.2}$$

dove $V = abc$ è il volume del contenitore.

Ogni altra molecola esercita una pressione simile, e così la pressione totale sulla parete di destra è

$$P = \sum_{j=1}^{N} P_j = \sum_{j=1}^{N} \frac{mu_{jx}^2}{V} = \frac{m}{V} \sum_{j=1}^{N} u_{jx}^2 \tag{27.3}$$

dove N è il numero totale di molecole. La somma delle u_{jx}^2 divisa per N è il valor medio di u_x^2, e se denotiamo la media con $\langle u_x^2 \rangle$, possiamo allora scrivere

$$\langle u_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} u_{jx}^2 \tag{27.4}$$

Se introduciamo l'equazione 27.4 nella 27.3, allora otteniamo

$$PV = Nm\langle u_x^2 \rangle \tag{27.5}$$

Abbiamo arbitrariamente scelto di lavorare nella direzione x, ma avremmo potuto scegliere tranquillamente sia la direzione y sia la z. Siccome le direzioni x, y e z sono equivalenti, dovrà essere

$$\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle \tag{27.6}$$

L'equazione 27.6 è un'affermazione del fatto che un gas omogeneo è *isotropo*; cioè gode delle stesse proprietà in qualunque direzione. Inoltre, il modulo della velocità totale u di ciascuna molecola soddisfa

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

e perciò

$$\langle u^2 \rangle = \langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle \tag{27.7}$$

L'equazione 27.7 insieme alla 27.6 dice che

$$\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle = \tfrac{1}{3}\langle u^2 \rangle \tag{27.8}$$

Sostituiamo questo risultato nell'equazione 27.5 per avere

$$PV = \tfrac{1}{3}Nm\langle u^2 \rangle \tag{27.9}$$

L'equazione 27.9 è un'equazione fondamentale della teoria cinetica dei gas, mettendo in relazione una proprietà macroscopica, PV, nel membro di sinistra, con una proprietà molecolare, $m\langle u^2 \rangle$, nel membro di destra. Abbiamo appreso nel capitolo 18 che l'energia (cinetica) di traslazione media di un gas ideale è $\frac{3}{2}RT$ per mole, ovvero $\frac{3}{2}k_B T$ per molecola. In forma di equazione, abbiamo

$$\tfrac{1}{2}m\langle u^2 \rangle = \tfrac{3}{2}k_B T$$

ovvero, moltiplicando entrambi i membri per la costante di Avogadro

$$\tfrac{1}{2}N_A m\langle u^2 \rangle = \tfrac{3}{2}RT \tag{27.10}$$

Il prodotto $N_A m$ è uguale a M, la massa molare del gas. Di conseguenza, possiamo scrivere

$$\tfrac{1}{3}M\langle u^2 \rangle = RT \tag{27.11}$$

Sostituendo l'equazione 27.11 nella 27.9, si ottiene l'equazione del gas ideale.

ESEMPIO 27.1 Utilizzare l'equazione 27.10 per calcolare l'energia di traslazione media di una mole di un gas ideale a 25°C.

Soluzione
Con $R = 8.314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ si ottiene

$$\langle \text{KE} \rangle = \tfrac{3}{2}(8.314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})(298\ \text{K}) = 3\,72\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Possiamo usare l'equazione 27.11 per fare una stima della velocità media di una molecola di gas ad una temperatura T. Prima dobbiamo risolvere l'equazione 27.11 rispetto a $\langle u^2 \rangle$ per ottenere

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3RT}{M} \tag{27.12}$$

Le unità di misura di $\langle u^2 \rangle$ sono $\text{m}^2\,\text{s}^{-2}$. Per ottenere una quantità che abbia le unità di misura pari a m s^{-1}, prendiamo la radice quadrata di $\langle u^2 \rangle$:

$$\langle u^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \tag{27.13}$$

La quantità $\langle u^2 \rangle^{1/2}$ è la radice quadrata del valore medio di u^2 ed è chiamata velocità *quadratica media*.* Se denotiamo la velocità quadratica media con u_{rms}, allora l'equazione 27.13 diventa

$$u_{\text{rms}} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \tag{27.14}$$

ESEMPIO 27.2 Calcolare la velocità quadratica media della molecola dell'azoto a 25 °C.

Soluzione
Dobbiamo usare un valore di R le cui unità di misura siano tali per cui u_{rms} avrà le unità di misura $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Se usiamo il valore $R = 8\,314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ed esprimiamo la massa molare con le unità di misura $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, allora u_{rms} avrà le unità di $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Quindi

$$\begin{aligned} u_{\text{rms}} &= \left(\frac{3 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{0.02802\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right)^{1/2} \\ &= \left(2.65 \times 10^5\ \frac{\text{J}}{\text{kg}} \right)^{1/2} = \left(2.65 \times 10^5\ \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}}{\text{kg}} \right)^{1/2} \\ &= 515\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Si noti che abbiamo sfruttato il fatto che $1\ \text{J} = 1\ \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$.

Tabella 27.1
Velocità medie (equazione 27.42) e velocità quadratiche medie (equazione 27.14) delle molecole di gas a 25 °C. Si noti che il rapporto di $\langle u \rangle$ con u_{rms} è circa 0.92

Gas	$\langle u \rangle / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$u_{\text{rms}} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
NH_3	609	661
CO_2	379	411
He	1260	1360
H_2	1770	1920
CH_4	627	681
N_2	475	515
O_2	444	482
SF_6	208	226

Abbiamo nominato u_{rms} come una stima della velocità media perché generalmente $\langle u^2 \rangle \neq \langle u \rangle^2$, e quindi $u_{\text{rms}} \neq \langle u \rangle$. Vedremo nel paragrafo 27–3, comunque, che u_{rms} e $\langle u \rangle$ differiscono di una quantità minore del 10%. Le tipiche velocità molecolari medie a temperatura ambiente sono dell'ordine di centinaia di metri al secondo, come si vede dalla tabella 27.1. Anche se non lo proveremo qui, la velocità del suono, u_{suono}, in un gas ideale monoatomico è data da

$$u_{\text{suono}} = \left(\frac{5RT}{3M} \right)^{1/2} \tag{27.15}$$

che differisce dalla u_{rms} di circa il 30%. La velocità del suono nell'argon a 25 °C vale 346 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, cioè 770 miglia all'ora.

*In inglese *root-mean-square (r m s)*

Prima di terminare il paragrafo, occorre considerare le assunzioni fatte nel ricavare l'equazione 27.9. Abbiamo supposto che gli urti con le pareti siano perfettamente elastici. Questo non può essere vero realmente perché la parete è composta da molecole, che si trovano in movimento termico e dunque alcuni urti saranno più o meno energetici di altri, a seconda della direzione del moto delle molecole della parete rispetto a quello delle molecole incidenti. Comunque, mediamente le molecole di gas rimbalzeranno sulla parete con la stessa velocità (in valore assoluto) che avevano in precedenza, perché le molecole della parete devono essere alla stessa temperatura e dunque avere la stessa energia traslazionale delle molecole del gas, se il sistema deve essere in equilibrio termico. Abbiamo anche assunto tacitamente che le molecole del gas non collidano l'una con l'altra nel loro tragitto da una parete all'altra nella figura 27.1. Ma se il gas si trova in equilibrio, succederà che, in media, ogni collisione che deflette la traiettoria di una molecola da quella della figura 27.1 verrà bilanciata da una collisione che riporta la molecola sulla traiettoria originaria.

Accade così che molte tra le quantità della teoria cinetica dei gas possano essere ricavate a diversi livelli di rigorosità, variando dalle trattazioni molto elementari, in cui si assume che tutte le molecole abbiano la stessa velocità (media) e si muovano soltanto lungo direzioni x, y e z, fino a trattazioni davvero sofisticate che non richiedono ipotesi di partenza. Un aspetto interessante è costituito dal fatto che i risultati di queste varie trattazioni differiscono tra loro solo di fattori costanti dell'ordine dell'unità. Si potrebbero generare intere pagine di algebra per ottenere un'equazione più esatta, che può avere la stessa dipendenza dalla temperatura o dalla pressione di un'equazione più semplice, ma differisce per un fattore come $2^{1/2}$ o 3/8. Allo scopo di introdurre le idee basilari della teoria cinetica dei gas, in questo capitolo presenteremo in genere le trattazioni più elementari, ma nel paragrafo 27–4 illustreremo una versione leggermente più elaborata dell'equazione 27.9.

27.2. La distribuzione gaussiana descrive la distribuzione delle componenti delle velocità molecolari

Come abbiamo detto nel paragrafo precedente non tutte le molecole di un gas hanno la stessa velocità. Sperimentalmente, le velocità molecolari in un gas sono descritte dalle curve nella figura 27.2, in cui la distribuzione delle velocità molecolari è espressa in un grafico in funzione di u. Si noti che, al crescere della temperatura, una frazione maggiore di molecole possiede alte velocità. In questo paragrafo, ricaveremo un'equazione teorica per la distribuzione delle componenti delle velocità

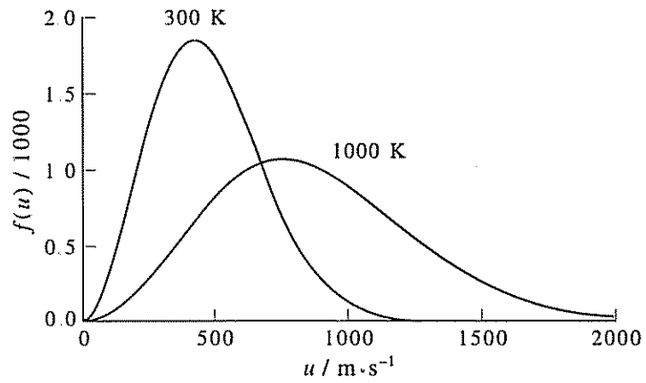


Figura 27.2
Distribuzione delle velocità molecolari nell'azoto a 300 K e 1000 K.

molecolari e nel prossimo paragrafo troveremo un'equazione per la distribuzione dei valori assoluti delle velocità molecolari. Tali distribuzioni sono state ottenute per la prima volta in maniera alquanto euristica dal fisico scozzese James Clerk Maxwell nel 1860 e più tardi in maniera più rigorosa dal fisico austriaco Ludwig Boltzmann. Oggi esse vengono chiamate collettivamente col nome di *distribuzione di Maxwell-Boltzmann*. È interessante notare che Maxwell trovò la legge della distribuzione prima che venisse verificata sperimentalmente.

Sia $h(u_x, u_y, u_z)du_x du_y du_z$ la frazione di molecole che hanno componenti della velocità comprese tra u_x e $u_x + du_x$, u_y e $u_y + du_y$, u_z e $u_z + du_z$, cioè la probabilità che ognuna delle molecole possieda tali componenti della velocità. Un passaggio chiave nella deduzione di Maxwell consiste nell'assumere che la probabilità che la componente x della velocità di una molecola abbia un dato valore è totalmente indipendente dai valori della componente y o z. In altre parole, egli assunse che le distribuzioni di probabilità in ciascuna delle tre direzioni sono indipendenti tra loro. Questa supposizione, che è forse più che ovvia, può essere evitata a spese di una dimostrazione molto più laboriosa, però risulta essere corretta. In termini matematici, l'assunzione che le tre componenti della velocità siano statisticamente indipendenti diventa

$$h(u_x, u_y, u_z) = f(u_x)f(u_y)f(u_z) \tag{27.16}$$

dove $f(u_x)$, $f(u_y)$ e $f(u_z)$ sono le distribuzioni di probabilità delle singole componenti. La distribuzione di probabilità in ognuna delle tre direzioni è la stessa poiché il gas è isotropo. Inoltre, data l'isotropia del gas, la funzione $h(u_x, u_y, u_z)$ deve dipendere solo dal modulo della velocità $\mathbf{u}$, il cui quadrato è dato da (appendice C)

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{u} = u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \tag{27.17}$$

Perciò, possiamo scrivere l'equazione 27.16 nel modo seguente

$$h(u) = h(u_x, u_y, u_z) = f(u_x)f(u_y)f(u_z) \tag{27.18}$$

Il logaritmo dell'equazione 27.18 dà

$$\ln h(u) = \ln f(u_x) + \ln f(u_y) + \ln f(u_z) \tag{27.19}$$

Derivando l'equazione 27.19 rispetto a u_x si ha

$$\left(\frac{\partial \ln h(u)}{\partial u_x}\right)_{u_y, u_z} = \frac{d \ln f(u_x)}{du_x} \tag{27.20}$$

Siccome la funzione h dipende da u, ci piacerebbe riscriverla come derivata rispetto a u piuttosto che a u_x. Per fare ciò, scriviamo

$$\left(\frac{\partial \ln h}{\partial u_x}\right)_{u_y, u_z} = \frac{d \ln h}{du}\left(\frac{\partial u}{\partial u_x}\right)_{u_y, u_z} = \frac{u_x}{u}\frac{d \ln h}{du} \tag{27.21}$$

dove abbiamo fatto uso dell'equazione 27.17 per sostituire $\partial u/\partial u_x$ con u_x/u (esercizio 27–10). La sostituzione dell'equazione 27.21 nel membro di sinistra della 27.20 dà

$$\frac{d \ln h(u)}{u du} = \frac{d \ln f(u_x)}{u_x du_x}$$

Le tre distribuzioni di probabilità $f(u_x)$, $f(u_y)$ e $f(u_z)$ sono tutte uguali, quindi

$$\frac{d \ln h(u)}{u du} = \frac{d \ln f(u_x)}{u_x du_x} = \frac{d \ln f(u_y)}{u_y du_y} = \frac{d \ln f(u_z)}{u_z du_z} \tag{27.22}$$

Siccome u_x, u_y e u_z sono tra loro indipendenti, l'equazione 27.22 deve essere uguale ad una costante. Definendo questa costante $-\gamma$, troviamo che

$$\frac{d \ln f(u_j)}{u_j du_j} = -\gamma \qquad j = x, y, z \tag{27.23}$$

ovvero, per integrazione

$$f(u_j) = Ae^{-\gamma u_j^2} \qquad j = x, y, z \tag{27.24}$$

Abbiamo scritto $-\gamma$ al posto di γ nell'equazione 27.23, anticipando il fatto che γ deve essere una quantità positiva. (Si veda l'esercizio 27–11.)

Ora useremo $f(u_x)$ come esempio specifico per determinare le due costanti A e γ. Possiamo ricavare A in termini di γ, considerando che

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(u_x)du_x = 1 \tag{27.25}$$

poiché $f(u_x)$ è una distribuzione di probabilità. Sostituendo l'equazione 27.24 nella 27.25 si ha

$$A\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma u_x^2}du_x = 1 \tag{27.26}$$

L'integrando $f(u_x) = e^{-\gamma u_x^2}$ è una funzione pari di u_x (appendice B) e così

$$A\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma u_x^2}du_x = 2A\int_0^{\infty} e^{-\gamma u_x^2}du_x \tag{27.27}$$

Ci siamo trovati molte volte di fronte a questo integrale (per esempio, nell'appendice B), e usando l'equazione B.16, troviamo che

$$A\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma u_x^2}du_x = 2A\int_0^{\infty} e^{-\gamma u_x^2}du_x = 2A\left(\frac{\pi}{4\gamma}\right)^{1/2} = 1 \tag{27.28}$$

cioè $A = (\gamma/\pi)^{1/2}$. Quindi, $f(u_x)$ è data da

$$f(u_x) = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\gamma u_x^2} \tag{27.29}$$

con un risultato simile per $f(u_y)$ e $f(u_z)$.

Ora possiamo determinare γ usando le equazioni 27.8 e 27.12, che insieme dicono che $\langle u_x^2\rangle = RT/M$. In termini di $f(u_x)$, la media di u_x^2 è data da (appendice B)

$$\langle u_x^2\rangle = \frac{RT}{M} = \int_{-\infty}^{\infty} u_x^2 f(u_x)du_x = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty} u_x^2 e^{-\gamma u_x^2}du_x \tag{27.30}$$

Notare ancora una volta che l'integrando dell'equazione 27.30 è una funzione pari di u_x, cosicché

$$\langle u_x^2\rangle = \frac{RT}{M} = 2\int_0^{\infty} u_x^2 f(u_x)du_x = 2\left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/2}\int_0^{\infty} u_x^2 e^{-\gamma u_x^2}du_x \tag{27.31}$$

Questo integrale è discusso nell'appendice B, e l'uso dell'equazione B.20 dà

$$\frac{RT}{M} = 2\left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/2}\cdot\frac{1}{4\gamma}\left(\frac{\pi}{\gamma}\right)^{1/2} = \frac{1}{2\gamma}$$

ovvero $\gamma = M/2RT$. Pertanto l'equazione 27.29 diventa

$$f(u_x) = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} e^{-Mu_x^2/2RT} \tag{27.32}$$

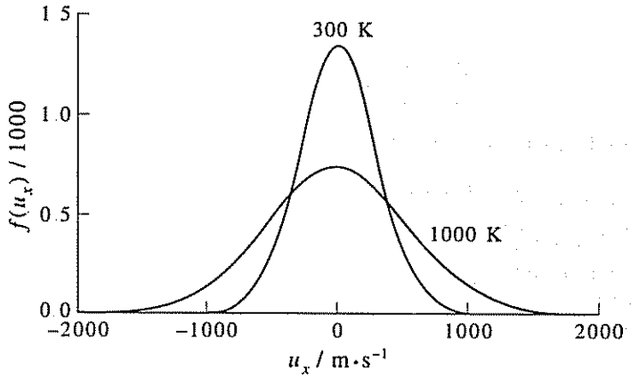


Figura 27.3
La distribuzione di una componente della velocità di una molecola di azoto a 300 K e 1000 K.

L'equazione 27 32 è disegnata nel grafico della figura 27.3. Le aree sottese dalle curve della figura 27.3 sono unitarie perché la distribuzione di probabilità è normalizzata. La figura 27.3 mostra che aumentando la temperatura, è più probabile trovare molecole con alti valori di u_x. Notare che la funzione $f(u_x)$ disegnata nella figura 27 3 non assomiglia alle curve sperimentali illustrate nella figura 27.2. Questo accade perché $f(u_x)$ è la funzione di distribuzione di una componente della velocità molecolare, mentre le curve della figura 27.2 rappresentano la distribuzione del modulo della velocità molecolare complessiva, che è dato da $u = (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)^{1/2}$. L'intervallo di validità di una componente della velocità va da $-\infty$ a ∞, come illustrato nella figura 27.3, perché la molecola può muoversi nella direzione positiva o negativa. L'intervallo del *modulo della velocità* complessiva va da 0 a ∞, come mostrato nella figura 27.2, perché la *lunghezza* del vettore velocità, $u = (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)^{1/2}$, è una quantità intrinsecamente positiva. Nel prossimo paragrafo ricaveremo un'espressione per la distribuzione delle velocità molecolari.

Nell'equazione 27.32 abbiamo scritto $f(u_x)$ in termini della massa molare M e della costante molare dei gas R. Siccome $f(u_x)$ descrive la distribuzione di probabilità delle componenti delle velocità *molecolari*, si è soliti riscrivere l'equazione 27.32 nella forma

$$f(u_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-mu_x^2/2k_B T} \tag{27.33}$$

dove m è la massa (in kilogrammi) di una molecola e k_B è la costante di Boltzmann. Come abbiamo visto, la costante di Boltzmann fa la sua apparizione nella gran parte delle equazioni della chimica fisica, spesso nella combinazione $k_B T$, che possiede le unità dell'energia. In effetti, bisogna notare che l'argomento della funzione esponenziale nell'equazione 27.33 è la componente x dell'energia cinetica divisa per $k_B T$, che è giustamente adimensionale. Va anche notato che nell'equazione 27 32 abbiamo semplicemente sostituito M/R con m/k_B dividendo M e R entrambe per la costante di Avogadro.

Possiamo sfruttare l'equazione 27.33 per calcolare il valor medio di u_x, che è dato da

$$\langle u_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} u_x f(u_x) du_x = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} u_x e^{-mu_x^2/2k_B T} du_x \tag{27.34}$$

L'integrando è una funzione dispari di u_x, perciò si ha $\langle u_x \rangle = 0$. Fisicamente, questo risultato è dovuto al fatto che una molecola si muove con la stessa probabilità nella direzione delle x positive e in quella delle x negative.

ESEMPIO 27.3 Determinare il valor medio di u_x^2 e di $\frac{1}{2}mu_x^2$, la componente x dell'energia cinetica.

Soluzione
Il valor medio di u_x^2 è dato da

$$\langle u_x^2 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} u_x^2 e^{-mu_x^2/2k_B T} du_x$$

Poiché l'integrando è una funzione pari di u_x, possiamo scrivere

$$\langle u_x^2 \rangle = 2\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_{0}^{\infty} u_x^2 e^{-mu_x^2/2k_B T} du_x$$

Usando l'equazione B.20 con $\alpha = m/2k_B T$, scopriamo che

$$\langle u_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} = \frac{RT}{M}$$

La media della componente x dell'energia cinetica di una molecola è

$$\tfrac{1}{2}m\langle u_x^2 \rangle = \tfrac{1}{2}k_B T \tag{27.35}$$

con un risultato simile per le componenti y e z.

L'equazione 27.35 implica che

$$\tfrac{1}{2}m\langle u_x^2 \rangle = \tfrac{1}{2}m\langle u_y^2 \rangle = \tfrac{1}{2}m\langle u_z^2 \rangle = \tfrac{1}{2}k_B T$$

L'energia cinetica totale è data da

$$\tfrac{1}{2}m\langle u^2 \rangle = \tfrac{3}{2}k_B T$$

Queste due equazioni fanno vedere che l'energia cinetica totale $3k_B T/2$ è distribuita equamente nelle componenti x, y e z, come ci si aspetta a causa dell'isotropia del gas.

Molte osservazioni sperimentali dipendono dalle medie delle velocità molecolari, ma ve ne sono alcune che dipendono dalla stessa distribuzione completa. Una di queste riguarda la forma delle righe spettrali che appaiono negli spettri di emissione degli atomi e delle molecole. Idealmente, le righe spettrali sono molto strette, dal momento che la loro larghezza dipende dalla vita media finita degli stati eccitati. Tuttavia, spesso accade che l'allargamento dovuto alla vita media non sia la causa principale della larghezza osservata di una riga spettrale. Le righe si allargano anche a causa del moto delle molecole che emettono la radiazione. Se a riposo un atomo o una molecola emette radiazione di frequenza ν_0, allora, per effetto Doppler, la frequenza misurata da un osservatore stazionario sarà

$$\nu \approx \nu_0 \left(1 + \frac{u_x}{c}\right) \tag{27.36}$$

nel caso in cui l'atomo o la molecola si muova avvicinandosi o allontanandosi dall'osservatore con velocità u_x, dove c è la velocità della luce. Se si osserva la radiazione emessa da un gas a temperatura T, allora si scopre che la riga spettrale a ν_0 viene allargata dalla distribuzione di Maxwell di u_x relativa alla molecola che emette la radiazione. Usando l'equazione 27.36, la distribuzione in u_x può essere convertita in una distribuzione in ν. La sostituzione della relazione $u_x = c(\nu - \nu_0)/\nu_0$, ricavata dalla 27.36, nell'equazione 27.33 dà

$$I(\nu) \propto e^{-mc^2(\nu-\nu_0)^2/2\nu_0^2 k_B T} \tag{27.37}$$

per il profilo osservato della riga spettrale. La forma di $I(\nu)$ è quella di una curva gaussiana centrata in ν_0 con una varianza data da (si veda l'appendice B)

$$\sigma^2 = \frac{\nu_0^2 k_B T}{mc^2} = \frac{\nu_0^2 RT}{Mc^2}$$

dove M è la massa molare. Il sodio emette luce di frequenza 5×10^{14} Hz, corrispondente alla transizione dallo stato eccitato $3p\,^2P_{3/2}$ allo stato fondamentale $3s\,^2S_{1/2}$. Nell'emissione da un'ampolla contenente una bassa pressione di vapori di sodio a 500 K, σ, che è una misura della larghezza di questa emissione spettrale, è circa 7×10^8 Hz. Se gli atomi di sodio fossero stazionari, allora il valore misurato di σ sarebbe di circa 1.0×10^6 Hz. L'allargamento delle righe spettrali dovuto alla distribuzione delle velocità molecolari si chiama *allargamento Doppler*.

27.3. La distribuzione delle velocità molecolari è data dalla distribuzione di Maxwell–Boltzmann

Sinora abbiamo ricavato la distribuzione di probabilità per una data componente della velocità molecolare. Siccome un gas omogeneo è isotropo, la direzione nella quale si muove una molecola non ha conseguenze fisiche sulle proprietà del gas; è importante solo l'intensità di $\mathbf{u}$, il modulo della velocità. Pertanto, in questo paragrafo ricaveremo la distribuzione dei *moduli delle velocità* molecolari. Definiamo la funzione $F(u)$ tramite

$$F(u)du = f(u_x)du_x f(u_y)du_y f(u_z)du_z \qquad (27.38)$$

Sostituendo l'equazione 27.33 e i suoi analoghi per u_y e u_z nella 27.38, otteniamo

$$F(u)du = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m(u_x^2+u_y^2+u_z^2)/2k_B T} du_x du_y du_z \qquad (27.39)$$

Abbiamo bisogno di convertire il membro di destra dell'equazione 27.39 nella forma $F(u)du$, che è la probabilità che una molecola abbia una velocità compresa tra u e $u + du$. Al fine di fare ciò, si consideri un sistema di coordinate rettangolare, nel quale le distanze lungo gli assi sono u_x, u_y e u_z, le tre componenti della velocità, come illustrato nella figura 27.4a. La velocità molecolare, $\mathbf{u}$, che è una grandezza vettoriale avente componenti u_x, u_y e u_z, è illustrata nella figura, mentre la lunghezza di $\mathbf{u}$ è $u = (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)^{1/2}$. Lo spazio descritto da questo sistema di coordinate si chiama *spazio delle velocità* ed è semplicemente l'analogo dello spazio tridimensionale descritto dal sistema di coordinate x, y, z. Così come

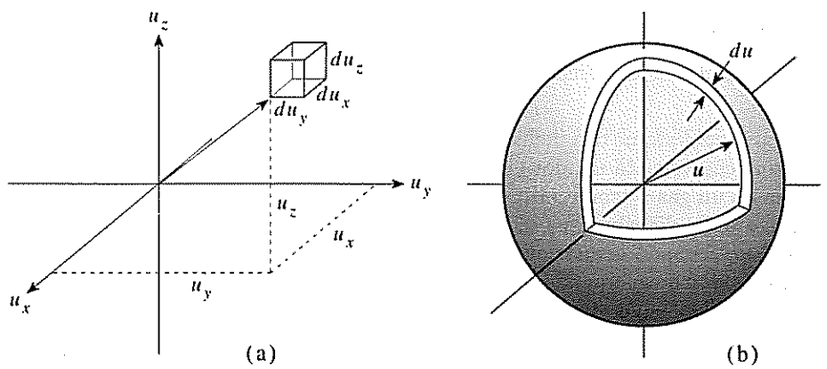


Figura 27.4
Illustrazione dello spazio delle velocità. (a) Una rappresentazione cartesiana, nella quale un punto è specificato dai valori di u_x, u_y e u_z, e l'elemento "volume" differenziale è $du_x du_y du_z$. La velocità molecolare è un vettore di lungezza $(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)^{1/2}$. (b) Una rappresentazione sferica, in cui l'elemento di "volume" è un guscio sferico di raggio u e spessore du, avente un volume pari a $4\pi u^2 du$.

$dx\,dy\,dz$ è l'elemento di volume infinitesimo nello spazio ordinario, $du_x du_y du_z$ è l'elemento di "volume" infinitesimo nello spazio delle velocità. Data l'isotropia dei gas, è più conveniente usare le coordinate sferiche piuttosto che quelle cartesiane (si veda la figura 27.4) per descrivere la distribuzione delle velocità molecolari. Nello spazio ordinario, l'elemento di volume infinitesimo è $4\pi r^2 dr$, che è il volume del guscio sferico di raggio r e spessore dr. Nel nostro spazio delle velocità, l'analogo elemento di volume infinitesimo è $4\pi u^2 du$ (figura 27.4b). Così, nell'equazione 27.39 sostituiamo $u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$ con u^2 e $du_x du_y du_z$ con $4\pi u^2 du$ per ottenere

$$F(u)du = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} u^2 e^{-mu^2/2k_B T} du \qquad (27.40)$$

L'equazione 27.40 dà la distribuzione di probabilità di una molecola avente una velocità compresa tra u e $u+du$. Notare che, diversamente dall'equazione 27.39 per la distribuzione di probabilità di una componente della velocità, l'equazione 27.40 possiede un fattore u^2. Inoltre, va considerato che sebbene l'intervallo di validità di una componente della velocità vada da $-\infty$ a ∞, l'intervallo di u, che è una grandezza intrinsecamente positiva, va da 0 a ∞.

ESEMPIO 27.4 Si faccia vedere che l'equazione 27.40 è normalizzata.

Soluzione
Usiamo l'equazione B.20 con $\alpha = m/2k_B T$:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty F(u)du &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty u^2 e^{-mu^2/2k_B T} du \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \frac{k_B T}{2m} \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{1/2} \\ &= 1\end{aligned}$$

Possiamo anche calcolare le quantità medie di u. Per esempio, la velocità media è data da (Appendice B)

$$\langle u \rangle = \int_0^\infty uF(u)du = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty u^3 e^{-mu^2/2k_B T} du \qquad (27.41)$$

L'integrale standard appropriato è (si veda la tabella 27.2, dove sono raccolti gli integrali che abbiamo utilizzato)

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}$$

Tabella 27.2
Alcuni integrali che si incontrano frequentemente nella trattazione della teoria cinetica dei gas

$\int_0^\infty x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx$	$= \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}\alpha^n} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$	$n \geq 1$
$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx$	$= \frac{n!}{2\alpha^{n+1}}$	$n \geq 0$
$\int_0^\infty x^{n/2} e^{-\alpha x} dx$	$= \frac{n(n-2)(n-4)\cdots(1)}{(2\alpha)^{(n+1)/2}} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$	n dispari
	$= \frac{(n/2)!}{\alpha^{(n+2)/2}}$	n pari

perciò l'equazione 27.41 diventa

$$\langle u\rangle = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\cdot\frac{1!}{2}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^2 = \left(\frac{8k_BT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \qquad (27.42)$$

Si noti che questo valore è leggermente diverso da $u_{\rm rms} = (3k_BT/m)^{1/2}$; infatti, il rapporto tra $\langle u\rangle$ e $u_{\rm rms}$ è $(8/3\pi)^{1/2} = 0.92$.

Possiamo ricavare il valore di $u_{\rm rms}$ direttamente dall'equazione 27.40:

$$\langle u^2\rangle = \int_0^\infty u^2F(u)du = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\int_0^\infty u^4e^{-mu^2/2k_BT}du$$

Facendo riferimento alla tabella 27.2, vediamo che

$$\begin{aligned}\langle u^2\rangle &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\cdot\frac{1\cdot3}{8}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^2\left(\frac{2\pi k_BT}{m}\right)^{1/2}\\ &= \frac{3k_BT}{m}\end{aligned}$$

Per definizione, si ha $u_{\rm rms} = \langle u^2\rangle^{1/2} = (3k_BT/m)^{1/2} = (3RT/M)^{1/2}$, che è ciò che abbiamo ottenuto in precedenza.

Un'altra grandezza caratteristica è la velocità più probabile, $u_{\rm mp}$, data dal valore massimo di $F(u)$, che si trova ponendo la derivata di $F(u)$ uguale a zero.

$$\frac{dF(u)}{du} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\left[2u - \frac{mu^3}{k_BT}\right]e^{-mu^2/2k_BT} = 0$$

Affinché $dF(u)/du$ sia uguale a zero, il fattore tra parentesi quadre deve annullarsi, perciò abbiamo

$$u_{\rm mp} = \left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} \qquad (27.43)$$

Si noti che tutte le velocità caratteristiche che abbiamo incontrato, $u_{\rm rms}$, $\langle u\rangle$ e $u_{\rm mp}$, sono della forma (costante $\cdot\ k_BT/m)^{1/2}$ ovvero (costante $\cdot\ RT/M)^{1/2}$. Possiamo esprimere la distribuzione di Maxwell-Boltzmann in termini dell'energia cinetica, $\varepsilon = mu^2/2$, anziché della velocità ponendo $u = (2\varepsilon/m)^{1/2}$. In questo caso, $du = d\varepsilon/(2m\varepsilon)^{1/2}$ e l'equazione 27.40 diventa

$$\begin{aligned}F(\varepsilon)d\varepsilon &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\cdot\frac{2\varepsilon}{m}\ e^{-\varepsilon/k_BT}\frac{d\varepsilon}{(2m\varepsilon)^{1/2}}\\ &= \frac{2\pi}{(\pi k_BT)^{3/2}}\varepsilon^{1/2}e^{-\varepsilon/k_BT}d\varepsilon \qquad (27.44)\end{aligned}$$

ESEMPIO 27.5 Si mostri che la distribuzione data dall'equazione 27.44 è normalizzata.

Soluzione
Dobbiamo far vedere che

$$\int_0^\infty F(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi}{(\pi k_BT)^{3/2}}\int_0^\infty \varepsilon^{1/2}e^{-\varepsilon/k_BT}d\varepsilon = 1$$

L'integrale che ci serve è il terzo della tabella 27.2 con $n = 1$.

$$\int_0^\infty x^{1/2}e^{-\alpha x}dx = \frac{1}{2\alpha}\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$$

quindi

$$\begin{aligned}\int_0^\infty F(\varepsilon)d\varepsilon &= \frac{2\pi}{(\pi k_BT)^{3/2}}\int_0^\infty \varepsilon^{1/2}e^{-\varepsilon/k_BT}d\varepsilon\\ &= \frac{2\pi}{(\pi k_BT)^{3/2}}\cdot\frac{k_BT}{2}\cdot(\pi k_BT)^{1/2} = 1\end{aligned}$$

Inoltre, è immediato dimostrare che (usiamo la terza riga della tabella 27.2 con $n = 3$)

$$\begin{aligned}\langle\varepsilon\rangle &= \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi}{(\pi k_BT)^{3/2}}\int_0^\infty \varepsilon^{3/2}e^{-\varepsilon/k_BT}d\varepsilon\\ &= \frac{2\pi}{(\pi k_BT)^{3/2}}\cdot3\left(\frac{k_BT}{2}\right)^2\cdot(\pi k_BT)^{1/2} = \frac{3}{2}k_BT\end{aligned}$$

in accordo con l'equazione 27.10.

27.4. La frequenza delle collisioni di un gas contro una parete è proporzionale alla sua densità numerica e alla velocità molecolare media

In questo paragrafo, ricaveremo un'espressione per la frequenza delle collisioni che le molecole di un gas compiono con le pareti del contenitore. Tale quantità è di importanza centrale nella teoria delle velocità delle reazioni di superficie. La geometria che useremo per ricavare le equazioni che ci servono è illustrata nella figura 27.5. La figura 27.5 mostra un cilindro obliquo di lunghezza udt avente un'area di base A, che forma un angolo θ con la perpendicolare alla parete. Questo cilindro è stato costruito per racchiudere tutte quelle molecole che colpiranno l'area ad un angolo θ con velocità u nell'intervallo di tempo dt. Il volume di tale cilindro è dato dall'area della base (A) moltiplicata per la sua altezza verticale ($u\cos\theta dt$), cioè $(Au\,dt)\cos\theta$. Il numero di molecole contenute in questo cilindro è $\rho(Au\,dt)\cos\theta$, dove ρ è la densità numerica, N/V. La frazione di molecole che hanno una velocità compresa tra u e $u + du$ è $F(u)du$, mentre la frazione viaggiante all'interno di un

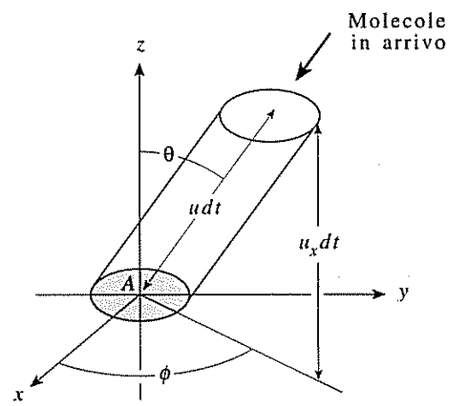


Figura 27.5
La geometria utilizzata per calcolare la frequenza degli urti tra le molecole di un gas e le pareti del contenitore. Notare che θ varia da 0 a $\pi/2$ perché le molecole colpiscono la parete solo da una parte.

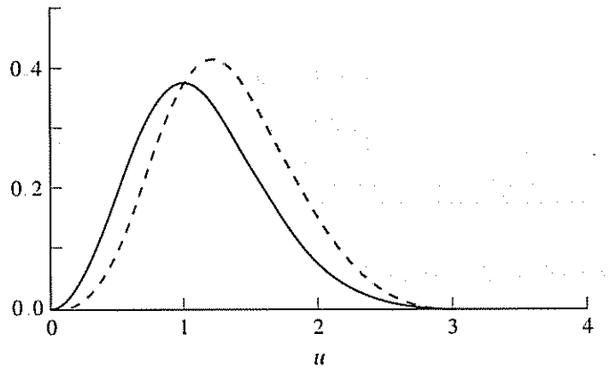


Figura 27.6
Grafico di $u^2e^{-mu^2/2k_BT}$ (linea continua) e $u^3e^{-mu^2/2k_BT}$ (linea alternata) in funzione della velocità u, in unità di $(k_BT/m)^{1/2}$. Notare che $u^3e^{-mu^2/2k_BT}$ raggiunge il suo massimo a valori più alti di u rispetto a $u^2e^{-mu^2/2k_BT}$.

angolo solido delimitato da θ e $\theta + d\theta$, ϕ e $\phi + d\phi$ è $\sin\theta d\theta d\phi/4\pi$, in cui il fattore 4π rappresenta l'angolo solido completo (si veda l'appendice D). Il prodotto di questi fattori dà il numero di molecole, dN_{coll}, che urtano l'area A dalla direzione specificata nell'intervallo di tempo dt:

$$dN_{coll} = \rho(Audt)\cos\theta \cdot F(u)du \cdot \frac{\sin\theta d\theta d\phi}{4\pi} \tag{27.45}$$

Se dividiamo l'equazione 27.45 per Adt, allora abbiamo

$$dz_{coll} = \frac{1}{A}\frac{dN_{coll}}{dt} = \frac{\rho}{4\pi} uF(u)du \cdot \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi \tag{27.46}$$

dove dz_{coll} è il numero delle collisioni con la parete per unità di tempo e per unità di area da parte delle molecole le cui velocità si trovano nell'intervallo u e $u + du$ e le cui direzioni giacciono all'interno dell'angolo solido $\sin\theta d\theta d\phi$. Va notato che l'equazione 27.46 possiede un fattore u^3 ($F(u)$ contiene un fattore u^2), da confrontarsi col fattore u^2 nell'equazione 27.40. La figura 27.6 illustra il grafico delle due funzioni (non normalizzate) $u^2e^{-mu^2/2k_BT}$ e $u^3e^{-mu^2/2k_BT}$ disegnate in funzione della velocità u. Si noti inoltre che la funzione $u^3e^{-mu^2/2k_BT}$ raggiunge il massimo a velocità più alte rispetto a $u^2e^{-mu^2/2k_BT}$. (L'esercizio 27–28 richiede di dimostrare che $u^3e^{-mu^2/2k_BT}$ ha un massimo a $u_{mp} = (3k_BT/m)^{1/2}$ e che $u^2e^{-mu^2/2k_BT}$ ce l'ha a $u_{mp} = (2k_BT/m)^{1/2}$.) Da un punto di vista fisico, ciò significa che le molecole che colpiscono una superficie piana di area A viaggiano a velocità maggiori rispetto alle molecole del gas in generale. La ragione di ciò è che le molecole che viaggiano alle velocità più alte hanno una maggiore probabilità di colpire l'area A in un dato lasso di tempo.

Integrando l'equazione 27.46 su tutte le possibili velocità e direzioni, otteniamo

$$z_{coll} = \frac{\rho}{4\pi}\int_0^\infty uF(u)du \int_0^{\pi/2} \cos\theta\sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \tag{27.47}$$

Notare che integriamo θ da 0 a $\pi/2$ perché le molecole colpiscono la parete solo da una parte. L'integrazione su u è uguale a $\langle u\rangle$, l'integrazione su θ è uguale a $1/2$ e quella su ϕ è 2π, cosicché per la frequenza di collisione per unità di area, z_{coll}, abbiamo

$$z_{coll} = \frac{1}{A}\frac{dN_{coll}}{dt} = \rho\frac{\langle u\rangle}{4} \tag{27.48}$$

Gli esercizi dal 27–49 al 27–52 trattano alcune applicazioni dell'equazione 27.48.

ESEMPIO 27.6 Si usi l'equazione 27.48 per calcolare la frequenza di collisione per unità di area dell'azoto a 25 °C ed un bar

Soluzione
La densità numerica è data da

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{N_A n}{V} = \frac{N_A P}{RT} = \frac{(6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1})(1\ \text{bar})}{(0.08314\ \text{L bar mol}^{-1}\text{K}^{-1})(298\ \text{K})}\\ &= 2.43\times10^{22}\ \text{L}^{-1} = 2.43\times10^{25}\ \text{m}^{-3}\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}\langle u\rangle &= \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} = \left(\frac{8(8.314\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1})(298\ \text{K})}{\pi(0.02802\ \text{kg})}\right)^{1/2}\\ &= 475\ \text{m s}^{-1}\end{aligned}$$

Quindi $z_{coll} = 2.88\times10^{27}\ \text{s}^{-1}\text{m}^{-2} = 2.88\times10^{23}\ \text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$

Possiamo fare uso dell'equazione 27.48 per ricavare nuovamente l'equazione 27.9. La componente dell'impulso perpendicolare alla parete è $mu\cos\theta$ e, se assumiamo che gli urti con le pareti siano elastici, allora la variazione dell'impulso ad ogni collisione è $2mu\cos\theta$ (figura 27.7). La pressione esercitata sulla parete dalle molecole la cui velocità è compresa tra u e $u + du$ e la cui direzione giace nell'angolo solido $\sin\theta d\theta d\phi$ è uguale al prodotto della variazione di impulso per collisione e la frequenza di collisione per unità di area (equazione 27.46)

$$\begin{aligned}dP &= (2mu\cos\theta)dz_{coll}\\ &= (2mu\ \cos\theta)\frac{\rho}{4\pi}uF(u)du\cos\theta\sin\theta d\theta d\phi\\ &= \rho\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}(2mu\cos\theta)u^3e^{-mu^2/2k_BT}du\cos\theta\sin\theta d\phi\end{aligned}$$

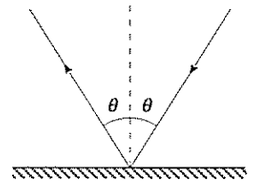


Figura 27.7
Un urto elastico di una molecola con una parete. La componente della velocità perpendicolare alla parete si inverte nella collisione. Così, la variazione totale di quantità di moto è $2mu\cos\theta$

Integriamo questa espressione su tutti valori di θ e ϕ (va ricordato che $0 \le \theta \le \pi/2$)

$$\int_0^{\pi/2}\cos^2\theta\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\phi = \frac{2\pi}{3}$$

e sfruttiamo il fatto che

$$4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\int_0^\infty u^4e^{-mu^2/2k_BT}du = \langle u^2\rangle$$

per avere

$$P = \frac{1}{3}\rho m\langle u^2\rangle = \frac{1}{3V}Nm\langle u^2\rangle$$

in accordo con l'equazione 27.9.

27.5. La distribuzione di Maxwell–Boltzmann è stata confermata sperimentalmente

La distribuzione di Maxwell-Boltzmann è stata verificata sperimentalmente in un certo numero di esperienze differenti, ma una delle più chiare risale agli anni Cinquanta ed è dovuta a Kusch e collaboratori della Columbia University. Il loro apparato sperimentale, schematizzato nella figura 27.8, consisteva in una fornace

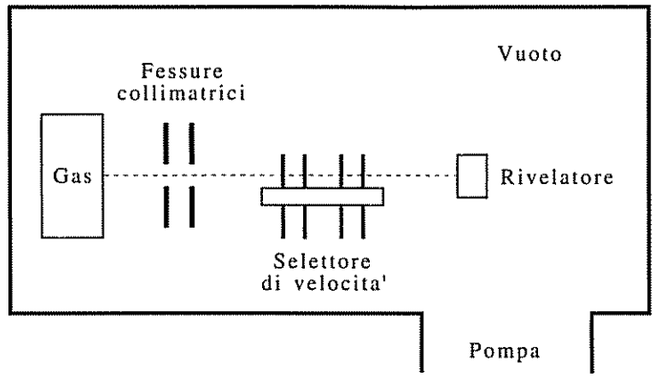


Figura 27.8
Illustrazione schematica dell'apparato utilizzato per una prova sperimentale della distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

dotata di un foro molto piccolo che permetteva ad un fascio di atomi (ad esempio, di potassio) di immettersi in una camera a vuoto. Il fascio passava attraverso una coppia di fessure collimatrici e poi attraverso un selettore di velocità, che permetteva solo agli atomi con una data velocità di raggiungere il rivelatore. Il selettore di velocità (figura 27.9) consisteva di un insieme di dischi rotanti su cui erano state tagliate alcune fessure in modo tale che potessero passare solo gli atomi con la giusta velocità. Gli atomi con una data velocità potevano essere selezionati ruotando i dischi alla frequenza appropriata. L'intensità misurata al rivelatore forniva la frazione relativa di atomi aventi una data velocità

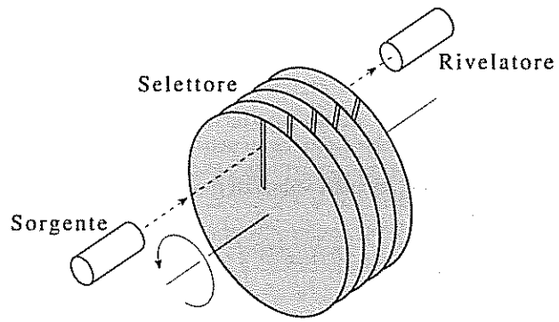


Figura 27.9
Disegno schematico di un selettore di velocità. Possono passare attraverso l'insieme di dischi rotanti solo quegli atomi che viaggiano alla giusta velocità.

Nella figura 27.10 viene mostrato un confronto tra i risultati sperimentali per gli atomi di potassio gassoso e la previsione della distribuzione di Maxwell-Boltzmann. I cerchi sono i dati sperimentali e la curva continua è la previsione sulla misura del flusso di atomi di potassio in funzione della velocità, in base alla distribuzione di Maxwell-Boltzmann del fascio uscente. L'accordo tra i due insiemi di dati è eccellente. A Kusch fu assegnato il premio Nobel per la fisica nel 1955 per il suo lavoro riguardo ai fasci atomici e molecolari.

27.6. Il cammino libero medio è la distanza media percorsa da una molecola tra una collisione e l'altra

Quando nel capitolo 30 discuteremo la teoria delle velocità delle reazioni chimiche in fase gassosa, avremo bisogno di conoscere la frequenza degli urti che avvengono tra le molecole di un gas. Per prima cosa, si consideri la frequenza degli urti di

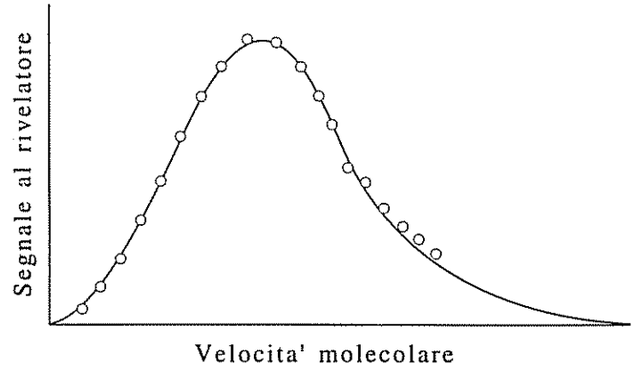


Figura 27.10
Prova sperimentale della distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità molecolari. La curva continua è stata calcolata secondo la distribuzione di Maxwell-Boltzmann e i punti sono i dati sperimentali di Miller e Kusch.

una singola molecola in una fase gassosa. Come al solito, tratteremo le molecole come sfere rigide di diametro d. Inoltre, assumeremo che tutte le altre molecole siano stazionarie e poi, alla fine del calcolo, terremo conto che tutte le molecole si muovono l'una relativamente all'altra. Mentre la nostra molecola avanza, disegna un cilindro di diametro $2d$, per cui essa urterà ogni molecola il cui centro si trova all'interno di tale cilindro. Questo è il cosiddetto *cilindro di collisione* ed è mostrato nella figura 27.11. Dal momento che avverrà un urto se il centro della nostra molecola giunge ad una distanza d dal centro di una delle altre molecole, ognuna di queste presenta un bersaglio di raggio effettivo d, quindi un'area ovvero una *sezione d'urto* uguale a πd^2. La figura 27.11 illustra che il raggio del cilindro di collisione è d, che è il diametro delle molecole. Indicheremo la sezione d'urto di sfera rigida πd^2 con la lettera greca σ. Il volume del cilindro di collisione è uguale alla sua sezione d'urto (σ) moltiplicata per la sua lunghezza ($\langle u\rangle dt$), cioè $\sigma\langle u\rangle dt$. Siccome si ha una collisione allorquando il centro di un'altra molecola giace all'interno di questo cilindro, il numero di urti compiuti da questa molecola è uguale al numero di molecole che si trovano dentro il cilindro di collisione. Se la densità numerica delle molecole è ρ, allora il numero delle collisioni nell'intervallo di tempo dt è

$$dN_{\text{coll}} = \rho\sigma\langle u\rangle dt$$

ovvero la frequenza di collisione, z_{A}, è

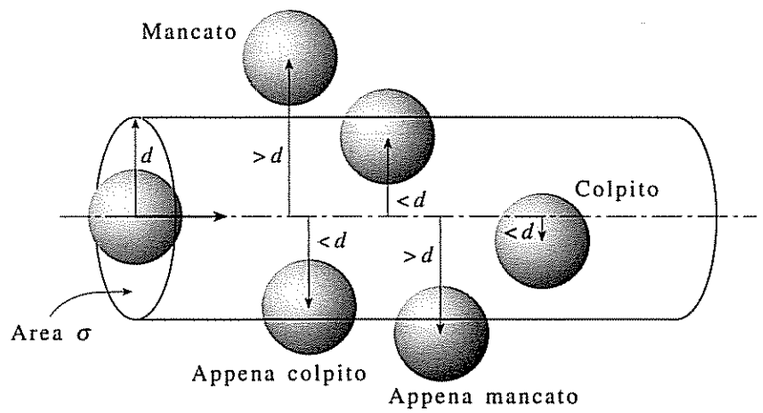


Figura 27.11
Il cilindro di collisione tracciato da una molecola del gas durante il suo tragitto. Si ha una collisione quando il centro di un'altra molecola si trova all'interno del cilindro.

$$z_A = \frac{dN_{coll}}{dt} = \rho\sigma\langle u\rangle = \rho\sigma\left(\frac{8k_BT}{\pi m}\right)^{1/2} \tag{27.49}$$

L'equazione 27.49 non è del tutto corretta perché abbiamo supposto che tutte le molecole, eccetto quella che stiamo considerando, siano stazionarie. Nel paragrafo 5–2 abbiamo imparato che possiamo trattare il moto di due corpi di masse m_1 e m_2 in movimento l'uno rispetto all'altro tramite il moto di un corpo di massa ridotta $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ che si muove rispetto all'altro che è fisso. Così, possiamo tener conto che tutte le molecole sono in moto relativo rimpiazzando m con μ nell'equazione 27.49. Se le masse delle due molecole in collisione sono uguali, allora $\mu = m/2$ e la velocità relativa media, $\langle u_r\rangle$, è data da

$$\langle u_r\rangle = 2^{1/2}\langle u\rangle$$

Pertanto, l'espressione corretta per z_A è

$$z_A = \rho\sigma\langle u_r\rangle = 2^{1/2}\rho\sigma\langle u\rangle \tag{27.50}$$

ESEMPIO 27.7 Si sfrutti l'equazione 27.50 per calcolare la frequenza di collisione di una singola molecola nell'azoto a 25 °C ed un bar.

Soluzione
Secondo la tabella 27.3, per l'azoto vale $\sigma = 0.450\times10^{-18}$ m^2. La densità numerica dell'azoto a 25 °C ed un bar è stata calcolata nell'esempio 27–6 ed è $\rho = 2.43\times10^{25}$ m^{-3}, mentre si è trovato che la velocità media è $\langle u\rangle = 475$ m·s^{-1}. La frequenza di collisione è allora

$$\begin{aligned} z_A &= 2^{1/2}(2.43\times10^{25}\text{ m}^{-3})(0.450\times10^{-18}\text{ m}^2)(475\text{ m·s}^{-1}) \\ &= 7.3\times10^{9}\text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Per inserire questo risultato in una prospettiva fisica, va ricordato dal capitolo 5 che una tipica frequenza vibrazionale di una molecola biatomica è di circa 10^{13}–10^{14} s^{-1}, perciò osserviamo che una tipica molecola biatomica vibra migliaia di volte tra una collisione e la successiva (un bar e 25 °C).

Dovremmo sottolineare che l'inverso di z_A è una misura del tempo medio che trascorre tra le collisioni. Perciò, ad un bar (esempio 27–7), una molecola di azoto subisce in media un urto ogni 1.4×10^{-10} s a 25 °C.

Possiamo determinare la distanza media che una molecola percorre tra una collisione e l'altra, il suo *cammino libero medio*, l, considerando che se una molecola

Tabella 27.3
Diametri di collisione, d(pm) e sezioni d'urto σ(nm^2) di varie molecole.

Gas	d/pm	σ/nm^2
He	210	0.140
Ar	370	0.430
Xe	490	0.750
H_2	270	0.230
N_2	380	0.450
O_2	360	0.410
Cl_2	540	0.920
CH_4	410	0.530
C_2H_4	430	0.580

viaggia ad una velocità media di $\langle u\rangle$ metri al secondo e subisce z_A collisioni in un secondo, allora la distanza media ricoperta tra due collisioni successive è data da

$$l = \frac{\langle u\rangle}{z_A} = \frac{\langle u\rangle}{2^{1/2}\rho\sigma\langle u\rangle} = \frac{1}{2^{1/2}\rho\sigma}$$

Se sostituiamo ρ con il suo valore di gas ideale ($\rho = PN_A/RT$), allora abbiamo

$$l = \frac{RT}{2^{1/2}N_A\sigma P} \tag{27.51}$$

L'equazione 27.51 mostra che ad una data temperatura, il cammino libero medio è inversamente proporzionale alla pressione. Per l'azoto a 25 °C ed un bar, l è uguale a 6.5×10^{-8} m, che è circa 200 volte il diametro effettivo di una molecola di azoto.

ESEMPIO 27.8 Calcolare il cammino libero medio di una molecola di idrogeno a 298 K e alla bassa pressione di 10^{-5} torr.

Soluzione
Secondo la tabella 27.3, per H_2 si ha $\sigma = 0.230\times10^{-18}$ m^2. L'utilizzo dell'equazione 27.51 dà

$$\begin{aligned} l &= \frac{(0.08206\text{ L·atm mol}^{-1}\text{·K}^{-1})(298\text{ K})}{2^{1/2}(6.022\times10^{23}\text{ mol}^{-1})(0.230\times10^{-18}\text{ m}^2)(1\times10^{-5}\text{torr})(1\text{atm}/760\text{ torr})} \\ &= 9500\text{ L·m}^{-2} = 9.5\text{ m} \end{aligned}$$

in cui abbiamo usato il fatto che 1 L = 10^{-3} m^3.

Possiamo ricavare un'altra interpretazione fisica del cammino libero medio grazie al seguente ragionamento. Ancora una volta, si consideri il cilindro tracciato da una molecola nel suo movimento e si ponga la direzione del moto lungo l'asse x. Inoltre, si consideri un bersaglio ogni molecola il cui centro si trovi all'interno del cilindro. Il numero di tali bersagli in un piano di area unitaria perpendicolare alla direzione x e di spessore dx è ρdx, dove ρ è la densità numerica delle molecole del gas. Trascurando la sovrapposizione, l'area totale di bersaglio presentata da queste molecole è uguale alla sezione d'urto di ogni bersaglio (σ) moltiplicata per il numero totale di bersagli (ρdx), cioè $\sigma\rho dx$. Allora la probabilità che la nostra molecola subisca un urto è il rapporto tra questa area e l'area totale (area unitaria):

$$\text{probabilità di una collisione} = \sigma\rho dx \tag{27.52}$$

Ora si consideri un fascio di n_0 molecole che viaggiano con uguali velocità nella direzione positiva e si ponga che partano tutte da $x = 0$. Inoltre, sia $n(x)$ il numero di molecole che percorrono una distanza x senza collisioni. Il numero di molecole che subiscono un urto tra x e $x + dx$ è il numero di molecole che raggiungono x, $n(x)$, moltiplicato per la probabilità di avere una collisione in dx (equazione 27.52), dunque

$$\begin{pmatrix}\text{numero di molecole che}\\ \text{subiscono una collisione tra}\\ x\text{ e }x+dx\end{pmatrix} = n(x)\sigma\rho dx$$

Ma una collisione rimuove le molecole dal fascio. Pertanto, questa quantità è anche uguale a $n(x) - n(x + dx)$, il numero di molecole che raggiungono x meno il numero di quelle che raggiungono $x + dx$. Quindi, possiamo scrivere

$$n(x) - n(x + dx) = \sigma\rho n(x)dx$$

Dividiamo entrambi i lati per dx e usiamo la definizione

$$\frac{n(x+dx)-n(x)}{dx}=\frac{dn}{dx}$$

per ottenere

$$\frac{dn}{dx}=-\sigma\rho n(x)$$

La soluzione di questa equazione è

$$n(x)=n_0e^{-\sigma\rho x} \tag{27.53}$$

Ma $\sigma\rho$ è proprio l'inverso del cammino libero medio (senza il fattore $2^{1/2}$ che compare quando permettiamo a tutte le molecole di muoversi), così possiamo scrivere l'equazione 27 53 nel modo seguente

$$n(x)=n_0e^{-x/l} \tag{27.54}$$

Il numero di molecole che subiscono collisioni nell'intervallo tra x e $x+dx$ è $n(x)-n(x+dx)$, perciò la probabilità $p(x)dx$ che una delle n_0 molecole iniziali collida in questo intervallo è

$$\begin{aligned}p(x)dx &= \frac{n(x)-n(x+dx)}{n_0}=-\frac{1}{n_0}\frac{dn}{dx}dx\\ &= \frac{1}{l}e^{-x/l}dx\end{aligned} \tag{27.55}$$

È facile far vedere che l'equazione 27.55 è normalizzata e anche mostrare che $\langle x\rangle = l$, come ci si può aspettare.

ESEMPIO 27.9 Determinare la distanza alla quale metà delle molecole viene diffusa da un fascio che consiste inizialmente di n_0 molecole.

Soluzione
Usiamo l'equazione 27.55. Sia d la distanza e scriviamo

$$\frac{1}{l}\int_0^d e^{-x/l}dx=\tfrac{1}{2}=1-e^{-d/l}$$

ovvero $d=l(\ln 2)=0\,693l$. Perciò, metà delle molecole verrà dispersa prima che esse percorrano il 70% del cammino libero medio

La figura 27.12 illustra un grafico della probabilità che una molecola subisca una collisione, prima di percorrere una distanza x, in funzione di x/l.

Un'altra grandezza che introduciamo in questo paragrafo è la frequenza di collisione totale per unità di volume, Z_{AA}, tra tutte le molecole di un gas Questa è un'altra quantità che compare nella teoria delle velocità delle reazioni in fase gassosa Se z_A è la frequenza di collisione di una particolare molecola, allora la frequenza di collisione totale per unità di volume si ottiene moltiplicando z_A per la densità numerica delle molecole, ρ, poi dividendo per 2 al fine di evitare di contare un urto che avviene tra una coppia di molecole simili come due collisioni distinte. Così, dall'equazione 27.50 abbiamo

$$Z_{AA}=\tfrac{1}{2}\rho z_A=\tfrac{1}{2}\sigma\langle u_r\rangle\rho^2=\frac{\sigma\langle u\rangle\rho^2}{2^{1/2}} \tag{27.56}$$

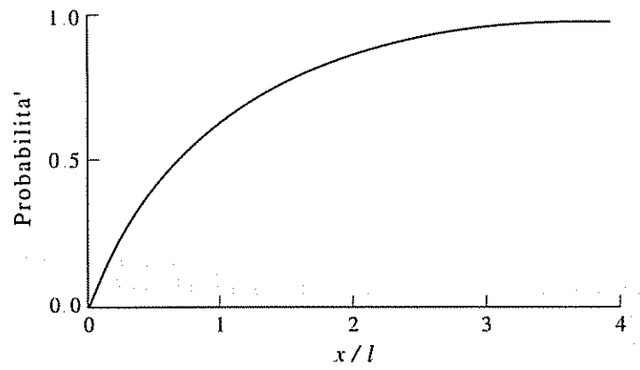


Figura 27.12
Probabilità che una molecola subisca una collisione prima di percorrere una distanza x, disegnata in funzione di x/l.

Per l'azoto a 25 °C ed un bar, si ha $Z_{AA}=8.9\times10^{34}\ s^{-1}\cdot m^{-3}$. In un gas formato da due tipi di molecole, diciamo A e B, la frequenza di collisione per unità di volume è allora data da

$$Z_{AB}=\sigma_{AB}\langle u_r\rangle\rho_A\rho_B \tag{27.57}$$

dove

$$\sigma_{AB}=\pi\left(\frac{d_A+d_B}{2}\right)^2 \qquad \text{e} \qquad \langle u_r\rangle=(8k_BT/\pi\mu)^{1/2} \tag{27.58}$$

essendo μ, la massa ridotta, uguale a $m_Am_B/(m_A+m_B)$.

ESEMPIO 27.10 Si calcoli la frequenza delle collisioni azoto–azoto in un centimetro cubo di aria ad un bar e 20 °C Si assuma che l'80% delle molecole siano molecole di azoto.

Soluzione
La pressione parziale dell'azoto è 0.80 bar e la densità numerica è

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{N_AP_{N_2}}{RT}=\frac{(6.022\times10^{23}\ mol^{-1})(0.80\ bar)}{(0.08314\ L\cdot bar\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})(293\ K)}\\ &= 2.0\times10^{22}\ L^{-1}=2.0\times10^{25}\ m^{-3}\end{aligned}$$

La velocità media è

$$\begin{aligned}\langle u\rangle &= \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}=\left[\frac{8(8.314\ J\ K^{-1})(293\ K)}{\pi(0.02802\ kg)}\right]^{1/2}\\ &= 470\ m\ s^{-1}\end{aligned}$$

Utilizziamo $\sigma_{N_2}=4.50\times10^{-19}\ m^2$ tratta dalla tabella 27 3 e così si ottiene

$$\begin{aligned}Z_{N_2,N_2} &= \frac{(4.50\times10^{-19}\ m^2)(470\ m\cdot s^{-1})(2.0\times10^{25}\ m^{-3})^2}{2^{1/2}}\\ &= 6.0\times10^{34}\ s^{-1}\cdot m^{-3}=6\,0\times10^{28}\ s^{-1}\ cm^{-3}\end{aligned}$$

27.7. La velocità di una reazione chimica in fase gassosa dipende dalla frequenza delle collisioni in cui l'energia cinetica relativa supera un certo valore critico

Nell'esempio 27–10, abbiamo calcolato che il numero di collisioni tra le molecole ad un bar e 20 °C è circa 6×10^{28} $s^{-1} \cdot cm^{-3}$, ovvero circa 10^8 $mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$. Si consideri ora una reazione chimica in fase gassosa $A + B \rightarrow$ prodotti. Se ogni urto provocasse una reazione, essa procederebbe ad una velocità di 10^8 $mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$ e una mole per litro si consumerebbe in 10^{-8} secondi, che è molto più veloce di molte reazioni chimiche. Quando nel capitolo 30 studieremo la teoria delle velocità delle reazioni chimiche in fase gassosa, una delle assunzioni che faremo è che l'energia *relativa* di due molecole che collidono deve essere maggiore di un certo valore critico affinché avvenga la reazione. Pertanto, avremo bisogno di conoscere non proprio la frequenza totale delle collisioni, equazione 27.57, ma la frequenza delle collisioni in cui l'energia relativa delle due molecole supera una certa quantità critica.

Per ricavare questo risultato, partiremo dall'equazione 27.46 per la frequenza di collisione delle molecole di un gas con una parete. Sebbene studiare gli urti delle molecole di un gas con una parete non è certamente la stessa cosa che studiare le collisioni delle molecole di un gas tra loro, il risultato fisico che le molecole che viaggiano a velocità più alte hanno maggiore probabilità di colpire la parete in un dato tempo si trasporta al caso delle collisioni tra molecole. Matematicamente, l'importanza delle molecole che si muovono a velocità maggiori si osserva attraverso il fattore $u^3 e^{-mu^2/2k_BT}$, come mostrato nella figura 27.6. Possiamo tener conto che le molecole collidono tra loro piuttosto che con una parete stazionaria sostituendo m con la massa ridotta $\mu = m_A m_B/(m_A+m_B)$. Perciò, scriveremo che la frequenza di collisione per unità di volume tra le molecole A e B che si urtano con una velocità relativa compresa tra u_r e $u_r + du_r$ è proporzionale a $u_r^3 e^{-\mu u_r^2/2k_BT}$, cioè

$$\begin{aligned} dZ_{AB} &\propto u_r^3 e^{-\mu u_r^2/2k_BT} du_r \\ &= A u_r^3 e^{-\mu u_r^2/2k_BT} du_r \end{aligned} \tag{27.59}$$

dove A è una costante di proporzionalità.

L'equazione 27.59 è semplicemente la forma differenziale dell'equazione 27.57. Possiamo determinare A richiedendo che l'integrale dell'equazione 27.59 su tutte le velocità relative sia uguale a Z_{AB} data dall'equazione 27.57. Quindi, scriviamo

$$\begin{aligned} \sigma_{AB}\rho_A\rho_B \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2} &= A\int_0^\infty u_r^3 e^{-\mu u_r^2/2k_BT} du_r \\ &= 2A\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2 \end{aligned} \tag{27.60}$$

dove l'integrale è dato nella tabella 27.2. Risolvendo l'equazione 27.60 rispetto a A si ha

$$A = \sigma_{AB}\rho_A\rho_B \left(\frac{\mu}{k_BT}\right)^{3/2} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}$$

e così l'equazione 27.59 diventa

$$dZ_{AB} = \sigma_{AB}\rho_A\rho_B \left(\frac{\mu}{k_BT}\right)^{3/2} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\mu u_r^2/2k_BT} u_r^3 du_r \tag{27.61}$$

Questa espressione rappresenta la frequenza di collisione per unità di volume tra le molecole di tipo A e B con velocità relative comprese nell'intervallo che va da u_r a $u_r + du_r$. Notare che questa distribuzione contiene un fattore u_r^3, che rispecchia il

fatto che le molecole con velocità relative maggiori collidono più frequentemente. Il fattore

$$\left(\frac{\mu}{k_BT}\right)^{3/2} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\mu u_r^2/2k_BT} u_r^3 du_r$$

nell'equazione 27.61 è la probabilità che le molecole abbiano una velocità relativa compresa tra u_r e $u_r + du_r$, cioè $u_r f(u_r) du_r$.

ESEMPIO 27.11 Ricavare un'espressione della frequenza di collisione per unità di volume delle molecole la cui l'energia cinetica relativa supera un certo valore critico ε_c.

Soluzione
Partiamo dall'equazione 27.61 e passiamo all'energia cinetica relativa, $\varepsilon_r = \mu u_r^2/2$. La risoluzione rispetto a u_r,

$$u_r = (2\varepsilon_r/\mu)^{1/2} \qquad du_r = (1/2\mu\varepsilon_r)^{1/2} d\varepsilon_r$$

e la sostituzione nell'equazione 27.61 dà

$$dZ_{AB} = \sigma_{AB}\rho_A\rho_B \left(\frac{8}{\pi\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{k_BT}\right)^{3/2} \varepsilon_r e^{-\varepsilon_r/k_BT} d\varepsilon_r \tag{27.62}$$

Questa espressione rappresenta la frequenza di collisione per unità di volume delle particelle le cui energie cinetiche relative sono comprese tra ε_r e $\varepsilon_r + d\varepsilon_r$.

Per trovare la frequenza di collisione per unità di volume delle molecole la cui l'energia cinetica relativa supera ε_c, integriamo l'equazione 27.62 da ε_c a ∞, usando

$$\int_{\varepsilon_c}^\infty \varepsilon_r e^{-\varepsilon_r/k_BT} d\varepsilon_r = (k_BT)^2 \left(1 + \frac{\varepsilon_c}{k_BT}\right) e^{-\varepsilon_c/k_BT}$$

per ottenere

$$Z_{AB}(\varepsilon_r > \varepsilon_c) = \sigma_{AB}\rho_A\rho_B \left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{\varepsilon_c}{k_BT}\right) e^{-\varepsilon_c/k_BT} \tag{27.63}$$

Notare che questa quantità varia essenzialmente come $e^{-\varepsilon_c/k_BT}$

Esercizi

27–1. Calcolare l'energia traslazionale media di una mole di etano a 400 K, assumendo un comportamento ideale. Confrontare il risultato con il valore di $\overline{U}^{\text{id}}$ per l'etano a 400 K, fornito nella figura 22.3.

27–2. Calcolare la velocità quadratica media di una molecola di azoto a 200 K, 300 K, 500 K e 1000 K.

27–3. Se si raddoppia la temperatura di un gas, di quanto aumenta la velocità quadratica media delle molecole?

27–4. La velocità del suono nell'aria al livello del mare a 20 °C è di circa 331 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Confrontare questo valore con la velocità quadratica media delle molecole di azoto e di ossigeno a 20 °C.

27–5. Disporre i seguenti gas in ordine di velocità quadratica media crescente alla stessa temperatura: O_2, N_2, H_2O, CO_2, NO_2, $^{235}UF_6$ e $^{238}UF_6$.

27–6. Si consideri una miscela di $H_2(g)$ e $I_2(g)$. Si calcoli il rapporto della velocità quadratica media delle molecole di $H_2(g)$ e di $I_2(g)$ nella miscela di reazione.

27–7. La velocità del suono in un gas ideale monoatomico è data da

$$u_{\text{suono}} = \left(\frac{5RT}{3M}\right)^{1/2}$$

Si ricavi un'equazione che dia il rapporto $u_{\text{rms}}/u_{\text{suono}}$. Si calcoli la velocità quadratica media di un atomo di argon a 20 °C e si confronti il risultato con la velocità del suono nell'argon.

27–8. Calcolare la velocità del suono nell'argon a 25 °C.

27–9. La velocità del suono in un gas ideale poliatomico è data da

$$u_{\text{suono}} = \left(\frac{\gamma RT}{M}\right)^{1/2}$$

dove $\gamma = C_P/C_V$. Calcolare la velocità del suono nell'azoto a 25 °C.

27–10. Si usi l'equazione 27.17 per dimostrare che $\partial u/\partial u_x = u_x/u$.

27–11. Si fornisca una spiegazione fisica del perché nell'equazione 27.24 γ deve essere una quantità positiva.

27–12. Possiamo sfruttare l'equazione 27.33 per calcolare la probabilità che la componente x della velocità di una molecola giaccia entro un certo intervallo. Per esempio, si dimostri che la probabilità che $-u_{x0} \le u_x \le u_{x0}$ è data da

$$\begin{aligned}\text{Prob}\{-u_{x0} \le u_x \le u_{x0}\} &= \left(\frac{m}{2\pi k_{\text{B}}T}\right)^{1/2} \int_{-u_{x0}}^{u_{x0}} e^{-mu_x^2/2k_{\text{B}}T} du_x \\ &= 2\left(\frac{m}{2\pi k_{\text{B}}T}\right)^{1/2} \int_{0}^{u_{x0}} e^{-mu_x^2/2k_{\text{B}}T} du_x\end{aligned}$$

Si ponga ora $mu_x^2/2k_{\text{B}}T = w^2$ per avere un'espressione dall'apparenza più chiara

$$\text{Prob}\{-u_{x0} \le u_x \le u_{x0}\} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{w_0} e^{-w^2} dw$$

dove $w_0 = (m/2k_{\text{B}}T)^{1/2} u_{x0}$

Accade che il precedente integrale non possa essere calcolato in termini delle funzioni che abbiamo incontrato finora. Si è soliti esprimere l'integrale in termini di una nuova funzione chiamata *funzione degli errori*, che è definita da

$$\text{erf}(z) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z e^{-x^2} dx \qquad (1)$$

La funzione degli errori si può calcolare in termini di z calcolando numericamente il suo integrale di definizione. Alcuni valori di erf(z) sono

z	erf(z)	z	erf(z)
0.20	0.22270	1.20	0.91031
0.40	0.42839	1.40	0.95229
0.60	0.60386	1.60	0.97635
0.80	0.74210	1.80	0.98909
1.00	0.84270	2.00	0.99532

Si mostri ora che

$$\text{Prob}\{-u_{x0} \le u_x \le u_{x0}\} = \text{erf}(w_0)$$

Si calcoli la probabilità che $-(2k_{\text{B}}T/m)^{1/2} \le u_x \le (2k_{\text{B}}T/m)^{1/2}$

27–13. Si sfrutti il risultato dell'esercizio 27–12 per dimostrare che

$$\text{Prob}\{|u_x| \ge u_{x0}\} = 1 - \text{erf}(w_0)$$

27–14. Si sfrutti il risultato dell'esercizio 27–12 per calcolare $\text{Prob}\{u_x \ge +(k_{\text{B}}T/m)^{1/2}\}$ e $\text{Prob}\{u_x \ge +(2k_{\text{B}}T/m)^{1/2}\}$

27–15. Si sfrutti il risultato dell'esercizio 27–12 per disegnare un grafico della probabilità che $-u_{x0} \le u_x \le u_{x0}$ in funzione di $u_{x0}/(2k_{\text{B}}T/m)^{1/2}$

27–16. Usare la regola di Simpson o ogni altra procedura numerica di integrazione per verificare i valori di erf(z) dati nell'esercizio 27–12. Fare un grafico di erf(z) in funzione di z.

27–17. Si ricavi un'espressione per il valor medio dei valori positivi di di u_x.

27–18. Questo esercizio ha a che fare con il concetto di *velocità di fuga* di una particella da un corpo come la superficie della Terra. Dal corso di fisica, va ricordato che l'energia potenziale di due masse, m_1 e m_2, separate da una distanza r è data da

$$V(r) = -\frac{Gm_1m_2}{r}$$

(notare la somiglianza con la legge di Coulomb) dove $G = 6.67 \times 10^{-11}$ $\text{J}\cdot\text{m kg}^{-1}$ viene chiamata costante gravitazionale. Si supponga che una particella di massa m abbia una velocità u perpendicolare alla superficie della Terra. Dimostrare che la velocità minima che deve possedere la particella per fuggire dalla superficie della Terra (la sua *velocità di fuga*) è data da

$$u = \left(\frac{2GM_{\text{Terra}}}{R_{\text{Terra}}}\right)^{1/2}$$

Dato che $M_{\text{Terra}} = 5.98 \times 10^{24}$ kg è la massa della Terra e $R_{\text{Terra}} = 6.36 \times 10^6$ m è il suo raggio medio, si calcoli la velocità di fuga di una molecola di idrogeno e quella di una molecola di azoto. Quale temperatura dovrebbe raggiungere ognuna di queste molecole affinché la velocità media superi la velocità di fuga?

27–19. Ripetere il calcolo dell'esercizio precedente nel caso della superficie della Luna. Assumere che la massa della Luna sia 7.35×10^{22} kg e il suo raggio sia 1.74×10^{6} m.

27–20. Far vedere che la varianza dell'equazione 27.37 è data da $\sigma^2 = \nu_0^2 k_B T/mc^2$. Calcolare σ per la transizione da $3p^2P_{3/2}$ a $3s^2S_{1/2}$ nei vapori di sodio atomico (si veda la figura 8.4) a 500 K.

27–21. Dimostrare che la distribuzione delle velocità in un gas bidimensionale è data da

$$F(u)du = \frac{m}{k_B T} u e^{-mu^2/2k_B T} du$$

(Bisogna ricordare che l'elemento di area in coordinate polari piane è $r dr d\theta$.)

27–22. Si sfrutti la formula dell'esercizio precedente per ricavare delle formule per $\langle u \rangle$ e $\langle u^2 \rangle$ nel caso di un gas bidimensionale. Si confronti il risultato per $\langle u^2 \rangle$ con quello di $\langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle$.

27–23. Si sfrutti la formula dell'esercizio 27–21 per calcolare la probabilità che $u \geq u_0$ nel caso di un gas bidimensionale.

27–24. Dimostrare che la probabilità che una molecola abbia una velocità minore o uguale a u_0 è data da

$$\text{Prob}\{u \leq u_0\} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \int_0^{x_0} x^2 e^{-x^2} dx$$

dove $x_0 = (m/2k_B T)^{1/2} u_0$. Questo integrale non si può esprimere in termini di una qualche funzione da noi conosciuta e deve essere calcolato numericamente. Usare la regola di Simpson oppure ogni altro metodo di integrazione per calcolare $\text{Prob}\{u \leq (2k_B T/m)^{1/2}\}$.

27–25. Usando la regola di Simpson oppure ogni altra procedura di integrazione, disegnare il grafico di $\text{Prob}\{u \leq u_0\}$ in funzione di $u_0/(m/2k_B T)^{1/2}$. (Si dia un'occhiata all'esercizio 27–24.)

27–26. Qual è l'energia cinetica più probabile per una molecola in fase gassosa?

27–27. Si ricavi un'espressione per $\sigma_\varepsilon^2 = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2$ a partire dall'equazione 27.44. Ora si faccia il rapporto $\sigma_\varepsilon / \langle \varepsilon \rangle$. Che cosa ci dice questa quantità riguardo alle fluttuazioni di ε?

27–28. Confrontare la velocità più probabile di una molecola che urta una piccola superficie con la velocità più probabile di una molecola nel mezzo della fase gassosa.

27–29. Si usi l'equazione 27.48 per calcolare la frequenza di collisione per unità di area nel caso dell'elio a 100 K e 10^{-6} torr.

27–30. Calcolare la velocità media di una molecola che colpisce l'area di una piccola superficie. Come si confronta questo valore con la velocità media di tutte le molecole?

27–31. Quanto tempo impiega una superficie inizialmente pulita a ricoprirsi per l'1.0% se viene immersa in un'atmosfera di azoto a 77 K ed un bar? Assumere che ogni molecola di azoto che colpisce la superficie resti attaccata e che una molecola di azoto copra un'area di 1.1×10^5 pm^2.

27–32. Calcolare il numero di molecole di metano a 25 °C ed un torr che colpiscono una superficie di 1.0 cm^2 in un millisecondo.

27–33. Si consideri il selettore di velocità illustrato nella figura 27.9. Sia h la distanza tra i dischi adiacenti, sia ν la frequenza rotazionale (in unità di Hz), sia infine θ l'angolo tra le fessure dei dischi successivi (in gradi). Si ricavi la seguente condizione di passaggio attraverso fessure successive per una molecola che viaggia ad una velocità u:

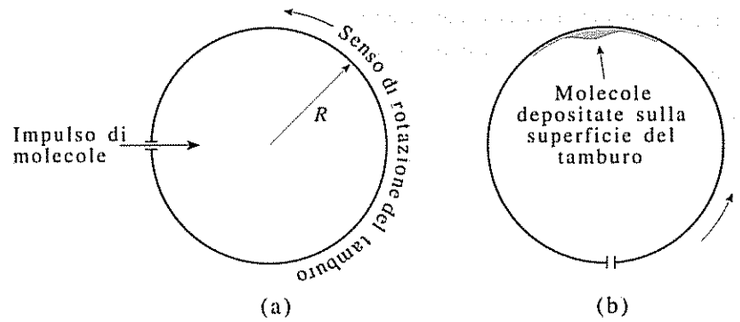
$$u = \frac{360 \nu h}{\theta}$$

Valori tipici di h e θ sono rispettivamente 2 cm e 2°, dunque $u = 3.6\nu$. Variando ν da 0 a circa 500 Hz, si possono selezionare velocità da 0 fino ad oltre 1500 m·s^{-1}.

27–34. La figura qui sotto illustra un altro metodo usato per determinare la distribuzione delle velocità molecolari. Un impulso di molecole collimate provenienti da un forno caldo entra in un tamburo cavo rotante. Sia R il raggio del tamburo, ν la sua frequenza rotazionale e s la lunghezza d'arco tracciata dal tamburo in rotazione durante il tempo che la molecola impiega a viaggiare dalla fessura d'entrata alla superficie interna del tamburo. Dimostrare che

$$s = \frac{4\pi R^2 \nu}{u}$$

dove u è la velocità della molecola.



Si usi l'equazione 27.46 per dimostrare che la distribuzione delle velocità molecolari emergenti dal forno è proporzionale a $u^3 e^{-mu^2/2k_B T} du$. Ora si faccia vedere che la distribuzione delle molecole che colpiscono la superficie interna del cilindro è data da

$$I(s)ds = \frac{A}{s^5} e^{-m(4\pi R^2 \nu)^2/2k_B T s^2} ds$$

in cui A è una semplice costante di proporzionalità. Si tracci il grafico di I in funzione di s per vari valori di $4\pi R^2 \nu/(2k_B T/m)^{1/2}$, diciamo 0.1, 1 e 3. L'equazione scritta sopra descrive quantitativamente i dati sperimentali.

27–35. Si faccia uso dell'equazione 27.49 per calcolare la frequenza di collisione di una singola molecola di idrogeno a 25 °C e (a) un torr, (b) un bar.

27–36. In media, quanto tempo passa tra collisioni successive di un atomo di xenon a 300 K e (a) un torr, (b) un bar?

27–37. Qual è la probabilità che una molecola di ossigeno a 25 °C ed un bar percorra (a) 1.00×10^{-5} mm, (b) 1.00×10^{-3} mm e (c) 1.00 mm senza subire collisioni?

27–38. Ripertere il calcolo dell'esercizio precedente per la pressione di un torr.

27–39. Ad un'altitudine di 150 km, la pressione è circa 2×10^{-6} torr e la temperatura è circa 500 K. Assumendo per semplicità che l'aria consista interamente di azoto, si calcoli il cammino libero medio in queste condizioni. Qual è la frequenza di collisione media?

27–40. La tabella seguente fornisce la pressione e la temperatura dell'atmosfera superiore della Terra in funzione dell'altitudine:

altitudine/km	P/mbar	T/K
20.0	56	220
40.0	3.2	260
60.0	0.28	260
80.0	0.013	180

Assumendo per semplicità che l'aria consista interamente di azoto, si calcoli il cammino libero medio in queste condizioni.

27–41. Lo spazio interstellare possiede una temperatura media di circa 10 K e una densità media di atomi di idrogeno di circa un atomo per ogni metro cubo. Calcolare il cammino libero medio di un atomo di idrogeno nello spazio interstellare. Si assuma che il diametro dell'atomo di idrogeno sia pari a 100 pm.

27–42. Calcolare le pressioni alle quali il cammino libero medio di una molecola di idrogeno è uguale a 100 μm, 1.00 mm e 1.00 m a 20 °C.

27–43. Si ricavi un'espressione per la distanza, d, alla quale una frazione f delle molecole verrà diffusa da un fascio formato inizialmente da n_0 molecole. Si disegni un grafico di d in funzione di f.

27–44. Calcolare la frequenza delle collisioni azoto–ossigeno per dm^3 nell'aria alle condizioni date nell'esercizio 27–40. Assumere in questo caso che l'80% delle molecole siano di azoto.

27–45. Si sfrutti l'equazione 27.58 per dimostrare che

$$\langle u_r \rangle = (\langle u_A \rangle^2 + \langle u_B \rangle^2)^{1/2}$$

27–46. Modificare la deduzione dell'equazione 27.49 per considerare la frequenza di collisione di una molecola di tipo A con le molecole di tipo B in una miscela di A e B. Dal risultato, ricavare direttamente l'equazione 27.57.

27–47. Si consideri una miscela di metano e azoto in un contenitore di 10.0 dm^3 a 300 K con pressioni parziali $P_{CH_4} = 65.0$ mbar e $P_{N_2} = 30.0$ mbar. Si usi l'equazione ricavata nell'esercizio precedente per calcolare la frequenza di collisione di una molecola di metano con le molecole di azoto. Si calcoli anche la frequenza delle collisioni metano–azoto a dm^3.

27–48. Calcolare l'energia cinetica relativa media con la quale si urtano le molecole di un gas.

I quattro esercizi seguenti riguardano l'effusione molecolare.

27–49. L'equazione 27.48 ci dà la frequenza degli urti delle molecole di un gas contro la superficie delle pareti del contenitore. Supponiamo ora di fare un foro molto piccolo nella parete. Se il cammino libero medio del gas è molto più grande della larghezza del foro, ogni molecola che centra il foro lascerà il contenitore senza subire collisioni lungo il cammino. In questo caso, ogni molecola esce individualmente dal contenitore, indipendentemente dalle altre. La velocità del flusso attraverso il foro sarà abbastanza piccola da lasciare inalterato il gas, che rimane essenzialmente in equilibrio. Questo processo si chiama *effusione molecolare*. L'equazione 27.48 si può applicare al calcolo della velocità di effusione molecolare. Si faccia vedere che l'equazione 27.48 si può esprimere nel modo seguente

$$\text{flusso di effusione} = \frac{P}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} = \frac{N_A^{1/2} P}{(2\pi M R T)^{1/2}} \qquad (1)$$

dove P è la pressione del gas. Si calcoli il numero di molecole di azoto che effondono ogni secondo attraverso un foro rotondo del diametro di 0.010 mm, se il gas si trova a 25 °C ed un bar.

27–50. Si può sfruttare l'equazione 1 dell'esercizio precedente per determinare la pressione di vapore delle sostanze aventi pressioni di vapore molto basse. Ciò fu fatto da Irving Langmuir per misurare la pressione di vapore del tungsteno a varie temperature nella sua ricerca sui filamenti di tungsteno che sono nelle lampadine e nei tubi a vuoto. (Langmuir, al quale fu assegnato il premio Nobel per la chimica nel 1932, lavorò per la General Electric.) Egli fece una stima delle velocità di effusione pesando il filamento di tungsteno all'inizio e alla fine di ogni sequenza sperimentale. Langmuir fece questi esperimenti attorno al 1913, ma i suoi dati

compaiono ancora oggi nel *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Si utilizzino i dati seguenti per determinare la pressione di vapore del tungsteno a ciascuna temperatura e poi si determini l'entalpia molare di vaporizzazione del tungsteno.

T/K	Flusso di effusione/g m^{-2} s^{-1}
1200	3.21×10^{-23}
1600	1.25×10^{-14}
2000	1.76×10^{-9}
2400	4.26×10^{-6}
2800	1.10×10^{-3}
3200	6.38×10^{-3}

27–51. Si può determinare la pressione di vapore del mercurio grazie alla tecnica di effusione descritta nell'esercizio precedente. Dato che 0.126 mg di mercurio sono passati attraverso un piccolo foro di area 1.65 mm^2 in 2.25 h a 0 °C, si calcoli la pressione di vapore del mercurio in torr.

27–52. Possiamo sfruttare l'equazione 1 dell'esercizio 27–49 per ricavare un'espressione per la pressione in funzione del tempo per un gas ideale che sta effondendo dal proprio contenitore. Dimostrare prima che

$$\text{velocità di effusione} = \frac{dN}{dt} = \frac{PA}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$$

dove N è il numero di molecole che effondono, mentre A è l'area del foro. A T e V costanti, si ha

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{PV}{k_B T}\right) = \frac{V}{k_B T}\frac{dP}{dt}$$

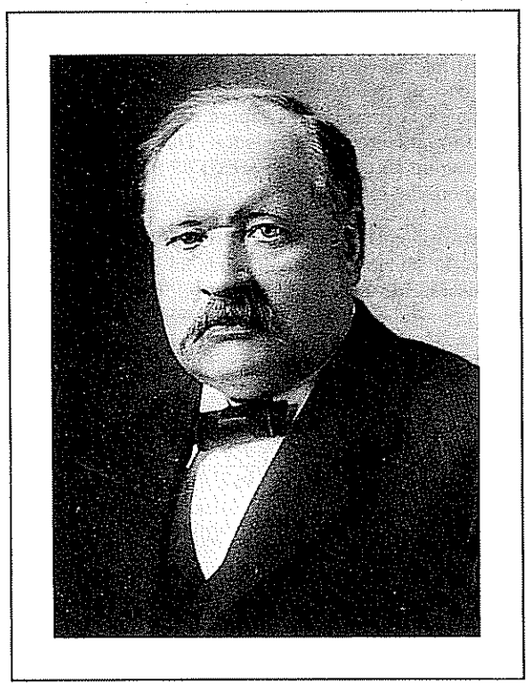
Dimostrare ora che

$$P(t) = P(0)e^{-\alpha t}$$

dove $\alpha = (k_B T/2\pi m)^{1/2} A/V$. Notare che la pressione del gas decresce esponenzialmente col tempo.

27–53. Come va interpretata la seguente distribuzione di velocità?

$$h(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m}{2k_B T}\left\{(v_x - a)^2 + (v_y - b)^2 + (v_z - c)^2\right\}\right]$$



Svante Arrhenius nacque a Wijk vicino a Uppsala, in Svezia, il 19 febbraio 1859, e morì nel 1927. Il nome di Arrhenius compare in tutti i testi di chimica fisica grazie alla sua equazione, che descrive la dipendenza dalla temperatura della costante di velocità di reazione in termini dell'energia di attivazione. Ancor più famoso, comunque, è il suo lavoro che riguarda le proprietà delle soluzioni di elettroliti deboli. Ottene il dottorato nel 1884 dall'Università di Uppsala per la sua tesi sulla teoria delle soluzioni elettrolitiche. Il suo lavoro di tesi fu ritenuto discutibile e non venne accettato immediatamente, tanto che ottenne a mala pena il suo dottorato. Poi ricevette una borsa di studio per un viaggio d'istruzione, che gli permise di trascorrere cinque anni studiando in Europa con Ostwald, Boltzmann e van't Hoff. Al suo ritorno non potè ottenere un posto all'Università a causa della controversia che riguardava la sua tesi e divenne un insegnante all'Istituto Tecnico di Stoccolma. Due anni dopo, la sua posizione si elevò a professore dell'Università di Stoccolma, dopo essere stato sottoposto ad un esame orale da parte di una commissione ostile. Ostwald e van't Hoff furono di valido aiuto nell'ottenere l'approvazione del suo lavoro e pubblicarono il suo articolo "On the Dissociation of Substances in Aqueous Solutions" nel primo numero della loro rivista, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. Nel 1904 Arrhenius diventò il primo direttore del nuovo Istituto Nobel di Ricerche Fisiche di Stoccolma. Nel 1903, gli fu assegnato il premio Nobel per la chimica "grazie alla sua teoria elettrolitica delle dissociazioni."

Capitolo 28

La cinetica chimica: le leggi cinetiche

Questo capitolo dà inizio al nostro studio del settore della chimica fisica che va sotto il nome di cinetica chimica. Lo sviluppo della cinetica chimica sarà diverso dalla presentazione della meccanica quantistica e della termodinamica. Nella trattazione della meccanica quantistica, siamo partiti con un piccolo insieme di postulati e la termodinamica si basa solo su tre leggi. Se dipendesse dalla nostra scelta, senza dubbio svilupperemmo la cinetica chimica basandoci su pochi semplici principi. Purtroppo, ciò non è ancora possibile. La disciplina della cinetica chimica non ha ancora raggiunto la maturazione che ci consente di identificare un insieme di principi unificatori, però l'odierna ricerca di tale insieme contribuisce a rendere eccitante lo studio di questa materia.

Allo stato attuale, esistono molti modelli teorici differenti per descrivere come avvengono le reazioni chimiche. Nessuno di essi è perfetto, ma ciascuno possiede i suoi pregi. Alcuni forniscono una visione microscopica di come hanno luogo la reazioni chimiche. Così, nella cinetica chimica, si acquista familiarità con idee differenti e talvolta con concetti che sembrano scorrelati. Va tenuto presente che questa situazione è frequente nelle discipline scientifiche in cui è necessaria ulteriore ricerca al fine di raggiungere una comprensione più profonda della materia.

Questo capitolo espone alcuni dei concetti fenomenologici della cinetica chimica. Si apprenderà che la dipendenza temporale delle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti durante una reazione chimica si può descrivere attraverso equazioni differenziali conosciute come leggi cinetiche. Una legge cinetica serve a definire una costante di velocità, che è uno dei parametri più importanti per descrivere la dinamica delle reazioni chimiche. Inoltre, impareremo che le leggi cinetiche si determinano a partire dai dati sperimentali, poi discuteremo alcune tecniche sperimentali sfruttate per dedurre le leggi cinetiche. Esamineremo alcune leggi cinetiche e faremo vedere come si integrano per fornire espressioni matematiche per le concentrazioni dipendenti dal tempo. Infine, vedremo che le costanti di velocità dipendono dalla temperatura e impareremo a descrivere matematicamente questo comportamento.

28.1. La dipendenza temporale di una reazione chimica viene descritta tramite una legge cinetica

Si consideri la reazione chimica generale descritta da

$$\nu_A A + \nu_B B \longrightarrow \nu_Y Y + \nu_Z Z \tag{28.1}$$

Ricordiamo che nel capitolo 26 abbiamo definito il grado di avanzamento di una reazione, ξ, tale che

$$\begin{aligned} n_A(t) &= n_A(0) - \nu_A \xi(t) & n_B(t) &= n_B(0) - \nu_B \xi(t) \\ n_Y(t) &= n_Y(0) + \nu_Y \xi(t) & n_Z(t) &= n_Z(0) + \nu_Z \xi(t) \end{aligned} \tag{28.2}$$

dove $n_j(0)$ indica il valore iniziale di n_j. Il grado di avanzamento di reazione, ξ, possiede le unità di una mole e connette la quantità di reazione che è avvenuta con la stechiometria dettata dall'equazione chimica bilanciata. La variazione di $n_j(t)$ col tempo è data da

$$\begin{aligned} \frac{dn_A(t)}{dt} &= -\nu_A \frac{d\xi(t)}{dt} & \frac{dn_B(t)}{dt} &= -\nu_B \frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{dn_Y(t)}{dt} &= \nu_Y \frac{d\xi(t)}{dt} & \frac{dn_Z(t)}{dt} &= \nu_Z \frac{d\xi(t)}{dt} \end{aligned} \tag{28.3}$$

Molte tecniche sperimentali misurano la concentrazione in funzione del tempo. Se il volume, V, del sistema è costante, allora dividendo le equazioni 28.3 per V si ottengono le espressioni corrispondenti per le concentrazioni dipendenti dal tempo,

$$\begin{aligned} \frac{1}{V}\frac{dn_A(t)}{dt} &= \frac{d[A]}{dt} = -\frac{\nu_A}{V}\frac{d\xi(t)}{dt} & \frac{1}{V}\frac{dn_B(t)}{dt} &= \frac{d[B]}{dt} = -\frac{\nu_B}{V}\frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{1}{V}\frac{dn_Y(t)}{dt} &= \frac{d[Y]}{dt} = \frac{\nu_Y}{V}\frac{d\xi(t)}{dt} & \frac{1}{V}\frac{dn_Z(t)}{dt} &= \frac{d[Z]}{dt} = \frac{\nu_Z}{V}\frac{d\xi(t)}{dt} \end{aligned} \tag{28.4}$$

dove [A], per esempio, è uguale a $n_A(t)/V$. Queste espressioni si usano per definire la *velocità di reazione*, $v(t)$:

$$v(t) = -\frac{1}{\nu_A}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_B}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_Y}\frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{\nu_Z}\frac{d[Z]}{dt} = \frac{1}{V}\frac{d\xi}{dt} \tag{28.5}$$

Notare che tutte le grandezze che compaiono nell'equazione 28.5 sono positive. Per esempio, la velocità di reazione di

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \tag{28.6}$$

è data da

$$v(t) = -\frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} \tag{28.7}$$

Per molte reazioni chimiche, $v(t)$ è legata alle concentrazioni delle varie specie chimiche presenti al tempo t. La relazione tra $v(t)$ e le concentrazioni si chiama *legge cinetica*. Le leggi cinetiche vanno determinate a partire dalle misurazioni sperimentali. In generale, le leggi cinetiche non si possono dedurre dalla reazione chimica bilanciata. Per sempio, gli studi sperimentali rivelano che la reazione tra monossido di azoto e ossigeno per formare biossido di azoto, equazione 28.6, obbedisce alla legge cinetica

$$v(t) = k[NO]^2[O_2] \tag{28.8}$$

dove k è una costante. L'equazione 28.8 mostra che la velocità è proporzionale a $[NO]^2[O_2]$. La costante di proporzionalità, k, si chiama *costante di velocità* della

Reazione chimica	Legge cinetica
$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2\,HI(g)$	$v = k[H_2][I_2]$
$2\,NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,NO_2(g)$	$v = k[NO]^2[O_2]$
$CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$	$v = k[CH_3CHO]^{3/2}$
$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$	$v = k[NO_2]^2$
$Cl_2(g) + CO(g) \rightarrow Cl_2CO(g)$	$v = k[Cl_2]^{3/2}[CO]$
$2\,NO(g) + 2\,H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g)$	$v = k[NO]^2[H_2]$

Tabella 28.1
Esempi di reazioni chimiche in fase gassosa e corrispondenti leggi cinetiche.

reazione. Nel caso di questa particolare legge cinetica, la velocità dipende in modo differente dalle concentrazioni dei due reagenti. Raddoppiare la concentrazione di ossigeno significa raddoppiare la velocità di reazione, mentre raddoppiare la concentrazione di monossido di azoto significa rendere la velocità di reazione quattro volte più grande.

Le leggi cinetiche spesso assumono la forma

$$v(t) = k[A]^{m_A}[B]^{m_B}\cdots \tag{28.9}$$

dove [A], [B], $\cdots$ sono le concentrazioni dei vari reagenti e gli esponenti, o *ordini di reazione*, m_A, m_B, $\cdots$, sono costanti (si veda la tabella 28.1). Diciamo che la legge cinetica data nell'equazione 28.9 è dell'm_A-esimo ordine in A, dell'm_B-esimo ordine in B, e così via. Ad esempio, la legge cinetica data dall'equazione 28.8 è del secondo ordine in NO e del primo ordine in O_2, mentre la legge cinetica nella terza riga della tabella 28.1 è di ordine 3/2 in CH_3CHO. Per molte delle reazioni elencate nella tabella 28.1, l'ordine del reagente è diverso dal suo coefficiente stechiometrico che compare nella reazione chimica bilanciata; ciò accade spesso. Gli esempi elencati nella tabella 28.1 sono tutte reazioni chimiche in fase gassosa; comunque, il concetto di legge cinetica si applica a tutte le reazioni a prescindere dalle fasi dei reagenti, dei prodotti e del mezzo circostante. Quando la legge cinetica si può scrivere come nell'equazione 28.9, la somma degli esponenti viene comunemente denominata ordine complessivo della reazione chimica. Per esempio, la legge cinetica data nell'equazione 28.8 possiede un ordine complessivo di reazione uguale a tre.

Le unità di una costante di velocità dipendono dalla forma della legge cinetica. La tabella 28.2 fornisce alcuni esempi di leggi cinetiche, i loro ordini complessivi e le corrispondenti unità delle costanti di velocità di reazione.

Legge cinetica	Ordine	Unità di k
$v = k$	0	$dm^{-3}\cdot mol\cdot s^{-1}$
$v = k[A]$	1	s^{-1}
$v = k[A]^2$	2	$dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$
$v = k[A][B]$	1 in [A]	
	1 in [B]	
	complessivo: 2	$dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$
$v = k[A]^{1/2}$	1/2	$dm^{-3/2}\cdot mol^{1/2}\cdot s^{-1}$
$v = k[A][B]^{1/2}$	1 in [A]	
	1/2 in [B]	
	complessivo: 3/2	$dm^{3/2}\cdot mol^{-1/2}\cdot s^{-1}$

Tabella 28.2
Gli ordini di reazione e le unità delle costanti di velocità, k, per diverse leggi cinetiche.

ESEMPIO 28.1 L'unità standard SI della concentrazione è mol dm^{-3}. Nella letteratura scientifica, incontriamo spesso le unità di mol L^{-1} per le reazioni in soluzione e molecola cm^{-3} per le reazioni in fase gassosa. Un litro è equivalente ad un dm^3, perciò mol L^{-1} è equivalente a mol dm^{-3}, ma come convertiamo le vecchie unità di molecola cm^{-3} in unità SI?

Soluzione
Una molecola $\cdot cm^{-3}$ corrisponde a

$$(1 \text{ molecola} \cdot \text{cm}^{-3}) \left(\frac{1}{6.022 \times 10^{23} \text{ molecola} \cdot \text{mol}^{-1}}\right) \left(\frac{10 \text{ cm}}{\text{dm}}\right)^3 = 1.661 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Così, per esempio, una concentrazione di 2.00×10^{20} molecola $\cdot cm^{-3}$ corrisponde a

$$(2.00 \times 10^{20} \text{ molecola} \cdot \text{cm}^{-3}) \left(\frac{1.661 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{1 \text{ molecola} \cdot \text{cm}^{-3}}\right) = 0.332 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Molte leggi cinetiche non si possono scrivere nella forma dell'equazione 28.9. Per esempio, la legge cinetica per la reazione

$$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,HBr(g) \tag{28.10}$$

è data da

$$v(t) = \frac{k'[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k''[HBr][Br_2]^1} \tag{28.11}$$

dove k' e k'' sono costanti. In questo caso, il concetto di ordine di reazione non ha significato. Nel capitolo 29 mostreremo che una legge cinetica così complicata ci dice che la reazione chimica avviene attraverso un processo a molti stadi.

28.2. Le leggi cinetiche si devono determinare per via sperimentale

In questo paragrafo, esamineremo due tecniche sperimentali che i chimici usano per determinare le leggi cinetiche. Ai fini della nostra discussione, consideriamo l'equazione chimica generale

$$\nu_A\,A + \nu_B\,B \longrightarrow \nu_Y\,Y + \nu_Z\,Z \tag{28.12}$$

e assumiamo che la legge cinetica abbia la forma

$$v = k[A]^{m_A}[B]^{m_B} \tag{28.13}$$

Se conoscessimo gli ordini di reazione m_A e m_B, allora una misurazione della velocità in funzione delle concentrazioni ci permetterebbe di determinare la costante di velocità k. Il nostro problema, quindi, è come determinare il valori di m_A e m_B.

Supponiamo che la miscela di reazione iniziale abbia una concentrazione di A in grande eccesso. In tal caso, la concentrazione di A rimane essenzialmente costante nel corso della reazione. L'equazione 28.13 si semplifica quindi in

$$v = k'[B]^{m_B} \tag{28.14}$$

dove $k' = k[A]^{m_A}$ è una costante. L'ordine rispetto a B si può allora determinare misurando la velocità in funzione di [B]. L'unico requisito è che A sia sempre in grande eccesso, cosicché k' rimanga costante. Allo stesso modo, se B è inizialmente presente in grande eccesso, l'equazione 28.13 si semplifica in

$$v = k''[A]^{m_A} \tag{28.15}$$

dove $k'' = k[B]^{m_B}$ è una costante. L'ordine rispetto ad A può essere determinato misurando la velocità in funzione di [A]. Questa tecnica si chiama *metodo dell'isolamento* e si può estendere alle reazioni contenenti più di due reagenti.

Talvolta non è possibile avere reagenti in eccesso. Abbiamo ancora la necessità di determinare l'ordine rispetto ai vari reagenti, ma non possiamo sfruttare il metodo dell'isolamento. Idealmente, se disponessimo di molte misure della velocità, $d[A]/dt$, a varie concentrazioni di [A] e [B], gli ordini nei reagenti e le costanti di velocità si potrebbero ricavare direttamente adattando i dati all'equazione 28.13. Sfortunatamente, non è possibile misurare la derivata $d[A]/dt$. Tuttavia, possiamo misurare la variazione di concentrazione per un periodo finito di tempo, Δt; in altre parole, possiamo misurare $\Delta[A]/\Delta t$. Se poniamo tale misura uguale alla velocità di reazione, allora abbiamo

$$v = -\frac{d[A]}{\nu_A dt} \approx -\frac{\Delta[A]}{\nu_A \Delta t} = k[A]^{m_A}[B]^{m_B} \tag{28.16}$$

L'uguaglianza approssimata tra $d[A]/dt$ e $\Delta[A]/\Delta t$ è più accurata quanto più breve è il periodo di tempo della misurazione ed è esatta per $\Delta t \to 0$ (questa non è altro che la definizione di derivata). Si consideri cosa accade se si fanno due misurazioni differenti della velocità iniziale (da $t = 0$ a $t = t$), nei casi in cui la concentrazione iniziale di A, $[A]_0$, è la stessa e la concentrazione iniziale di B varia. Le velocità di reazione per questi due insiemi di condizioni iniziali sono date da

$$v_1 = -\frac{1}{\nu_A}\left(\frac{\Delta[A]}{\Delta t}\right)_1 = k[A]_0^{m_A}[B]_1^{m_B} \tag{28.17}$$

e

$$v_2 = -\frac{1}{\nu_A}\left(\frac{\Delta[A]}{\Delta t}\right)_2 = k[A]_0^{m_A}[B]_2^{m_B} \tag{28.18}$$

dove gli indici 1 e 2 sono usati per fare distinzione tra i due diversi esperimenti aventi diverse concentrazioni iniziali di [B]. Dividendo l'equazione 28.17 per la 28.18, prendendo il logaritmo di entrambi i membri e poi risolvendo rispetto a m_B, otteniamo

$$m_B = \frac{\ln \dfrac{v_1}{v_2}}{\ln \dfrac{[B]_1}{[B]_2}} \tag{28.19}$$

Naturalmente, l'ordine m_A si può determinare in maniera analoga mantenendo costante [B] e variando la concentrazione iniziale di A. Questo procedimento per la determinazione degli ordini di reazione si chiama *metodo delle velocità iniziali*.

ESEMPIO 28.2 Considerare i dati seguenti sulle velocità iniziali per la reazione

$$2\,NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2F(g)$$

Prova	$[NO_2]_0$/mol $\cdot$ dm^{-3}	$[F_2]_0$/mol $\cdot$ dm^{-3}	v_0/mol $\cdot$ dm^{-3} $\cdot$ s^{-1}
1	1.15	1.15	6.12×10^{-4}
2	1.72	1.15	1.36×10^{-3}
3	1.15	2.30	1.22×10^{-3}

dove $[NO_2]_0$ e $[F_2]_0$ sono le concentrazioni inziali di $NO_2(g)$ e $F_2(g)$, inoltre v_0 è la velocità iniziale. Determinare la legge cinetica della reazione e il valore della costante di velocità.

Soluzione
Assumiamo che la legge cinetica abbia la forma

$$v = k[NO_2]^{m_{NO_2}}[F_2]^{m_{F_2}}$$

Per usare il metodo delle velocità iniziali, dobbiamo anche assumere che la velocità iniziale misurata sia data dalla legge cinetica in cui le concentrazioni sono quelle iniziali, ossia

$$v_0 = k[NO_2]_0^{m_{NO_2}}[F_2]_0^{m_{F_2}} \tag{1}$$

Per determinare m_{F_2} misuriamo la velocità iniziale ad una concentrazione iniziale costante di NO_2, $[NO_2]_0$, e variamo la concentrazione iniziale di F_2, $[F_2]_0$. Nella tabella precedente, le prove 1 e 3 forniscono i risultati di un esperimento siffatto. Usando l'equazione 28.19, otteniamo

$$m_{F_2} = \frac{\ln \dfrac{6.12 \times 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}{1.22 \times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}}{\ln \dfrac{1.15\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{2.30\ \text{mol}\ \text{dm}^{-3}}}$$

$$= \frac{-0.690}{-0.693} = 0.996$$

Per determinare m_{NO_2}, eseguiamo due esperimenti ad un valore costante di $[F_2]_0$ e variamo il valore di $[NO_2]_0$. Le prove 1 e 2 sono due esperimenti di questo tipo. Usando un'espressione analoga all'equazione 28.19 per m_{F_2}, troviamo

$$m_{NO_2} = \frac{\ln \dfrac{1.36 \times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}}{6.12 \times 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}}{\ln \dfrac{1.72\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{1.15\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}}$$

$$= \frac{0.799}{0.403} = 1.98$$

Assumendo che gli ordini siano dei numeri interi, la legge cinetica è

$$v = k[NO_2]^2[F_2]^1$$

La soluzione dell'equazione 1 rispetto alla costante di velocità fornisce

$$k = \frac{v_0}{[NO_2]_0^2[F_2]_0^1}$$

Usando il primo insieme di dati della tabella, otteniamo

$$k = \frac{6.12 \times 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}{(1.15\ \text{mol}\ \text{dm}^{-3})^2(1.15\ \text{mol}\ \text{dm}^{-3})}$$

$$= 4.02 \times 10^{-4}\ \text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$$

Gli altri due insiemi di dati danno 4.00×10^{-4} $\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ e 4.01×10^{-4} $\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. La costante di velocità media per i tre insiemi di dati è 4.01×10^{-4} $\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$.

Nell'usare sia il metodo dell'isolamento sia il metodo delle velocità iniziali, abbiamo tacitamente assunto che i reagenti possano essere mescolati in qualsiasi proporzione desiderata e si possa poi misurare la velocità di reazione. In laboratorio, due soluzioni si possono mescolare perfettamente in circa un millisecondo. Nel caso di molte reazioni, il tempo richiesto per miscelare i reagenti è lungo in confronto con lo stesso processo di reazione, perciò la legge cinetica e la costante di velocità non si possono determinare usando le tecniche trattate in questo paragrafo. Per studiare le reazioni veloci, bisogna fare uso di metodi sperimentali diversi. Nel paragrafo 28–7 discuteremo alcuni approcci utilizzati per studiare le reazioni più veloci, chiamati *metodi di rilassamento*. Prima però, dobbiamo imparare qualcosa in più sulle proprietà delle leggi cinetiche.

28.3. Le reazioni del primo ordine presentano nel tempo un decadimento esponenziale della concentrazione dei reagenti

Si considerino le razioni date dall'equazione 28.20, dove A e B rappresentano i reagenti:

$$A + B \longrightarrow \text{prodotti} \tag{28.20}$$

Questa equazione chimica non ci dice nulla riguardo alla sua legge cinetica. Supponiamo che la legge cinetica sia del primo ordine in [A]. Allora abbiamo

$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \tag{28.21}$$

Se la concentrazione di A è $[A]_0$ al tempo $t = 0$ e [A] al tempo t, questa equazione si può integrare per dare

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \tag{28.22}$$

cioè

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \tag{28.23}$$

L'equazione 28.23 mostra che [A] decade esponenzialmente nel tempo a partire dal suo valore iniziale di $[A]_0$ fino a zero (si veda la figura 28.1a). Riordinando l'equazione 28.22, si ha

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \tag{28.24}$$

secondo il grafico di ln [A] in funzione di t è una retta di pendenza $-k$ e intercetta $\ln[A]_0$ (si dia un'occhiata alla figura 28.1b).

La reazione chimica data da

$$N_2O_5(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g)$$

obbedisce alla legge cinetica del primo ordine

$$v(t) = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]$$

La tabella 28.3 riporta la misura della concentrazione di $N_2O_5(g)$ in funzione del tempo per questa reazione a 318 K. La figura 28.2 illustra il grafico di $\ln[N_2O_5]$ in funzione del tempo. Il grafico è lineare, come ci si apetta per una reazione del primo

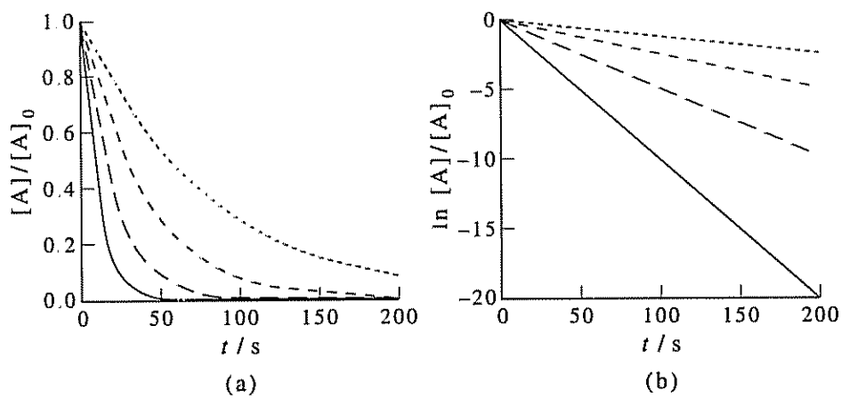


Figura 28.1
Diagrammi cinetici di una reazione del primo ordine. (a) [A] è disegnata in funzione di t per valori della costante di velocità k pari a $0.0125\ s^{-1}$ (curva dai tratti corti), $0.0250\ s^{-1}$ (curva tratteggiata), $0.0500\ s^{-1}$ (curva dai tratti lunghi) e $0.100\ s^{-1}$ (curva continua). (b) Le curve della parte (a) sono disegnate come ln [A] in funzione di t. La pendenza della retta è uguale a $-k$ (si veda l'equazione 28.24).

Tabella 28.3
La concentrazione $[N_2O_5]$ e $\ln[N_2O_5]$ in funzione del tempo per la reazione $N_2O_5(g) \rightarrow 2\,NO_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g)$ a 318 K.

t/min	$[N_2O_5]/10^{-2}$ mol dm^{-3}	$\ln([N_2O_5]/\text{mol dm}^{-3})$
0	1.24	−4.39
10	0.92	−4.69
20	0.68	−4.99
30	0.50	−5.30
40	0.37	−5.60
50	0.28	−5.88
60	0.20	−6.21
70	0.15	−6.50
80	0.11	−6.81
90	0.08	−7.13
100	0.06	−7.42

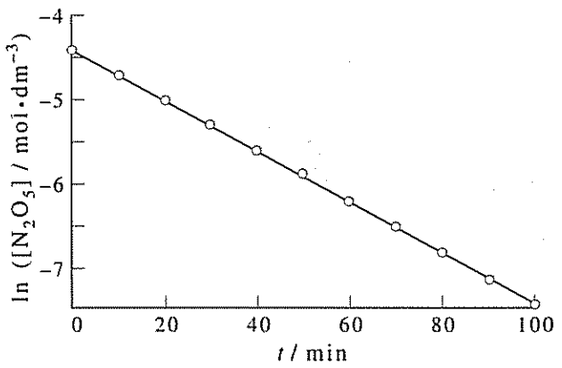


Figura 28.2
Grafico di $\ln[N_2O_5]$ in funzione del tempo per la reazione $N_2O_5(g) \rightarrow 2\,NO_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g)$ a 318 K. Il grafico dà una linea retta, in accordo con una legge cinetica del primo ordine. La pendenza del grafico dà $k = 3.04 \times 10^{-2}$ min^{-1}. (I dati rappresentati nel grafico sono elencati nella tabella 28.3.)

ordine (equazione 28.24). Dalla pendenza della retta nella figura 28.2, ricaviamo il valore della costante di velocità $k = 3.04 \times 10^{-2}$ min^{-1}.

Il tempo richiesto perché si consumi metà del reagente è detto *tempo di dimezzamento* della reazione e si scrive come $t_{1/2}$. Nel caso della reazione del primo ordine che abbiamo appena considerato, l'equazione 28.22 si può utilizzare per ricavare una relazione tra la costante di velocità k e il tempo di dimezzamento $t_{1/2}$. Al tempo $t = t_{1/2}$, la concentrazione di A è uguale a $[A]_0/2$. Sostituendo questi valori nell'equazione 28.22, abbiamo

$$\ln \frac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

ovvero

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \qquad (28.25)$$

Si noti inoltre che il tempo di dimezzamento di una reazione del primo ordine è indipendente dalla quantità iniziale di reagente, $[A]_0$. La figura 28.3 illustra il grafico di $[N_2O_5]$ in funzione del tempo, in cui i valori di $[N_2O_5]$ dati nella tabella 28.3 sono indicati in unità di tempo di dimezzamento della reazione.

Nella tabella 28.4 sono riportati alcuni esempi di reazioni chimiche in fase gassosa che seguono leggi cinetiche del primo ordine, assieme alle misure delle loro costanti di velocità. Notare che anche se per tutte queste reazioni la dipendenza temporale delle concentrazioni dei reagenti può essere descritta dall'equazione 28.23, i valori delle costanti di velocità variano su vari ordini di grandezza. Quindi, una particolare legge cinetica non fornisce alcuna informazione sulla grandezza della costante di velocità.

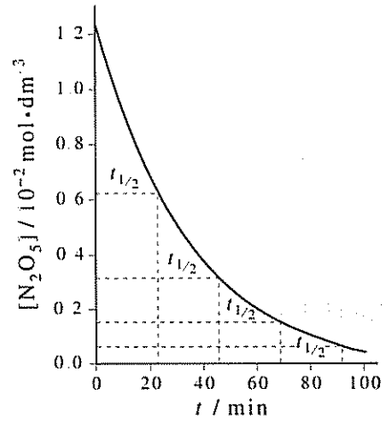


Figura 28.3
Grafico di $[N_2O_5]$ in funzione del tempo per la reazione $N_2O_5(g) \rightarrow 2\,NO_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g)$ a 318 K. La curva continua è il miglior adattamento dell'equazione 28.23 ai dati elencati nella tabella 28.3. È indicata anche la concentrazione di N_2O_5 in incrementi del tempo di dimezzamento della reazione (23 min).

Tabella 28.4
Le costanti di velocità, k, per una certa varietà di reazioni chimiche del primo ordine in fase gassosa a 500 K e 700 K.

Reazione	k/s^{-1} a 500 K	k/s^{-1} a 700 K
Isomerizzazioni		
ciclopropano → propene	7.85×10^{-14}	1.13×10^{-5}
ciclopropene → propino	5.67×10^{-4}	13.5
cis-2-butene → *trans*-2-butene	2.20×10^{-14}	1.50×10^{-6}
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	6.19×10^{-4}	38.5
vinil-allil etere → 4-pentenale	2.17×10^{-2}	141
Decomposizioni		
ciclobutano → 2 etene	1.77×10^{-12}	1.12×10^{-4}
ossido di etene → CH_3CHO, CH_2O, CH_2CO	1.79×10^{-11}	2.19×10^{-4}
fluoruro di etile → HF + etene	1.57×10^{-13}	4.68×10^{-6}
cloruro di etile → HCl + etene	3.36×10^{-12}	6.20×10^{-5}
bromuro di etile → HBr + etene	8.06×10^{-11}	4.32×10^{-4}
ioduro di etile → HI + etene	1.07×10^{-9}	4.06×10^{-3}
etere isopropilico → propene + isopropanolo	6.76×10^{-14}	5.44×10^{-3}

ESEMPIO 28.3 La legge cinetica per la reazione descritta da

$$N_2O_2(g) \longrightarrow 2\,NO(g)$$

è del primo ordine nella concentrazione di $N_2O_2(g)$. Ricavare un'espressione per la dipendenza temporale di [NO], la concentrazione del prodotto.

Soluzione
La velocità di formazione di NO è data dalla legge cinetica

$$v = \frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = k[N_2O_2] \qquad (1)$$

La legge cinetica per la scomparsa di N_2O_2 è del primo ordine, pertanto possiamo usare l'equazione 28.23 per descrivere $[N_2O_2]$, che ci permette di riscrivere l'equazione 1 come segue

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k[N_2O_2]_0 e^{-kt}$$

Separando le variabili di tempo e di concentrazione abbiamo

$$d[\mathrm{NO}] = 2k[\mathrm{N_2O_2}]_0 e^{-kt} dt$$

Integrando [NO] da $[\mathrm{NO}]_0 = 0$ a [NO] e la variabile temporale da 0 a t si ha (va ricordato che $[\mathrm{N_2O_2}]_0$ è una costante)

$$[\mathrm{NO}] = 2[\mathrm{N_2O_2}]_0(1 - e^{-kt})$$

28.4. Le leggi cinetiche relative a diversi ordini di reazione prevedono diversi andamenti delle concentrazioni dei reagenti in funzione del tempo

Quali sono le dipendenze temporali delle concentrazioni nel caso delle leggi cinetiche che non sono del primo ordine? Le concentrazioni dei reagenti continuano a decadere esponenzialmente nel tempo? Se le concentrazioni dei reagenti decadessero esponenzialmente per qualsiasi ordine, le misurazioni sperimentali della concentrazione in funzione del tempo non fornirebbero alcuna informazione sull'ordine di reazione. Se, comunque, diversi ordini di reazione manifestano forme funzionali differenti nella dipendenza temporale delle concentrazioni dei reagenti, le misure sperimentali della velocità in funzione delle concentrazioni iniziali si possono in linea principio sfruttare per trarre informazioni riguardo all'ordine di reazione.

Si consideri l'equazione

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \text{prodotti} \tag{28.26}$$

per la quale i dati sperimentali rivelano che la legge cinetica è

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]^2 \tag{28.27}$$

Ora vogliamo ricavare un'espressione per [A] a partire dall'equazione 28.27. Separando le variabili concentrazione e tempo, poi integrando l'espressione risultante assumendo che la concentrazione iniziale di A a $t = 0$ sia $[\mathrm{A}]_0$ e più tardi al tempo t sia [A], otteniamo

$$\frac{1}{[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]_0} + kt \tag{28.28}$$

Questo risultato prevede che per una reazione del secondo ordine, il grafico di $1/[\mathrm{A}]$ in funzione di t conduca ad una retta di pendenza k e intercetta $1/[\mathrm{A}]_0$.

Si trova che la reazione

$$\mathrm{NOBr(g)} \longrightarrow \mathrm{NO(g)} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{Br_2(g)}$$

obbedisce alla legge cinetica

$$v = k[\mathrm{NOBr}]^2$$

La tabella 28.5 riporta la concentrazione di NOBr(g) in funzione del tempo, e la figura 28.4 illustra il grafico di $1/[\mathrm{NOBr}]$ in funzione del tempo. Il grafico mostra che $1/[\mathrm{NOBr}]$ varia linearmente col tempo, in accordo con l'equazione 28.28. Il valore della costante di velocità, dato dalla pendenza della retta, è uguale a $2.01\,\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$.

L'esempio seguente mostra come si possa trovare la legge cinetica della reazione combinando il metodo dell'isolamento e le previsioni delle leggi cinetiche integrate.

t/s	$[\mathrm{NOBr}]$/mol·dm^{-3}	$[\mathrm{NOBr}]^{-1}$/mol^{-1}·dm^3
0	0.0250	40.0
6.2	0.0191	52.3
10.8	0.0162	61.7
14.7	0.0144	69.9
20.0	0.0125	80.0
24.6	0.0112	89.3

Tabella 28.5
Dati cinetici della reazione $\mathrm{NOBr(g)} \rightarrow \mathrm{NO(g)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{Br_2(g)}$

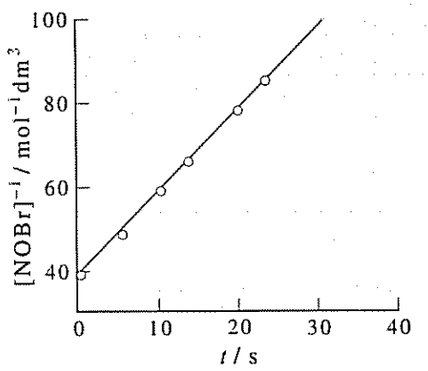


Figura 28.4
Grafico di $1/[\mathrm{NOBr}]$ in funzione del tempo per la reazione $\mathrm{NOBr(g)} \rightarrow \mathrm{NO(g)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{Br_2(g)}$. I dati sperimentali sono riportati nella tabella 28.5. La dipendenza lineare di $1/[\mathrm{NOBr}]$ dal tempo si trova in accordo con una legge cinetica del secondo ordine, equazione 28.28. Il valore della costante di velocità, dato dalla pendenza della retta, è uguale a $2.01\,\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$.

ESEMPIO 28.4 La reazione tra il bisolfuro di carbonio e l'ozono

$$\mathrm{CS_2(g)} + 2\,\mathrm{O_3(g)} \longrightarrow \mathrm{CO_2(g)} + 2\,\mathrm{SO_2(g)}$$

è stata esaminata usando un grande eccesso di $\mathrm{CS_2}$. La pressione dell'ozono in funzione del tempo è data nella seguente tabella. La reazione è del primo o del secondo ordine rispetto all'ozono?

Tempo/s	Pressione dell'ozono/torr
0	1.76
30	1.04
60	0.79
120	0.52
180	0.37
240	0.29

Soluzione
Assumiamo innanzitutto che la legge cinetica abbia la forma generale

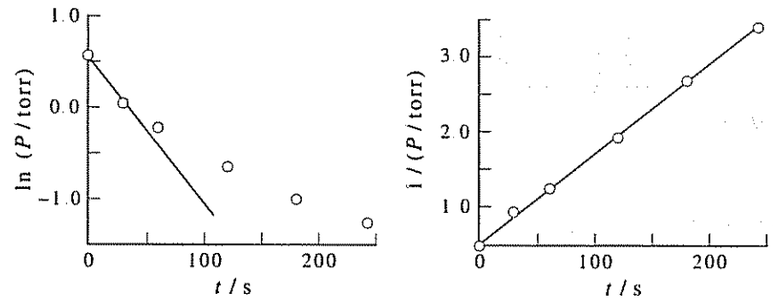
$$v = k[\mathrm{CS_2}]^{m_{\mathrm{CS_2}}}[\mathrm{O_3}]^{m_{\mathrm{O_3}}}$$

Siccome $\mathrm{CS_2}$ è presente in eccesso, $[\mathrm{CS_2}]$ è essenzialmente costante e possiamo scrivere

$$v = k'[\mathrm{O_3}]^{m_{\mathrm{O_3}}} \propto P_{\mathrm{O_3}}^{m_{\mathrm{O_3}}}$$

(Questo è il metodo dell'isolamento.) Dal paragrafo 28–3, se si ha $m_{\mathrm{O_3}} = 1$ (primo ordine), allora $\ln P_{\mathrm{O_3}}$ in funzione del tempo è lineare. Se vale $m_{\mathrm{O_3}} = 2$ (secondo ordine), allora $1/P_{\mathrm{O_3}}$ in funzione del tempo è lineare.

Questi due grafici vengono presentati di seguito. Il grafico di $\ln P_{O_3}$ in funzione del tempo non è lineare, al contrario il grafico di $1/P_{O_3}$ in funzione del tempo è lineare. Quindi, la reazione è del secondo ordine nella concentrazione di ozono.



Il tempo di dimezzamento di una reazione del secondo ordine si può determinare dall'equazione 28.28. Ponendo $t = t_{1/2}$ e $[A]_{t_{1/2}} = [A]_0/2$ abbiamo

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \tag{28.29}$$

Si noti che il tempo di dimezzamento dipende dalla concentrazione iniziale del reagente, per una reazione del secondo ordine. Questa relazione è diversa da quella trovata nel caso di una reazione del primo ordine, per la quale il tempo di dimezzamento è indipendente dalla concentrazione (equazione 28.25).

Infine, si consideri la reazione

$$A + B \longrightarrow \text{prodotti} \tag{28.30}$$

per il caso in cui i dati sperimentali rivelano che la legge cinetica è

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \tag{28.31}$$

Questa legge cinetica è del primo ordine in ciascun reagente ed è complessivamente del secondo ordine. La legge cinetica data dall'equazione 28.31 è più difficile da integrare, e ai dettagli è stato dedicato l'esercizio 28–24. La legge cinetica integrata che si ottiene è

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[A][B]_0}{[B][A]_0} \tag{28.32}$$

Se $[A]_0 = [B]_0$, l'equazione 28.32 è indeterminata. L'esercizio 28–25 illustra che la legge cinetica integrata per il caso in cui $[A]_0 = [B]_0$ è

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt \quad \text{oppure} \quad \frac{1}{[B]} = \frac{1}{[B]_0} + kt \tag{28.33}$$

in accordo con l'equazione 28.28. La tabella 28.6 elenca le costanti di velocità per un certo numero di reazioni che seguono la legge cinetica del secondo ordine.

Tabella 28.6
Costanti di velocità per alcune reazioni del secondo ordine in fase gassosa a 500 K.

Reazione	k/dm^3 mol^{-1} s^{-1}
$2\,HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$	4.91×10^{-9}
$2\,NOCl(g) \rightarrow 2\,NO(g) + Cl_2(g)$	0.363
$NO_2(g) + O_3(g) \rightarrow NO_3(g) + O_2(g)$	5.92×10^{6}
$NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow NOCl(g) + Cl(g)$	5.32
$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$	5.70×10^{7}
$O_3(g) + C_3H_8(g) \rightarrow C_3H_7O(g) + HO_2(g)$	14.98

28.5. Le reazioni possono anche essere reversibili

Si consideri la reazione di isomerizzazione del *cis*-1,2-dicloroetene per formare il *trans*-1,2-dicloroetene. Se iniziamo con un campione di *cis*-1,2-dicloroetene puro, scopriamo che la reazione non raggiunge il completamento, ma genera una miscela di equilibrio tra i due isomeri geometrici. Analogamente, se partiamo con il *trans*-1,2-dicloroetene puro, otteniamo la stessa miscela di equilibrio. In entrambi gli esperimenti, le concentrazioni finali dei due isomeri sono dettate dalla costante di equilibrio della reazione. Quando una reazione avviene in entrambe le direzioni, diciamo che la reazione è *reversibile*. (Bisogna stare attenti a non confondere questa definizione della parola "reversibile" con quella relativa a un processo termodinamico.)

Per indicare che un processo cinetico è reversibile, disegniamo esplicitamente due frecce, una che rappresenta la reazione diretta e una che rappresenta la reazione inversa. Le costanti di velocità delle due reazioni, k_1 e k_{-1}, si scrivono in prossimità della freccia a cui si riferiscono. Useremo un indice positivo per la costante di velocità di una reazione diretta e un indice negativo per la costante di velocità di una reazione inversa. La reazione discussa sopra è un esempio specifico dello schema di reazione generale

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \tag{28.34}$$

Per un qualsiasi insieme di concentrazioni iniziali, $[A]_0$ e $[B]_0$, il sistema chimico deve andare all'equilibrio, dove il rapporto delle concentrazioni di A e B è dato dall'espressione della costante di equilibrio,

$$K_c = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} \tag{28.35}$$

Affinché le concentrazioni di A e B restino costanti ai loro valori di equilibrio, $d[A]/dt$ e $d[B]/dt$ devono essere uguali a zero. Dunque, le condizioni cinetiche per avere l'equazione 28.34 all'equilibrio sono

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = 0 \tag{28.36}$$

Questo risultato è importante e lo useremo estensivamente nel prossimo capitolo quando tratteremo i meccanismi di reazione. Anche se all'equilibrio le concentrazioni di A e B sono costanti, A si converte in B e B si converte in A, ma in modo tale che non vi sia una variazione *netta* delle concentrazioni di A e di B. Lo stato di equilibrio è un *equilibrio dinamico*.

Ora prendiamo in esame il caso specifico in cui la legge cinetica dell'equazione 28.34 è del primo odine sia in [A], sia in [B]. La velocità è allora data da

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \tag{28.37}$$

Diversamente dalle leggi cinetiche considerate sinora, l'equazione 28.37 esprime la velocità come somma di due termini. Il primo termine è la velocità alla quale

A reagisce per formare B. Il secondo termine è la velocità alla quale B reagisce per formare A. La differenza di segno in questi due termini rispecchia il fatto che la reazione diretta abbassa la concentrazione di A nel tempo, mentre la reazione inversa la aumenta.

Se al tempo $t = 0$ vale $[A] = [A]_0$ e $[B] = 0$, la stechiometria dell'equazione 28.34 richiede che $[B] = [A]_0 - [A]$ e l'equazione 28.37 diventa

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}[A]_0 \tag{28.38}$$

L'integrazione di questa legge cinetica sottoposta alle succitate condizioni iniziali ci dà (esercizio 28–32)

$$[A] = ([A]_0 - [A]_{eq})e^{-(k_1+k_{-1})t} + [A]_{eq} \tag{28.39}$$

dove $[A]_{eq}$ è la concentrazione di A all'equilibrio. Portando $[A]_{eq}$ nel membro di sinistra e poi prendendo i logaritmi, possiamo scrivere l'equazione 28.39 come segue

$$\ln([A] - [A]_{eq}) = \ln([A]_0 - [A]_{eq}) - (k_1 + k_{-1})t \tag{28.40}$$

che ci dice che il grafico di $\ln([A] - [A]_{eq})$ in funzione del tempo ha una pendenza pari a $-(k_1 + k_{-1})$ e un'intercetta pari a $\ln([A]_0 - [A]_{eq})$. Da tale analisi dei dati cinetici, viene determinata la somma delle costanti di velocità $k_1 + k_{-1}$. In generale, conunque, noi vogliamo determinare k_1 e k_{-1} singolarmente. Possiamo fare ciò traendo vantaggio dalla connessione tra la legge cinetica e la costante di equilibrio. All'equilibrio, $-d[A]/dt = 0$ e la legge cinetica, l'equazione 28.37, diventa

$$k_1[A]_{eq} = k_{-1}[B]_{eq} \tag{28.41}$$

cioè

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_c \tag{28.42}$$

Se conosciamo la somma $k_1 + k^{-1}$ e il valore di K_c, entrambe le costanti si possono determinare univocamente. La figura 28.5 illustra i grafici di $[A]/[A]_0$ e $[B]/[A]_0$ per la reazione reversibile data dall'equazione 28.34 soggetta alle condizioni iniziali $[A] = [A]_0$ e $[B] = 0$ al tempo $t = 0$. Dal momento che $[A] + [B] = [A]_0$, la concentrazione di B è data da $[A]_0 - [A]$. Le costanti di velocità per le reazioni diretta e inversa sono $k_1 = 2.25 \times 10^{-2}$ s^{-1} e $k_{-1} = 1.50 \times 10^{-2}$ s^{-1}. Il valore di $[A]$ decresce da $[A]/[A]_0 = 1.000$ a $[A]/[A]_0 = [A]_{eq}/[A]_0 = 0.400$ e il valore di $[B]$ aumenta da $[B]_0/[A]_0 = 0$ a $[B]/[A]_0 = [B]_{eq}/[A]_0 = 0.600$. All'equilibrio, i valori delle concentrazioni soddisfano la relazione $K_c = [B]_{eq}/[A]_{eq} = k_1/k_{-1} = 1.50$.

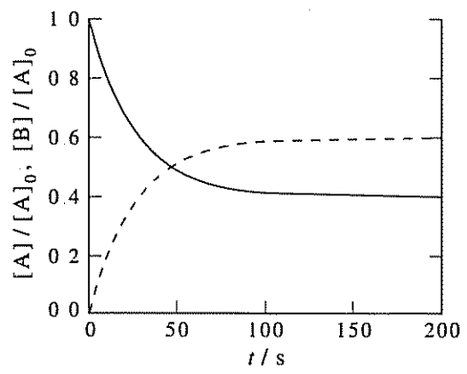


Figura 28.5
La dipendenza temporale di $[A]/[A]_0$ (curva continua) e di $[B]/[A]_0$ (curva tratteggiata) per la reazione reversibile data dall'equazione 28.34 soggetta alle condizioni iniziali $[A] = [A]_0$ e $[B] = 0$ al tempo $t = 0$. Le costanti di velocità delle reazioni diretta e inversa sono $k_1 = 2.25 \times 10^{-2}$ s^{-1} e $k_{-1} = 1.50 \times 10^{-2}$ s^{-1}.

ESEMPIO 28.5 La reazione di isomerizzazione *cis*-2-butene in *trans*-2-butene è del primo ordine in entrambe le direzioni. A 25 °C, la costante di equilibrio è 0.406 e la costante di velocità della reazione diretta è 4.21×10^{-4} s^{-1}. Partendo con un campione dell'isomero *cis* puro avente $[cis]_0 = 0.115$ mol·dm^{-3}, quanto tempo impiega a formarsi la metà della quantità dell'isomero *trans* presente all'equilibrio ?

Soluzione
Rappresentiamo la reazione con

$$cis \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} trans$$

Siccome la reazione è del primo ordine in entrambe le direzioni, abbiamo

$$K_c = \frac{[trans]_{eq}}{[cis]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = 0.406$$

Risolvendo rispetto alla costante di velocità inversa, si ha

$$k_{-1} = \frac{4.21 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}{0.406} = 1.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Per bilanciamento delle masse, $[cis]_0 = [cis]_{eq} + [trans]_{eq}$. Quindi,

$$\frac{[trans]_{eq}}{[cis]_{eq}} = \frac{[trans]_{eq}}{[cis]_0 - [trans]_{eq}} = \frac{[trans]_{eq}}{0.115 \text{ mol·dm}^{-3} - [trans]_{eq}} = 0.406$$

ovvero $[trans]_{eq} = 0.0332$ mol·dm^{-3}. La concentrazione di *cis* all'equilibrio è allora 0.115 mol·dm^{-3} $- 0.0332$ mol·dm^{-3} $= 0.082$ mol·dm^{-3}. La metà della quantità di equilibrio dell'isomero *trans* è 0.0166 mol·dm^{-3}, che corrisponde ad una concentrazione di *cis* pari a 0.115 mol·dm^{-3} -0.0166 mol·dm^{-3} $= 0.098$ mol·dm^{-3}. L'equazione 28.40 si può ora utilizzare per ricavare il tempo necessario per la formazione di metà della quantità di equilibrio dell'isomero *trans*. La soluzione dell'equazione 28.40 rispetto al tempo t, dà

$$t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{[cis]_0 - [cis]_{eq}}{[cis] - [cis]_{eq}}$$

Dai calcoli precedenti, $[cis]_0 = 0.115$ mol·dm^{-3}, $[cis]_{eq} = 0.082$ mol·dm^{-3} e $[cis] = 0.098$ mol·dm^{-3} quando la concentrazione dell'isomero *trans* è metà del suo valore di equilibrio. La sostituzione di questi valori nell'equazione precedente dà

$$\begin{aligned} t &= \left(\frac{1}{4.21 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} + 1.04 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}\right) \ln \frac{0.115 \text{ mol·dm}^{-3} - 0.082 \text{ mol·dm}^{-3}}{0.098 \text{ mol·dm}^{-3} - 0.082 \text{ mol·dm}^{-3}} \\ &= 490 \text{ s} \end{aligned}$$

28.6. Le costanti di velocità di una reazione reversibile si possono determinare usando metodi di rilassamento

Nel paragrafo 28–2, abbiamo discusso un paio di tecniche sperimentali usate per determinare la legge cinetica di una reazione chimica, a patto che il tempo di dimezzamento sia lungo rispetto al tempo necessario a mescolare i due reagenti. La stessa limitazione vale per lo studio delle reazioni reversibili. Se si raggiunge l'equilibrio prima che i reagenti siano completamente miscelati, il metodo dell'isolamento e il

metodo delle velocità iniziali non sono applicabili per determinare la legge cinetica. Per esempio, supponiamo di voler studiare la reazione

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2O(l) \tag{28.43}$$

Potremmo considerare la miscelazione di un acido forte con una base forte e poi registrare la dipendenza temporale del pH della soluzione mentre avviene la reazione di neutralizzazione. Purtroppo, è richiesto circa un millisecondo per mescolare uniformemente due soluzioni, e questo tempo è ordini di grandezza più lungo del tempo necessario affinché l'equazione 28.43 raggiunga l'equilibrio (esempio 28-6).

ESEMPIO 28.6 La costante di velocità k_1 della reazione descritta da

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_2O(l)$$

è 1.4×10^{11} dm^3 mol^{-1} s^{-1}. Calcolare il tempo di dimezzamento di questa reazione se le condizioni iniziali sono

(a) $[H^+]_0 = [OH^-]_0 = 0.10$ mol dm^{-3}

(b) $[H^+]_0 = [OH^-]_0 = 1.0 \times 10^{-7}$ mol dm^{-3}

Soluzione

Questa reazione va praticamente a completamento, pertanto è della forma dell'equazione 28.30 con $[A]_0 = [B]_0$. La legge cinetica integrata è data dall'equazione 28.33, e se poniamo $[A] = [A]_0/2$ oppure $[B] = [B]_0/2$ nella 28.33, allora abbiamo che $t_{1/2} = 1/(k_1[A]_0) = 1/(k_1[B]_0)$ come nell'equazione 28.29. Quindi, per le condizioni iniziali in (a), abbiamo

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{1}{k_1[A]_0} = \frac{1}{(1.4 \times 10^{11}\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1})(0.10\ \text{mol dm}^{-3})} \\ &= 7.1 \times 10^{-11}\ \text{s} \end{aligned}$$

Nel caso delle condizioni iniziali in (b), abbiamo

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{1}{k_1[A]_0} = \frac{1}{(1.4 \times 10^{11}\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1})(1.0 \times 10^{-7}\ \text{mol dm}^{-3})} \\ &= 7.1 \times 10^{-5}\ \text{s} \end{aligned}$$

In entrambi i casi [notare che (b) corrisponde all'acqua pura a 298 K], il tempo di dimezzamento è molto più breve del tempo richiesto per mescolare i reagenti (10^{-3} s). Perciò, non possiamo fare uso delle tecniche di miscelazione per studiare questa reazione.

Le limitazioni emerse nell'esempio 28-6 si possono superare usando tecniche sperimentali conosciute come *metodi di rilassamento*. I metodi di rilassamento sono fondamentalmente diversi dagli approcci discussi finora in questo capitolo. L'idea generale è quella di partire con un sistema chimico inizialmente in equilibrio ad una data temperatura e una data pressione. Le condizioni vengono poi improvvisamente cambiate in modo tale che il sistema non si trovi più all'equilibrio. Esistono un gran numero di metodi differenti per spostare l'equilibrio. I metodi del salto di temperatura, di pressione, di pH e di pOH sono stati sviluppati e usati con efficacia per studiare i processi cinetici. In questa sede, esaminiamo il metodo di rilassamento più comunemente utilizzato per studiare la cinetica delle reazioni

in soluzione, la *tecnica di rilassamento a salto di temperatura*. In un esperimento a salto di temperatura, si cambia improvvisamente la temperatura della miscela di reazione di equilibrio, a pressione costante. Seguendo l'improvvisa variazione di temperatura, il sistema chimico risponde rilassandosi in un nuovo stato di equilibrio che corrisponde alla nuova temperatura. Vedremo che le costanti di velocità delle reazioni diretta e inversa sono legate al tempo che il sistema impiega a rilassarsi nel suo nuovo stato di equilibrio.

Sperimentalmente, la temperatura di una soluzione si può incrementare di circa 5 K in un microsecondo scaricando un condensatore ad alta tensione attraverso la soluzione di reazione. Dato che la costante di equilibrio dipende esponenzialmente dall'inverso della temperatura (va rammentato dal paragrafo 26-1 che $\ln K_P = -\Delta_r G^\circ/RT$), tale perturbazione può causare una variazione significativa nelle concentrazioni di equilibrio.

Prima di discutere la reazione acido-base dell'acqua (equazione 28.43), consideriamo la semplice reazione generale di equilibrio descritta da

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \tag{28.44}$$

dove le velocità delle reazioni diretta e inversa si assumono essere del primo ordine nei reagenti. Inizialmente, questo sistema chimico si trova in equilibrio alla temperatura T_1, dove le concentrazioni di A e B sono rispettivamente $[A]_{1,eq}$ e $[B]_{1,eq}$. Ora consideriamo cosa accade se facciamo un rapido salto di temperatura da T_1 a T_2. Dall'equazione 26.31, constatiamo che la concentrazione di equilibrio di B cresce seguendo il salto di temperatura se $\Delta_r H^\circ$ della reazione è positiva e decresce se $\Delta_r H^\circ$ è negativa. (Se $\Delta_r H^\circ = 0$, la costante di equilibrio è indipendente dalla temperatura e non possiamo imparare nulla eseguendo l'esperimento di rilassamento a salto di temperatura.) Al fine di disegnare un grafico dell'evoluzione temporale della reazione che segue il salto di temperatura, assumeremo che $\Delta_r H^\circ < 0$, e indichiamo le concentrazioni di equilibrio a T_2 con $[A]_{2,eq}$ e $[B]_{2,eq}$.

Abbiamo fatto l'assunzione che le velocità di reazione diretta e inversa siano del primo ordine nei reagenti, perciò la legge cinetica dell'equazione 28.44 è

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \tag{28.45}$$

Ora vogliamo scrivere l'equazione 28.45 in modo tale che si applichi ad un sistema che è stato appena sottoposto ad un nuovo stato di equilibrio. Per fare ciò, poniamo

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_{2,eq} + \Delta[A] \\ [B] &= [B]_{2,eq} + \Delta[B] \end{aligned} \tag{28.46}$$

sostituiamo queste equazioni nella 28.45 per ottenere ($[A]_{2,eq}$ e $[B]_{2,eq}$ sono costanti)

$$\frac{d\Delta[B]}{dt} = k_1[A]_{2,eq} + k_1\Delta[A] - k_{-1}[B]_{2,eq} - k_{-1}\Delta[B] \tag{28.47}$$

Secondo l'equazione 28.44, la somma delle concentrazioni di A e B resta costante durante l'esperimento, quindi si ha $\Delta([A] + [B]) = \Delta[A] + \Delta[B] = 0$. Inoltre, $[A]_{2,eq}$ e $[B]_{2,eq}$ soddisfano l'equazione 28.42 ($k_1[A]_{2,eq} = k_{-1}[B]_{2,eq}$), dunque l'equazione 28.47 diventa

$$\frac{d\Delta[B]}{dt} = -(k_1 + k_{-1})\Delta[B] \tag{28.48}$$

Integrando l'equazione 28.48 soggetta alla condizione che $[B] = [B]_{1,eq}$ a $t = 0$, cioè che $\Delta[B]$ al tempo $t = 0$ è uguale a $\Delta[B]_0 = [B]_{1,eq} - [B]_{2,eq}$, abbiamo

$$\Delta[B] = \Delta[B]_0 e^{-(k_1+k_{-1})t} = \Delta[B]_0 e^{-t/\tau} \tag{28.49}$$

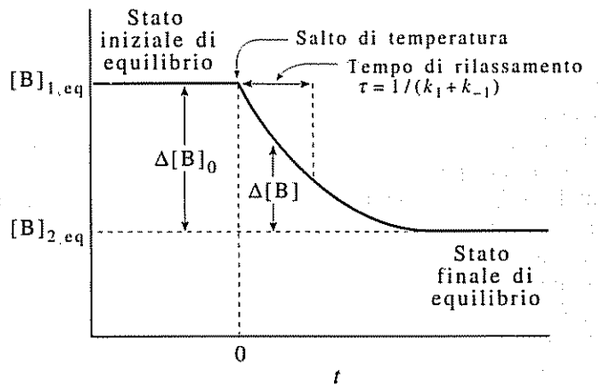


Figura 28.6
La variazione dipendente dal tempo di [B] seguendo un esperimento a salto di temperatura, per il sistema chimico dato dall'equazione 28 44, in cui le leggi cinetiche delle reazioni diretta e inversa sono del primo ordine nei reagenti. Il grafico assume che $\Delta_r H° < 0$, con cui si ha $[B]_{2,eq} < [B]_{1,eq}$. Seguendo il salto di temperatura, il valore di [B] decade esponenzialmente da $[B]_{1,eq}$ a $[B]_{2,eq}$. Il tempo di rilassamento di questo decadimento esponenziale è dato da $1/(k_1 + k_{-1})$.

dove

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \tag{28.50}$$

si chiama *tempo di rilassamento*. Notare che τ possiede l'unità del tempo ed è una misura di quanto tempo impiega $\Delta[B]$ a decadere di $1/e$ il suo valore iniziale.

La figura 28.6 illustra il grafico di $\Delta[B]$ in funzione del tempo, nel caso di un tipico esperimento a salto di temperatura. Dall'equazione 28 49, osserviamo che il grafico di $\ln(\Delta[B]/\Delta[B]_0)$ in funzione di t è lineare e possiede una pendenza pari a $-(k_1 + k_{-1})$, che è la somma delle costanti di velocità diretta e inversa col segno cambiato, per la reazione a T_2. Se conosciamo la costante di equilibrio a T_2 e le leggi cinetiche delle reazioni diretta e inversa, allora le costanti di velocità k_1 e k_{-1} si possono determinare in maniera indipendente.

Ora torniamo a considerare la reazione chimica data dall'equazione 28.43. La forma generale di questa reazione specifica è

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} P \tag{28.51}$$

Se assumiamo che le reazioni diretta e inversa siano entrambe del primo ordine nei loro rispettivi reagenti, la legge cinetica è

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[P] \tag{28.52}$$

Ponendo $\Delta[P]$ uguale a $[P] - [P]_{2,eq}$, abbiamo (esercizio 28–33)

$$\Delta[P] = \Delta[P]_0 e^{-t/\tau} \tag{28.53}$$

dove τ, il tempo di rilassamento, è dato da

$$\tau = \frac{1}{k_1([A]_{2,eq} + [B]_{2,eq}) + k_{-1}} \tag{28.54}$$

L'equazione 28.53 prevede che il grafico di $\ln(\Delta[P]/\Delta[P]_0)$ in funzione di t sia lineare e abbia una pendenza uguale a $-k_1([A]_{2,eq} - [B]_{2,eq}) - k_{-1}$. Per le reazioni chimiche che possono essere descritte dall'equazione 28.51 e obbediscono alla legge cinetica data dall'equazione 28.52, i valori di k_1 e k_{-1} si possono determinare univocamente tracciando il grafico di $\Delta[P]$ in funzione di t per campioni contenenti diverse concentrazioni totali, $[A]_{2,eq} + [B]_{2,eq}$. La reazione di dissociazione dell'acqua, equazione 28.43, soddisfa queste condizioni. È importante rendersi conto che la dinamica

Reazione	$k_1/\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	k_{-1}/s^{-1}
$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l)$	1.4×10^{11}	2.5×10^{-5}
$H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$	4.7×10^{10}	8×10^6
$H^+(aq) + CH_3COO^-(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq)$	4.5×10^{10}	7.8×10^5
$H^+(aq) + C_6H_5COO^-(aq) \rightleftharpoons C_6H_5COOH(aq)$	3.5×10^{10}	2.2×10^6
$H^+(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq)$	4.3×10^{10}	2.5×10^1
$H^+(aq) + Me_3N(aq) \rightleftharpoons Me_3NH^+(aq)$	2.5×10^{10}	4
$H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons CO_2(aq) + H_2O(l)$	5.6×10^4	4.3×10^{-2}

Tabella 28.7
Costanti di velocità di reazioni reversibili acido-base in acqua a 298 K.

della dissociazione dell'acqua non poteva essere esaminata prima dello sviluppo delle tecniche di rilassamento. Siccome la dissociazione dell'acqua cresce all'aumentare della temperatura, le concentrazioni di $H^+(aq)$ e $OH^-(aq)$ aumentano seguendo un salto di temperatura, provocando un'aumento misurabile della conduttività del sistema. Le misurazioni della conduttività in funzione del tempo seguendo un salto di temperatura fino al valore finale $T_2 = 298$ K hanno rivelato un tempo di rilassamento $\tau = 3.7 \times 10^{-5}$ s. Da queste misure del tempo di rilassamento e della costante di equilibrio ($K_c = [H_2O]/K_w = [H_2O]/[H^+][OH^-] = 5.49 \times 10^{15}$ mol$^{-1}\cdot$dm^{-3} a 298 K) per la reazione di dissociazione, si è scoperto che la costante di velocità del secondo ordine è $k_1 = 1.4 \times 10^{11}$ dm$^3\cdot$mol^{-1} s^{-1}, che è una delle costanti di velocità più elevate mai misurate. La tabella 28.7 presenta un elenco delle costanti di velocità determinate tramite misure di rilassamento per alcune reazioni reversibili acido-base.

ESEMPIO 28.7 Si usino i dati della tabella 28.7 per calcolare il tempo di rilassamento della reazione

$$H^+(aq) + C_6H_5COO^-(aq) \rightleftharpoons C_6H_5COOH(aq)$$

per un esperimento a salto di temperatura verso una temperatura finale di 298 K. La soluzione è stata inizialmente preparata aggiungendo 0.015 moli di acido benzoico in acqua in modo da ottenere una soluzione totale di un litro. Si assuma che le reazioni diretta e inversa siano entrambe del primo ordine in ognuno dei reagenti.

Soluzione
Se assumiamo che entrambe le reazioni diretta e inversa siano del primo ordine nei loro rispettivi reagenti, il tempo di rilassamento è dato dall'equazione 28.54, cioè

$$\tau = \frac{1}{k_1([H^+]_{2,eq} + [C_6H_5COO^-]_{2,eq}) + k_{-1}} \tag{1}$$

Dalla tabella 28.7, abbiamo $k_1 = 3.5 \times 10^{10}$ dm$^3\cdot$mol$^{-1}\cdot$s^{-1} e $k_{-1} = 2.2 \times 10^6$ s^{-1} a 298 K. La costante di equilibrio è $K_c = k_1/k_{-1} = 1.6 \times 10^4$ dm$^3\cdot$mol^{-1}. La concentrazione iniziale di acido benzoico è 0.015 mol$\cdot$dm^{-3}, quindi all'equilibrio (a 298 K)

$$K_c = 1.6 \times 10^4 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1} = \frac{0.015 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} - x}{x^2}$$

in cui x è la concentrazione di acido dissociato. La soluzione di questa equazione rispetto a x dà

$$x = [H^+]_{2,eq} = [C_6H_5COO^-]_{2,eq} = 9.4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Sostituendo questi valori nell'equazione 1 si ottiene un tempo di rilassamento uguale a

$$\tau = \frac{1}{(3.5 \times 10^{10}\ \text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}\,\text{s}^{-1})((2)(9.4 \times 10^{-4}\ \text{mol}\,\text{dm}^{-3})) + 2.2 \times 10^{6}\ \text{s}^{-1}}$$
$$= 1.5 \times 10^{-8}\ \text{s}$$

28.7. Le costanti di velocità in molti casi dipendono fortemente dalla temperatura

Le velocità delle reazioni chimiche quasi sempre dipendono fortemente dalla temperatura. La figura 28.7 mostra la dipendenza dalla temperatura delle velocità di vari tipi di reazione. La dipendenza dalla temperatura illustrata in (a) è la più comune, ed è quella che tratteremo in dettaglio. Le altre due curve della figura illustrano (b) una reazione che che diventa esplosiva ad una certa temperatura di soglia e (c) una reazione controllata da un enzima, che a sua volta viene disattivato ad alte temperature.

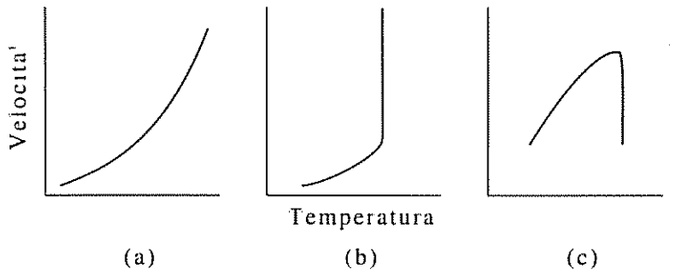


Figura 28.7
Alcuni esempi di dipendenza dalla temperatura delle velocità di reazione (a) Il tipo più comune, in cui la velocità cresce essenzialmente in modo esponenziale con l'inverso della temperatura (b) Una reazione che diventa esplosiva ad una certa temperatura di soglia (c) Una reazione controllata da un enzima, che a sua volta viene disattivato ad alte temperature.

La dipendenza dalla temperatura della velocità di una reazione è dovuta alla dipendenza dalla temperatura della costante di velocità della reazione. Per il caso più frequente, illustrato nella figura 28.7a, la dipendenza dalla temperatura della costante di velocità viene approssimativamente descritta dall'equazione empirica

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad (28.55)$$

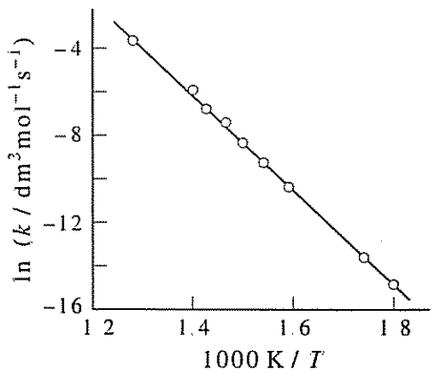


Figura 28.8
Grafico di $\ln k$ in funzione di $1/T$ per la reazione $2\,HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$. Il miglior adattamento dei dati sperimentali ad una retta dà $A = 7.94 \times 10^{10}\ \text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}$ e $E_a = 184\ \text{kJ}\,\text{mol}^{-1}$.

dove E_a ha le unità dell'energia. Se E_a è indipendente dalla temperatura, l'equazione 28.55 si può integrare per dare

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (28.56)$$

ossia

$$k = Ae^{-E_a/RT} \qquad (28.57)$$

dove A è una costante. Di solito la costante A viene denominata *fattore pre-esponenziale*, mentre E_a viene chiamata *energia di attivazione*. L'equazione 28.56 prevede che il grafico di $\ln k$ in funzione di $1/T$ sia lineare con intercetta $\ln A$ e pendenza $-E_a/R$. La figura 28.8 illustra il grafico di $\ln k$ in funzione di $1/T$ per la reazione $2\,HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$. La curva continua è il miglior adattamento di una linea retta ai dati sperimentali (cerchi). La pendenza di questa retta fornisce un'energia di attivazione pari a 184 $\text{kJ}\,\text{mol}^{-1}$. A partire dall'intercetta, si trova che A è uguale a $7.94 \times 10^{10}\ \text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}$.

ESEMPIO 28.8 La costante di velocità della reazione

$$2\,HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

è $1.22 \times 10^{-6}\ \text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}$ a 575 K e $2.50 \times 10^{-3}\ \text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}$ a 716 K. Fare una stima del valore di E_a a partire da questi dati

Soluzione
Assumendo che l'energia di attivazione e il fattore pre-esponenziale siano indipendenti dalla temperatura, le costanti di velocità $k(T_1)$ e $k(T_2)$ per la stessa reazione rispettivamente alle temperature T_1 e T_2, sono date da

$$k(T_1) = Ae^{-E_a/RT_1} \qquad \text{e} \qquad k(T_2) = Ae^{-E_a/RT_2}$$

Dividendo la prima equazione per la seconda e prendendo il logaritmo del risultato, abbiamo

$$\ln \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

La soluzione di questa espressione rispetto a E_a e la sostituzione dei dati precedenti ci dà

$$E_a = R\left(\frac{T_1T_2}{T_1 - T_2}\right)\ln\frac{k(T_1)}{k(T_2)}$$
$$= (8.315\ \text{J}\,\text{K}^{-1}\,\text{mol}^{-1})\left(\frac{(716\ \text{K})(575\ \text{K})}{575\ \text{K} - 716\ \text{K}}\right)\ln\frac{1.22 \times 10^{-6}\ \text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}}{2.50 \times 10^{-3}\ \text{dm}^3\,\text{mol}^{-1}\,\text{s}^{-1}}$$
$$= 185\ \text{kJ}\,\text{mol}^{-1}$$

Nel corso del decennio iniziato nel 1880, il chimico svedese Svante Arrhenius scoprì che l'equazione 28.57 descrive la dipendenza dalla temperatura delle costanti di velocità di molte reazioni, e la utilizzò per sviluppare un modello generale che spieghi come avvengono le reazioni. Arrhenius notò che l'intensità dell'effetto della temperatura sulle velocità di reazione era troppo grande per essere spiegato in termini del solo scambio di energia traslazionale tra i reagenti. Perciò, come criterio affinché una reazione avvenga, egli richiese più di una semplice collisione tra i reagenti. Grazie al suo contributo nel campo della cinetica chimica, l'equazione 28.57 viene ora chiamata *equazione di Arrhenius*.

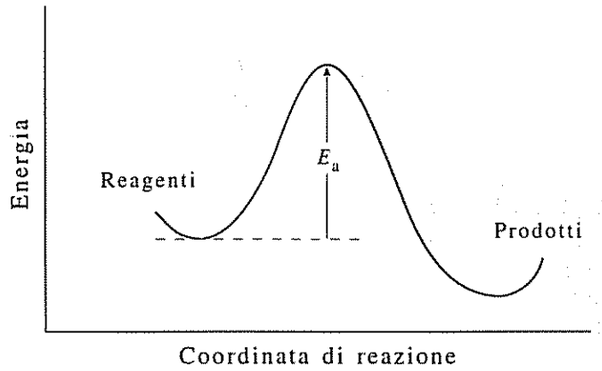


Figura 28.9
Disegno schematico del profilo energetico di una reazione chimica. Per trasformarsi nei prodotti, i reagenti devono acquisire un'energia superiore alla barriera di attivazione. La coordinata di reazione rappresenta le variazioni della lunghezza di legame e degli angoli di legame che avvengono al procedere della reazione dai reagenti ai prodotti.

Se pensiamo all'energia di attivazione come all'energia che si deve somministrare per permettere ai reagenti di combinarsi, possiamo descrivere una reazione chimica in termini del semplice diagramma energetico mostrato nella figura 28.9. Diciamo che la reazione chimica procede dai reagenti verso i prodotti lungo una *coordinata di reazione*. In generale, la coordinata di reazione è multidimensionale, rappresentando le lunghezze di legame e gli angoli di legame associati al processo chimico. In alcuni casi, la coordinata di reazione è banale. Per esempio, nel caso della dissociazione termica di $I_2(g)$, la coordinata di reazione è la lunghezza del legame I–I. Per molte reazioni chimiche, tuttavia, è difficile visualizzare la coordinata di reazione.

Sebbene l'equazione di Arrhenius venga utilizzata estensivamente per determinare le energie di attivazione delle reazioni chimiche, per alcune reazioni il grafico di $\ln k$ in funzione di $1/T$ non è lineare. Tale andamento non lineare si può ora giustificare a livello teorico e molte teorie moderne delle velocità di reazione prevedono che le costanti di velocità si comportino secondo la formula

$$k = aT^m e^{-E'/RT} \tag{28.58}$$

dove a, E' e m sono costanti indipendenti dalla temperatura. A seconda delle assunzioni della teoria cinetica, la costante m assume valori diversi, ad esempio, 1, 1/2, −1/2. Se si conosce m, si può determinare la costante E' a partire dalla pendenza del grafico di $\ln(k/T^m)$ in funzione di $1/T$. Se m è sconosciuta, il suo valore è molto difficile da determinare a partire dai dati sperimentali, perché la dipendenza esponenziale di $k(T)$ da $1/T$ di solito domina la dipendenza dalla potenza di T. Nel prossimo paragrafo, esploreremo un modello frequentemente utilizzato, la teoria dello stato di transizione, che prevede un'equazione della forma data nella 28.58.

ESEMPIO 28.9 Qual è la relazione tra l'energia di attivazione di Arrhenius, E_a, e il fattore pre-esponenziale, A, e le costanti m, a e E' che compaiono nell'equazione 28.58?

Soluzione
Usando l'equazione 28.55, possiamo definire l'energia di attivazione come

$$E_a = RT^2 \frac{d\ln k}{dT} \tag{28.59}$$

La sostituzione dell'equazione 28.58 in questa espressione dà

$$E_a = E' + mRT$$

Risolvendo rispetto a E' e sostituendo il risultato nell'equazione 28.58, poi confrontando ciò che si ottiene con l'equazione 28.57 vediamo che vale

$$A = aT^m e^m$$

28.8. Si può fare uso della teoria dello stato di transizione per calcolare le costanti di velocità

In questo paragrafo, discuteremo brevemente una teoria delle velocità di reazione chiamata *teoria del complesso attivato* o *teoria dello stato di transizione*. Tale teoria fu sviluppata negli anni Trenta, principalmente da Henry Eyring, e concentra l'attenzione sulla specie transitoria in prossimità della cima della barriera di attivazione della reazione. Questa specie si chiama *complesso attivato* o *stato di transizione*, da cui discendono i nomi della teoria.

Si consideri la reazione

$$\mathrm{A + B \longrightarrow P}$$

per la quale la legge cinetica è data da

$$\frac{dP}{dt} = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \tag{28.60}$$

La teoria del complesso attivato propone che i reagenti e il complesso attivato siano in equilibrio reciproco e che la reazione venga descritta attraverso il seguente processo composto da due passaggi

$$\mathrm{A + B \rightleftharpoons AB^{\ddagger} \longrightarrow P} \tag{28.61}$$

La specie $AB^{\ddagger}$ è il complesso attivato. L'espressione della costante di equilibrio tra i reagenti e il complesso attivato è (paragrafo 26–2)

$$K_c^{\ddagger} = \frac{[\mathrm{AB^{\ddagger}}]/c^\circ}{[\mathrm{A}]/c^\circ[\mathrm{B}]/c^\circ} = \frac{[\mathrm{AB^{\ddagger}}]c^\circ}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]} \tag{28.62}$$

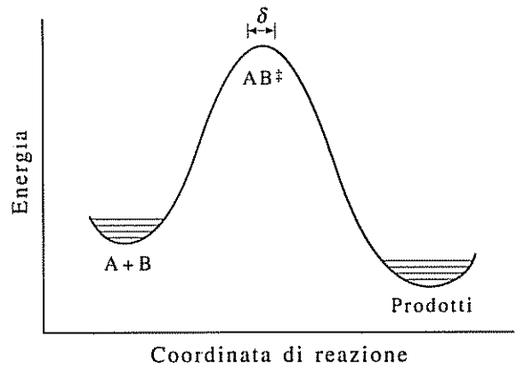


Figura 28.10
Diagramma energetico unidimensionale per la reazione data dall'equazione 28.61. Il complesso attivato, $AB^{\ddagger}$, esiste per definizione nella piccola regione δ, centrata attorno al massimo della barriera.

dove c° è la concentrazione dello stato standard (spesso si assume che sia 1.00 mol·dm^{-3}). Usando i risultati del paragrafo 26–8, si può scrivere $K_c^\ddagger$ in termini di funzioni di partizione

$$K_c^\ddagger = \frac{(q^\ddagger/V)c^\circ}{(q_A/V)(q_B/V)} \tag{28.63}$$

dove q_A, q_B e $q^\ddagger$ sono rispettivamente le funzioni di partizione di A, B e AB‡.

Si assume che il complesso attivato sia stabile in una piccola regione di larghezza δ centrata sul massimo della barriera (figura 28.10). Il processo a due passaggi dato dall'equazione 28.61 prevede che la velocità della reazione sia il prodotto della concentrazione del complesso attivato [AB‡] e ν_c, la frequenza con cui questi complessi attraversano la cima della barriera, ovvero

$$\frac{dP}{dt} = \nu_c[AB^\ddagger] \tag{28.64}$$

Le equazioni 28.64 e 28.60 forniscono due espressioni diverse, però equivalenti, della velocità di reazione. Risolvendo l'equazione 28.62 rispetto a [AB‡] e sostituendo l'espressione risultante nella 28.64, poi uguagliando il risultato all'equazione 28.60 abbiamo

$$\frac{dP}{dt} = k[A][B] = \nu_c[AB^\ddagger] = \nu_c\frac{[A][B]K_c^\ddagger}{c^\circ}$$

cioè

$$k = \frac{\nu_c K_c^\ddagger}{c^\circ} \tag{28.65}$$

Notare che k possiede le unità di (concentrazione)$^{-1}$·s^{-1}.

Nello scrivere l'equazione 28.64, abbiamo considerato che il moto del sistema reagente sulla cima della barriera sia un moto di traslazione unidimensionale. La funzione di partizione traslazionale, q_{tras}, corrispondente ad un moto di traslazione unidimensionale è (esercizio 18–3)

$$q_{tras} = \frac{(2\pi m^\ddagger k_B T)^{1/2}}{h}\delta \tag{28.66}$$

dove $m^\ddagger$ è la massa del complesso attivato. Possiamo scrivere la funzione di partizione del complesso attivato come $q^\ddagger = q_{tras}q_{int}^\ddagger$, in cui $q_{int}^\ddagger$ tiene conto di tutti i gradi di libertà rimanenti del complesso attivato. Ora possiamo riscrivere l'equazione 28.63 nel modo che segue

$$K_c^\ddagger = \frac{(2\pi m^\ddagger k_B T)^{1/2}}{h}\delta\frac{(q_{int}^\ddagger/V)c^\circ}{(q_A/V)(q_B/V)} \tag{28.67}$$

La sostituzione dell'equazione 28.67 nella 28.65 ci dà la seguente espressione della costante di velocità di reazione

$$k = \nu_c\frac{(2\pi m^\ddagger k_B T)^{1/2}}{hc^\circ}\delta\frac{(q_{int}^\ddagger/V)c^\circ}{(q_A/V)(q_B/V)} \tag{28.68}$$

L'equazione 28.68 contiene due grandezze, ν_c e δ, che non sono ben definite e sono difficili da determinare. Comunque, il loro prodotto si può porre uguale alla velocità media con cui il complesso attivato attraversa la barriera, $\langle u_{ac}\rangle$, dove $\langle u_{ac}\rangle = \nu_c\delta$. Dal momento che abbiamo assunto che i reagenti e il complesso attivato sono in equilibrio, possiamo usare la distribuzione di Maxwell-Boltzmann unidimensionale (equazione 27.33) per calcolare $\langle u_{ac}\rangle$, ossia

$$\langle u_{ac}\rangle = \int_0^\infty uf(u)du = \left(\frac{m^\ddagger}{2\pi k_B T}\right)^{1/2}\int_0^\infty ue^{-m^\ddagger u^2/2k_B T}du = \left(\frac{k_B T}{2\pi m^\ddagger}\right)^{1/2} \tag{28.69}$$

Si noti che abbiamo integrato solo sui valori positivi di u perché stiamo considerando solo quei complessi attivati che oltrepassano la barriera nella direzione che va dai reagenti ai prodotti. Sostituendo l'equazione 28.69 nella 28.68 per $\nu_c\delta$ si ha l'espressione della costante di velocità secondo la teoria dello stato di transizione

$$k = \frac{k_B T}{hc^\circ}\frac{(q_{int}^\ddagger/V)c^\circ}{(q_A/V)(q_B/V)} = \frac{k_B T}{hc^\circ}K_c^\ddagger \tag{28.70}$$

Definiamo l'energia di Gibbs standard di attivazione, $\Delta^\ddagger G^\circ$, come la variazione di energia di Gibbs nel passare dai reagenti alla concentrazione c° allo stato di transizione alla concentrazione c°. La relazione tra $\Delta^\ddagger G^\circ$ e $K_c^\ddagger$ è

$$\Delta^\ddagger G^\circ = -RT\ln K_c^\ddagger \tag{28.71}$$

Possiamo fare uso dell'equazione 28.71 per esprimere la costante di velocità k in termini di $\Delta^\ddagger G^\circ$. Risolvendo l'equazione 28.71 rispetto a $K_c^\ddagger$ e sostituendo il risultato nell'equazione 28.70, otteniamo

$$k(T) = \frac{k_B T}{hc^\circ}e^{-\Delta^\ddagger G^\circ/RT} \tag{28.72}$$

Si può esprimere $\Delta^\ddagger G^\circ$ in termini di $\Delta^\ddagger H^\circ$, l'entalpia standard di attivazione, e $\Delta^\ddagger S^\circ$, l'entropia standard di attivazione, introducendo

$$\Delta^\ddagger G^\circ = \Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ \tag{28.73}$$

che, per sostituzione nell'equazione 28.72, ci dà

$$k(T) = \frac{k_B T}{hc^\circ}e^{\Delta^\ddagger S^\circ/R}e^{-\Delta^\ddagger H^\circ/RT} \tag{28.74}$$

Possiamo esprimere l'energia di attivazione di Arrhenius E_a in termini di $\Delta^\ddagger H^\circ$ e il fattore A di Arrhenius in termini di $\Delta^\ddagger S^\circ$. Derivando il logaritmo dell'equazione 28.70 rispetto alla temperatura abbiamo

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d\ln K_c^\ddagger}{dT} \tag{28.75}$$

Sfruttando il fatto che vale $d\ln K_c/dT = \Delta U^\circ/RT^2$ per il sistema di un gas ideale (si veda l'esercizio 28–14), possiamo riscrivere l'equazione 28.75 come

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta^\ddagger U^\circ}{RT^2} \tag{28.76}$$

Inoltre, abbiamo $\Delta^\ddagger H^\circ = \Delta^\ddagger U^\circ + \Delta^\ddagger PV = \Delta^\ddagger U^\circ + RT\Delta^\ddagger n = \Delta^\ddagger U^\circ - RT$, per la reazione data dall'equazione 28.61, quindi possiamo riscrivere l'equazione 28.76 nel modo seguente

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{\Delta^\ddagger H^\circ + 2RT}{RT^2} \tag{28.77}$$

Il confronto dell'equazione 28.77 con la 28.55 ci dà

$$E_a = \Delta^\ddagger H^\circ + 2RT \tag{28.78}$$

Risolvendo questa espressione rispetto a $\Delta^\ddagger H^\circ$ e sostituendo il risultato nell'equazione 28.74 otteniamo

$$k(T) = \frac{e^2 k_B T}{hc^\circ}e^{\Delta^\ddagger S^\circ/R}e^{-E_a/RT} \tag{28.79}$$

Pertanto, in termini dell'interpretazione termodinamica della teoria dello stato di transizione, il fattore A di Arrhenius A è dato da

$$A = \frac{e^2 k_B T}{hc^\circ}e^{\Delta^\ddagger S^\circ/R} \tag{28.80}$$

ESEMPIO 28.10 L'energia di attivazione di Arrhenius e il fattore pre-esponenziale nel caso della reazione

$$H(g) + Br_2(g) \longrightarrow HBr(g) + Br(g)$$

sono rispettivamente uguali a 15 5 kJ·mol^{-1} e 1.09×10^{11} dm^3·mol^{-1}·s^{-1}. Quanto valgono $\Delta^\ddagger H^\circ$ e $\Delta^\ddagger S^\circ$ a 1000 K, basandosi su uno stato standard di 1.00 mol·dm^{-3}? Assumere un comportamento di gas ideale.

Soluzione
Le equazioni 28.78 e 28.80 danno

$$\begin{aligned}\Delta^\ddagger H^\circ &= E_a - 2RT \\ &= 15.5 \text{ kJ·mol}^{-1} - (2)(8.314 \text{ J·mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(1000 \text{ K}) \\ &= -1.13 \text{ kJ·mol}^{-1}\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}\Delta^\ddagger S^\circ &= R \ln \frac{hAc^\circ}{e^2 k_B T} \\ &= (8.314 \text{ J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}) \\ &\quad \times \ln\left\{\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J·s})(1.09 \times 10^{11} \text{ dm}^3\text{·mol}^{-1}\text{·s}^{-1})(1.00 \text{ mol·dm}^{-3})}{e^2(1.381 \times 10^{-23} \text{ J·K}^{-1})(1000 \text{ K})}\right\} \\ &= -60.3 \text{ J·K}^{-1}\text{·mol}^{-1}\end{aligned}$$

Notare che il valore di $\Delta^\ddagger S^\circ$, come quello di una costante di equilibrio, dipende dalla scelta dello stato standard.

I valori di $\Delta^\ddagger S^\circ$ forniscono informazioni sulle strutture relative del complesso attivato e dei reagenti. Un valore positivo indica che la struttura del complesso attivato è meno ordinata rispetto ai reagenti, mentre un valore negativo sta ad indicare una struttura più ordinata rispetto ai reagenti.

Esercizi

28–1. Per ognuna delle seguenti reazioni chimiche, calcolare il grado di avanzamento di reazione all'equilibrio a 298.15 K ed un bar. (Si veda il paragrafo 26–4.)

(a) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g)$ $\quad \Delta_r G^\circ = -190.54$ kJ·mol^{-1}

Quantità iniziali: una mole di $H_2(g)$ e $Cl_2(g)$ e zero moli di $HCl(g)$.

(b) $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$ $\quad \Delta_r G^\circ = 173.22$ kJ·mol^{-1}

Quantità iniziali: una mole di $N_2(g)$ e $O_2(g)$ e zero moli di $NO(g)$.

28–2. L'ossido di biazoto, N_2O, si decompone secondo l'equazione

$$2\,N_2O(g) \longrightarrow 2\,N_2(g) + O_2(g)$$

Sotto certe condizioni a 900 K, la velocità della reazione è 6.16×10^{-6} mol·dm^{-3}·s^{-1}. Calcolare i valori di $d[N_2O]/dt$, $d[N_2]/dt$ e $d[O_2]/dt$.

28–3. Si supponga che la reazione dell'esercizio 28–2 venga eseguita in un contenitore di 2.67 dm^3. Si calcoli il valore di $d\xi/dt$ corrispondente alla velocità di reazione di 6.16×10^{-6} mol·dm^{-3}·s^{-1}

28–4. L'ossidazione del perossido di idrogeno da parte del permanganato avviene secondo l'equazione

$$2\,KMnO_4(aq) + 3\,H_2SO_4(aq) + 5\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,MnSO_4(aq) + 8\,H_2O(l) + 5\,O_2(g) + K_2SO_4(aq)$$

Definire v, la velocità di reazione, in termini di ciascuno dei reagenti e dei prodotti.

28–5. La costante di velocità del secondo ordine per la reazione

$$O(g) + O_3(g) \longrightarrow 2\,O_2(g)$$

è 1.26×10^{-15} cm^3·molecola^{-1}·s^{-1}. Determinare il valore della costante di velocità in unità di dm^3·mol^{-1}·s^{-1}.

28–6. La definizione della velocità di reazione in termini della concentrazione molare (equazione 28.5) assume che il volume resti costante durante il corso della reazione. Si ricavi un'espressione per la velocità di reazione in termini della concentrazione molare di un reagente A nel caso in cui il volume varia durante la reazione.

28–7. Ricavare la legge cinetica integrata di una reazione di ordine zero nella concentrazione dei reagenti.

28–8. Determinare la legge cinetica della reazione descritta da

$$NO(g) + H_2(g) \longrightarrow \text{prodotti}$$

a partire dai dati della velocità iniziale elencati qui sotto.

$P_0(H_2)$/torr	$P_0(NO)$/torr	v_0/torr s^{-1}
400	159	34
400	300	125
289	400	160
205	400	110
147	400	79

Calcolare la costante di velocità di questa reazione.

28–9. Il cloruro di solforile si decompone secondo l'equazione

$$SO_2Cl_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$$

Determinare l'ordine della reazione rispetto a $SO_2Cl_2(g)$ dai dati seguenti sulla velocità iniziale raccolti a 298.15 K.

$[SO_2Cl_2]_0$/mol dm^{-3}	0.10	0.37	0.76	1.22
v_0/mol dm^{-3} s^{-1}	2.24×10^{-6}	8.29×10^{-6}	1.71×10^{-5}	2.75×10^{-5}

Calcolare la costante di velocità di questa reazione a 298.15 K.

28–10. Si consideri la reazione descritta da

$$Cr(H_2O)_6^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \longrightarrow Cr(H_2O)_5(SCN)^{2+}(aq) + H_2O(l)$$

per la quale si sono ottenuti i dati seguenti sulla velocità iniziale a 298.15 K.

$[Cr(H_2O)_6^{3+}]_0$/mol dm^{-3}	$[SCN^-]_0$/mol dm^{-3}	v_0/mol dm^{-3} s^{-1}
1.21×10^{-4}	1.05×10^{-5}	2.11×10^{-11}
1.46×10^{-4}	2.28×10^{-5}	5.53×10^{-11}
1.66×10^{-4}	1.02×10^{-5}	2.82×10^{-11}
1.83×10^{-4}	3.11×10^{-5}	9.44×10^{-11}

Si determinino la legge cinetica della reazione e la costante di velocità a 298.15 K. Si assuma che gli ordini siano numeri interi.

28–11. Si consideri la reazione catalizzata da basi

$$OCl^-(aq) + I^-(aq) \longrightarrow OI^-(aq) + Cl^-(aq)$$

Si usino i dati seguenti sulle velocità iniziali per determinare la legge cinetica e la corrispondente costante di velocità della reazione.

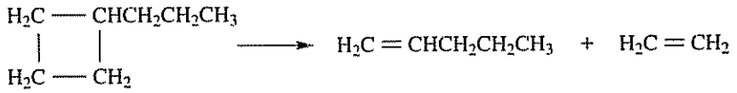
$[OCl^-]$/mol dm^{-3}	$[I^-]$/mol dm^{-3}	$[OH^-]$/mol dm^{-3}	v_0/mol dm^{-3} s^{-1}
1.62×10^{-3}	1.62×10^{-3}	0.52	3.06×10^{-4}
1.62×10^{-3}	2.88×10^{-3}	0.52	5.44×10^{-4}
2.71×10^{-3}	1.62×10^{-3}	0.84	3.16×10^{-4}
1.62×10^{-3}	2.88×10^{-3}	0.91	3.11×10^{-4}

28–12. La reazione

$$SO_2Cl_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$$

è del primo ordine e possiede una costante di velocità di 2.24×10^{-5} s^{-1} a 320 °C. Calcolare il tempo di dimezzamento della reazione. Quale frazione di un campione di $SO_2Cl_2(g)$ rimane dopo aver riscaldato per 5.00 ore a 320 °C? Quanto tempo impiega un campione di $SO_2Cl_2(g)$, mantenuto a 320 °C, a decomporsi per il 92.0% della quantità iniziale?

28–13. Il tempo di dimezzamento della seguente reazione di decomposizione in fase gassosa si scopre essere indipendente dalla concentrazione iniziale del reagente.



Determinare la legge cinetica e la legge cinetica integrata di questa reazione.

28–14. Il perossido di idrogeno, H_2O_2, si decompone in acqua attraverso un processo cinetico del primo ordine. Una soluzione di 0.156-mol dm^{-3} di H_2O_2 in acqua possiede una velocità iniziale pari a 1.14×10^{-5} mol dm^{-3} s^{-1}. Calcolare la costante di velocità e il tempo di dimezzamento della reazione di decomposizione.

28–15. Una certa reazione del primo ordine giunge ad un livello di completamento del 24.0% in 19.7 minuti. Quanto tempo impiega la reazione per essere completa al 85.5%? Si calcoli la costante di velocità della reazione.

28–16. La reazione di sostituzione nucleofila

$$PhSO_2SO_2Ph(sol) + N_2H_2(sol) \longrightarrow PhSO_2NHNH_2(sol) + PhSO_2H(sol)$$

è stata analizzata in soluzione di cicloesano a 300 K. Si è trovato che la legge cinetica è del primo ordine in $PhSO_2SO_2Ph$. Per una concentrazione iniziale di $[PhSO_2SO_2Ph]_0 = 3.15 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3}, sono stati rilevati i seguenti dati sulla velocità. Determinare la legge cinetica e la costante di velocità di questa reazione.

$[N_2H_2]_0/10^{-2}$ mol dm^{-3}	0.5	1.0	2.4	5.6
v/mol dm^{-3} s^{-1}	0.085	0.17	0.41	0.95

28–17. Dimostrare che se A reagisce per formare B o C secondo

$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad o \qquad A \xrightarrow{k_2} C$$

allora vale

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

Far vedere ora che $t_{1/2}$, il tempo di dimezzamento di A, è dato da

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1 + k_2}$$

Mostrare che si ha $[B]/[C] = k_1/k_2$ per tutti i tempi t. Per l'insieme di condizioni iniziali $[A] = [A]_0, [B]_0 = [C]_0 = 0$ e $k_2 = 4k_1$, disegnare [A], [B] e [C] in funzione del tempo sullo stesso grafico.

I sei esercizi seguenti hanno a che fare con il decadimento degli isotopi radioattivi, che è un processo del primo ordine. Quindi, se $N(t)$ è il numero di un isotopo radioattivo al tempo t, allora $N(t) = N(0)e^{-kt}$, dove $N(0)$ è il numero corrispondente a $t = 0$. Nel trattare il decadimento radioattivo, usiamo il tempo di decadimento, $t_{1/2} = 0.693/k$, quasi esclusivamente per descrivere la velocità di decadimento (la cinetica di decadimento).

28–18. Ordinate un campione di Na_3PO_4 contenente il radioisotopo fosforo-32 ($t_{1/2}$ = 14.3 giorni). Se la spedizione impiega due settimane a viaggiare, quanto rimane dell'attività originale quando ricevete il campione?

28–19. Il rame-64 ($t_{1/2}$ = 12.8 ore) viene usato nella scansione del cervello per i tumori e negli studi del morbo di Wilson (un disturbo caratterizzato dall'incapacità di metabolizzare il rame). Calcolare il numero di giorni necessari ad una dose somministrata di rame-64 per scendere allo 0.10% del valore iniziale iniettato. Assumere che non vi sia nessuna perdita di rame-64 eccetto che per decadimento radioattivo.

28–20. Lo zolfo–38 può essere incorporato all'interno delle proteine per seguire certi aspetti del metabolismo proteico. Se un campione di proteine possiede inizialmente una attività di 10 000 disintegrazioni $\cdot\ min^{-1}$, si calcoli l'attività 6.00 h più tardi. Il tempo di dimezzamento dello zolfo–38 è 2.84 h. *Suggerimento*: Usare il fatto che la velocità di decadimento è proporzionale a $N(t)$ nel caso di un processo del primo ordine.

28–21. Il radioisotopo fosforo–32 può essere incorporato all'interno degli acidi nucleici per seguire certi aspetti del loro metabolismo. Se un acido nucleico posside inizialmente una attività di 40 000 disintegrazioni $\cdot\ min^{-1}$, calcolare l'attività 220 ore più tardi. Il tempo di dimezzamento del fosforo–32 è di 14.28 giorni. *Suggerimento*: Usare il fatto che la velocità di decadimento è proporzionale a $N(t)$ nel caso di un processo del primo ordine.

28–22. L'uranio–238 decade in piombo 206 con un tempo di dimezzamento di 4.51×10^9 anni. Un campione di sedimento oceanico contiene 1.50 mg di uranio 238 e 0.460 mg di piombo 206. Dare una stima dell'età del sedimento assumendo che il piombo 206 sia stato originato solamente dal decadimento dell'uranio e che lo stesso piombo 206 non decada.

28–23. Il metodo di datazione potassio-argon viene usato in geologia e in archeologia per datare le rocce sedimentarie. Il potassio–40 decade attraverso due cammini differenti

$$^{40}_{19}\mathrm{K} \longrightarrow {}^{40}_{20}\mathrm{Ca} + {}^{0}_{-1}e \qquad (89.3\%)$$

$$^{40}_{19}\mathrm{K} \longrightarrow {}^{40}_{18}\mathrm{Ar} + {}^{0}_{1}e \qquad (10.7\%)$$

Il tempo di decadimento complessivo del potassio–40 è 1.3×10^9 anni. Si faccia una stima dell'età delle rocce sedimentarie aventi un rapporto tra argon–40 e potassio–40 pari a 0.0102 (Si veda l'esercizio 28–17.)

28–24. In questo esercizio, ricaveremo l'equazione 28.32 dalla legge cinetica (equazione 28.31)

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \qquad (1)$$

Si usi la stechiometria di reazione dell'equazione 28.30 per mostrare che $[\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}]$. Si sfrutti questo risultato per dimostrare che l'equazione 1 si può scrivere come segue

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]\{[\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}]\}$$

Ora si separino le variabili e poi si integri l'equazione ottenuta con le sue condizioni iniziali per ricavare il risultato desiderato, l'equazione 28.32:

$$kt = \frac{1}{[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{B}]_0} \ln \frac{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{B}][\mathrm{A}]_0}$$

28–25. L'equazione 28.32 è indeterminata se $[\mathrm{A}]_0 = [\mathrm{B}]_0$. Usare la regola di L'Hopital per far vedere che l'equazione 28.32 si riduce all'equazione 28.33 quando $[\mathrm{A}]_0 = [\mathrm{B}]_0$. (*Suggerimento*: Porre $[\mathrm{A}] = [\mathrm{B}] + x$ e $[\mathrm{A}]_0 = [\mathrm{B}]_0 + x$.)

28–26. Il nitrato di uranile si decompone secondo

$$\mathrm{UO_2(NO_3)_2(s)} \longrightarrow \mathrm{UO_3(s)} + 2\,\mathrm{NO_2(g)} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2(g)}$$

La legge cinetica di questa reazione è del primo ordine nella concentrazione del nitrato di uranile. I dati seguenti sono stati registrati per la reazione a 25.0 °C.

t/min	0	20.0	60.0	180.0	360.0
$[\mathrm{UO_2(NO_3)_2}]$/mol·dm^{-3}	0.01413	0.01096	0.00758	0.00302	0.00055

Calcolare la costante di velocità di questa reazione a 25.0 °C.

28–27. Di seguito sono elencati i dati sulla decomposizione del nitrato di uranile (esercizio 28–26) a 350 °C.

t/min	0	6.0	10.0	17.0	30.0	60.0
$[\mathrm{UO_2(NO_3)_2}]$/mol·dm^{-3}	0.03802	0.02951	0.02089	0.01259	0.00631	0.00191

Calcolare la costante di velocità di questa reazione a 350 °C.

28–28. I dati che seguono sono stati ottenuti per la reazione

$$2\,\mathrm{N_2O(g)} \longrightarrow 2\,\mathrm{N_2(g)} + \mathrm{O_2(g)}$$

a 900 K.

t/s	0	3146	6494	13 933
$[\mathrm{N_2O}]$/mol·dm^{-3}	0.521	0.416	0.343	0.246

La legge cinetica di questa reazione è del secondo ordine nella concentrazione di $\mathrm{N_2O}$. Calcolare la costante di velocità di questa reazione di decomposizione.

28–29. Si consideri una reazione chimica

$$\mathrm{A} \longrightarrow \text{prodotti}$$

che obbedisce alla legge cinetica

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]^n$$

dove n, l'ordine di reazione, può essere qualsiasi numero eccetto $n = 1$. Si separino le variabili di concentrazione e di tempo, poi si integri l'espressione ottenuta assumendo che la concentrazione di A sia $[\mathrm{A}]_0$ al tempo $t = 0$ e sia $[\mathrm{A}]$ al tempo t per dimostrare che

$$kt = \frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{[\mathrm{A}]^{n-1}} - \frac{1}{[\mathrm{A}]_0^{n-1}}\right) \qquad n \neq 1 \qquad (1)$$

Si usi l'equazione 1 per far vedere che il tempo di dimezzamento di una reazione di ordine n è

$$kt_{1/2} = \frac{1}{n-1}\frac{2^{n-1}-1}{[\mathrm{A}]_0^{n-1}} \qquad n \neq 1 \qquad (2)$$

Si mostri che questo risultato si riduce all'equazione 28.29 per $n = 2$.

28–30. Far vedere che l'equazione 1 dell'esercizio 28–29 si può scrivere nella forma

$$\frac{\left(\dfrac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]}\right)^x - 1}{x} = k[\mathrm{A}]_0^x t$$

con $x = n - 1$. Usare ora la regola di L'Hopital per dimostrare che

$$\ln \frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} = -kt$$

per $n = 1$. (Ricordarsi che $da^x/dx = a^x \ln a$.)

28–31. I dati che seguono sono stati ottenuti per la reazione

$$\mathrm{N_2O(g)} \longrightarrow \mathrm{N_2(g)} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2(g)}$$

$[\mathrm{N_2O}]_0$/mol dm^{-3}	1.674×10^{-3}	4.458×10^{-3}	9.300×10^{-3}	1.155×10^{-2}
$t_{1/2}$/s	1200	470	230	190

Assumere che la legge cinetica di questa reazione sia

$$-\frac{d[\mathrm{N_2O}]}{dt} = k[\mathrm{N_2O}]^n$$

e utilizzare l'equazione 2 dell'esercizio 28–29 per determinare l'ordine di reazione di $\mathrm{N_2O}$ disegnando $\ln t_{1/2}$ in funzione di $\ln[\mathrm{A}]_0$. Calcolare la costante di velocità di questa reazione di decomposizione.

28–32. In questo esercizio ricaveremo l'equazione 28.39 dalla 28.38. Risistemare l'equazione 28.38 in modo che diventi

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{(k_1 + k_{-1})[\mathrm{A}] - k_{-1}[\mathrm{A}]_0} = -dt$$

e integrare per ottenere

$$\ln\{(k_1 + k_{-1})[\mathrm{A}] - k_{-1}[\mathrm{A}]_0\} = -(k_1 + k_{-1})t + \text{costante}$$

ovvero

$$(k_1 + k_{-1})[\mathrm{A}] - k_{-1}[\mathrm{A}]_0 = ce^{-(k_1+k_{-1})t}$$

dove c è una costante. Far vedere che $c = k_1[\mathrm{A}]_0$ e che

$$(k_1 + k_{-1})[\mathrm{A}] - k_{-1}[\mathrm{A}]_0 = k_1[\mathrm{A}]_0 e^{-(k_1+k_{-1})t} \qquad (1)$$

Adesso fare il limite $t \to \infty$ e mostrare che

$$[\mathrm{A}]_0 = \frac{(k_1 + k_{-1})[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}}{k_{-1}}$$

e

$$[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}} = \frac{k_1[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}}{k_{-1}} = \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_1 + k_{-1}}$$

Utilizzare questi risultati nell'equazione 1 per ottenere la 28.39.

28–33. Si consideri la reazione chimica generale

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{P}$$

Se assumiamo che entrambe le reazioni diretta e inversa siano del primo ordine nei loro rispettivi reagenti, la legge cinetica è data da (equazione 28.52)

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{-1}[\mathrm{P}] \qquad (1)$$

Ora si consideri la risposta di questa reazione chimica ad un salto di temperatura. Siano $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{A}]$, $[\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{B}]$ e $[\mathrm{P}] = [\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}]$, dove l'indice "2,eq" si riferisce al nuovo stato di equilibrio. Adesso si usi il fatto che $\Delta[\mathrm{A}] = \Delta[\mathrm{B}] = -\Delta[\mathrm{P}]$ per dimostrare che l'equazione 1 diventa

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} &= k_1[\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}}[\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} - k_{-1}[\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} \\ &\quad - \{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}] + O(\Delta[\mathrm{P}]^2)\end{aligned}$$

Si faccia vedere che i primi termini del membro di destra di questa equazione si elidono e che come risultato si hanno le equazioni 28.53 e 28.54.

28–34. La costante di equilibrio della reazione

$$\mathrm{H^+(aq)} + \mathrm{OH^-(aq)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{H_2O(l)}$$

a 25 °C è $K_c = [\mathrm{H_2O}]/[\mathrm{H^+}][\mathrm{OH^-}] = 5.49 \times 10^{15}\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3}$. La conduttività della soluzione a vari intervalli di tempo seguendo un salto di temperatura sino al valore finale di 25 °C mostra un tempo di rilassamento pari a $\tau = 3.7 \times 10^{-5}$ s. Determinare i valori delle costanti di velocità k_1 e k_{-1}. A 25 °C, la densità dell'acqua è $\rho = 0.997\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$.

28–35. La costante di equilibrio della reazione

$$\mathrm{D^+(aq)} + \mathrm{OD^-(aq)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{D_2O(l)}$$

a 25 °C è $K_c = 4.08 \times 10^{16}\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3}$. Indipendentemente si trova che la costante di velocità k_{-1} è uguale a $2.52 \times 10^{-6}\ \mathrm{s^{-1}}$. Qual è la previsione del tempo di rilassamento osservato nel caso di un esperimento a salto di temperatura verso la temperatura finale di 25 °C? La densità di $\mathrm{D_2O}$ è $\rho = 1.104\ \mathrm{g\cdot cm^{-3}}$ a 25 °C.

28–36. Si consideri la reazione chimica descritta da

$$2\,\mathrm{A(aq)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{D(aq)}$$

Assumendo che la reazione diretta sia del secondo ordine e la reazione inversa sia del primo, la legge cinetica è data da

$$\frac{d[\mathrm{D}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}]^2 - k_{-1}[\mathrm{D}] \qquad (1)$$

Ora si consideri la risposta di questa reazione chimica a un salto di temperatura. Siano $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{A}]$ e $[\mathrm{D}] = [\mathrm{D}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{D}]$, in cui l'indice "2,eq" si riferisce al nuovo stato di equilibrio. Adesso si usi il fatto che $\Delta[\mathrm{A}] = -2\Delta[\mathrm{D}]$ per dimostrare che l'equazione 1 diventa

$$\frac{d\Delta[\mathrm{D}]}{dt} = -(4k_1[\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + k_{-1})\Delta[\mathrm{D}] + O(\Delta[\mathrm{D}]^2)$$

Si mostri che se ignoriamo il termine $O(\Delta[\mathrm{D}]^2)$, allora

$$\Delta[\mathrm{D}] = \Delta[\mathrm{D}]_0 e^{-t/\tau}$$

dove $\tau = 1/(4k_1[\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + k_{-1})$

28–37. Nell'esercizio 28–36, si è fatto vedere che il tempo di rilassamento della reazione di dimerizzazione

$$2\,\mathrm{A(aq)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{D(aq)}$$

è dato dall'espressione $\tau = 1/(4k_1[\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + k_{-1})$. Si mostri che questa equazione si può riscrivere come

$$\frac{1}{\tau^2} = k_{-1}^2 + 8k_1k_{-1}[\mathrm{S}]_0$$

dove $[\mathrm{S}]_0 = 2[\mathrm{D}] + [\mathrm{A}] = 2[\mathrm{D}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}}$.

28–38. Il primo passo nell'assemblaggio della proteina fosfoglicerato mutasi del lievito è una dimerizzazione reversibile di un polipeptide,

$$2\,\mathrm{A(aq)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{D(aq)}$$

dove A è il polipeptide e D è il dimero. Si supponga di preparare una soluzione di A $1.43 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ e di lasciarla andare all'equilibrio a 280 K. Una volta raggiunto l'equilibrio, la temperatura della soluzione viene portata a 293 K. Le costanti di velocità k_1 e k_{-1} per la reazione di dimerizzazione a 293 K sono rispettivamente $6.25 \times 10^3\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\ s^{-1}}$ e $6.00 \times 10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}$. Si calcoli il valore del tempo di rilassamento osservato nell'esperimento. (*Suggerimento*: Si veda l'esercizio 28–37.)

28–39. Il fattore A di Arrhenius ha sempre le stesse unità della costante di velocità di reazione?

28–40. Si usino i risultati degli esercizi 28–26 e 26-27 per calcolare i valori di E_a e di A nel caso della decomposizione del nitrato di uranile.

28–41. Le costanti di velocità sperimentali della reazione descritta da

$$\mathrm{OH(g)} + \mathrm{ClCH_2CH_2Cl(g)} \longrightarrow \mathrm{H_2O(g)} + \mathrm{ClC\dot{H}CH_2Cl(g)}$$

a varie temperature sono elencate nella tabella che segue.

T/K	292	296	321	333	343	363
$k/10^8\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\ s^{-1}}$	1.24	1.32	1.81	2.08	2.29	2.75

Determinare i valori dei parametri di Arrhenius A e E_a di questa reazione.

28–42. I parametri di Arrhenius della reazione descritta da

$$HO_2(g) + OH(g) \longrightarrow H_2O(g) + O_2(g)$$

sono $A = 5.01 \times 10^{10}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1} e $E_a = 4.18$ kJ mol^{-1} Determinare il valore della costante di velocità di questa reazione a 298 K.

28–43. A quale temperatura la reazione descritta nell'esercizio 28–42 ha una costante di velocità doppia rispetto a 298 K?

28–44. Le costanti di velocità della reazione

$$CHCl_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow CHCl_3(g) + Cl(g)$$

a diverse temperature sono riportate nella tabella che segue

T/K	357	400	458	524	533	615
$k/10^7$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}	1.72	2.53	3.82	5.20	5.61	7.65

Calcolare i valori dei parametri di Arrhenius A e E_a di questa reazione.

28–45. La costante di velocità della reazione chimica

$$2\,N_2O_5(g) \longrightarrow 4\,NO_2(g) + O_2(g)$$

raddoppia nel passare da 22.50 °C a 27.47 °C. Determinare l'energia di attivazione della reazione. Assumere che il fattore pre-esponenziale sia indipendente dalla temperatura.

28–46. Si dimostri che se A reagisce per formare B o C secondo

$$A \xrightarrow{k_1} B \qquad o \qquad A \xrightarrow{k_2} C$$

allora E_a, l'energia di attivazione osservata per la scomparsa di A, è data da

$$E_a = \frac{k_1E_1 + k_2E_2}{k_1 + k_2}$$

dove E_1 è l'energia di attivazione della prima reazione e E_2 è l'energia di attivazione della seconda

28–47. Il cicloesano si interconverte tra una conformazione a "sedia" e una a "barca". I parametri di attivazione della reazione dalla forma a sedia a quella a barca sono $\Delta^\ddagger H^\circ = 31.38$ kJ mol^{-1} e $\Delta^\ddagger S^\circ = 16.74$ J K^{-1}. Calcolare l'energia di Gibbs standard di attivazione e la costante di velocità di questa reazione a 325 K.

28–48. La reazione di isomerizzazione in fase gassosa

$$\text{vinil-allil etere} \longrightarrow \text{metil-allil chetone}$$

possiede una costante di velocità pari a 6.015×10^{-5} s^{-1} a 420 K e una costante di velocità uguale a 2.971×10^{-3} s^{-1} a 470 K. Calcolare i valori dei parametri di Arrhenius A e E_a. Determinare i valori di $\Delta^\ddagger H^\circ$ e $\Delta^\ddagger S^\circ$ a 420 K. (Assumere un comportamento di gas ideale)

28–49. Si può seguire la cinetica di una reazione chimica attraverso una varietà di tecniche sperimentali, compresa la spettroscopia ottica, la spettroscopia NMR, la conduttività, la resistività, le variazioni di pressione e le variazioni di volume. Quando utilizziamo tali tecniche, non misuriamo direttamente la concentrazione, ma sappiamo che il segnale osservato è proporzionale alla concentrazione; l'esatta costante di proporzionalità dipende dal metodo sperimentale e dalle specie presenti nel sistema chimico. Si consideri la reazione generale data da

$$\nu_A\,A + \nu_B\,B \longrightarrow \nu_Y\,Y + \nu_Z\,Z$$

in cui assumiamo che A sia il reagente limitante, tale che $[A] \to 0$ per $t \to \infty$. Sia p_i la costante di proporzionalità per il contributo della specie i a S, il segnale rilevato dallo strumento. Si spieghi perché ad ogni tempo t durante la reazione, S è dato da

$$S(t) = p_A[A] + p_B[B] + p_Y[Y] + p_Z[Z] \qquad (1)$$

Si dimostri che le letture iniziale e finale da parte dello strumento sono date da

$$S(0) = p_A[A]_0 + p_B[B]_0 + p_Y[Y]_0 + p_Z[Z]_0 \qquad (2)$$

e

$$S(\infty) = p_B\left([B]_0 - \frac{\nu_B}{\nu_A}[A]_0\right) + p_Y\left([Y]_0 + \frac{\nu_Y}{\nu_A}[A]_0\right) + p_Z\left([Z]_0 + \frac{\nu_Z}{\nu_A}[A]_0\right) \qquad (3)$$

Si faccia una combinazione delle equazioni che vanno dalla 1 alla 3 per mostrare che

$$[A] = [A]_0\frac{S(t) - S(\infty)}{S(0) - S(\infty)}$$

(*Suggerimento*: Esprimere [B], [Y] e [Z] in termini dei loro valori iniziali, [A] e $[A]_0$.)

28–50. Si frutti il risultato dell'esercizio 28–49 per dimostrare che per la legge cinetica del primo ordine, $v = k[A]$, il segnale dipendente dal tempo è dato da

$$S(t) = S(\infty) + [S(0) - S(\infty)]e^{-kt}$$

28–51. Si frutti il risultato dell'esercizio 28–49 per dimostrare che per la legge cinetica del secondo ordine, $v = k[A]^2$, il segnale dipendente dal tempo è dato da

$$S(t) = S(\infty) + \frac{S(0) - S(\infty)}{1 + [A]_0kt}$$

28–52. Grazie ad un aumento sostanziale di volume della soluzione al procedere della reazione, la decomposizione dell'alcol isopropilico si può seguire per mezzo di un dilatometro, un dispositivo che misura il volume di un campione in funzione del tempo. Nella tabella che segue sono riportate le letture sullo strumento a vari tempi.

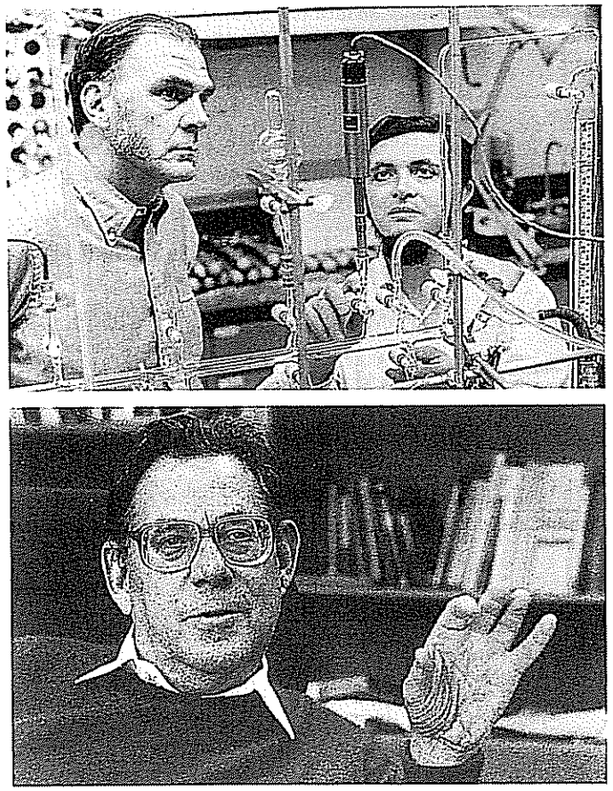
Tempo/s	0	24.4	35.0	48.0	64.8	75.8	133.4	∞
S/unità arbitrarie	8.0	20.0	24.0	28.0	32.0	34.0	40.0	43.3

Si usino le espressioni ricavare negli esercizi 28–50 e 28–51 per determinare se la reazione di decomposizione sia un processo del primo o del secondo ordine.

28–53. Nell'esercizio 28–49, abbiamo assunto che A reagisse completamente, in modo che $[A] \to 0$ per $t \to \infty$. Si dimostri che se la reazione non va a completamento, ma si stabilisce un equilibrio, allora

$$[A] = [A]_{eq} + \{[A]_0 - [A]_{eq}\}\frac{S(t) - S(\infty)}{S(0) - S(\infty)}$$

dove $[A]_{eq}$ è la concentrazione di equilibrio di A.



Sherwood Rowland (in alto a sinistra), Mario Molina (in alto a destra), e Paul Crutzen (in basso) ricevettero il premio Nobel per la chimica nel 1995 "grazie al loro lavoro in chimica atmosferica, in particolare riguardo alla formazione e alla decomposizione dell'ozono."

F. Sherwood Rowland nacque a Delaware, nell'Ohio, il 28 giugno 1927, e ricevette il Ph.D. dall'Università di Chicago nel 1951. Dopo aver prestato servizio come insegnante di esercitazione all'Università di Princeton, entrò a far parte del corpo docente all'Università del Kansas nel 1956. Nel 1964, si trasferì all'Università della California a Irvine, dove fu il presidente fondatore e dove si trova ancora oggi. I suoi attuali interessi di ricerca sono la chimica ambientale ed atmosferica.

Mario J. Molina nacque a Città del Messico, il 19 marzo 1943. Dopo aver ricevuto il Ph.D. dall'Università della California a Berkeley nel 1972, raggiunse Rowland come studente di post dottorato a Irvine e con lui lavorò agli studi sul cloro e sul fluoroclorometano nell'atmosfera. Nel 1989, entrò a far parte del corpo docente del Massachusetts Institute of Technology, dove si trova attualmente. Molina donò la maggior parte della sua quota di premio Nobel per aiutare i borsisti provenienti dai paesi in via di sviluppo a condurre ricerche ambientali al MIT.

Paul J. Crutzen nacque ad Amsterdam, in Olanda, il 3 dicembre 1933. Ricevette il Ph.D. in meteorologia nel 1968 e il D.Sc. nel 1973 dall'Università di Stoccolma. Dopo aver trascorso il periodo dal 1974 al 1980 al National Center for Atmospheric Research a Boulder, nel Colorado, ritornò alla sua attuale posizione all'Istituto di Chimica Max Planck a Mainz.

Capitolo 29

La cinetica chimica: i meccanismi di reazione

In questo capitolo, consideriamo in che modo i reagenti si convertono in prodotti. Cominciamo discutendo le reazioni elementari, che sono definite come quelle reazioni chimiche che avvengono in un solo stadio. Mostreremo che la legge cinetica di una reazione elementare si può dedurre dalla sua stechiometria. Poi tratteremo le reazioni complesse, ovvero quelle reazioni che non avvengono in un solo passaggio. Uno dei principali obiettivi della cinetica chimica è quello di determinare il *meccanismo*, o la sequenza delle reazioni elementari, attraverso il quale ha luogo una reazione complessa. Discuteremo alcuni meccanismi di reazione che si incontrano frequentemente e apprenderemo alcune approssimazioni utilizzate per ricavare la legge cinetica di una reazione complessa a partire da un meccanismo di reazione proposto. Successivamente esamineremo il meccanismo delle reazioni "unimolecolari" e delle reazioni a catena. Infine, discuteremo la catalisi chimica, ponendo l'accento sulle reazioni biochimiche catalizzate da enzimi.

29.1. Un meccanismo è una sequenza di reazioni chimiche ad un singolo stadio chiamate reazioni elementari

Molte reazioni chimiche coinvolgono intermedi di reazione e il processo cinetico complessivo si puo scrivere come segue

$$\text{reagenti} \longrightarrow \text{intermedi} \longrightarrow \text{prodotti}$$

Come esempio di questo tipo di reazione, si consideri la reazione chimica data da

$$NO_2(g) + CO(g) \xrightarrow{k_{oss}} NO(g) + CO_2(g) \tag{29.1}$$

Questa reazione non avviene in un singolo passaggio, ma procede attraverso il seguente processo a due stadi:

$$NO_2(g) + NO_2(g) \xrightarrow{k_1} NO_3(g) + NO(g) \tag{29.2}$$

$$NO_3(g) + CO(g) \xrightarrow{k_2} NO_2(g) + CO_2(g) \tag{29.3}$$

Si pensa che nessuno dei due stadi, equazioni 29.2 e 29.3, coinvolga intermedi di reazione. Una reazione che non convolge intermedi avviene in un solo stadio e viene chiamata *reazione elementare*. Diciamo che la reazione chimica data dall'equazione 29.1 è una *reazione complessa* il cui *meccanismo* è dato dalla sequenza di reazioni chimiche elementari riportate nelle equazioni 29.2 e 29.3.

Vogliamo fare una distinzione tra le reazioni complesse e quelle elementari. Da questo punto in poi, le frecce $\Rightarrow$ e $\Leftarrow$ verranno usate per indicare reazioni che attualmente si considerano elementari. Le frecce $\rightarrow$ e $\leftarrow$ verranno utilizzate per indicare le reazioni complesse. Solo poche reazioni complesse sono state studiate con un dettaglio sufficiente da conoscere con certezza i passaggi elementari.

La *molecolarità* di una reazione elementare è definita come il numero di molecole reagenti coinvolte nella reazione chimica. Alle reazioni elementari che chiamano in causa una, due e tre molecole vengono assegnati rispettivamente i termini di reazioni *unimolecolari*, *bimolecolari* e *trimolecolari*. Questi termini andrebbero utilizzati solamente per descrivere le reazioni elementari. Nel capitolo 28, abbiamo imparato che queste leggi cinetiche devono essere determinate sperimentalmente; tuttavia, vedremo ora che la legge cinetica di una reazione elementare si può dedurre dalla stessa equazione chimica bilanciata.

Dal momento che una reazione elementare non contempla la formazione di un intermedio di reazione, i prodotti si devono formare direttamente dai reagenti. Così, per una reazione unimolecolare,

$$\mathrm{A} \Longrightarrow \text{prodotti}$$

la velocità può dipendere solo dalla concentrazione delle molecole di A che sono disponibili per la reazione. Perciò la legge cinetica di una reazione unimolecolare è del primo ordine nel reagente, cioè

$$v = k[\mathrm{A}]$$

Nel caso delle reazioni bimolecolari e di quelle trimolecolari, i reagenti devono entrare in collisione affinché avvenga la reazione. Per avere un urto e, in aggiunta, non formare alcun intermedio di reazione, una reazione elementare deve essere tale per cui tutti i reagenti collidono simultaneamente e la reazione avviene immediatamente per effetto della collisione. La velocità di reazione dipenderà quindi dalla frequenza di collisione tra i reagenti richiesti. Nel nostro studio della teoria cinetica dei gas, condotta nel capitolo 27, abbiamo appreso che la frequenza di collisione è proporzionale alle densità numeriche, ossia alle concentrazioni, delle molecole in collisione (equazione 27.57). Quindi, per la reazione bimolecolare

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \Longrightarrow \text{prodotti}$$

la velocità di reazione deve essere data da

$$v = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

La legge cinetica di una reazione bimolecolare è del primo ordine in ognuno dei due reagenti e complessivamente è del secondo ordine.

Analogamente, la reazione trimolecolare

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} + \mathrm{C} \Longrightarrow \text{prodotti}$$

deve avere una legge cinetica che è del primo ordine in ciascuno dei tre reagenti ed è del terzo ordine complessivo, cioè

$$v = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}][\mathrm{C}]$$

La probabilità di avere un urto simultaneo fra tutti i reagenti decresce all'aumentare della molecolarità della reazione. Non si conosce nessuna reazione elementare con una molecolarità maggiore di tre, inoltre la stragrande maggioranza delle reazioni elementari è bimolecolare.

ESEMPIO 29.1 Dedurre le leggi cinetiche delle seguenti reazioni.

a) $2\,\mathrm{NO(g)} + \mathrm{O_2(g)} \xrightarrow{k} \mathrm{N_2O_4(g)}$

b) $\mathrm{O_3(g)} + \mathrm{Cl(g)} \overset{k}{\Longrightarrow} \mathrm{ClO(g)} + \mathrm{O_2(g)}$

c) $\mathrm{NO_2(g)} + \mathrm{F_2(g)} \overset{k}{\Longrightarrow} \mathrm{NO_2F(g)} + \mathrm{F(g)}$

Soluzione

a) Il tipo di freccia utilizzato in questa equazione chimica indica che la reazione non è elementare. Pertanto, per ricavare la legge cinetica abbiamo bisogno dei dati sperimentali.

b) Il tipo di freccia utilizzato in questa equazione chimica indica che la reazione è elementare. Quindi, la legge cinetica è

$$v = k[\mathrm{O_3}][\mathrm{Cl}]$$

c) Anche questa è una reazione elementare bimolecolare e la legge cinetica è

$$v = k[\mathrm{NO_2}][\mathrm{F_2}]$$

29.2. Il principio del bilancio dettagliato dice che quando una reazione complessa è all'equilibrio, la velocità del processo diretto è uguale alla velocità di quello inverso per ognuno degli stadi del meccanismo di reazione

Ora dimostriamo che la costante di equilibrio di una reazione elementare è uguale al rapporto tra le costanti di velocità diretta e inversa. Si consideri la reazione reversibile generale per la quale il processo diretto e quello inverso sono entrambi bimolecolari

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{C} + \mathrm{D} \tag{29.4}$$

Incontreremo tali reazioni molte volte nel corso del nostro studio della cinetica chimica. Ci riferiamo a questo tipo di reazione come ad una *reazione elementare reversibile*, che significa che la reazione avviene sia nel verso diretto sia in quello inverso sino ad un limite significativo e che la reazione in ognuna delle direzioni è elementare. Siccome entrambe le reazioni diretta e inversa della reazione chimica che appare nell'equazione 29.4 sono reazioni bimolecolari elementari, le loro velocità, v_1 e v_{-1}, sono

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \\ v_{-1} &= k_{-1}[\mathrm{C}][\mathrm{D}] \end{aligned}$$

All'equilibrio, si ha $v_1 = v_{-1}$, perciò

$$k_1[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} = k_{-1}[\mathrm{C}]_{\mathrm{eq}}[\mathrm{D}]_{\mathrm{eq}} \tag{29.5}$$

L'indice "eq" sottolinea che le concentrazioni di A, B, C e D sono quelle di equilibrio. La costante di equilibrio K_c è data da

$$K_c = \frac{[C]_{eq}[D]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}}$$

quindi l'equazione 29.5 diventa

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{eq}[D]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} = K_c \tag{29.6}$$

La relazione $K_c = k_1/k_{-1}$ vale per tutte le reazioni elementari reversibili e di solito prende il nome di *principio del bilancio dettagliato*. Questo principio si applica solo alle reazioni elementari all'equilibrio. Se la reazione non è elementare, non c'è bisogno che K_c sia uguale a k_1/k_{-1}.

Anche se il principio del bilancio dettagliato non si applica alle reazioni complesse, esso deve valere in ogni stadio del meccanismo di una reazione complessa perché ogni stadio è, per definizione, una reazione elementare. Questo è un punto importante che va tenuto in considerazione quando si ricava un'espressione per la costante di equilibrio a partire dalle leggi cinetiche. Come esempio, si consideri la seguente reazione di equilibrio reversibile

$$A \rightleftharpoons B \tag{29.7}$$

Si assuma che il meccanismo di questa reazione consista nei due seguenti stadi in competizione:

$$A + C \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B + C \tag{29.8}$$

e

$$A \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} B \tag{29.9}$$

Tratteremo alcuni esempi reali di tale meccanismo di reazione quando discuteremo la catalisi enzimatica nel paragrafo 29–9 e la catalisi di superficie nel capitolo 31. Notare che uno degli stadi elementari del meccanismo di reazione è scritto in una forma che è identica alla reazione complessa totale. La differenza è che le equazioni 29.7 tengono conto di tutti i percorsi chimici possibili della reazione $A \rightleftharpoons B$. Siccome esistono due percorsi lungo i quali la reazione può avvenire, le equazioni 29.7 non possono costituire una reazione elementare. Comunque, una reazione elementare equivalente alle equazioni 29.7 può essere uno dei possibili percorsi di reazione. Ecco perché il passaggio elementare, equazioni 29.9, ha la stessa forma della reazione complessa totale.

Per il principio del bilancio dattagliato, quando la reazione complessiva, equazioni 29.7, si trova all'equilibrio, anche ogni stadio del meccanismo di reazione deve essere all'equilibrio. Quindi, all'equilibrio abbiamo

$$v_1 = k_1[A]_{eq}[C]_{eq} = v_{-1} = k_{-1}[B]_{eq}[C]_{eq} \tag{29.10}$$

e

$$v_2 = k_2[A]_{eq} = v_{-2} = k_{-2}[B]_{eq} \tag{29.11}$$

Le condizioni di equilibrio dettate dalle equazioni 29.10 e 29.11 diventano

$$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \tag{29.12}$$

e

$$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_c = \frac{k_2}{k_{-2}} \tag{29.13}$$

L'uguagliare le equazioni 29.12 e 29.13 ci dà

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_2}{k_{-2}} \tag{29.14}$$

A causa del principio del bilancio dettagliato, le quattro costanti di velocità k_1, k_{-1}, k_2 e k_{-2} non sono tra loro indipendenti. L'equazione per la reazione complessiva è data dalla somma dei due stadi del meccanismo (equazioni 29.8 e 29.9), pertanto abbiamo anche

$$v_1 + v_2 = v_{-1} + v_{-2} \tag{29.15}$$

all'equilibrio. L'esempio 29–2 fa uso dell'equazione 29.15 per ricavare la costante di equilibrio della reazione complessiva. Questa deduzione dimostra l'importanza del bilancio dettagliato nella trattazione della cinetica delle reazioni di equilibrio.

ESEMPIO 29.2 Far vedere che la condizione di equilibrio data dall'equazione 29.15 fornisce anche

$$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

nel caso della reazione descritta dalle equazioni dalla 29.7 alla 29.9.

Soluzione

L'equazione 29.15 dice che all'equilibrio

$$v_1 + v_2 = v_{-1} + v_{-2}$$

Le leggi cinetiche degli stadi elementari (equazioni 29.8 e 29.9) sono le seguenti:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1[A][C] \\ v_{-1} &= k_{-1}[B][C] \\ v_2 &= k_2[A] \\ v_{-2} &= k_{-2}[B] \end{aligned}$$

La sostituzione di queste espressioni nella 29.15 all'equilibrio ci dà

$$k_1[A]_{eq}[C]_{eq} + k_2[A]_{eq} = k_{-1}[B]_{eq}[C]_{eq} + k_{-2}[B]_{eq}$$

che può essere riordinata per dare

$$K_c = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1[C]_{eq} + k_2}{k_{-1}[C]_{eq} + k_{-2}} \tag{1}$$

Notare che questa espressione dipende da $[C]_{eq}$. Per eliminare $[C]_{eq}$ da questa equazione, sfruttiamo la relazione tra le costanti di velocità, equazione 29.14, che emerge dall'applicazione del principio del bilancio dettagliato a questo meccanismo cinetico. Nel caso specifico, raccogliendo a fattore k_1 nel numeratore e k_{-1} nel denominatore dell'equazione 1 abbiamo

$$K_c = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1([C]_{eq} + k_2/k_1)}{k_{-1}([C]_{eq} + k_{-2}/k_{-1})} \tag{2}$$

L'equazione 29.14 mostra che

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{-2}}{k_{-1}}$$

che per sostituzione nell'equazione 2, ci dà

$$K_c = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

come atteso.

ESEMPIO 29.3 La reazione chimica descritta da

$$H_2(g) + 2\,ICl(g) \rightleftharpoons 2\,HCl(g) + I_2(g) \qquad (1)$$

si realizza attraverso il meccanismo a due stadi

$$H_2(g) + ICl(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HI(g) + HCl(g) \qquad (2)$$

$$HI(g) + ICl(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} HCl(g) + I_2(g) \qquad (3)$$

Si usi il principio del bilancio dettagliato per dimostrare che la costante di equilibrio dell'equazione 1 è il prodotto delle costanti di equilibrio delle equazioni 2 e 3.

Soluzione
La costante di equilibrio dell'equazione 1, $K_{c,1}$, è data da

$$K_{c,1} = \frac{[HCl]_{eq}^2[I_2]_{eq}}{[H_2]_{eq}[ICl]_{eq}^2}$$

Quando la reazione è all'equilibrio, il principio del bilancio dattagliato richiede che le equazioni 2 e 3 si trovino anch'esse all'equilibrio. Le espressioni della costante di equilibrio per le equazioni 2 e 3 sono

$$K_{c,2} = \frac{[HI]_{eq}[HCl]_{eq}}{[H_2]_{eq}[ICl]_{eq}}$$

e

$$K_{c,3} = \frac{[HCl]_{eq}[I_2]_{eq}}{[HI]_{eq}[ICl]_{eq}}$$

Il prodotto $K_{c,2}K_{c,3}$ è

$$\begin{aligned} K_{c,2}K_{c,3} &= \left(\frac{[HI]_{eq}[HCl]_{eq}}{[H_2]_{eq}[ICl]_{eq}}\right)\left(\frac{[HCl]_{eq}[I_2]_{eq}}{[HI]_{eq}[ICl]_{eq}}\right) \\ &= \frac{[HCl]_{eq}^2[I_2]_{eq}}{[H_2]_{eq}[ICl]_{eq}^2} \\ &= K_{c,1} \end{aligned}$$

Si noti che la reazione complessiva, l'equazione 1, è la somma delle reazioni date dalle equazioni 2 e 3. La costante di equilibrio dell'equazione 1, d'altra parte, è il prodotto delle costanti di equilibrio delle equazioni 2 e 3

29.3. Quando è possibile distinguere reazioni consecutive e reazioni a un singolo stadio?

Si consideri la decomposizione termica di OClO gassoso per formare atomi di cloro e molecole di ossigeno

$$OClO(g) \rightleftharpoons Cl(g) + O_2(g) \qquad (29.16)$$

Questa reazione avviene attraverso il seguente meccanismo a due stadi

$$\begin{aligned} OClO(g) &\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ClOO(g) \\ ClOO(g) &\underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Cl(g) + O_2(g) \end{aligned} \qquad (29.17)$$

Gli studi sperimentali di queste reazioni rivelano che $v_1 \gg v_{-1}$ e che $v_2 \gg v_{-2}$. Grazie alla grandezza relativa di queste velocità, la reazione complessiva va essenzialmente a completamento ed è un'eccellente approssimazione quella di ignorare le reazioni inverse e rappresentare il meccanismo di questa reazione con una sequenza di due reazioni elementari irreversibili, cioè

$$OClO(g) \overset{k_1}{\Longrightarrow} ClOO(g) \overset{k_2}{\Longrightarrow} Cl(g) + O_2(g)$$

Molte reazioni complesse avvengono attraverso una tale sequenza di reazioni elementari.

Si consideri una reazione complessa generale descritta da

$$A \overset{k_{oss}}{\Longrightarrow} P \qquad (29.18)$$

in cui k_{oss} è la costante di velocità osservata sperimentalmente per questa reazione. Naturalmente, non possiamo determinare la legge cinetica a partire da questa equazione chimica, ma supponiamo che la reazione si verifichi attraverso il seguente meccanismo a due stadi

$$A \overset{k_1}{\Longrightarrow} I \qquad (29.19)$$

$$I \overset{k_2}{\Longrightarrow} P \qquad (29.20)$$

(Tale meccanismo si scrive spesso su una sola riga come $A \overset{k_1}{\Longrightarrow} I \overset{k_2}{\Longrightarrow} P$.) Dal momento che ciascun passaggio di questo meccanismo è una reazione elementare, le leggi cinetiche di ciascuna specie, A, I e P sono

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \qquad (29.21)$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I] \qquad (29.22)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I] \qquad (29.23)$$

Queste equazioni differenziali accoppiate (la soluzione dell'equazione 29.22 dipende dalla soluzione della 29.21, e la soluzione dell'equazione 29.23 dipende dalla soluzione della 29.22) possono essere risolte analiticamente (esercizio 29–5). Le equazioni dalla 29.24 alla 29.26 forniscono le soluzioni assumendo che le concentrazioni iniziali al tempo $t = 0$ siano $[A] = [A]_0$ e $[I]_0 = [P]_0 = 0$.

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \qquad (29.24)$$

$$[I] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \qquad (29.25)$$

$$[P] = [A]_0 - [A] - [I] = [A]_0 \left\{1 + \frac{1}{k_1 - k_2}(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t})\right\} \qquad (29.26)$$

Una questione che andrebbe considerata è se sia, o no, sempre possibile distinguere i singoli stadi di una reazione sequenziale. In altre parole, quando questo meccanismo di reazioni consecutive a due stadi può essere contraddistinto senza ambiguità dalla reazione ad uno stadio,

$$A \overset{k_1}{\Longrightarrow} P$$

Si noti che [A] decade esponenzialmente col tempo in entrambi gli schemi di reazione ad uno e a due stadi. Pertanto, una misurazione della cinetica di decadimento di [A] non fornisce dati che possano fare distinzione tra un processo ad un solo stadio e uno a molti stadi. Tuttavia, il numero di passaggi che entrano in gioco influisce

sulla formazione del prodotto. Nel caso di una reazione ad un solo stadio, [P] è data da (si veda l'esempio 28–3)

$$[\mathrm{P}] = [\mathrm{A}]_0(1 - e^{-k_1 t}) \tag{29.27}$$

L'equazione 29.27 appare diversa dall'equazione 29.26, ma consideriamo cosa accade se k_2 è molto più grande di k_1. Quando $k_2 \gg k_1$, possiamo trascurare k_1 in confronto a k_2 nel denominatore dell'equazione 29.26, e il termine contenente $e^{-k_2 t}$ decadrà molto più rapidamente del termine contenente $e^{-k_1 t}$, così la [P] data dall'equazione 29.26 diventa

$$\begin{aligned}[\mathrm{P}] &= [\mathrm{A}]_0\left\{1 + \frac{1}{k_1 - k_2}(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t})\right\} \\ &\approx [\mathrm{A}]_0\left\{1 + \frac{1}{-k_2} k_2 e^{-k_1 t}\right\} \\ &= [\mathrm{A}]_0(1 - e^{-k_1 t})\end{aligned}$$

Questo risultato è identico all'equazione 29.27. I meccanismi di reazione a singolo stadio e a due stadi sono dunque indistinguibili quando $k_2 \gg k_1$. Quindi, l'osservazione di costanti di velocità identiche per il decadimento del reagente e per la crescita del prodotto non significa necessariamente che non vi siano intermedi chimici lungo il percorso di reazione. Questo esemplifica una delle difficoltà nello stabilire che una reazione chimica sia realmente elementare.

Se uno stadio all'interno di un meccanismo di reazione è molto più lento di ogni altro stadio, quel passaggio controlla effettivamente la velocità di reazione complessiva e viene chiamato *stadio cineticamente determinante*. Non tutti i meccanismi di reazione possiedono uno stadio cineticamente determinante, ma quando ciò accade, la velocità della reazione complessiva è limitata da tale stadio. Per esempio, riconsideriamo la reazione tra $NO_2(g)$ e $CO(g)$ per formare $NO(g)$ e $CO_2(g)$ (equazione 29.1):

$$NO_2(g) + CO(g) \xrightarrow{k_{oss}} NO(g) + CO_2(g)$$

Va ricordato dal paragrafo 29–1 che questa reazione avviene attraverso il meccanismo a due stadi

$$NO_2(g) + NO_2(g) \xrightarrow{k_1} NO_3(g) + NO(g)$$

$$NO_3(g) + CO(g) \xrightarrow{k_2} NO_2(g) + CO_2(g)$$

Il primo stadio risulta essere molto più lento del secondo, cioè $v_1 \ll v_2$. Siccome il processo avanza sequenzialmente attraverso entrambi gli stadi, il primo stadio fa da collo di bottiglia e quindi è cineticamente determinante. In questo caso particolare, la velocità della reazione complessiva sarà data dallo stadio cineticamente determinante, ovvero

$$v = k_1[NO_2]^2$$

che è la legge cinetica sperimentalmente osservata. In effetti, le molecole di $CO(g)$ devono attendere che le molecole di $NO_3(g)$ vengano prodotte. Una volta formate, le molecole di $NO_3(g)$ si consumano rapidamente per reazione con $CO(g)$.

ESEMPIO 29.4 È possibile distinguere un meccanismo a singolo stadio da uno a due stadi quando il secondo passaggio dello schema di reazione a due stadi è cineticamente determinante?

Soluzione
Prima di esaminare le leggi cinetiche, usiamo la nostra intuizione per rispondere alla domanda. Si consideri cosa accade se la velocità del secondo passaggio di un meccanismo a due stadi è cineticamente determinante. In questo caso, il reagente scompare prima che si formi una quantità apprezzabile di prodotto. D'altra parte, per un processo a singolo stadio, la velocità alla quale i reagenti scompaiono e la velocità alla quale il prodotto si forma devono essere uguali. Quindi, ci aspettiamo che vi siano condizioni sotto le quali questi due processi si possono distinguere se registriamo sia il decadimento di A sia la formazione di P.

Per prima cosa, esaminiamo la soluzione esatta di [P] (equazione 29.26)

$$[\mathrm{P}] = [\mathrm{A}]_0\left\{1 + \frac{1}{k_1 - k_2}(k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t})\right\}$$

Si consideri cosa accade a questa espressione quando $k_2 \ll k_1$. Primo,

$$\frac{1}{k_1 - k_2} \approx \frac{1}{k_1}$$

Secondo,

$$k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \approx -k_1 e^{-k_2 t}$$

perché il fattore contenente $e^{-k_1 t}$ decade molto più rapidamente del fattore contenente $e^{-k_2 t}$. Perciò, quando $k_2 \ll k_1$, l'equazione 29.26 si può semplificare in

$$[\mathrm{P}] = [\mathrm{A}]_0\left\{1 + \frac{1}{k_1}(-k_1 e^{-k_2 t})\right\} = [\mathrm{A}]_0(1 - e^{-k_2 t})$$

Questa equazione ha la stessa forma funzionale di [P] per una reazione a singolo stadio (equazione 29.27), eccetto il fatto che dipende da k_2, la costante di velocità del secondo stadio del meccanismo. Per una reazione a singolo stadio, la cinetica di A e quella di P dipendono dalla stessa costante di velocità. Nel caso del meccanismo a due stadi in cui il secondo passaggio è cineticamente determinante, la cinetica di A dipende da k_1 e la cinetica di P da k_2. Pertanto, se misuriamo sia la cinetica di decadimento di A, sia la cinetica di formazione di P, possiamo fare distinzione tra un meccanismo a singolo stadio e uno a due stadi quando il secondo passaggio dello schema di reazione a due stadi è cineticamente determinante.

29.4. L'approssimazione dello stato stazionario semplifica le espressioni della velocità, assumendo che valga d[I]/dt = 0, dove I è un intermedio di reazione

Ritorniamo a considerare il meccanismo di reazione

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{I} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P} \tag{29.28}$$

con le condizioni iniziali $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0$ e $[\mathrm{I}]_0 = [\mathrm{P}]_0 = 0$. Nel paragrafo 29–3, abbiamo discusso il comportamento dipendente dal tempo delle concentrazioni del reagente [A] e del prodotto [P]. Ora trattiamo l'andamento dipendente dal tempo dell'intermedio [I]. La concentrazione di I varia con le grandezze relative delle costanti di velocità k_1 e k_2. L'equazione 29.25 fornisce la dipendenza di [I] dalle costanti di velocità, k_1 e k_2, mentre la figura 29.1 illustra il grafico di [I] in funzione del tempo per due diverse relazioni tra k_1 e k_2. I dati rappresentati nella figura 29.1a mostrano che se $k_1 = 10\,k_2$, allora [I] cresce e poi decade. In altri termini, il valore di [I] varia significativamente nel corso della reazione. Al contrario, se il secondo stadio è molto più veloce del primo, si può accumulare solo una quantità molto piccola di intermedio. Questo tipo di andamento viene mostrato nella figura 29.1b, in cui abbiamo preso $k_2 = 10\,k_1$; qui vediamo che [I] cresce velocemente fino ad una concentrazione molto ridotta che rimane relativamente costante durante il corso della reazione. In quest'ultimo caso, possiamo ragionevolmente fare l'approssimazione

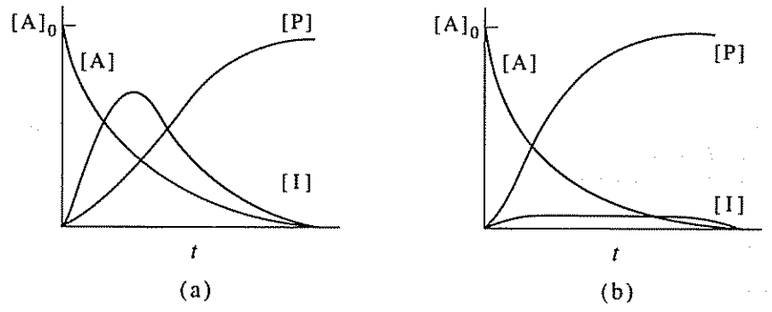


Figura 29.1
Profili di concentrazione per lo schema di reazioni consecutive $A \overset{k_1}{\Rightarrow} I \overset{k_2}{\Rightarrow} P$ con concentrazioni iniziali $[A] = [A]_0$ e $[I]_0 = [P]_0 = 0$. (a) $k_1 = 10\,k_2$: la concentrazione di I cresce e poi decade, variando in modo significativo durante il corso della reazione; (b) $k_2 = 10\,k_1$: la concentrazione di I raggiunge rapidamente un valore della concentrazione costante, ma trascurabile, che persiste per gran parte della reazione. In questo caso, a [I] si può applicare l'approssimazione dello stato stazionario.

che $d[I]/dt = 0$, volendo dire che possiamo porre a zero l'equazione cinetica associata a questo intermedio. Questo procedimento si chiama *approssimazione dello stato stazionario* e può semplificare considerevolmente la matematica associata ad un particolare modello cinetico.

Nel caso del precedente meccanismo a due stadi, le leggi cinetiche per A, I e P sono date dalle equazioni dalla 29.21 alla 29.23. Se invochiamo l'approssimazione dello stato stazionario, allora abbiamo $d[I]/dt = 0$ e l'equazione 29.22 diventa

$$[I]_{ss} = \frac{k_1[A]}{k_2} \tag{29.29}$$

dove l'indice "ss" viene usato per sottolineare che questa è la concentrazione di I ottenuta assumendo l'approssimazione dello stato stazionario. La concentrazione dipendente dal tempo di A è data dall'equazione 29.24,

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

che per sostituzione nell'equazione 29.29 dà

$$[I]_{ss} = \frac{k_1}{k_2}[A]_0 e^{-k_1 t} \tag{29.30}$$

Notare che l'approssimazione dello stato stazionario assume che $d[I]/dt = 0$. Ma il risultato dell'uso dell'approssimazione dello stato stazionario, equazione 29.30, è un'espressione per [I] dipendente dal tempo. Dobbiamo quindi considerare quando l'espressione dell'equazione 29.30 soddisfa l'assunzione che $d[I]/dt = 0$. Il calcolo di $d[I]/dt$ tramite l'equazione 29.30 ci dà

$$\frac{d[I]_{ss}}{dt} = -\frac{k_1^2}{k_2}[A]_0 e^{-k_1 t} \tag{29.31}$$

Osserviamo che il differenziale $d[I]/dt$ tende a zero per $k_1^2[A]_0/k_1$ che va a zero. Dunque, l'approssimazione dello stato stazionario è un'assunzione ragionevole per trattare la cinetica dello schema di reazione dato dall'equazione 29.28 se $k_2 \gg k_1^2[A]_0$.

La concentrazione di P è data da $[A]_0 - [A] - [I]$ oppure si può anche trovare per sostituzione dell'equazione 29.30 nella 29.23 e integrando (esercizio 29–6). Entrambi i metodi danno

$$[P] = [A]_0(1 - e^{-k_1 t}) \tag{29.32}$$

Confrontando l'equazione 29.32 con la soluzione esatta di [P] (equazione 29.26), vediamo che la soluzione esatta si riduce all'equazione 29.32 solo se $k_2 \gg k_1$. In altre parole, abbiamo trovato che per questo meccanismo a due stadi l'assunzione

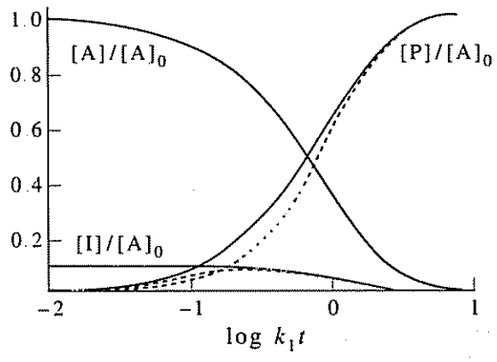


Figura 29.2
Le quantità $[A]/[A]_0$, $[I]/[A]_0$ e $[P]/[A]_0$ sono disegnate in funzione di $\log(k_1 t)$ nel caso in cui $k_2 = 10\,k_1$ per lo schema di reazione $A \overset{k_1}{\Rightarrow} I \overset{k_2}{\Rightarrow} P$. Le curve continue sono le concentrazioni ottenute usando l'approssimazione dello stato stazionario. Le curve tratteggiate sono le soluzioni esatte delle equazioni cinetiche. La scala logaritmica nel tempo esagera le differenze tra le soluzioni esatte e quelle approssimate. L'accordo tra le soluzioni esatte e quelle ottenute utilizzando l'approssimazione dello stato stazionario è quasi quantitativo in questo caso.

dello stato stazionario corrisponde al caso in cui l'intermedio è così reattivo che $[I] \approx 0$.

La figura 29.2 illustra il grafico delle concentrazioni dipendenti dal tempo di A, I e P per $k_2 = 10\,k_1$ usando le espressioni esatte e quelle ottenute applicando l'approssimazione dello stato stazionario. Il grafico dimostra che le soluzioni approssimate sono in eccellente accordo con le soluzioni esatte. L'esercizio 29–7 chiede di calcolare le soluzioni esatte e approssimate per $k_2 = 2k_1$. Come ci si può aspettare grazie alla discussione precedente, eseguendo questo esercizio si apprenderà che l'approssimazione dello stato stazionario è mediocre quando le costanti di velocità dei due stadi sono confrontabili.

ESEMPIO 29.5 La decomposizione dell'ozono

$$2\,O_3(g) \longrightarrow 3\,O_2(g)$$

avviene attraverso il meccanismo di reazione

$$M(g) + O_3(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2(g) + O(g) + M(g)$$

$$O(g) + O_3(g) \overset{k_2}{\Longrightarrow} 2\,O_2(g)$$

in cui M è una molecola che può scambiare energia con la molecola reagente di ozono attraverso una collisione, però la stessa M non reagisce. Si usi questo meccanismo per ricavare la legge cinetica per $d[O_3]/dt$ assumendo che la concentrazione dell'intermedio O(g) si possa trattare con l'approssimazione dello stato stazionario.

Soluzione
Le equazioni cinetiche per $O_3(g)$ e O(g) sono

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -k_1[O_3][M] + k_{-1}[O_2][O][M] - k_2[O][O_3]$$

e

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M] - k_2[O][O_3]$$

Chiamando in causa l'approssimazione dello stato stazionario per l'intermedio O(g) significa dire che $d[O]/dt = 0$. Ponendo $d[O]/dt = 0$ e risolvendo l'espressione risultante rispetto a [O] abbiamo

$$[O] = \frac{k_1[O_3][M]}{k_{-1}[O_2][M] + k_2[O_3]}$$

Poi la sostituzione di questo risultato nell'equazione cinetica di O_3 ci dà

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -\frac{2k_1k_2[O_3]^2[M]}{k_{-1}[O_2][M] + k_2[O_3]}$$

Si noti la complessità di questa legge cinetica in confronto con quelle incontrate sinora.

Dal momento che l'approssimazione dello stato stazionario semplifica la matematica, si potrebbe essere tentati di usarla unicamente per questa ragione. Tuttavia, come abbiamo sottolineato, questa approssimazione fa delle assunzioni sulla grandezza relativa delle costanti di velocità per diversi stadi del meccanismo di reazione. La validità di tali assunzioni deve essere confermata sperimentalmente prima di fare uso dell'approssimazione dello stato stazionario.

29.5. La legge cinetica di una reazione complessa non implica un unico meccanismo

Ricordiamo che la legge cinetica di una reazione complessa fornisce informazioni su come la velocità di reazione dipenda dalla concentrazione, ma non ci dice come avviene la reazione. In chimica generale si impara che la legge cinetica di una reazione complessa si può ricavare combinando le leggi cinetiche dei singoli stadi elementari. Gli esercizi dal 29-9 al 29-17 trattano la deduzione delle leggi cinetiche di un certo numero di reazioni complesse a partire dai meccanismi di reazione. Ora esaminiamo un'altra questione chiedendoci se la legge cinetica, determinata empiricamente, implichi o meno un unico meccanismo di reazione. Si consideri l'ossidazione del monossido di azoto per formare biossido di azoto secondo

$$2\,NO(g) + O_2(g) \xrightarrow{k_{oss}} 2\,NO_2(g) \qquad (29.33)$$

Le misurazioni della velocità di comparsa del prodotto $NO_2(g)$ rivelano una legge cinetica della forma

$$\frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = k_{oss}[NO]^2[O_2] \qquad (29.34)$$

Si noti che questa legge cinetica è compatibile con la conclusione che questa è una reazione trimolecolare elementare. Gli studi sperimentali confermano tuttavia che la reazione data dall'equazione 29.33 non è elementare e lo abbiamo indicato usando la freccia appropriata nello scrivere l'equazione chimica.

Consideriamo adesso due meccanismi possibili per questa reazione. Ricaviamo le leggi cinetiche associate a questi due meccanismi di reazione, poi confrontiamole con la legge cinetica che si osserva sperimentalmente.

Meccanismo 1:

$$NO(g) + O_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_3(g) \qquad \text{(equilibrio veloce)} \qquad (29.35)$$

$$NO_3(g) + NO(g) \xrightarrow{k_2} 2\,NO_2(g) \qquad \text{(cineticamente determinante)} \qquad (29.36)$$

Il meccanismo 1 propone che il primo stadio della reazione consista in un rapido raggiungimento dell'equilibrio tra i reagenti e il radicale triossido di azoto (NO_3). Il secondo stadio, che è cineticamente determinante, è una reazione lenta tra il triossido di azoto e il monossido di azoto.

Si suppone che il primo stadio di questo meccanismo (equazione 29.35) stabilisca l'equilibrio e ivi rimanga mentre ha luogo lo stadio successivo del meccanismo, perciò possiamo scrivere

$$K_{c,1} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NO_3]}{[NO][O_2]} \qquad (29.37)$$

La legge cinetica del secondo stadio del meccanismo (equazione 29.36) è

$$\frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = k_2[NO_3][NO] \qquad (29.38)$$

Siccome il secondo passaggio del meccanismo è cineticamente determinante, l'equazione 29.38 fornisce la legge cinetica della reazione complessiva. Ora abbiamo bisogno di mettere in relazione la concentrazione della specie intermedia, NO_3, con le concentrazioni dei reagenti. Si può determinare questa relazione sfruttando la condizione di equilibrio data dall'equazione 29.37. Risolvendo l'equazione 29.37 rispetto a $[NO_3]$ e sostituendo il risultato nell'equazione 29.38 abbiamo la seguente legge cinetica per la reazione chimica.

$$\frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = k_2K_{c,1}[NO]^2[O_2] \qquad (29.39)$$

Questa legge cinetica è in accordo con la legge cinetica sperimentale, equazione 29.34, se $k_{oss} = k_2K_{c\,1}$. La costante di velocità determinata sperimentalmente non è quindi una costante di velocità di un qualche stadio del mecanismo di reazione, ma è il prodotto della costante di velocità del secondo stadio per la costante di equilibrio del primo stadio del meccanismo.

Ora consideriamo un diverso meccanismo proposto per descrivere la reazione scritta nell'equazione 29.33.

Meccanismo 2:

$$NO(g)+NO(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2(g) \qquad (N_2O_2(g) \text{ è in uno stato stazionario}) \qquad (29.40)$$

$$N_2O_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{k_2} 2\,NO_2(g) \qquad (29.41)$$

Il meccanismo 2 contempla la formazione della specie chimica intermedia $N_2O_2(g)$. Si suppone che l'approssimazione dello stato stazionario sia valida, o in altri termini, la concentrazione di $N_2O_2(g)$ non dipende dal tempo, cosicché $d[N_2O_2]/dt = 0$. Usando questo meccanismo, le leggi cinetiche per $[NO]$ e $[N_2O_2]$ sono

$$\frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = -k_1[NO]^2 + k_{-1}[N_2O_2] \qquad (29.42)$$

e

$$\frac{d[N_2O_2]}{dt} = -k_{-1}[N_2O_2] - k_2[N_2O_2][O_2] + k_1[NO]^2 \qquad (29.43)$$

e la velocità di reazione è data da

$$\frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = k_2[N_2O_2][O_2] \qquad (29.44)$$

La velocità di formazione di $NO_2(g)$, equazione 29.44, dipende dalla concentrazione della specie intermedia, $N_2O_2(g)$. Ancora una volta, abbiamo bisogno di esprimere la velocità in termini delle concentrazioni dei reagenti, $[NO]$ e $[O_2]$, per mettere a confronto la legge cinetica teorica con quella sperimentale. Usare l'approssimazione dello stato stazionario per la specie intermedia N_2O_2 significa che possiamo porre

uguale a zero l'equazione 29.43. Uguagliando l'equazione 29.43 a zero e risolvendo rispetto a $[N_2O_2]$ abbiamo

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_{-1} + k_2[O_2]} \tag{29.45}$$

Va ricordato che l'uso dell'approssimazione dello stato stazionario richiede che $[N_2O_2]$ sia costante nel tempo. Un modo di incontrare questa condizione si ha quando v_{-1}, la velocità della reazione inversa nell'equazione 29.40, è molto maggiore sia di v_1, la velocità della reazione diretta nella 29.40, sia di v_2, la velocità della reazione scritta nell'equazione 29.41. Dunque, è sempre presente solo una quantità trascurabile ed essenzialmente costante di N_2O_2, soddisfacendo l'assunzione dello stato stazionario. Sotto queste condizioni, si ha $k_{-1}[N_2O_2] \gg k_2[N_2O_2][O_2]$ cioè $k_{-1} \gg k_2[O_2]$, e l'equazione 29.45 si semplifica in

$$[N_2O_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2$$

La sostituzione di questo risultato nell'equazione 29.44 dà

$$\frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{k_2k_1}{k_{-1}}[NO]^2[O_2] = k_2K_{c,1}[NO]^2[O_2] \tag{29.46}$$

Anche questa legge cinetica si trova in accordo con la legge cinetica sperimentale, equazione 29.34, se $k_{oss} = k_2K_{c,1}$. Abbiamo trovato che entrambi i meccanismi concordano con la legge cinetica osservata. Per fare distinzione tra questi due meccanismi di reazione si richiedono informazioni addizionali. Per esempio, se si mostrasse che nel vaso di reazione esiste $NO_3(g)$, allora si potrebbe scartare il meccanismo 2. Un'altro approccio potrebbe consistere nell'introdurre reagenti nella miscela di reazione che reagiscono con il radicale $NO_3(g)$ per formare prodotti stabili che si possono isolare e caratterizzare, provando in questo modo che si è formato $NO_3(g)$ nel vaso di reazione. Allo stato attuale, i dati sperimentali sono in favore del meccanismo 2

ESEMPIO 29.6 Nella precedente discussione, la concentrazione di $N_2O_2(g)$ soddisfa l'approssimazione dello stato stazionario se v_{-1} è molto maggiore sia di v_1 che di v_2. L'approssimazione dello stato stazionario si applicherebbe anche se v_2 fosse molto più grande sia di v_1 sia di v_{-1}. Qual è la legge cinetica prevista per questo meccanismo di reazione sotto queste ultime condizioni?

Soluzione

L'equazione 29.45 ci fornisce un'espressione per $[N_2O_2]$ quando la sua concentrazione viene trattata con l'approssimazione dello stato stazionario. Se v_2 è molto maggiore sia di v_1 sia di v_{-1}, allora $k_2[O_2] \gg k_{-1}$, e l'equazione 29.45 si semplifica in

$$[N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{k_2[O_2]}$$

Sostituendo questo risultato nell'equazione 29.44 abbiamo la legge cinetica

$$\frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{k_2k_1[NO]^2[O_2]}{k_2[O_2]} = k_1[NO]^2$$

Questa legge cinetica è diversa da quella sperimentale. Tale risultato ci dice che, anche se esistono due relazioni possibili tra le velocità degli stadi del meccanismo di reazione tali che valga l'approssimazione dello stato stazionario sulla specie intermedia di reazione $N_2O_2(g)$, solo uno di questi insiemi di condizioni è compatibile con la legge cinetica osservata.

Il nostro studio dell'ossidazione del monossido di azoto evidenzia alcune difficoltà nel ricavare i meccanismi per spiegare le leggi cinetiche sperimentali. Innanzitutto, sebbene la legge cinetica determinata sperimentalmente abbia la forma matematica di una reazione elementare (equazione 29.34), in realtà essa non lo è. Ciò conferma ancora una volta che la legge cinetica osservata non è di per se sufficiente a dimostrare che una reazione è elementare. Secondo, la legge cinetica sperimentale può essere spiegata da due meccanismi diversi, perciò osserviamo che una legge cinetica non implica un unico meccanismo. Un meccanismo è solo un'ipotesi su come la reazione avanza. La capacità di un meccanismo di descrivere una legge cinetica sperimentale è solamente il primo passo nello stabilire che il meccanismo è corretto. Infine, la conferma di un meccanismo di reazione richiede una verifica sperimentale approfondita di ciascuno stadio elementare.

29.6. Il meccanismo di Lindemann spiega come avvengono le reazioni unimolecolari

Se la reazione descritta da

$$CH_3NC(g) \xrightarrow{k_{oss}} CH_3CN(g) \tag{29.47}$$

è elementare, allora essa deve obbedire alla legge cinetica

$$\frac{d[CH_3NC]}{dt} = -k_{oss}[CH_3NC] \tag{29.48}$$

Uno stretto esame di questa e di molte altre supposte reazioni unimolecolari rivela che la legge cinetica data dall'equazione 29.48 è valida solamente ad alte concentrazioni. A basse concentrazioni, i dati sperimentali di questa reazione sono in accordo con la legge cinetica del secondo ordine

$$\frac{d[CH_3NC]}{dt} = -k_{oss}[CH_3NC]^2 \tag{29.49}$$

L'equazione 29.49 non è la legge cinetica di una reazione unimolecolare e siamo costretti a riesaminare l'affermazione iniziale secondo cui le reazioni come quella data dall'equazione 29.47 sono elementari.

I dati forniti nella tabella 29.1 mostrano che le energie di attivazione delle reazioni "unimolecolari" possono essere abbastanza grandi in confronto con k_BT. Per

Tabella 29.1
Parametri di Arrhenius per alcune reazioni unimolecolari. Le costanti di velocità di queste reazioni a 500 K e 700 K sono date nella tabella 28.4.

Reazione	$\ln(A/s^{-1})$	$E_a/kJ\cdot mol^{-1}$
Isomerizzazioni		
Ciclopropano ⇒ propene	35.7	274
Ciclopropene ⇒ propino	27.9	147
cis-2-Butene ⇒ *trans*-2-butene	31.8	263
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	31.3	131
vinil-allil etere ⇒ 4-pentenale	26.9	128
Decomposizioni		
Ciclobutano ⇒ 2 etene	35.9	262
Ossido di etene ⇒ CH_3CHO, CH_2O, CH_2CO	32.5	238
Fluoruro di etile ⇒ HF + etene	30.9	251
Cloruro di etile ⇒ HCl + etene	32.2	244
Bromuro di etile ⇒ HBr + etene	31.1	226
Ioduro di etile ⇒ HI + etene	32.5	221
Etere isopropilico ⇒ propene + isopropanolo	33.6	266

comprendere come avvengono queste reazioni, bisogna identificare la sorgente di energia che permette alla molecola reagente di oltrepassare la barriera di potenziale verso la reazione. Un meccanismo che prevede la legge cinetica data dall'equazione 29.48 ad alte concentrazioni di gas e la legge cinetica data dall'equazione 29.49 a basse concentrazioni di gas fu proposto indipendentemente dai chimici britannici J. A. Christiansen nel 1921 e da F. A. Lindemann nel 1922. Il loro lavoro sta alla base dell'odierna teoria delle velocità delle reazioni unimolecolari. Il meccanismo viene in genere denominato *meccanismo di Lindemann*.

Lindemann propose che la sorgente di energia di una reazione unimolecolare come quella descritta dall'equazione 29.47 traesse origine dagli urti bimolecolari. In seguito, egli postulò che vi sia un ritardo temporale tra la collisione (o stadio energizzante) e la conseguente reazione. A seconda della velocità di collisione nel gas e del ritardo temporale prima della reazione, la molecola potrebbe anche subire una collisione bimolecolare disattivante prima di avere l'occasione di reagire. In termini di equazioni chimiche, il meccanismo di Lindemann per le reazioni unimolecolari della forma $A(g) \rightarrow B(g)$ è

$$A(g) + M(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A(g)^* + M(g) \tag{29.50}$$

$$A(g)^* \xrightarrow{k_2} B(g) \tag{29.51}$$

Il simbolo $A(g)^*$ nelle equazioni 29.50 e 29.51 rappresenta una molecola reagente energizzata, e M(g) è la compagna di collisione. La molecola M(g) può essere una seconda molecola di reagente, una molecola di prodotto, o un gas tampone non reattivo come $N_2(g)$ o $Ar(g)$

In base al meccanismo di Lindemann, la velocità di formazione del prodotto è data da

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] \tag{29.52}$$

Siccome le collisioni energizzano A(g) e de-energizzano $A(g)^*$, la concentrazione di $A(g)^*$ in ogni dato tempo sarà molto piccola, quindi possiamo ragionevolmente invocare l'approssimazione dello stato stazionario. In tal caso,

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] \tag{29.53}$$

L'equazione 29.53 può essere risolta rispetto a $[A^*]$,

$$[A^*] = \frac{k_1[M][A]}{k_2 + k_{-1}[M]} \tag{29.54}$$

La sostituzione dell'equazione 29.54 nella 29.52 ci dà la seguente legge cinetica per la reazione complessiva

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1k_2[M][A]}{k_2 + k_{-1}[M]} = k_{oss}[A] \tag{29.55}$$

dove

$$k_{oss} = \frac{k_1k_2[M]}{k_2 + k_{-1}[M]} \tag{29.56}$$

Vediamo che k_{oss} dipende da [M] ed è quindi dipendente dalla concentrazione. A concentrazioni sufficientemente alte, ci aspettiamo che v_{-1}, la velocità di disattivazione collisionale, sarà maggiore di v_2, la velocità di reazione. In questo caso, abbiamo $k_{-1}[M][A^*] \gg k_2[A^*]$ ovvero $k_{-1}[M] \gg k_2$ e k_{oss} si semplifica in

$$k_{oss} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}} \tag{29.57}$$

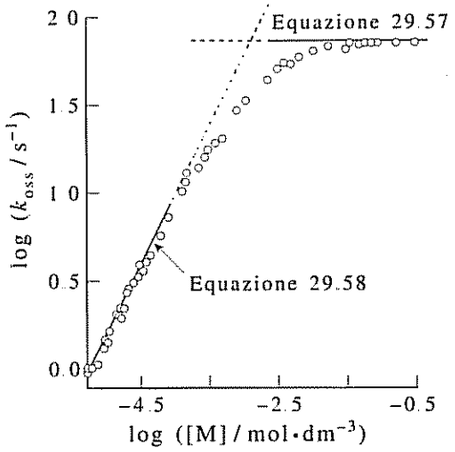


Figura 29.3
Grafico della dipendenza dalla concentrazione della costante di velocità unimolecolare per la reazione di isomerizzazione del metilisocianuro a 472.5 K. A basse concentrazioni, la costante di velocità varia linearmente con la concentrazione, come previsto dall'equazione 29.58. Ad alte concentrazioni, la costante di velocità è indipendente dalla concentrazione, in accordo con l'equazione 29.57.

La legge cinetica della reazione complessiva (equazione 29.55) diventa dunque $d[B]/dt = k_1k_2[A]/k_{-1}$. In questo limite di alta concentrazione, la velocità di reazione è del primo ordine in A. A concentrazioni sufficientemente basse, ci aspettiamo che v_2, la velocità di reazione, sia maggiore di v_{-1}, la velocià di disattivazione collisionale. Questo significa che $k_2 \gg k_{-1}[M]$, quindi a basse concentrazioni, k_{oss} si semplifica in

$$k_{oss} = k_1[M] \tag{29.58}$$

La legge cinetica della reazione complessiva diventa in questo caso $d[B]/dt = k_1[M][A]$. In questo limite di bassa concentrazione, la legge cinetica è del primo ordine sia in A sia in M e possiede un ordine complessivo uguale a due. Uno dei grandi successi del meccanismo di Lindemann fu la sua abilità nel prevedere il cambiamento osservato sperimentalmente dalla cinetica del primo ordine a quella del secondo ordine al decrescere della concentrazione. La figura 29.3 illustra il grafico della costante di velocità osservata, k_{oss}, per la reazione di isomerizzazione $CH_3NC(g) \rightarrow CH_3CN(g)$ a 472.5 K in funzione di $[CH_3NC]$. I dati di bassa concentrazione mostrano che k_{oss} dipende linearmente dalla concentrazione (equazione 29.58), mentre i dati ad alta concentrazione evidenziano che k_{oss} è indipendente dalla concentrazione (equazione 29.57). Nella regione compresa tra questi due comportamenti limite, k_2 è confrontabile con $k_{-1}[M]$ e nessuna delle espressioni limite discusse in precedenza descrive la cinetica.

ESEMPIO 29.7 Questo esempio esplora la connessione tra i parametri di attivazione misurati di una reazione chimica e i parametri di attivazione dei singoli stadi del meccanismo di reazione. In particolare, supponiamo che la costante di velocità di ciascuno stadio del meccanismo di Lindemann presenti un andamento tipo Arrhenius. Come sono i valori misurati di A e di E_a in relazione con i fattori pre-esponenziali e le energie di attivazione dei singoli stadi del meccanismo per la reazione ad alte concentrazioni?

Soluzione
Ad alte concentrazioni, $k_{oss} = k_1k_2/k_{-1}$. Indicando i valori sperimentalmente misurati di A e di E_a con A_{oss} e $E_{a,oss}$, abbiamo (equazione 28.57)

$$k_{oss} = A_{oss}e^{-E_{a,oss}/RT}$$

Se ogni stadio del meccanismo di reazione mostra un andamento di Arrhenius, allora ciascuna costante di velocità k_1, k_{-1} e k_2 si può scrivere in termini di un'equazione di Arrhenius,

$$k_1 = A_1 e^{-E_{a,1}/RT}$$

$$k_{-1} = A_{-1} e^{-E_{a,-1}/RT}$$

$$k_2 = A_2 e^{-E_{a,2}/RT}$$

Sostituendo queste equazioni in $k_{oss} = k_1 k_2 / k_{-1}$ mostriamo che

$$E_{a,oss} = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$$

e

$$A_{oss} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}}$$

Ora vediamo che i valori misurati di A_{oss} e $E_{a,oss}$ non corrispondono ad un singolo stadio della reazione, ma sono influenzati da ciascuno stadio del meccanismo di reazione.

Anche se il meccanismo di Lindemann prevede l'andamento qualitativo corretto della velocità di reazione con la concentrazione, esso fallisce nel fornire un accordo quantitativo con i dati sperimentali a concentrazioni molto basse. Questo insuccesso trae origine dal fatto che questo meccanismo non prende in considerazione i dettagli del processo di trasferimento energetico, ma dice solamente che esso avviene. Le teorie moderne dei trasferimenti energetici sia intramolecolari sia intermolecolari sono in grado di portare questi concetti generali in accordo quantitativo con osservazioni sulle velocità delle reazioni chimiche.

29.7. Alcuni meccanismi di reazione coinvolgono reazioni a catena

Si consideri la reazione tra idrogeno e bromo per produrre bromuro di idrogeno. L'equazione chimica bilanciata che descrive questa reazione è

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,HBr(g) \qquad (29.59)$$

La legge cinetica sperimentale è

$$\frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'[HBr][Br_2]^{-1}} \qquad (29.60)$$

dove k e k' sono costanti. La legge cinetica data dall'equazione 29.60 dipende dalle concentrazioni sia dei reagenti sia del prodotto. Siccome il prodotto appare nel denominatore dell'espressione della velocità, il suo accumulo riduce la velocità di reazione.

Studi cinetici dettagliati di questa reazione hanno avuto come risultato la proposta del seguente meccanismo: Il primo stadio, equazione 1, è una reazione bimolecolare in cui M(g) è una molecola che collide con la molecola $Br_2(g)$, impartendo in questo modo l'energia necessaria per rompere il legame chimico. Le equazioni dalla 2 alla 5 rivelano come HBr(g) si formi e si distrugga. Notare che uno dei prodotti dell'equazione 2 è un reagente della 3. Entrambe le reazioni di formazione di HBr(g) generano una specie chimica che può procedere e reagire per formare HBr(g). Queste reazioni servono a propagare la successiva formazione di HBr(g).

Inizio:	$Br_2(g) + M(g) \overset{k_1}{\Longrightarrow} 2\,Br(g) + M(g)$	(1)
Propagazione:	$Br(g) + H_2(g) \overset{k_2}{\Longrightarrow} HBr(g) + H(g)$	(2)
	$H(g) + Br_2(g) \overset{k_3}{\Longrightarrow} HBr(g) + Br(g)$	(3)
Inibizione:	$HBr(g) + H(g) \overset{k_{-2}}{\Longrightarrow} Br(g) + H_2(g)$	(4)
	$HBr(g) + Br(g) \overset{k_{-3}}{\Longrightarrow} H(g) + Br_2(g)$	(5)
Arresto:	$2\,Br(g) + M(g) \overset{k_{-1}}{\Longrightarrow} Br_2(g) + M(g)$	(6)

Reazioni di questo tipo vengono chiamate *reazioni a catena*. Ora si considerino le reazioni inverse delle equazioni 2 e 3, che sono date nelle equazioni 4 e 5. Queste due reazioni distruggono HBr e pertanto inibiscono la formazione del prodotto. Si noti che uno dei prodotti dell'equazione 4 è un reagente dell'equazione 5 e che uno dei prodotti dell'equazione 5 è un reagente nell'equazione 4. Le reazioni di inibizione sono anch'esse reazioni a catena. Tali reazioni di inibizione sono state studiate in grande dettaglio. La reazione $HBr(g) + Br(g)$ (equazione 5) è endotermica di quasi 170 kJ mol^{-1}, mentre la reazione HBr(g) + H(g) (equazione 4) è esotermica di circa 70 kJ mol^{-1}. Siccome la reazione data dall'equazione 5 richiede una quantità relativamente grande di energia in ingresso, confrontata con la reazione data dall'equazione 4, il contributo della reazione nell'equazione 5 alla chimica complessiva è trascurabile ed è una buona approssimazione assumere che $k_{-3} \approx 0$.

Adesso ricaviamo la legge cinetica che corrisponde a questo meccanismo. Abbiamo intenzione di confrontare il nostro risultato con la legge cinetica sperimentale, equazione 29.60, perciò dobbiamo ricavare un'espressione per $d[HBr]/dt$ in termini dei reagenti $[H_2]$ e $[Br_2]$ e del prodotto [HBr] a partire dal precedente meccanismo. Dal momento che ogni stadio di tale meccanismo è una reazione elementare, possiamo scrivere le leggi cinetiche per [HBr], [H] e [Br]. Usando il meccanismo dato dalle equazioni dalla 1 alla 4 e la 6, le leggi cinetiche per [HBr], [H] e [Br], ignorando l'equazione 5, sono

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_{-2}[HBr][H] + k_3[H][Br_2] \qquad (29.61)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_{-2}[HBr][H] - k_3[H][Br_2] \qquad (29.62)$$

e

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[Br_2][M] - 2k_{-1}[Br]^2[M] - k_2[Br][H_2] + k_{-2}[HBr][H] + k_3[H][Br_2] \qquad (29.63)$$

Il fattore 2 che appare nei primi due termini emerge a causa della stechiometria delle equazioni 1 e 6. {Per l'equazione 1, $(1/2)d[Br]/dt = k_1[Br_2][M]$, cioè $d[Br]/dt = 2k_1[Br_2][M]$.} Per rendere più semplice questo problema, applichiamo l'approssimazione dello stato stazionario ai due intermedi reattivi, Br(g) e H(g), cosicché $d[Br]/dt = d[H]/dt = 0$. Va ricordato dalla discussione condotta nel paragrafo 29–4 che questa approssimazione deve essere giustificata da misurazioni sperimentali indipendenti. La deduzione di una legge cinetica compatibile con la legge cinetica sperimentale non giustifica di per se l'uso di tale approssimazione. Applicando l'approssimazione dello stato stazionario a [H] abbiamo

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = k_2[Br][H_2] - k_{-2}[HBr][H] - k_3[H][Br_2] \qquad (29.64)$$

e analogamente per [Br] otteniamo

$$\frac{d[\mathrm{Br}]}{dt} = 0 = 2k_1[\mathrm{Br_2}][\mathrm{M}] - 2k_{-1}[\mathrm{Br}]^2[\mathrm{M}] - k_2[\mathrm{Br}][\mathrm{H_2}] + k_{-2}[\mathrm{HBr}][\mathrm{H}] + k_3[\mathrm{H}][\mathrm{Br_2}] \qquad (29.65)$$

Lo scopo è ora quello di usare le equazioni 29.64 e 29.65 per trovare espressioni per [H] e [Br] in termini dei reagenti e dei prodotti della reazione. Poi possiamo sostituire queste espressioni nell'equazione 29.61 e ottenere così la legge cinetica teorica della reazione complessiva in termini delle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti.

Notare che i tre termini nel membro di destra dell'equazione 29.64 sono gli ultimi tre termini del membro di destra dell'equazione 29.65 col segno cambiato. Sommando l'equazione 29.64 alla 29.65, otteniamo

$$0 = 2k_1[\mathrm{Br_2}][\mathrm{M}] - 2k_{-1}[\mathrm{Br}]^2[\mathrm{M}]$$

e risolvendo questa espressione rispetto a [Br] abbiamo

$$[\mathrm{Br}] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2}[\mathrm{Br_2}]^{1/2} = (K_{c,1})^{1/2}[\mathrm{Br_2}]^{1/2} \qquad (29.66)$$

Possiamo ottenere un'espressione per [H] in termini delle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti per sostituzione dell'equazione 29.66 nella 29.64. Questo procedimento ci dà

$$[\mathrm{H}] = \frac{k_2 K_{c,1}^{1/2}[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{k_{-2}[\mathrm{HBr}] + k_3[\mathrm{Br_2}]} \qquad (29.67)$$

Combinando le equazioni 29.61, 29.66 e 29.67 otteniamo la legge cinetica

$$\frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{HBr}]}{dt} = \frac{k_2 K_{c,1}^{1/2}[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{1 + (k_{-2}/k_3)[\mathrm{HBr}][\mathrm{Br_2}]^{-1}} \qquad (29.68)$$

Questa legge cinetica possiede la stessa forma funzionale di quella ottenuta sperimentalmente. Il confronto tra le equazioni 29.68 e 29.60 ci mostra che le costanti misurate, k e k', sono legate alle costanti di velocità del meccanismo di reazione attraverso $k = k_2 K_{c,1}^{1/2}$ e $k' = k_{-2}/k_3$

ESEMPIO 29.8 Negli stadi iniziali della reazione descritta da

$$\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{Br_2(g)} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{HBr(g)}$$

la legge cinetica osservata è

$$\frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{HBr}]}{dt} = k_{\mathrm{oss}}[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}$$

Far vedere che questo risultato è coerente con la legge cinetica data dall'equazione 29.68, e determinare k_{oss} in termini delle costanti di velocità del meccanismo.

Soluzione

Negli stadi iniziali della reazione si ha $[\mathrm{HBr}] \ll [\mathrm{Br_2}]$, e come risultato

$$\frac{k_{-2}}{k_3}[\mathrm{HBr}][\mathrm{Br_2}]^{-1} \ll 1$$

Questo ci permette di semplificare il denominatore dell'equazione 29.68, ottenendo il risultato

$$\frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{HBr}]}{dt} = k_2 K_{c,1}^{1/2}[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}$$

La costante di velocità misurata, k_{oss}, è uguale a $k_2 K_{c,1}^{1/2}$

Gli esercizi dal 29–24 al 29–32 considerano alcune reazioni chimiche che coinvolgono reazioni a catena.

29.8. Un catalizzatore influisce sul meccanismo e sull'energia di attivazione di una reazione chimica

Sappiamo che in genere si può aumentare la velocità di una reazione aumentando la temperatura e che esistono limitazioni pratiche agli effetti della temperatura (paragrafo 28–7). Per esempio, le reazioni in soluzione sono vincolate all'intervallo di temperature compreso tra il punto di fusione e di ebollizione del solvente. Un metodo completamente differente per velocizzare le reazioni è quello di permettere alla reazione di procedere tramite un diverso meccanismo che possiede una minore energia di attivazione. Questa è l'idea generale che sta alla base di un catalizzatore chimico. *Un catalizzatore* è una sostanza che partecipa alla reazione chimica, ma non viene consumato nel processo. Partecipando alla reazione, un catalizzatore fornisce un nuovo meccanismo attraverso il quale la reazione può avere luogo. Il trucco consiste nello sviluppare un catalizzatore che dia origine ad un cammino di reazione avente una barriera di attivazione trascurabile. Se il catalizzatore si trova nella stessa fase dei reagenti e dei prodotti, la reazione è un esempio di *catalisi omogenea*. Se il catalizzatore si trova in una fase differente rispetto ai reagenti e ai prodotti, la reazione è un esempio di *catalisi eterogenea*.

Dal momento che un catalizzatore non si consuma durante la reazione chimica, l'esotermicità o l'endotermicità della reazione chimica non viene alterata dalla sua presenza. La figura 29.4 illustra come un cambiamento del meccanismo possa influenzare la velocità di reazione. Qui osserviamo che il meccanismo reso possibile dal catalizzatore possiede una minore energia di attivazione rispetto al meccanismo di reazione in assenza del catalizzatore. Siccome la velocità di reazione dipende esponenzialmente dall'energia di attivazione (si veda il paragrafo 28–6), piccole variazioni nell'altezza della barriera di attivazione causano variazioni sostanziali nella velocità di reazione. Dal momento che i meccanismi delle reazioni catalizzata e non catalizzata sono diversi, essi corrispondono a diverse coordinate di reazione. Quindi, usiamo il plurale "coordinate" per indicare l'asse orizzontale della figura 29.4. La figura 29.4 mostra che il catalizzatore abbassa l'energia di attivazione delle reazioni diretta e inversa, cosicché le loro velocità subiscono entrambe un aumento.

Si consideri la reazione,

$$\mathrm{A} \longrightarrow \text{prodotti}$$

L'aggiunta di un catalizzatore crea un nuovo percorso di reazione che compete

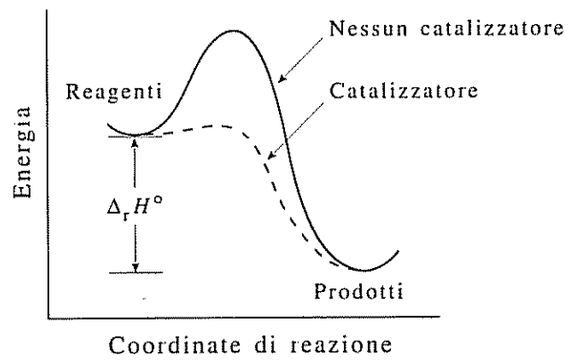


Figura 29.4
Illustrazione schematica delle curve energetiche di una reazione esotermica con e senza catalizzatore. Il ruolo del catalizzatore è quello di ridurre l'energia di attivazione di una reazione chimica creando un nuovo meccanismo accessibile attraverso il quale la reazione possa realizzarsi. Siccome i meccanismi delle reazioni catalizzata e non catalizzata sono diversi, essi avverranno lungo diverse coordinate di reazione.

con quello del meccanismo non catalizzato. Il meccanismo di reazione complessivo contiene allora due reazioni in competizione

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k} \text{prodotti}$$

$$\mathrm{A} + \text{catalizzatore} \xrightarrow{k_{\mathrm{cat}}} \text{prodotti} + \text{catalizzatore}$$

Se ognuna di queste reazioni in competizione è un processo elementare, la legge cinetica della reazione complessiva è data dalla somma dei due termini.

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}] + k_{\mathrm{cat}}[\mathrm{A}][\text{catalizzatore}]$$

Il primo termine nel membro di destra di questa equazione nell'espressione della velocità è la legge cinetica della reazione non catalizzata, mentre il secondo termine è la legge cinetica del meccanismo che coivolge il catalizzatore. In molti casi, i catalizzatori migliorano le velocità di reazione di molti ordini di grandezza, quindi nell'analizzare i dati sperimentali va considerata solo la legge cinetica della reazione catalizzata.

Come esempio di catalisi omogenea, consideriamo la reazione di ossidoriduzione in fase acquosa tra gli ioni cerio(IV) in fase acquosa, $Ce^{4+}(aq)$, e gli ioni tallio(I), $Tl^{+}(aq)$:

$$2\,Ce^{4+}(aq) + Tl^{+}(aq) \longrightarrow 2\,Ce^{3+}(aq) + Tl^{3+}(aq)$$

In assenza di un catalizzatore, questa è una reazione elementare trimolecolare; essa avviene molto lentamente e la sua legge cinetica è

$$v = k[Tl^{+}][Ce^{4+}]^2$$

La bassa velocità è una conseguenza del requisito che l'evento reattivo coinvolge una collisione simultanea di uno ione di tallio e due di cerio, che ha una bassa probabilità di verificarsi. L'aggiunta di $Mn^{2+}(aq)$ alla soluzione catalizza la precedente reazione. Le facili reazioni di ossidazione e riduzione dello ione di manganese aprono un nuovo percorso di reazione attraverso il quale il cerio(IV) può ossidare il tallio(I). Il nuovo percorso di reazione contiene solo reazioni bimolecolari e avviene attraverso il seguente meccanismo

$$Ce^{4+}(aq) + Mn^{2+}(aq) \overset{k_{\mathrm{cat}}}{\Longrightarrow} Mn^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq) \qquad \text{(cineticamente determinante)}$$

$$Ce^{4+}(aq) + Mn^{3+}(aq) \Longrightarrow Mn^{4+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$$

$$Mn^{4+}(aq) + Tl^{+}(aq) \Longrightarrow Mn^{2+}(aq) + Tl^{3+}(aq)$$

Siccome il primo stadio di questo meccanismo di reazione è cineticamente determinante, la legge cinetica della reazione catalizzata è

$$v = k_{\mathrm{cat}}[Ce^{4+}][Mn^{2+}]$$

La legge cinetica complessiva della reazione in presenza del catalizzatore manganese è allora data da

$$v = k[Tl^{+}][Ce^{4+}]^2 + k_{\mathrm{cat}}[Ce^{4+}][Mn^{2+}]$$

Il primo termine nell'espressione della velocità è la legge cinetica della reazione non catalizzata e il secondo termine è la legge cinetica del meccanismo che coinvolge il catalizzatore.

Come esempio di catalisi eterogenea, consideriamo la sintesi dell'ammoniaca a partire da $H_2(g)$ e $N_2(g)$

$$3\,H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

La barriera di attivazione di questa reazione in fase gassosa è data grosso modo dall'energia di dissociazione del legame $N_2(g)$, $\approx 940\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Anche se per questa equazione $\Delta_r G^\circ$ a 300 K è $-32.4\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, l'energia di attivazione della reazione è così grande che una miscela di $H_2(g)$ e $N_2(g)$ può esere immagazzinata indefinitamente senza produrre una quantità apprezzabile di ammoniaca. Tuttavia, in presenza di una superficie di ferro, l'energia di attivazione netta per la sintesi dell'ammoniaca da $H_2(g)$ e $N_2(g)$ è $\approx 80\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, più di un ordine di grandezza inferiore di quella della reazione in fase gassosa. Il meccanismo della sintesi catalizzata su superficie dell'ammoniaca è abbastanza complicato e verrà discusso in dettaglio assieme ad altre reazioni eterogenee in fase gassosa catalizzate su superficie nella seconda metà del capitolo 31.

Come esempio finale, consideriamo la distruzione dell'ozono stratosferico da parte degli atomi di cloro. Una reazione naturale per la distruzione dell'ozono nella stratosfera è data da

$$O_3(g) + O(g) \Longrightarrow 2\,O_2(g)$$

In presenza di atomi di cloro, avvengono facilmente le due reazioni seguenti

$$O_3(g) + Cl(g) \Longrightarrow ClO(g) + O_2(g)$$

$$ClO(g) + O(g) \Longrightarrow O_2(g) + Cl(g)$$

Il risultato netto di questo ciclo a due stadi è la distruzione di una molecola di ozono senza consumare l'atomo di cloro. Perciò, l'atomo di cloro è un catalizzatore per la distruzione dell'ozono. Siccome i reagenti si trovano tutti nella fase gassosa, questo è un esempio di una reazione di catalisi omogenea. Alla fine, gli atomi di cloro reagiscono con altre molecole nella stratosfera. In effetti, in ogni dato istante, gran parte del cloro nella stratosfera è legato alle molecole di riserva $HCl(g)$ e $ClONO_2(g)$, che si formano attraverso le reazioni

$$Cl(g) + CH_4(g) \Longrightarrow HCl(g) + CH_3(g)$$

$$ClO(g) + NO_2(g) \Longrightarrow ClONO_2$$

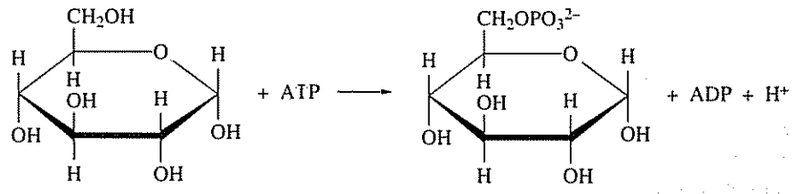
Nella fase gassosa, queste molecole di riserva sono scarsamente reattive le une verso le altre. Comunque, la superficie delle nubi stratosferiche polari catalizza la reazione tra $HCl(g)$ e $ClONO_2(g)$, formando cloro molecolare per mezzo della reazione

$$HCl(g) + ClONO_2(g) \longrightarrow Cl_2(g) + HNO_3(g) \quad \left(\begin{array}{c}\text{superficie delle nubi}\\ \text{stratosferiche polari}\end{array}\right)$$

Dal momento che i reagenti e le particelle delle nubi si trovano in fasi differenti, questa reazione è un esempio di catalisi eterogenea. Il $Cl_2(g)$ formato da questa reazione viene fotodissociato dalla luce solare, rigenerando in questo modo gli atomi di cloro distruttivi.

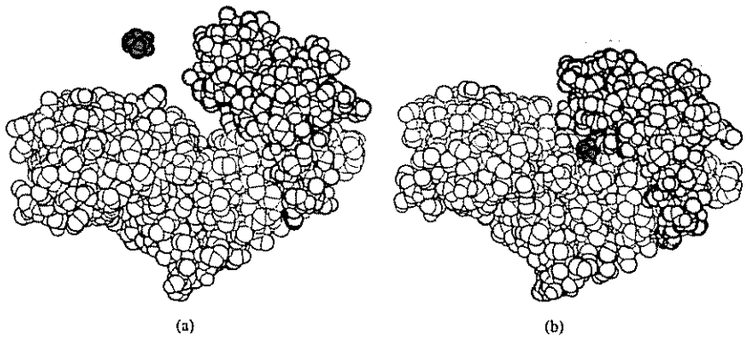
29.9. Il meccanismo di Michaelis–Menten è un meccanismo di reazione per la catalisi enzimatica

Una delle classi più importanti di reazioni catalizzate è costituita dai processi biologici che coinvolgono gli enzimi. Gli *enzimi* sono molecole proteiche che catalizzano reazioni biochimiche specifiche. Senza gli enzimi, molte delle reazioni necessarie per sostenere la vita avverrebbero a velocità bassissime e la vita come noi la conosciamo cesserebbe di esistere. La molecola di reagente su cui agisce un enzima si chiama *substrato*. La regione dell'enzima in cui il substrato reagisce si chiama *sito attivo*. Il sito attivo è solo una piccola parte della molecola di enzima. Per esempio, si consideri l'enzima esochinasi, che catalizza la reazione del glucosio in glucosio-6-fosfato. La reazione chimica complessiva che ha luogo è data da



Glucosio Glucosio 6-fosfato

dove ATP e ADP sono rispettivamente le abbreviazioni delle molecole adenosintrifosfato e adenosindifosfato. La figura 29.5a illustra un modello a riempimento spaziale dell'esochinasi. Osserviamo che la proteina possiede una spaccatura, che è il punto in cui è localizzato il sito attivo della proteina. La molecola del glucosio entra in questa spaccatura, poi la proteina si richiude attorno al sito attivo. La figura 29.5b mostra il corrispondente modello a riempimento spaziale quando il sito attivo è occupato da una molecola di glucosio e la proteina si è richiusa attorno al substrato. La specificità di un enzima dipende in parte dalla geometria del sito attivo e dai vincoli spaziali imposti su tale regione dalla struttuta complessiva della molecola di enzima.



(a) (b)

Figura 29.5
Modello a riempimento spaziale delle due conformazioni dell'esochinasi. (a) Il sito attivo non è occupato. Nella struttura della proteina esiste una spaccatura che permette alla molecola di substrato (glucosio) di accedere al sito attivo. (b) Il sito attivo è occupato. La proteina si è richiusa attorno al substrato.

Gli studi sperimentali rivelano che la legge cinetica di molte reazioni catalizzate da enzimi assume la forma

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{k[S]}{K + [S]} \tag{29.69}$$

dove [S] è la concentrazione di substrato e k e K sono costanti. Un semplice meccanismo che tiene conto di questa legge cinetica fu proposto da Leonor Michaelis e Maude Menten nel 1913. Il loro meccanismo, dato dall'equazione 29.70, è un processo a due stadi che coinvolge la formazione di un complesso intermedio tra l'enzima e il substrato, indicato con ES (si veda, per esempio, la figura 29.5b)

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} E + P \tag{29.70}$$

Il meccanismo di Michaelis-Menten dà origine alle seguenti espressioni della velocità per [S], [ES] e [P]

$$-\tfrac{d[S]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] \tag{29.71}$$

$$-\tfrac{d[ES]}{dt} = (k_2 + k_{-1})[ES] - k_1[E][S] - k_{-2}[E][P] \tag{29.72}$$

$$\tfrac{d[P]}{dt} = k_2[ES] - k_{-2}[E][P] \tag{29.73}$$

Per questo schema di reazione, l'enzima esiste o come enzima libero, [E], o come parte di un complesso enzima-substrato, [ES]. Siccome l'enzima è un catalizzatore e non viene consumato dal processo di reazione, la somma di queste due concentrazioni è costante e uguale alla concentrazione iniziale di enzima, $[E]_0$; in forma di equazione

$$[E]_0 = [ES] + [E] \tag{29.74}$$

Possiamo usare l'equazione 29.74 per riscrivere l'equazione 29.72 come segue

$$-\frac{d[ES]}{dt} = [ES](k_1[S] + k_{-1} + k_2 + k_{-2}[P]) - k_1[S][E]_0 - k_{-2}[P][E]_0 \tag{29.75}$$

Quando l'enzima viene mescolato con un grande eccesso di substrato, vi è un periodo iniziale durante il quale si produce una concentrazione di complesso enzima-substrato, [ES]. Michaelis e Menten postularono che la concentrazione di equilibrio di questo complesso si raggiunge rapidamente, dopo di che [ES] rimane essenzialmente costante durante il corso della reazione, soddisfacendo il requisito dell'approssimazione dello stato stazionario per questa specie intermedia. L'assumere l'approssimazione dello stato stazionario ci rende in grado di porre $d[ES]/dt = 0$, poi l'equazione 29.75 può essere risolta per dare la seguente espressione di [ES] in termini delle costanti di velocità di reazione e di $[E]_0$, [S] e [P]

$$[ES] = \frac{k_1[S] + k_{-2}[P]}{k_1[S] + k_{-2}[P] + k_{-1} + k_2}[E]_0 \tag{29.76}$$

Sostituendo questo risultato nell'equazione 29.71 e usando l'equazione 29.74 abbiamo

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_1k_2[S] - k_{-1}k_{-2}[P]}{k_1[S] + k_{-2}[P] + k_{-1} + k_2}[E]_0 \tag{29.77}$$

Se si acquisiscono i dati sperimentali della velocità di reazione durante il periodo di tempo in cui solo una piccola percentuale (1–3%) del substrato viene convertita in prodotto, allora $[S] \approx [S]_0$ e $[P] \approx 0$ e l'equazione 29.77 si semplifica in

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_1k_2[S]_0[E]_0}{k_1[S]_0 + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2[S]_0[E]_0}{K_m + [S]_0} \tag{29.78}$$

dove $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$. La grandezza K_m viene chiamata *costante di Michaelis*. La cinetica dell'enzima si studia generalmente misurando la velocità iniziale in funzione della concentrazione di substrato per una concentrazione di enzima costante, le condizioni necessarie per rendere applicabile l'equazione 29.78.

L'equazione 29.78 mostra che la velocità iniziale di una reazione catalizzata da enzima è del primo ordine nel substrato a basse concentrazioni di quest'ultimo ($K_m \gg [S]_0$) e poi diventa di ordine zero ad alte concentrazioni di substrato ($K_m \ll [S]_0$). Si ha una legge cinetica di ordine zero perché è presente così tanto substrato rispetto all'enzima che praticamente tutte le molecole di enzima sono legate al substrato in ogni istante, perciò la velocità è indipendente dalla concentrazione di substrato. Per grandi valori di $[S]_0$, l'equazione 29.78 diventa

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_2[E]_0 \tag{29.79}$$

che è la massima velocità raggiungibile dalla reazione. Così, v_{max}, la massima velocità per il meccanismo di Michaelis-Menten, è data da $v_{max} = k_2[E]_0$.

Il *numero di turnover* è definito come la massima velocità divisa per la concentrazione di siti attivi dell'enzima. Il numero di turnover è quindi il massimo numero di molecole di substrato che possono essere convertite in molecole di prodotto per unità di tempo da una molecola di enzima. La concentrazione di siti

Tabella 29.2
Numeri di turnover di alcuni enzimi.

Enzima	Substrato	Numero di turnover/s^{-1}
Catalasi	H_2O_2	4.0×10^7
Acetilcolinesterasi	Acetilcolina	1.4×10^5
β-Lattamasi	Penicillina	2000
Fumarasi	Fumarato	800
Proteina Rec A	ATP	0.4

attivi non è necessariamente uguale alla concentrazione di enzima presente, perché alcuni enzimi possiedono più di un sito attivo. Se l'enzima ha un solo sito attivo, il numero di turnover è dato da $v_{max}/[E]_0 = k_2$. La tabella 29.2 riporta i numeri di turnover di alcuni enzimi.

ESEMPIO 29.9 L'enzima anidrasi carbonica catalizza entrambe le reazioni diretta e inversa di idratazione di CO_2 secondo l'equazione

$$H_2O(l) + CO_2(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H^+(aq)$$

Il biossido di carbonio viene prodotto nei tessuti essendo uno dei prodotti finali della respirazione. Esso poi si diffonde nel sistema sanguigno, dove viene convertito nello ione bicarbonato da parte della anidrasi carbonica. La reazione inversa ha luogo nei polmoni, dove $CO_2(g)$ viene espulso. La anidrasi carbonica ha un solo sito attivo e la sua massa molecolare è 30 000 g·mol^{-1}. Se 8.0 μg di anidrasi carbonica catalizzano l'idratazione di 0.146 g di CO_2 in 30 s a 37°C, qual è il numero di turnover dell'enzima (in unità di s^{-1})?

Soluzione
Per calcolare il numero di turnover, dobbiamo determinare il rapporto del numero di moli di CO_2 che reagiscono al secondo diviso per il numero di moli di enzima presente. Il numero di moli di enzima presente è

$$\text{numero di moli di enzima} = \frac{8.0 \times 10^{-6}\ \text{g}}{30\,000\ \text{g·mol}^{-1}} = 2.7 \times 10^{-10}\ \text{mol}$$

Il numero di moli di CO_2 reagito in 30 secondi è dato da

$$\frac{0.146\ \text{g}}{44\ \text{g·mol}^{-1}} = 3.3 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

ovvero una velocità di 1.1×10^{-4} mol·s^{-1}. Il numero di turnover è allora

$$\text{numero di turnover} = \frac{1.1 \times 10^{-4}\ \text{mol·s}^{-1}}{2.7 \times 10^{-10}\ \text{mol}} = 4.1 \times 10^5\ \text{s}^{-1}$$

Pertanto, vediamo che ogni molecola di anidrasi carbonica converte 410 000 molecole di CO_2 in $HCO_3^-(aq)$ al secondo! Si tratta di uno degli enzimi conosciuti che lavorano più rapidamente. (Si dia un'occhiata all'esercizio 29–40, comunque.)

Esercizi

29–1. Si forniscano le unità della costante di velocità di una reazione unimolecolare, bimolecolare e trimolecolare.

29–2. Determinare la legge cinetica della seguente reazione

$$F(g) + D_2(g) \xrightarrow{k} FD(g) + D(g)$$

Fornire le unità di k. Determinare la molecolarità della reazione.

29–3. Stabilire la legge cinetica della reazione

$$I(g) + I(g) + M(g) \xrightarrow{k} I_2(g) + M(g)$$

dove M è una qualche sostanza presente nel contenitore di reazione. Fornire le unità di k. Determinare la molecolarità della reazione. Questa reazione è identica a quella che segue?

$$I(g) + I(g) \xrightarrow{k} I_2(g)$$

Dare una spiegazione.

29–4. Per $T < 500$ K, la reazione

$$NO_2(g) + CO(g) \xrightarrow{k_{oss}} CO_2(g) + NO(g)$$

possiede la legge cinetica

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = k_{oss}[NO_2]^2$$

Si mostri che il seguente meccanismo è compatibile con la legge cinetica osservata

$$NO_2(g) + NO_2(g) \xrightarrow{k_1} NO_3(g) + NO(g) \qquad \text{(cineticamente determinante)}$$

$$NO_3(g) + CO(g) \xrightarrow{k_2} CO_2(g) + NO_2(g)$$

Si esprima k_{oss} in termini di k_1 e k_2.

29–5. Risolvere l'equazione 29.21 per ottenere $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$ e sostituire questo risultato nell'equazione 29.22 per avere

$$\frac{d[I]}{dt} + k_2[I] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

Questa equazione è della forma (si veda il *CRC Handbook of Standard Mathematical Tables*, per esempio)

$$\frac{dy(x)}{dx} + p(x)y(x) = q(x)$$

un'equazione differenziale lineare del primo ordine, la cui soluzione generale è

$$y(x)e^{h(x)} = \int q(x)e^{h(x)}dx + c$$

dove $h(x) = \int p(x)dx$ e c è una costante. Dimostrare che questa equazione porta alla 29.25.

29–6. Verificare che l'equazione 29.32 si ottiene sostituendo l'equazione 29.30 nella 29.23 e integrando l'espressione che risulta.

29–7. Si consideri il meccanismo di reazione

$$\mathrm{A} \overset{k_1}{\Longrightarrow} \mathrm{I} \overset{k_2}{\Longrightarrow} \mathrm{P}$$

dove $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0$ e $[\mathrm{I}]_0 = [\mathrm{P}]_0 = 0$ al tempo $t = 0$. Si sfrutti la soluzione esatta di questo schema cinetico (equazioni dalla 29.24 alla 29.26) per disegnare il grafico della dipendenza temporale di $[\mathrm{A}]/[\mathrm{A}]_0$, $[\mathrm{I}]/[\mathrm{A}]_0$ e $[\mathrm{P}]/[\mathrm{P}]_0$ in funzione di $\log k_1 t$ nel caso $k_2 = 2\,k_1$. Sullo stesso grafico, tracciare la dipendenza temporale di $[\mathrm{A}]/[\mathrm{A}]_0$, $[\mathrm{I}]/[\mathrm{I}]_0$ e $[\mathrm{P}]/[\mathrm{P}]_0$ usando le espressioni di [A], [I] e [P] ottenute ipotizzando l'approssimazione dello stato stazionario per [I]. In base ai risultati ottenuti, si può usare l'approssimazione dello stato stazionario per simulare la cinetica di questo meccanismo di reazione quando $k_2 = 2\,k_1$?

29–8. Si consideri il meccanismo per la decomposizione dell'ozono presentato nell'esempio 29–5. Si spieghi perché deve valere (a) $v_{-1} \gg v_2$ e $v_{-1} \gg v_1$ oppure (b) $v_2 \gg v_{-1}$ e $v_2 \gg v_1$, affinché si possa applicare l'approssimazione dello stato stazionario. Si scopre che la legge cinetica della reazione di decomposizione è

$$\frac{d[\mathrm{O_3}]}{dt} = -k_{\mathrm{oss}}[\mathrm{O_3}][\mathrm{M}]$$

Questa legge cinetica è compatibile con le condizioni date in (a) o in (b) o in entrambe?

29–9. Prendere in considerazione il meccanismo di reazione

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{C} \qquad (1)$$

$$\mathrm{C} \overset{k_2}{\Longrightarrow} \mathrm{P} \qquad (2)$$

Scrivere l'espressione per $d[\mathrm{P}]/dt$, la velocità di formazione del prodotto. Assumere che si stabilisca l'equilibrio nella reazione (1) prima che si formi una quantità apprezzabile di prodotto, dimostrando in tal modo che

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2 K_c [\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

dove K_c è la costante di equilibrio per lo stadio (1) del meccanismo di reazione. Tale assunzione si chiama *approssimazione di equilibrio veloce*.

29–10. La legge cinetica per la reazione del *para*-idrogeno in *orto*-idrogeno

$$\textit{para}\text{-}\mathrm{H_2(g)} \overset{k_{\mathrm{oss}}}{\longrightarrow} \textit{orto}\text{-}\mathrm{H_2(g)}$$

è

$$\frac{d[\textit{orto}\text{-}\mathrm{H_2}]}{dt} = k_{\mathrm{oss}}[\textit{para}\text{-}\mathrm{H_2}]^{3/2}$$

Dimostrare che il meccanismo seguente è compatibile con questa legge cinetica.

$$\textit{para}\text{-}\mathrm{H_2(g)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,\mathrm{H(g)} \qquad \text{(equilibrio veloce)} \qquad (1)$$

$$\mathrm{H(g)} + \textit{para}\text{-}\mathrm{H_2(g)} \overset{k_2}{\Longrightarrow} \textit{orto}\text{-}\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{H(g)} \qquad (2)$$

Esprimere k_{oss} in termini delle costanti di velocità dei singoli stadi del meccanismo di reazione.

29–11. Si consideri la reazione di decomposizione di $\mathrm{N_2O_5(g)}$

$$2\,\mathrm{N_2O_5(g)} \overset{k_{\mathrm{oss}}}{\longrightarrow} 4\,\mathrm{NO_2(g)} + \mathrm{O_2(g)}$$

Un meccanismo proposto per questa reazione è

$$\mathrm{N_2O_5(g)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{NO_2(g)} + \mathrm{NO_3(g)}$$

$$\mathrm{NO_2(g)} + \mathrm{NO_3(g)} \overset{k_2}{\Longrightarrow} \mathrm{NO(g)} + \mathrm{NO_2(g)} + \mathrm{O_2(g)}$$

$$\mathrm{NO_3(g)} + \mathrm{NO(g)} \overset{k_3}{\Longrightarrow} 2\,\mathrm{NO_2(g)}$$

Si assuma che valga l'approssimazione dello stato stazionario per entrambi gli intermedi di reazione, NO(g) e $\mathrm{NO_3(g)}$, per mostrare che questo meccanismo è coerente con la legge cinetica osservata sperimentalmente

$$\frac{d[\mathrm{O_2}]}{dt} = k_{\mathrm{oss}}[\mathrm{N_2O_5}]$$

Si esprima k_{oss} in termini delle costanti di velocità dei singoli stadi del meccanismo di reazione.

29–12. La legge cinetica della reazione tra CO(g) e $\mathrm{Cl_2(g)}$ per formare fosgene ($\mathrm{Cl_2CO}$)

$$\mathrm{Cl_2(g)} + \mathrm{CO(g)} \overset{k_{\mathrm{oss}}}{\longrightarrow} \mathrm{Cl_2CO(g)}$$

è

$$\frac{d[\mathrm{Cl_2CO}]}{dt} = k_{\mathrm{oss}}[\mathrm{Cl_2}]^{3/2}[\mathrm{CO}]$$

Dimostrare che il meccanismo seguente è compatibile con questa legge cinetica.

$$\mathrm{Cl_2(g)} + \mathrm{M(g)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,\mathrm{Cl(g)} + \mathrm{M(g)} \qquad \text{(equilibrio veloce)}$$

$$\mathrm{Cl(g)} + \mathrm{CO(g)} + \mathrm{M(g)} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ClCO(g)} + \mathrm{M(g)} \qquad \text{(equilibrio veloce)}$$

$$\mathrm{ClCO(g)} + \mathrm{Cl_2(g)} \overset{k_3}{\Longrightarrow} \mathrm{Cl_2CO(g)} + \mathrm{Cl(g)} \qquad \text{(lento)}$$

dove M è una qualsiasi molecola di gas presente nel contenitore di reazione. Esprimere k_{oss} in termini delle costanti di velocità dei singoli stadi del meccanismo di reazione.

29–13. La nitroammide ($\mathrm{O_2NNH_2}$) si decompone in acqua secondo l'equazione chimica

$$\mathrm{O_2NNH_2(aq)} \overset{k_{\mathrm{oss}}}{\longrightarrow} \mathrm{N_2O(g)} + \mathrm{H_2O(l)}$$

La legge cinetica sperimentale di questa reazione è

$$\frac{d[\mathrm{N_2O}]}{dt} = k_{\mathrm{oss}}\frac{[\mathrm{O_2NNH_2}]}{[\mathrm{H^+}]}$$

Un meccanismo proposto per la reazione è

$$O_2NNH_2(aq) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2NNH^-(aq) + H^+(aq) \qquad \text{(equilibrio veloce)}$$

$$O_2NNH^-(aq) \xrightarrow{k_2} N_2O(g) + OH^-(aq) \qquad \text{(lento)}$$

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \xrightarrow{k_3} H_2O(l) \qquad \text{(veloce)}$$

Questo meccanismo è compatibile con la legge cinetica osservata? In caso affermativo, qual è la relazione tra k_{oss} e le costanti di velocità dei singoli stadi del meccanismo?

29–14. Che previsione si può fare sulla legge cinetica del meccanismo di reazione dell'esercizio 29–13 se, anziché avere un equilibrio veloce seguito da uno stadio lento, si assume che la concentrazione di $O_2NNH^-(aq)$ sia tale che si possa applicare l'approssimazione dello stato stazionario a questo intermedio di reazione?

29–15. La legge cinetica per l'idrolisi dell'acetato di etile da parte di idrossido di sodio acquoso a 298 K

$$CH_3COOCH_2CH_3(aq) + OH^-(aq) \xrightarrow{k_{oss}} CH_3CO_2^-(aq) + CH_3CH_2OH(aq)$$

è

$$\frac{d[CH_3CH_2OH]}{dt} = k_{oss}[OH^-][CH_3COOCH_2CH_3]$$

Nonostante la forma di questa legge cinetica, tale reazione non è elementare ma si crede che avvenga attraverso il seguente meccanismo

$$CH_3COOCH_2CH_3(aq) + OH^-(aq) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3CO^-(OH)OCH_2CH_3(aq)$$

$$CH_3CO^-(OH)OCH_2CH_3(aq) \xrightarrow{k_2} CH_3CO_2H(aq) + CH_3CH_2O^-(aq)$$

$$CH_3CO_2H(aq) + CH_3CH_2O^-(aq) \xrightarrow{k_3} CH_3CO_2^-(aq) + CH_3CH_2OH(aq)$$

Sotto quali condizioni questo meccanismo fornisce la legge cinetica osservata? Per quelle condizioni, si esprima k_{oss} in termini delle costanti di velocità dei singoli stadi del meccanismo di reazione.

29–16. La decomposizione dell'acido perbenzoico in acqua

$$2\,C_6H_5CO_3H(aq) \rightleftharpoons 2\,C_6H_5CO_2H(aq) + O_2(g)$$

si pensa che avvenga attraverso il seguente meccanismo

$$C_6H_5CO_3H(aq) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C_6H_5CO_3^-(aq) + H^+(aq)$$

$$C_6H_5CO_3H(aq) + C_6H_5CO_3^-(aq) \xrightarrow{k_2} C_6H_5CO_2H(aq) + C_6H_5CO_2^-(aq) + O_2(g)$$

$$C_6H_5CO_2^-(aq) + H^+(aq) \xrightarrow{k_3} C_6H_5CO_2H(aq)$$

Si ricavi un'espressione per la velocità di formazione di O_2 in termini della concentrazione di reagente e di $[H^+]$.

29–17. La legge cinetica della reazione descritta da

$$2\,H_2(g) + 2\,NO(g) \xrightarrow{k_{oss}} N_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

è

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_{oss}[H_2][NO]^2$$

Di seguito viene riportato un meccanismo proposto per questa reazione

$$H_2(g) + NO(g) + NO(g) \xrightarrow{k_1} N_2O + H_2O(g)$$

$$H_2(g) + N_2O(g) \xrightarrow{k_2} N_2(g) + H_2O(g)$$

Sotto quali condizioni questo meccanismo fornisce la legge cinetica osservata? Si esprima k_{oss} in termini delle costanti di velocità dei singoli stadi del meccanismo.

29–18. Un secondo meccanismo proposto per la reazione discussa nell'esercizio 29-17 è

$$NO(g) + NO(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2(g)$$

$$H_2(g) + N_2O_2(g) \xrightarrow{k_2} N_2O(g) + H_2O(g)$$

$$H_2(g) + N_2O(g) \xrightarrow{k_3} N_2(g) + H_2O(g)$$

Sotto quali condizioni questo meccanismo fornisce la legge cinetica osservata? Esprimete k_{oss} in termini delle costanti di velocità dei singoli stadi del meccanismo. Siete in favore di questo meccanismo o di quello dato nell'esercizio 29-17? Spiegate i vostri ragionamenti.

29–19. Un meccanismo alternativo per la reazione chimica

$$Cl_2(g) + CO(g) \xrightarrow{k_{oss}} Cl_2CO(g)$$

(si veda l'esercizio 29–12) è

$$Cl_2(g) + M(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,Cl(g) + M(g) \qquad \text{(equilibrio veloce)}$$

$$Cl(g) + Cl_2(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Cl_3(g) \qquad \text{(equilibrio veloce)}$$

$$Cl_3(g) + CO(g) \xrightarrow{k_3} Cl_2CO(g) + Cl(g)$$

dove M è una qualche molecola presente nella camera di reazione. Far vedere che anche questo meccanismo porta alla legge cinetica osservata. Come ci si muove per determinare se il corretto meccanismo è questo o quello dato nell'esercizio 29–12?

29–20. Il meccanismo di reazione di Lindemann per la reazione di isomerizzazione

$$CH_3NC(g) \longrightarrow CH_3CN(g)$$

è

$$CH_3NC(g) + M(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3NC^*(g) + M(g)$$

$$CH_3NC^*(g) \xrightarrow{k_2} CH_3CN(g)$$

Sotto quali condizioni l'approssimazione dello stato stazionario si applica a CH_3NC^*?

29–21. Nel paragrafo 29–6 abbiamo esaminato la reazione unimolecolare

$$CH_3NC(g) \Longrightarrow CH_3CN(g)$$

Si consideri questa reazione eseguita in presenza di un gas tampone di elio. La collisione di una molecola di CH_3NC con un'altra molecola di CH_3NC oppure con un atomo di elio può renderla più energetica, causando in tal modo la reazione. Se le reazioni energizzanti che coinvolgono una molecola di CH_3NC e un atomo di He avvengono con velocità diverse, il meccanismo di reazione sarebbe dato da

$$CH_3NC(g) + CH_3NC(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3NC^*(g) + CH_3NC(g)$$

$$CH_3NC(g) + He(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} CH_3NC^*(g) + He(g)$$

$$CH_3NC^*(g) \xrightarrow{k_3} CH_3CN$$

Si applichi l'approssimazione dello stato stazionario alla specie intermedia, $CH_3NC^*(g)$, per dimostrare che

$$\frac{d[CH_3CN]}{dt} = \frac{k_3(k_1[CH_3NC]^2 + k_2[CH_3NC][He])}{k_{-1}[CH_3NC] + k_{-2}[He] + k_3}$$

Si faccia vedere che questa equazione è equivalente alla 29.55 quando [He] = 0.

29–22. Si considerino la reazione e il meccanismo dati nell'esercizio 29–10. L'energia di attivazione per la dissociazione di $H_2(g)$ [stadio (1)] è data da D_0, l'energia di dissociazione. Se l'energia di attivazione dello stadio (2) del meccanismo è E_2, mostrare che $E_{a,oss}$, l'energia di attivazione sperimentale, è data da

$$E_{a,oss} = E_2 + \frac{D_0}{2}$$

Inoltre, si faccia vedere che A_{oss}, il fattore pre-esponenziale di Arrhenius determinato sperimentalmente, è dato da

$$A_{oss} = A_2 \left(\frac{A_1}{A_{-1}}\right)^{1/2}$$

dove A_i è il fattore pre-esponenziale di Arrhenius corrispondente alla costante di velocità k_i.

29–23. La decomposizione termica dell'ossido di etene ha luogo attraverso il meccanismo

$$H_2COCH_2(g) \xrightarrow{k_1} H_2COCH(g) + H(g)$$
$$H_2COCH(g) \xrightarrow{k_2} CH_3(g) + CO(g)$$
$$CH_3(g) + H_2COCH_2(g) \xrightarrow{k_3} H_2COCH(g) + CH_4(g)$$
$$CH_3(g) + H_2COCH(g) \xrightarrow{k_4} \text{prodotti}$$

Quali di queste reazioni corrispondono allo stadio di inizio, propagazione e arresto del meccanismo di reazione? Si mostri che se gli intermedi CH_3 e H_2COCH vengono trattati con l'approssimazione dello stato stazionario, la legge cinetica $d[\text{prodotti}]/dt$, è del primo ordine nella concentrazione dell'ossido di etene.

I prossimi sei esercizi prendono in esame la cinetica della decomposizione termica della acetaldeide.

29–24. Un meccanismo proposto per la decomposizione termica dell'acetaldeide

$$CH_3CHO(g) \xrightarrow{k_{oss}} CH_4(g) + CO(g)$$

è

$$CH_3CHO(g) \xrightarrow{k_1} CH_3(g) + CHO(g) \quad (1)$$
$$CH_3(g) + CH_3CHO(g) \xrightarrow{k_2} CH_4(g) + CH_3CO(g) \quad (2)$$
$$CH_3CO(g) \xrightarrow{k_3} CH_3(g) + CO(g) \quad (3)$$
$$2\,CH_3(g) \xrightarrow{k_4} C_2H_6 \quad (4)$$

Si tratta di una reazione a catena? In caso affermativo, si identifichino gli stadi di inizio, propagazione, inibizione e arresto. Si determinino le leggi cinetiche per $CH_4(g)$, $CH_3(g)$ e $CH_3CO(g)$. Si faccia vedere che se si assume l'approssimazione dello stato stazionario per le specie intermedie, $CH_3(g)$ e $CH_3CO(g)$, la legge cinetica per la formazione del metano è data da

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_2[CH_3CHO]^{3/2}$$

29–25. Supponiamo di sostituire lo stadio di arresto (equazione 4) del meccanismo dell'esercizio 29–24 con la reazione di arresto

$$2\,CH_3CO(g) \xrightarrow{k_4} CH_3COCOCH_3$$

Determinare la leggi cinetiche per CO(g), $CH_3(g)$ e $CH_3CO(g)$. Ancora una volta, assumere che si possa applicare l'approssimazione dello stato stazionario agli intermedi $CH_3(g)$ e $CH_3CO(g)$ e dimostrare che in questo caso la velocità di formazione di CO è data da

$$\frac{d[CO]}{dt} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} k_3[CH_3CHO]^{1/2}$$

29–26. La lunghezza cinetica della catena γ di una reazione a catena è definita come la velocità della reazione complessiva divisa per la velocità dello stadio di inizio. Si fornisca un'interpretazione della lunghezza cinetica della catena. Si dimostri che γ nel caso del meccanismo di reazione e della legge cinetica dati nell'esercizio 29–25 è

$$\gamma = k_3 \left(\frac{1}{k_1 k_4}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{-1/2}$$

29–27. Far vedere che la lunghezza cinetica della catena γ (si veda l'esercizio 29–26) per il meccanismo di reazione e la legge cinetica dati nell'esercizio 29–24 è

$$\gamma = k_2 \left(\frac{1}{k_1 k_4}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2}$$

29–28. Si consideri il meccanismo per la decomposizione termica dell'acetaldeide fornito nell'esercizio 29–24. Si dimostri che E_{oss}, l'energia di attivazione di Arrhenius misurata per la reazione complessiva, è data da

$$E_{oss} = E_2 + \tfrac{1}{2}(E_1 - E_4)$$

dove E_i è l'energia di attivazione dello stadio i-esimo del meccanismo di reazione. Com'è A_{oss}, il fattore pre-esponenziale di Arrhenius misurato per la reazione complessiva, in relazione con i fattori pre-esponenziali di Arrhenius per i singoli stadi del meccanismo di reazione?

29–29. Si consideri il meccanismo per la decomposizione termica dell'acetaldeide fornito nell'esercizio 29–25. Si dimostri che E_{oss}, l'energia di attivazione di Arrhenius misurata per la reazione complessiva, è data da

$$E_{oss} = E_3 + \tfrac{1}{2}(E_1 - E_4)$$

dove E_i è l'energia di attivazione dello stadio i-esimo del meccanismo di reazione. Com'è A_{oss}, il fattore pre-esponenziale di Arrhenius misurato per la reazione complessiva, in relazione con i fattori pre-esponenziali di Arrhenius per i singoli stadi del meccanismo di reazione?

29–30. Considerare la reazione tra $H_2(g)$ e $Br_2(g)$ discussa nel paragrafo 29–7. Dare una giustificazione del perché abbiamo ignorato la reazione di dissociazione di $H_2(g)$ in favore della reazione di dissociazione di $Br_2(g)$, come stadio di inizio del meccanismo di reazione.

29–31. Nel paragrafo 29-7, abbiamo considerato la reazione a catena tra $H_2(g)$ e $Br_2(g)$. Si consideri l'analoga reazione a catena tra $H_2(g)$ e $Cl_2(g)$.

$$Cl_2(g) + H_2(g) \longrightarrow 2\,HCl(g)$$

Il meccanismo di questa reazione è

$$Cl_2(g) + M(g) \xrightarrow{k_1} 2\,Cl(g) + M(g) \quad (1)$$
$$Cl(g) + H_2(g) \xrightarrow{k_2} HCl(g) + H(g) \quad (2)$$
$$H(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{k_3} HCl(g) + Cl(g) \quad (3)$$
$$2\,Cl(g) + M(g) \xrightarrow{k_4} Cl_2(g) + M(g) \quad (4)$$

Si indichino gli stadi di inizio, propagazione e arresto. Si faccia uso dei seguenti dati sulla dissociazione di legame per spiegare perché è ragionevole non includere in questo meccanismo gli analoghi stadi di inibizione presenti nel meccanismo della reazione a catena che riguarda $Br_2(g)$.

Molecola	D_0/kJ·mol^{-1}
H_2	432
HBr	363
HCl	428
Br_2	190
Cl_2	239

29–32. Ricavare la legge cinetica per $v = (1/2)(d[HCl]/dt)$ nel caso del meccanismo della reazione

$$Cl_2(g) + H_2(g) \longrightarrow 2\,HCl(g)$$

dato nell'esercizio 29–31

29–33. È possibile innescare le reazioni a catena usando reazioni fotochimiche. Per esempio, al posto della reazione termica di inizio per la reazione a catena $Br_2(g) + H_2(g)$

$$Br_2(g) + M \overset{k_1}{\Longrightarrow} 2\,Br(g) + M$$

potremmo avere la reazione fotochimica di inizio

$$Br_2(g) + h\nu \Longrightarrow 2\,Br(g)$$

Se assumiamo che tutta la luce incidente venga assorbita dalle molecole di Br_2 e che il rendimento quantico della fotodissociazione sia uguale a 1.00, allora in che modo la velocità fotochimica di dissociazione di Br_2 dipende da I_{abs}, il numero di fotoni per unità di tempo e di volume? Qual è la dipendenza di $d[Br]/dt$, la velocità di formazione di Br, da I_{abs}? Se si assume che la reazione a catena venga innescata solo dalla generazione fotochimica di Br, allora come dipende $d[HBr]/dt$ da I_{abs}?

29–34. Nel paragrafo 29–9, abbiamo ricavato la legge cinetica di Michaelis-Menten per la catalisi enzimatica. La deduzione presentata in quella sede è limitata al caso in cui si misura solo la velocità della reazione iniziale, cosicché $[S] = [S]_0$ e $[P] = 0$. Ora determineremo la legge cinetica di Michaelis-Menten con un metodo diverso. Ricordiamo che il meccanismo di Michaelis-Menten è

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

$$ES \overset{k_2}{\Longrightarrow} E + P$$

La legge cinetica di questa reazione è $v = k_2[ES]$. Scrivere l'espressione della velocità per [ES]. Far vedere che se si applica l'approssimazione dello stato stazionario a questo intermedio, allora

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_m} \tag{1}$$

in cui K_m è la costante di Michaelis. Dimostrare ora che

$$[E]_0 = [E] + \frac{[E][S]}{K_m} \tag{2}$$

(*Suggerimento*: L'enzima non si consuma.) Risolvere l'equazione 2 rispetto a [E] e sostituire il risultato nell'equazione 1, dimostrando così che

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]} \tag{3}$$

Se la velocità viene misurata durante un periodo di tempo in cui si è consumata solo una piccola quantità di substrato, allora $[S] = [S]_0$ e l'equazione 3 si riduce alla legge cinetica di Michaelis-Menten data dall'equazione 29.78.

29–35. La capacità degli enzimi di catalizzare reazioni può essere ostacolata da *molecole inibitrici*. Uno dei meccanismi di funzionamento di una molecola inibitrice consiste nel competere con la molecola di substrato per legarsi al sito attivo dell'enzima. Possiamo includere questa reazione di inibizione in un meccanismo di Michaelis-Menten modificato per la catalisi enzimatica.

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \tag{1}$$

$$E + I \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} EI \tag{2}$$

$$ES \overset{k_3}{\Longrightarrow} E + P \tag{3}$$

Nell'equazione 2, I è la molecola inibitrice e EI è il complesso enzima-inibitore. Considereremo il caso in cui la reazione (2) si trova sempre in equilibrio. Determinare le leggi cinetiche per [S], [ES], [EI] e [P]. Dimostrare che se per ES vale l'assunzione dello stato stazionario, allora

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_m}$$

dove K_m è la costante di Michaelis, $K_m = (k_{-1} + k_3)/k_1$. Far vedere ora che il bilancio di materia dell'enzima dà

$$[E]_0 = [E] + \frac{[E][S]}{K_m} + [E][I]K_I$$

dove $K_I = [EI]/[E][I]$ è la costante di equilibrio per lo stadio (2) del precedente meccanismo di reazione. Usare questo risultato per dimostrare che la velocità di reazione iniziale è data da

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3[E]_0[S]}{K_m + [S] + K_mK_I[I]} \approx \frac{k_3[E]_0[S]_0}{K_{m'} + [S]_0} \tag{4}$$

dove $K_{m'} = K_m(1 + K_I[I])$. Notare che la seconda espressione dell'equazione 4 ha la stessa forma funzionale dell'equazione di Michaelis-Menten. L'equazione 4 si riduce al risultato atteso per $[I] \to 0$?

29–36. I batteri resistenti agli antibiotici hanno un enzima, la penicillinasi, che catalizza la decomposizione dell'antibiotico. la massa molecolare della penicillinasi è 30 000 g mol^{-1}. Il numero di turnover dell'enzima a 28 °C è 2000 s^{-1}. Se 6.4 μg di penicillinasi catalizzano la distruzione di 3.11 mg di amoxicillina, un antibiotico avente massa molecolare di 364 g mol^{-1}, in 20 secondi a 28 °C, quanti siti attivi possiede l'enzima?

29–37. Dimostrare che l'inverso dell'equazione 29.78 è

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{max}} + \frac{K_m}{v_{max}}\frac{1}{[S]_0} \tag{1}$$

Questa si chiama *equazione di Lineweaver-Burk*. Nell'esempio 29–9, abbiamo esaminato la reazione di idratazione di CO_2 che viene catalizzata dall'enzima anidrasi carbonica. Per una concentrazione totale di enzima pari a 2.32×10^{-9} mol dm^{-3}, si sono ottenuti i dati seguenti.

v/mol dm^{-3} s^{-1}	$[CO_2]_0/10^{-3}$ mol dm^{-3}
2.78×10^{-5}	1.25
5.00×10^{-5}	2.50
8.33×10^{-5}	5.00
1.66×10^{-4}	20.00

Disegnare un grafico di questi dati secondo l'equazione 1 e determinare i valori di K_m, la costante di Michaelis, e k_2, la costante di velocità per la formazione di prodotto a partire dal complesso enzima-substrato, servendosi della pendenza e dell'intercetta della retta di miglior adattamento (*best fit*) ai dati disegnati.

29–38. L'anidrasi carbonica catalizza la reazione

$$H_2O(l) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

Qui sotto sono riportati i dati della reazione inversa di disidratazione ottenuti usando una concentrazione totale di enzima uguale a 2.32×10^{-9} mol·dm^{-3}

v/mol·dm^{-3}·s^{-1}	$[H_2CO_3]_0/10^{-3}$ mol·dm^{-3}
1.05×10^{-5}	2.00
2.22×10^{-5}	5.00
3.45×10^{-5}	10.00
4.17×10^{-5}	15.00

Si sfrutti il metodo discusso nell'esercizio 29–37 per determinare i valori di K_m, la costante di Michaelis, e di k_2, la velocità di formazione del prodotto a partire dal complesso enzima-substrato.

29–39. Dimostrare che il meccanismo di Michaelis-Menten per la catalisi enzimatica dà $v = (1/2)v_{max}$ quando $[S]_0 = K_m$.

29–40. La proteina catalasi catalizza la reazione

$$2\,H_2O_2(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$$

e possiede una costante di Michaelis pari a $K_m = 25 \times 10^{-3}$ mol·dm^{-3} e un numero di turnover di 4.0×10^7 s^{-1}. Si determini la velocità iniziale di questa reazione se la concentrazione totale di enzima è 0.016×10^{-6} mol·dm^{-3} e la concentrazione iniziale di substrato è 4.32×10^{-6} mol·dm^{-3}. Si calcoli v_{max} per questo enzima. La catalasi possiede un singolo sito attivo.

29–41. La presenza di 4.8×10^{-6} mol·dm^{-3} di un inibitore competitivo riduce la velocità iniziale calcolata nell'esercizio 29–40 di un fattore pari a 3.6. Calcolare K_I, la costante di equilibrio per la reazione di legame tra l'enzima e l'inibitore. (*Suggerimento*: Si veda l'esercizio 29–35.)

29–42. Il numero di turnover della acetilcolinesterasi, un enzima con un singolo sito attivo che metabolizza l'acetilcolina, è 1.4×10^4 s^{-1}. Quanti grammi di acetilcolina possono essere metabolizzati da 2.16×10^{-6} g di acetilcolinesterasi in un'ora? (Si assuma che la massa molecolare dell'enzima sia 4.2×10^4 g·mol^{-1}; l'acetilcolina possiede la formula molecolare $C_7NO_2H_{16}^+$.)

29–43. Si consideri il seguente meccanismo di ricombinazione degli atomi di bromo per formare bromo molecolare

$$2\,Br(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Br_2^*(g)$$

$$Br_2^*(g) + M(g) \overset{k_2}{\Longrightarrow} Br_2(g) + M(g)$$

Il primo stadio si conclude con la formazione di una molecola energizzata di bromo. Questa eccedenza di energia viene poi rimossa da una collisione con una molecola M contenuta nel campione. Si dimostri che se si applica l'approssimazione dello stato stazionario a $Br_2^*(g)$, allora

$$\frac{d[Br]}{dt} = -\frac{2k_1k_2[Br]^2[M]}{k_{-1} + k_2[M]}$$

Si determini l'espressione limite di $d[Br]/dt$ quando $v_2 \gg v_{-1}$. Si determini l'espressione limite di $d[Br]/dt$ quando $v_2 \ll v_{-1}$.

29–44. Nell'esercizio 29–43 viene fornito un meccanismo per la ricombinazione degli atomi di bromo per formare bromo molecolare. Quando avviene questa reazione in presenza di un grande eccesso di gas tampone, viene misurata un'energia di attivazione negativa. Dal momento che M(g), la molecola di gas tampone, è responsabile della disattivazione di $Br_2^*(g)$, ma non viene consumata dalla reazione, possiamo considerarla un catalizzatore. Qui sotto sono riportate le misure delle costanti di velocità per questa reazione in presenza della stessa concentrazione di due diversi gas tampone in eccesso, Ne(g) e $CCl_4(g)$, a varie temperature. Quale gas è il migliore catalizzatore per questa reazione?

	Ne	CCl_4
T/K	k_{oss}/mol^{-2}·dm^6·s^{-1}	k_{oss}/mol^{-2}·dm^6·s^{-1}
367	1.07×10^9	1.01×10^{10}
349	1.15×10^9	1.21×10^{10}
322	1.31×10^9	1.64×10^{10}
297	1.50×10^9	2.28×10^{10}

Perché si pensa che vi sia una differenza nel comportamento "catalitico" di questi due gas tampone?

29–45. La variazione di energia di Gibbs standard della reazione

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g)$$

è -457.2 kJ a 298 K. A temperatura ambiente, comunque, questa reazione non avviene e le miscele dei gas idrogeno e ossigeno sono stabili. Spiegare il perché di questo comportamento. Tale miscela è stabile indefinitamente?

29–46. Il laser chimico a HF(g) si basa sulla reazione

$$H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\,HF(g)$$

Il meccanismo di questa reazione è formato dagli stadi elementari

		$-\Delta_r H°$/kJ mol^{-1} a 298K
(1)	$F_2(g) + M(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,F(g) + M(g)$	+159
(2)	$F(g) + H_2(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} HF(g) + H(g)$	−134
(3)	$H(g) + F_2(g) \overset{k_3}{\Longrightarrow} HF(g) + F(g)$	−411

Discutere perché la reazione $H_2(g) + M(g) \rightarrow 2\,H(g) + M(g)$ non è stata inclusa nel meccanismo del laser a HF(g) anche se produce un reagente che potrebbe partecipare nello stadio (3) del meccanismo di reazione. Ricavare la legge cinetica di $d[HF]/dt$ per il meccanismo scritto sopra assumendo che si possa applicare l'approssimazione dello stato stazionario ad entrambe le specie intermedie, F(g) e H(g).

29–47. Un meccanismo per la formazione e la decomposizione di ozono nella stratosfera consiste in

$$O_2(g) + h\nu \overset{j_1}{\Longrightarrow} O(g) + O(g)$$

$$O(g) + O_2(g) + M(g) \overset{k_2}{\Longrightarrow} O_3(g) + M(g)$$

$$O_3(g) + h\nu \overset{j_3}{\Longrightarrow} O_2(g) + O(g)$$

$$O(g) + O_3(g) \overset{k_4}{\Longrightarrow} O_2(g) + O_2(g)$$

dove abbiamo fatto uso del simbolo j per indicare che la costante di velocità è relativa ad una reazione fotochimica. Determinare le espressioni della velocità per $d[O]/dt$ e $d[O_3]/dt$. Assumere che entrambe le specie intermedie, O(g) e $O_3(g)$, si possano trattare con l'approssimazione dello stato stazionario e dimostrare in questo modo che

$$[O] = \frac{2j_1[O_2] + j_3[O_3]}{k_2[O_2][M] + k_4[O_3]} \qquad (1)$$

e

$$[O_3] = \frac{k_2[O][O_2][M]}{j_3 + k_4[O]} \tag{2}$$

Sostituire adesso l'equazione 1 nella 2 e risolvere la formula quadratica che risulta rispetto a $[O_3]$ per ottenere

$$[O_3] = [O_2]\frac{j_1}{2j_3}\left\{\left(1 + 4\frac{j_3}{j_1}\frac{k_2}{k_4}[M]\right)^{1/2} - 1\right\}$$

Valori tipici di questi parametri ad un'altitudine di 30 km sono $j_1 = 2.51 \times 10^{-12}$ s^{-1}, $j_3 = 3.16 \times 10^{-4}$ s^{-1}, $k_2 = 1.99 \times 10^{-33}$ cm^6 molecola^{-2} s^{-1}, $k_4 = 1.26 \times 10^{-15}$ cm^3 molecola^{-1} s^{-1}, $[O_2] = 3.16 \times 10^{17}$ molecola cm^{-3} e $[M] = 3.98 \times 10^{17}$ molecola cm^{-3}. Trovare $[O_3]$ e $[O]$ ad un'altitudine di 30 km usando le equazioni 1 e 2. È giustificata l'assunzione dello stato stazionario?

Nei prossimi quattro esercizi, esamineremo la reazione esplosiva

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(g)$$

29–48. Un meccanismo semplificato per questa reazione è

$$\text{scintilla elettrica} + H_2(g) \Longrightarrow 2\,H(g) \tag{1}$$

$$H(g) + O_2(g) \xrightarrow{k_1} OH(g) + O(g) \tag{2}$$

$$O(g) + H_2(g) \xrightarrow{k_2} OH(g) + H(g) \tag{3}$$

$$H_2(g) + OH(g) \xrightarrow{k_3} H_2O(g) + H(g) \tag{4}$$

$$H(g) + O_2(g) + M(g) \xrightarrow{k_4} HO_2(g) + M(g) \tag{5}$$

Una reazione che produce più molecole che possono partecipare in stadi di propagazione e catena rispetto a quelle che consuma si chiama reazione a catena ramificata. In questo meccanismo, indicare la reazione (o le reazioni) a catena ramificata, di inizio, di propagazione e di arresto. Fare uso delle seguenti energie di dissociazione di legame per calcolare la variazione di energia degli stadi (2) e (3)

Molecola	D_0/kJ mol^{-1}
H_2	432
O_2	493
OH	424

29–49. Usando il meccanismo fornito nell'esercizio 29–48, si determini l'espressione della velocità per [H] quando lo stadio di inizio coinvolge una scintilla elettrica che dà origine ad una velocità I_0 di produzione di atomi di idrogeno. Si ricavino le espressioni della velocità per [OH] e [O]. Si assuma che $[O] \approx [OH] \ll [H]$, così possiamo applicare l'approssimazione dello stato stazionario alle specie intermedie, O(g) e OH(g). Si faccia vedere che l'approssimazione dello stato stazionario dà

$$[O] = \frac{k_1[H][O_2]}{k_2[H_2]} \quad \text{e} \quad [OH] = \frac{2k_1[H][O_2]}{k_3[H_2]}$$

Si usino questi risultati e l'espressione ottenuta per la velocità di [H] per dimostrare che

$$\frac{d[H]}{dt} = I_0 + (2k_1[O_2] - k_4[O_2][M])[H]$$

29–50. Si consideri il risultato dell'esercizio 29–49. La velocità di produzione di atomi di idrogeno possiede la seguente dipendenza funzionale

$$\frac{d[H]}{dt} = I_0 + (\alpha - \beta)[H] \tag{1}$$

Quali stadi della reazione chimica sono responsabili della grandezza di α e di β? Possiamo considerare due soluzioni di questa legge cinetica, una per $\alpha > \beta$ e una per $\alpha < \beta$. Per $\alpha < \beta$ si dimostri che la soluzione dell'equazione 1 diventa

$$[H] = \frac{I_0}{\beta - \alpha}(1 - e^{-(\beta-\alpha)t})$$

Si disegni [H] in funzione del tempo. Si determini la pendenza del grafico per piccoli tempi. Si calcoli il valore finale dello stato stazionario di [H].

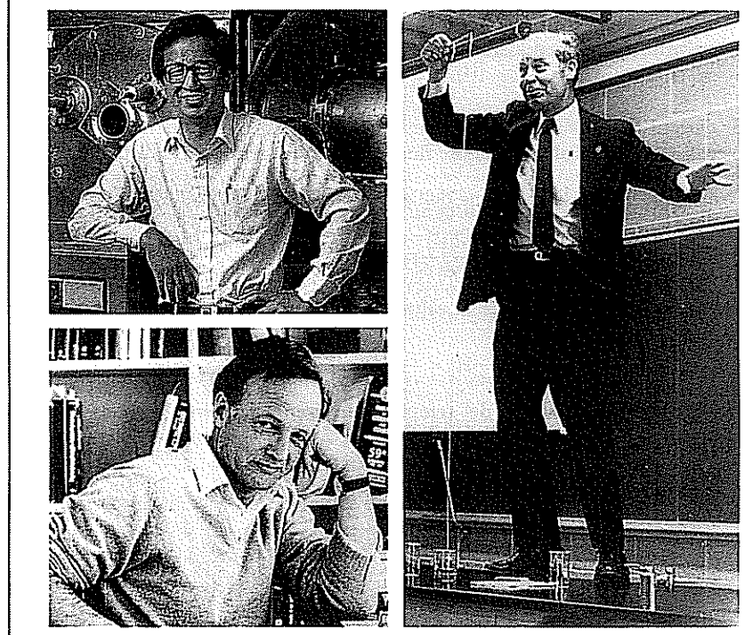
29–51. Ora consideriamo la soluzione dell'equazione (esercizio 29–50)

$$\frac{d[H]}{dt} = I_0 + (\alpha - \beta)[H]$$

per $\alpha > \beta$. Dimostrare che la soluzione di questa equazione differenziale è data da

$$[H] = \frac{I_0}{\alpha - \beta}(e^{(\alpha-\beta)t} - 1)$$

Disegnare [H] in funzione del tempo. Descrivere le differenze osservate tra questo grafico e quello ottenuto nell'esercizio 29–50. Quale caso è caratteristico di un'esplosione chimica?



Yuan Lee (in alto a sinistra), Dudley Herschbach (a destra) e John Polanyi (in basso a sinistra) nel 1986 furono insigniti del premio Nobel per la chimica "grazie al loro contributo alla comprensione della dinamica dei processi chimici elementari." **Yuan T. Lee** nacque a Hsinchu, Taiwan, il 29 novembre 1936. Ottenne il Ph.D. all'Università della California a Berkeley nel 1965, avendo come supervisore Dudley Herschbach. Dopo aver trascorso sei anni all'Università di Chicago, ritornò a Berkeley come professore di chimica. Fece ritorno a Taiwan nel 1994 come Presidente dell'Accademia Sinica, titolo che equivale ad essere presidente della National Academy of Sciences. Sebbene Lee continui a studiare la dinamica delle reazioni elementari semplici, si è anche interessato all'esplorazione delle reazioni tra grandi molecole nei fasci molecolari

Dudley Herschbach nacque a San Jose, in California, il 18 giugno 1932. Conseguì il Ph.D. in chimica fisica all'Università di Harvard sotto E. Bright Wilson, Jr. nel 1958. Dopo vari anni di insegnamento all'Università della California a Berkeley, ritornò ad Harvard nel 1963, dove si trova tuttora. Fu un pioniere dell'uso dei fasci molecolari per studiare la cinetica chimica, specialmente la reazione tra potassio e iodometano. Herschbach ha dimostrato un'attenzione particolare per gli studenti universitari lavorando in uno degli studentati di Harvard, di cui è proprietario assieme alla moglie, un lavoro che richiede 40 ore alla settimana oltre alla ricerca e all'insegnamento.

John C. Polanyi nacque il 23 gennaio 1929 a Berlino, in Germania, ma crebbe a Manchester, in Inghilterra. Ricevette il Ph.D. dall'Università di Manchester nel 1952. Nel 1956, entrò a far parte degli insegnanti dell'Università di Toronto, in Canada, dove si trova tuttora. Polanyi sviluppò la tecnica della chemiluminescenza infrarossa per studiare i prodotti delle reazioni. Oltre a lavori scientifici, pubblicò quasi cento articoli di politica scientifica, sul controllo degli armamenti e sull'impatto della scienza sulla società.

Capitolo 30

La dinamica delle reazioni in fase gassosa

Le reazioni bimolecolari in fase gassosa sono tra i processi elementari più semplici che avvengono in natura. In questo capitolo, esamineremo alcuni dei modelli correnti che vengono utilizzati per descrivere gli aspetti molecolari delle reazioni bimolecolari in fase gassosa. Innanzitutto, modificheremo la teoria degli urti presentata nel capitolo 27 e definiremo la costante di velocità in termini della sezione d'urto di reazione. Poi esamineremo le sezioni d'urto misurate sperimentalmente per alcune reazioni in fase gassosa. La reazione in fase gassosa più semplice è la reazione di scambio di idrogeno $H_A + H_B\text{–}H_C \Rightarrow H_A\text{–}H_B + H_C$. Questa reazione è stata studiata in grande dettaglio e i dati sperimentali relativi ad essa sono spesso utilizzati per verificare le teorie sulle reazioni chimiche in fase gassosa.

In questo capitolo, comunque, abbiamo scelto di accentrare l'attenzione sulla reazione $F(g) + D_2(g) \Rightarrow DF(g) + D(g)$. Dallo studio di questa reazione, non solo apprenderemo gli stessi concetti che stanno alla base della reazione di scambio $H(g) + H_2(g)$, ma otterremo informazioni anche sui processi molecolari che avvengono nelle reazioni in cui $\Delta_r U° < 0$. La reazione $F(g) + D_2(g)$ costituisce quindi un ottimo sistema per lo studio dei dettagli molecolari delle reazioni in fase gassosa. Prenderemo in esame i dati ottenuti da esperimenti di spettroscopia a fasci molecolari incrociati e impareremo come tali misurazioni rivelano la dinamica chimica delle collisioni reattive. Osserveremo poi che i calcoli odierni di meccanica quantistica possono fornire una descrizione dettagliata del percorso di reazione attraverso il quale i reagenti $F(g) + D_2(g)$ diventano i prodotti $DF(g) + D(g)$.

30.1. La velocità di una reazione bimolecolare in fase gassosa si può calcolare usando la teoria degli urti tra sfere rigide e una sezione d'urto di reazione dipendente dall'energia

La velocità della reazione elementare bimolecolare in fase gassosa generalizzata

$$A(g) + B(g) \xrightarrow{k} \text{prodotti} \tag{30.1}$$

è data da

$$v = -\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \tag{30.2}$$

Per calcolare la costante di velocità k si può usare la teoria degli urti tra sfere rigide. Utilizzando l'assunzione, ingenua, che ogni collisione tra le sfere rigide A e B genera i prodotti, la velocità di reazione è data dalla frequenza di collisione per unità di volume (equazione 27.57)

$$v = Z_{\mathrm{AB}} = \sigma_{\mathrm{AB}}\langle u_{\mathrm{r}}\rangle \rho_{\mathrm{A}}\rho_{\mathrm{B}} \tag{30.3}$$

Nell'equazione 30.3, σ_{AB} è la sezione d'urto di sfera rigida tra le molecole A e B, $\langle u_{\mathrm{r}}\rangle$ è la velocità relativa media della coppia in collisione formata dalle molecole A e B, infine ρ_{A} e ρ_{B} sono rispettivamente le densità numeriche delle molecole A e B nel campione. Va ricordato dal paragrafo 27–6 che la sezione d'urto di sfera rigida σ_{AB} è data da $\sigma_{\mathrm{AB}} = \pi d_{\mathrm{AB}}^2$, dove d_{AB} è la somma dei raggi delle sfere in collisione. Essendo una frequenza di collisione per unità di volume, Z_{AB} possiede le unità di collisioni $\cdot\, \mathrm{m}^{-3}\, \mathrm{s}^{-1}$, in cui l'"unità" collisioni di solito non viene inclusa. Siccome stiamo assumendo che ogni collisione conduca ad una reazione, Z_{AB} ci fornisce anche il numero di molecole di prodotto formate per unità di volume e di tempo. Il confronto tra le equazioni 30.2 e 30.3 ci mostra che possiamo definire la costante di velocità come segue

$$k = \sigma_{\mathrm{AB}}\langle u_{\mathrm{r}}\rangle \tag{30.4}$$

Le unità di k sono date dalle unità di $Z_{\mathrm{AB}}/\rho_{\mathrm{A}}\rho_{\mathrm{B}}$, cioè molecole $\cdot\, \mathrm{m}^{-3}\, \mathrm{s}^{-1}/(\text{molecole} \cdot \mathrm{m}^{-3})^2 = \text{molecole}^{-1}\, \mathrm{m}^3\, \mathrm{s}^{-1}$. Per esprimere k nelle unità $\mathrm{dm}^3\, \mathrm{mol}^{-1}\, \mathrm{s}^{-1}$, più comunemente utilizzate, dobbiamo moltiplicare il membro di destra dell'equazione 30.4 per N_{A} e per $(10\ \mathrm{dm} \cdot \mathrm{m}^{-1})^3$, ottenendo come risultato

$$k = (1000\ \mathrm{dm}^3 \cdot \mathrm{m}^{-3}) N_{\mathrm{A}} \sigma_{\mathrm{AB}} \langle u_{\mathrm{r}}\rangle \tag{30.5}$$

dove σ_{AB} ha le unità di m^2 e $\langle u_{\mathrm{r}}\rangle$ ha le unità di $\mathrm{m} \cdot \mathrm{s}^{-1}$.

ESEMPIO 30.1 Si usi la teoria degli urti tra sfere rigide per calcolare la costante di velocità della reazione

$$\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{C_2H_4(g)} \Longrightarrow \mathrm{C_2H_6(g)}$$

a 298 K. Si esprima la costante di velocità in unità di $\mathrm{dm}^3\ \mathrm{mol}^{-1}\, \mathrm{s}^{-1}$.

Soluzione

La costante di velocità calcolata con la teoria degli urti tra sfere rigide in unità di $\mathrm{dm}^3\, \mathrm{mol}^{-1}\ \mathrm{s}^{-1}$ è data dall'equazione 30.5. Usando la prima delle equazioni 27.58 e i dati della tabella 27.3 abbiamo

$$\begin{aligned} \sigma_{\mathrm{AB}} &= \pi d_{\mathrm{AB}}^2 = \pi \left(\frac{270\ \mathrm{pm} + 430\ \mathrm{pm}}{2}\right)^2 \\ &= 3.85 \times 10^{-19}\ \mathrm{m}^2 \end{aligned}$$

La velocità relativa media dei reagenti è data dalla seconda delle equazioni 27.58

$$\langle u_{\mathrm{r}}\rangle = \left(\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi\mu}\right)^{1/2}$$

La massa ridotta è

$$\mu = \frac{m_{\mathrm{H_2}} m_{\mathrm{C_2H_4}}}{m_{\mathrm{H_2}} + m_{\mathrm{C_2H_4}}} = 3.12 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$$

e quindi,

$$\begin{aligned} \langle u_{\mathrm{r}}\rangle &= \left[\frac{(8)(1.381 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}})(298\ \mathrm{K})}{(\pi)(3.12 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg})}\right]^{1/2} \\ &= 1.83 \times 10^3\ \mathrm{m \cdot s^{-1}} \end{aligned}$$

Sostituendo i valori che abbiamo calcolato per σ_{AB} e $\langle u_{\mathrm{r}}\rangle$ nell'equazione 30.5 otteniamo

$$\begin{aligned} k &= (1000\ \mathrm{dm^3 \cdot m^{-3}})(6\,022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}})(3.85 \times 10^{-19}\ \mathrm{m^2})(1.83 \times 10^3\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}) \\ &= 4.24 \times 10^{11}\ \mathrm{dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}} \end{aligned}$$

Il valore determinato sperimentalmente della costante di velocità di questa reazione a 298 K è $3.49 \times 10^{-26}\ \mathrm{dm^3 \cdot mol^{-1}\ s^{-1}}$, più di 30 ordini di grandezza inferiore alla previsione della teoria degli urti tra sfere rigide!

Come abbiamo notato nel paragrafo 27–7 e dimostrato nell'esempio 30–1, le costanti di velocità calcolate usando l'ingenua teoria degli urti tra sfere rigide sono spesso significativamente più grandi delle costanti di velocità sperimentali. Inoltre, siccome vale $\langle u_{\mathrm{r}}\rangle \propto T^{1/2}$, l'equazione 30.4 prevede che k debba manifestare una dipendenza dalla temperatura uguale a $T^{1/2}$, mentre l'equazione di Arrhenius prevede, e generalmente le misure sperimentali lo dimostrano, che k dipende esponenzialmente da $1/T$.

Nel ricavare la semplice teoria degli urti tra sfere rigide, abbiamo fatto l'assunzione che i componenti di ciascuna coppia di reagenti si avvicinano con una velocità relativa pari a $\langle u_{\mathrm{r}}\rangle$. In una miscela di gas reattivi, le coppie di molecole reagenti si avvicinano tra loro con una certa distribuzione di velocità. Mentre le due molecole collidono, i loro elettroni di valenza si respingono, perciò non può avvenire alcuna reazione a meno che la velocità relativa sia sufficientemente grande da superare tale forza repulsiva. Mettiamo in pratica il nostro primo miglioramento alla teoria degli urti tenendo conto della dipendenza della velocità di reazione dalla velocità relativa, o dall'energia, della collisione. Prendiamo in considerazione questa dipendenza introducendo arbitrariamente nell'equazione 30.4, al posto della sezione d'urto dovuta alla collisione σ_{AB}, una sezione d'urto di reazione, indicata con $\sigma_{\mathrm{r}}(u_{\mathrm{r}})$, che dipende dalla velocità relativa dei reagenti. Così scriveremo la costante di velocità per le molecole che collidono con una velocità relativa u_{r} attraverso un'espressione simile all'equazione 30.4,

$$k(u_{\mathrm{r}}) = u_{\mathrm{r}}\sigma_{\mathrm{r}}(u_{\mathrm{r}}) \tag{30.6}$$

Per calcolare la costante di velocità osservata, dobbiamo fare la media su tutte le velocità di collisione possibili, pertanto esprimiamo la costante di velocità osservata come

$$k = \int_0^\infty du_{\mathrm{r}} f(u_{\mathrm{r}}) k(u_{\mathrm{r}}) = \int_0^\infty du_{\mathrm{r}} u_{\mathrm{r}} f(u_{\mathrm{r}}) \sigma_{\mathrm{r}}(u_{\mathrm{r}}) \tag{30.7}$$

dove $f(u_{\mathrm{r}})$ è la distribuzione delle velocità relative nel campione di gas. Dalla teoria cinetica dei gas (paragrafo 27–7), $u_{\mathrm{r}}F(u_{\mathrm{r}})du_{\mathrm{r}}$ è dato da

$$u_{\mathrm{r}} f(u_{\mathrm{r}}) du_{\mathrm{r}} = \left(\frac{\mu}{k_{\mathrm{B}}T}\right)^{3/2} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} u_{\mathrm{r}}^3 e^{-\mu u_{\mathrm{r}}^2/2k_{\mathrm{B}}T} du_{\mathrm{r}} \tag{30.8}$$

Per confrontare l'equazione 30.7 con la tradizionale forma di Arrhenius per k, dobbiamo cambiare la variabile dipendente da u_{r} a E_{r}, l'energia cinetica relativa. La velocità relativa, u_{r}, è legata all'energia cinetica relativa, E_{r}, da

$$E_{\mathrm{r}} = \tfrac{1}{2}\mu u_{\mathrm{r}}^2$$

perciò

$$u_r = \left(\frac{2E_r}{\mu}\right)^{1/2} \quad \text{e} \quad du_r = \left(\frac{1}{2\mu E_r}\right)^{1/2} dE_r \tag{30.9}$$

Usando le relazioni date nelle equazioni 30.9, possiamo usare l'equazione 30.8 per scrivere

$$u_r f(u_r) du_r = \left(\frac{2}{k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\mu\pi}\right)^{1/2} E_r e^{-E_r/k_B T} dE_r \tag{30.10}$$

La sostituzione dell'equazione 30.10 nella 30.7 ci dà

$$k = \left(\frac{2}{k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\mu\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty dE_r E_r e^{-E_r/k_B T} \sigma_r(E_r) \tag{30.11}$$

Per calcolare k, abbiamo bisogno di un modello per $\sigma_r(E_r)$, la dipendenza dall'energia della sezione d'urto di reazione. Il modello più semplice consiste nell'assumere che sono reattive solamente quelle collisioni per le quali l'energia cinetica supera un'energia di soglia, E_0. In questo caso,

$$\sigma_r(E_r) = \begin{cases} 0 & E_r < E_0 \\ \pi d_{AB}^2 & E_r \geq E_0 \end{cases} \tag{30.12}$$

e

$$\begin{aligned} k &= \left(\frac{2}{k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\mu\pi}\right)^{1/2} \int_{E_0}^\infty dE_r E_r e^{-E_r/k_B T} \pi d_{AB}^2 \\ &= \left(\frac{8k_B T}{\mu\pi}\right)^{1/2} \pi d_{AB}^2 e^{-E_0/k_B T} \left(1 + \frac{E_0}{k_B T}\right) \\ &= \langle u_r \rangle \sigma_{AB} e^{-E_0/k_B T} \left(1 + \frac{E_0}{k_B T}\right) \end{aligned} \tag{30.13}$$

in cui $\sigma_{AB} = \pi d_{AB}^2$ è la sezione d'urto di sfera rigida. L'equazione 30.13 è identica a quella ottenuta per la frequenza di collisione tra coppie di sfere rigide, le cui energie relative superano una certa energia di soglia, E_0 (equazione 27.63). Ci aspettiamo questo risultato perchè abbiamo supposto che sono reattivi tutti gli urti per i quali vale $E_r \geq E_0$. Qui il punto importante da riconoscere è che la presente trattazione tiene conto dei requisiti energetici della reazione attraverso $\sigma_r(E_r)$. Possiamo quindi esplorare diversi modelli per $\sigma_r(E_r)$, che poi daranno diverse espressioni della costante di velocità. La validità di ogni modello deve, chiaramente, essere verificata sperimentalmente.

ESEMPIO 30.2 Nell'esempio 30–1 abbiamo visto che l'equazione 30.5 fornisce un valore di 4.24×10^{11} dm^3 mol^{-1} s^{-1} a 298K, da confrontarsi col valore sperimentale di 3.49×10^{-26} dm^3 mol^{-1} s^{-1}, per la reazione $H_2(g) + C_2H_4(g) \Longrightarrow C_2H_6(g)$. Quale valore di E_0 nell'equazione 30.13 dà il valore sperimentale di k?

Soluzione

Fissando $k = 3.49 \times 10^{-26}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1} nell'equazione 30.13 abbiamo

$$\frac{3.49 \times 10^{-26} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{4.24 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} = e^{-E_0/k_B T} \left(1 + \frac{E_0}{k_B T}\right)$$

Ponendo $x = E_0/k_B T$, otteniamo

$$8.23 \times 10^{-38} = e^{-x}(1 + x)$$

che è soddisfatta per $x = 89.9$. A 298 K, si ha

$$\begin{aligned} E_0 &= x k_B T \\ &= (89.9)(1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K}) \\ &= 3.70 \times 10^{-19} \text{ J} = 223 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Il valore sperimentale dell'energia di attivazione è 180 kJ mol^{-1}.

30.2. Le sezioni d'urto di reazione dipendono dal parametro d'urto

La semplice sezione d'urto di reazione dipendente dall'energia data dall'equazione 30.12 non è realistica. Per capire il perché, si considerino le due seguenti geometrie di collisione.

Le frecce indicano la direzione seguita dalle molecole nell'avvicinarsi al punto di collisione. Quando l'energia relativa di collisione è uguale nei due casi, l'equazione 30.12 prevede che entrambe le geometrie di collisione abbiano la stessa sezione d'urto di reazione. Ma nel caso illustrato in basso, le particelle si sfiorano, mentre nel caso disegnato in alto le due particelle si scontrano frontalmente. La collisione in cui si ha uno sfioramento quasi non fornisce alcuna energia per la reazione giacché gran parte dell'energia rimane nel moto traslazionale in avanti di ciascun reagente. Al contrario, nel caso dell'urto frontale, le molecole arrivano a fermarsi e, teoricamente, tutta l'energia cinetica relativa diventa disponibile per la reazione. Queste due geometrie di collisione suggeriscono che un modello più ragionevole per $\sigma_r(E_r)$ è quello in cui la sezione d'urto dipende dalla componente dell'energia cinetica relativa che giace lungo la linea congiungente i centri delle molecole in collisione, come illustrato nella figura 30.1. Questo si chiama *modello della linea dei*

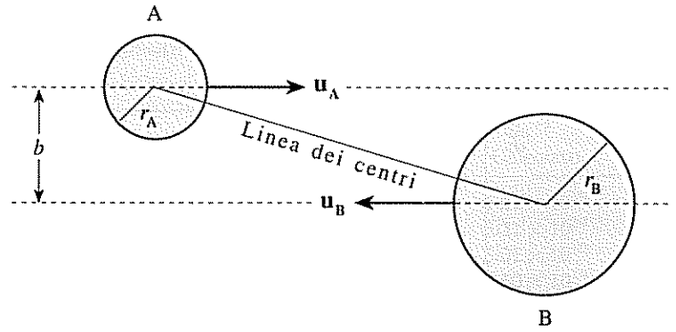


Figura 30.1
La geometria di collisione tra due sfere rigide. Le molecole A e B, rispettivamente di raggio r_A e r_B, si avvicinano con una velocità relativa pari a $\mathbf{u}_r = \mathbf{u}_A - \mathbf{u}_B$. La distanza tra le rette passanti per i centri delle due molecole e giacenti lungo i loro rispettivi vettori velocità (linee tratteggiate) è data da b e viene chiamata parametro d'urto. L'energia cinetica relativa nella direzione della linea che congiunge i centri delle due sfere è E_{ldc}.

centri per $\sigma_r(E_r)$. Se indichiamo l'energia cinetica relativa lungo la linea dei centri con E_{ldc}, allora stiamo assumendo che avviene una reazione quando $E_{ldc} > E_0$.

Per determinare $\sigma_r(E_r)$ secondo il modello della linea dei centri, si consideri la disposizione mostrata nella figura 30.1. Le molecole A e B viaggiano l'una verso l'altra con velocità relativa $\mathbf{u}_r = \mathbf{u}_A - \mathbf{u}_B$ e quindi un'energia cinetica relativa uguale a $E_r = (1/2)\mu u_r^2$. Ora, per ogni molecola disegniamo una retta passante per il centro giacente lungo il suo vettore velocità (la linea tratteggiata della figura 30.1). Il *parametro d'urto b* è definito come la distanza perpendicolare tra queste due rette tratteggiate. Vediamo che le due molecole collidono solo se il parametro d'urto è minore della somma dei loro raggi, cioè minore del diametro di collisione d_{AB}. In forma di equazione, avverrà un urto se $b < r_A + r_B = d_{AB}$. Se il parametro d'urto è maggiore del diametro di collisione, $b > d_{AB}$, le molecole non si colpiranno al loro passaggio. Se l'energia cinetica relativa di e A e B è costante, l'energia cinetica lungo la linea dei centri quando avviene la collisione dipende dal parametro d'urto. Per esempio, se $b = 0$, le due molecole si colpiscono frontalmente e tutta l'energia cinetica relativa giace lungo la linea dei centri, $E_{ldc} = E_r$. All'altro estremo, quando $b \geq d_{AB}$, l'energia cinetica relativa che giace lungo la linea dei centri mentre i reagenti si oltrepassano senza collidere è nulla e la sezione d'urto deve essere allora uguale a zero.

La deduzione della dipendenza dall'energia della sezione d'urto di reazione secondo il modello della linea dei centri è un po' involuto dal punto di vista geometrico. Il risultato finale è

$$\sigma_r(E_r) = \begin{cases} 0 & E_r < E_0 \\ \pi d_{AB}^2 \left(1 - \dfrac{E_0}{E_r}\right) & E_r \geq E_0 \end{cases} \qquad (30.14)$$

Notare che l'equazione 30.14 per $\sigma_r(E_r)$ differisce dall'equazione 30.12 per il fattore moltiplicativo $(1 - E_0/E_r)$

La misurazione della dipendenza dall'energia della sezione d'urto per la reazione chimica,

$$Ne^+(g) + CO(g) \Longrightarrow Ne(g) + C^+(g) + O(g)$$

è illustrata nella figura 30.2. La sezione d'urto di questa reazione presenta un'energia di soglia di circa 8 kJ mol^{-1}. Per energie di collisione minori di 8 kJ mol^{-1} circa, la reazione non ha luogo. Per energie maggiori, la sezione d'urto di reazione cresce con l'aumentare dell'energia di collisione fino a raggiungere un valore massimo costante quando l'energia di collisione è maggiore di circa 60 kJ mol^{-1}. Questo

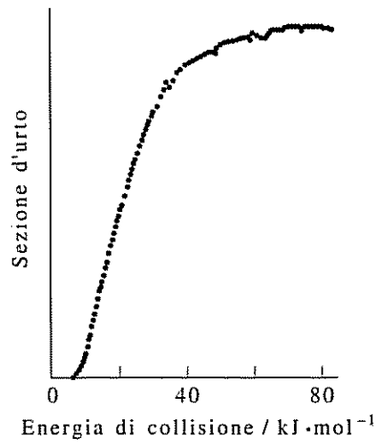


Figura 30.2
Sezione d'urto determinata sperimentalmente in funzione dell'energia di collisione nel caso della reazione $Ne^+(g) + CO(g) \Rightarrow Ne(g) + C^+(g) + O(g)$. La sezione d'urto di reazione mostra un'energia di soglia di ≈ 8 kJ mol^{-1}. La dipendenza della sezione d'urto di reazione dall'energia cinetica relativa dell'urto è compatibile con il modello della linea dei centri.

tipo di andamento è compatibile con quello previsto dal modello della linea dei centri per la sezione d'urto di reazione (equazione 30.14).

La sostituzione dell'equazione 30.14 per la sezione d'urto nella 30.11 dà la seguente espressione della costante di velocità (esercizio 30.3).

$$k = \left(\frac{8k_BT}{\mu\pi}\right)^{1/2} \pi d_{AB}^2 e^{-E_0/k_BT} = \langle u_r \rangle \sigma_{AB} e^{-E_0/k_BT} \qquad (30.15)$$

Notare che questa espressione di k è diversa dall'equazione 30.13 per il fattore $(1 + E_0/k_BT)$.

ESEMPIO 30.3 Qual è la relazione tra l'energia di soglia E_0, contenuta nella costante di velocità ottenuta con la teoria degli urti della linea dei centri, e l'energia di attivazione di Arrhenius, E_a?

Soluzione
L'energia di attivazione di Arrhenius, E_a, è data da (si veda l'equazione 28.55)

$$E_a = k_BT^2 \frac{d\ln k}{dT}$$

Utilizzando la costante di velocità, data dall'equazione 30.15, nell'equazione 28.55 abbiamo

$$\begin{aligned} E_a &= k_BT^2 \frac{d}{dT}\left\{\ln\left[\left(\frac{8k_BT}{\pi\mu}\right)^{1/2}\pi d_{AB}^2\right] - \frac{E_0}{k_BT}\right\} \\ &= k_BT^2 \frac{d}{dT}\left\{\ln T^{1/2} - \frac{E_0}{k_BT} + \text{ termini non contenenti } T\right\} \\ &= E_0 + \tfrac{1}{2}k_BT \end{aligned}$$

La combinazione di questo risultato con la costante di velocità della teoria degli urti data dall'equazione 30.15 mostra inoltre che il fattore A di Arrhenius è dato da

$$A = \langle u_r \rangle \sigma_{AB} e^{1/2}$$

La tabella 30.1 elenca i fattori pre-eponenziali osservati e calcolati per alcune reazioni bimolecolari. I valori calcolati sfruttando l'equazione 30.15 sono superiori ai valori determinati sperimentalmente, spesso di qualche ordine di grandezza. Negli ultimi anni, la funzione $\sigma_r(E_r)$ è stata determinata sperimentalmente per molte reazioni chimiche su una grande gamma di energie di collisione. Sebbene molte reazioni manifestino un'energia di soglia, la forma generale della dipendenza

Tabella 30.1
Valori sperimentali del fattore pre-esponenziale di Arrhenius e dell'energia di attivazione per alcune reazioni bimolecolari in fase gassosa. Il fattori pre-esponenziali sperimentali vengono confrontati con quelli calcolati facendo uso della teoria degli urti tra sfere rigide.

Reazione	A/dm^3 mol^{-1} s^{-1} Osservato	Calcolato	E_a/kJ mol^{-1}
$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$	7.94×10^8	5.01×10^{10}	10.5
$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_3(g) + O(g)$	6.31×10^9	6.31×10^{10}	29.3
$F_2(g) + ClO_2(g) \rightarrow FClO_2(g) + F(g)$	3.16×10^7	5.01×10^{10}	35.6
$2\,ClO(g) \rightarrow Cl_2(g) + O_2(g)$	6.31×10^7	2.50×10^{10}	0
$H_2(g) + C_2H_4(g) \rightarrow C_2H_6(g)$	1.24×10^6	7.30×10^{11}	180

energetica della sezione d'urto di reazione non viene ben approssimata dall'equazione 30.14. La conclusione che si trae da questi studi è che i dettagli molecolari delle reazioni in fase gassosa non si possono descrivere accuratamente attraverso le semplici teorie degli urti tra sfere rigide che abbiamo discusso finora.

30.3. La costante di velocità di una reazione chimica in fase gassosa può dipendere dall'orientazione delle molecole che si urtano

I dati della tabella 30.1 mostrano che la teoria degli urti tra sfere rigide non determina in modo accurato la grandezza del fattore A di Arrhenius. Uno dei principali punti deboli di questo modello è l'assunzione che ogni urto dotato di sufficiente energia è reattivo. Oltre ad un requisito energetico, le molecole reagenti possono aver bisogno di collidere secondo una specifica orientazione affinché avvenga la reazione chimica. Alcuni studi sperimentali hanno verificato l'importanza dell'orientazione molecolare nel determinare se una certa reazione è reattiva o meno. Per esempio, si consideri la reazione

$$Rb(g) + CH_3I(g) \Longrightarrow RbI(g) + CH_3(g)$$

Le ricerche sperimentali rivelano che questa reazione avviene solo quando gli atomi di rubidio collidono con le molecole di iodometano in prossimità dell'atomo di iodio (figura 30.3). Gli urti tra l'atomo di rubidio e l'estremità metilica della molecola non conducono alla reazione. Questo insieme di disposizioni geometriche di collisione è indicato dal cono di non reattività nella figura 30.3. Dal momento che la teoria degli urti tra sfere rigide non considera la geometria di collisione, la teoria deve sovrastimare la costante di velocità per le reazioni che dipendono dall'orientazione. Tale requisito sterico è fisicamente importante nel caso di molte reazioni chimiche; tuttavia i fattori sterici non possono da soli spiegare le differenze significative tra i valori sperimentali e calcolati del fattore A di Arrhenius nella tabella 30.1.

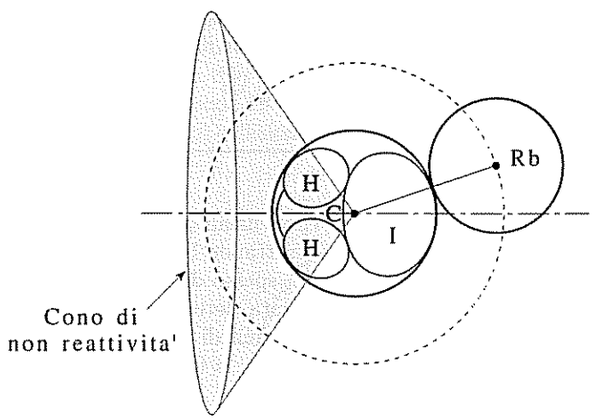


Figura 30.3
La reazione elementare $Rb(g) + CH_3I(g) \Rightarrow RbI(g) + CH_3(g)$ avviene solo per un sottoinsieme di tutte le possibili geometrie di collisione. Affinché abbia luogo la reazione, l'atomo di rubidio deve collidere con la molecola di iodometano in prossimità dell'atomo di iodio. Per quei reagenti che collidono all'interno del cono di non reattività non si ha alcuna reazione.

30.4. L'energia interna dei reagenti può avere effetto sulla sezione d'urto di una reazione

La sezione d'urto di reazione per molte reazioni in fase gassosa è dipendente dall'energia interna delle molecole reagenti. Consideriamo i dati disegnati nel grafico della figura 30.4. In questa figura, è disegnata la sezione d'urto della reazione tra

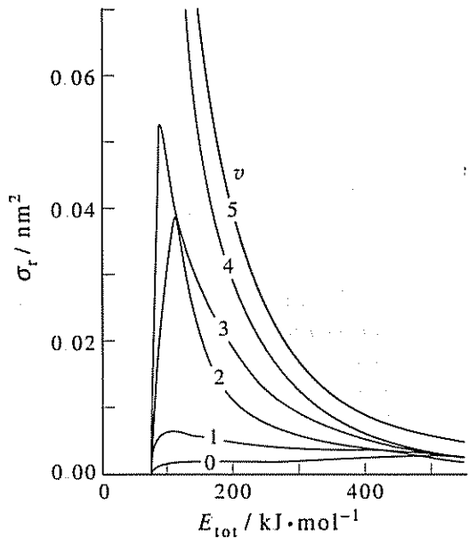


Figura 30.4
La sezione d'urto di reazione per $H_2^+(g) + He(g) \Rightarrow HeH^+(g) + H(g)$ è disegnata in funzione dell'energia totale. Le diverse curve corrispondono alla molecola di reagente $H_2^+(g)$ in stati vibrazionali differenti: v è il numero quantico vibrazionale. Per un dato valore di energia totale, la sezione d'urto di reazione dipende dallo stato vibrazionale di $H_2^+(g)$, dimostrando l'importanza dei modi interni sulla sezione d'urto della reazione

lo ione idrogeno molecolare e l'elio atomico

$$H_2^+(g) + He(g) \Longrightarrow HeH^+(g) + H(g)$$

in funzione dell'energia totale. L'energia totale disponibile per questa reazione è data dall'insieme delle energie cinetica e vibrazionale dei reagenti. Ciascuna curva disegnata nella figura 30.4 corrisponde al reagente $H_2^+(g)$ in uno stato vibrazionale specifico. In questi dati compaiono alcuni importanti aspetti. Per gli stati vibrazionali da $v = 0$ a $v = 3$, esiste un'energia soglia di circa 70 kJ·mol^{-1}. Nel caso delle molecole di $H_2^+(g)$ che possiedono un numero quantico vibrazionale da $v = 0$ a $v = 3$, l'energia vibrazionale totale è minore di E_0. Perchè avvenga la reazione è necessaria energia addizionale e i dati mostrano l'esistenza di una soglia energetica. Tuttavia, le molecole di $H_2^+(g)$ che possiedono un numero quantico vibrazionale $v = 4$ o $v = 5$ hanno energia interna sufficiente per reagire essendo $E_{vib} > E_0$, perciò non è necessaria ulteriore energia traslazionale. Questa è la ragione per cui non viene osservata un'energia di soglia quando le molecole di $H_2^+(g)$ hanno un numero quantico vibrazionale $v \geq 4$. Per un dato valore di energia totale, le sezioni d'urto di reazione per $H_2^+(g)$ nel livello $v = 4$ o $v = 5$ sono molto più grandi di quelle osservate per questo reagente nei livelli che vanno da $v = 0$ a $v = 3$. Osserviamo che per ogni valore di energia totale costante, il valore di σ_r dipende fortemente dallo stato vibrazionale del reagente.

Grazie al nostro studio della meccanica quantistica sappiamo che l'energia interna di una molecola è distribuita tra gli stati discreti rotazionali, vibrazionali ed elettronici. I dati come quelli mostrati nella figura 30.4 ci dicono che la reattività chimica dipende non soltanto dall'energia totale delle molecole reagenti, ma anche da come l'energia è distribuita tra questi livelli di energia interna. La semplice teoria degli urti fra sfere rigide prende in considerazione solo l'energia traslazionale delle molecole reagenti. L'energia può anche essere scambiata tra i vari gradi di libertà durante l'urto reattivo; per esempio, una quantità di energia vibrazionale si può convertire in energia traslazionale e viceversa. Per comprendere la dinamica delle reazioni in fase gassosa dobbiamo considerare come si evolvono tutti i gradi di libertà dei sistemi reagenti durante un urto reattivo.

30.5. Gli urti reattivi si possono descrivere nel sistema di coordinate del centro di massa

Si consideri la collisione e il successivo processo di diffusione (*scattering*) per la reazione bimolecolare

$$A(g) + B(g) \Longrightarrow C(g) + D(g)$$

Per semplicità, assumeremo che non vi siano forze intermolecolari tra i reagenti separati e i prodotti separati. Prima dell'urto, le molecole A e B viaggiano rispettivamente con velocità $\mathbf{u}_A$ e $\mathbf{u}_B$. La collisione genera le molecole C e D, le quali poi si allontanano l'una dall'altra con velocità $\mathbf{u}_C$ e $\mathbf{u}_D$, rispettivamente. Noi descriveremo il processo di collisione nel sistema di coordinate del centro di massa. L'idea è quella di osservare l'urto dal centro di massa delle due molecole in collisione. Dal paragrafo 5–2 va ricordato che il centro di massa giace lungo il vettore $\mathbf{r} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B$ che congiunge i centri delle due molecole. La posizione di $\mathbf{R}$, il centro di massa, lungo questo vettore dipende dalle masse delle due molecole ed è definita come segue

$$\mathbf{R} = \frac{m_A\mathbf{r}_A + m_B\mathbf{r}_B}{M} \tag{30.16}$$

in cui M è la massa totale, $M = m_A + m_B$. Se le due masse sono uguali, allora $m_A = m_B$ e il centro di massa si trova a metà strada tra A e B sul vettore $\mathbf{r}$. Se $m_A > m_B$ allora il centro di massa si trova più vicino ad A che a B.

La velocità è la derivata temporale del vettore posizione e quindi $\mathbf{u}_{cm}$, la velocità del centro di massa, è definita attraverso la derivata rispetto al tempo dell'equazione 30 16, cioè

$$\mathbf{u}_{cm} = \frac{m_A\mathbf{u}_A + m_B\mathbf{u}_B}{M} \tag{30.17}$$

L'energia cinetica totale è data dalla somma delle energie cinetiche dei reagenti.

$$KE_{reag} = \tfrac{1}{2}m_Au_A^2 + \tfrac{1}{2}m_Bu_B^2 \tag{30.18}$$

L'esempio 30–4 mostra che l'equazione 30.18 si può riscrivere nel modo seguente

$$KE_{reag} = \tfrac{1}{2}Mu_{cm}^2 + \tfrac{1}{2}\mu u_r^2 \tag{30.19}$$

dove μ è la massa ridotta e $u_r = |\mathbf{u}_r| = |\mathbf{u}_A - \mathbf{u}_B|$ è la velocità relativa delle due molecole. Se non vi sono forze esterne che agiscono sulle molecole dei reagenti, l'energia cinetica del centro di massa è costante (paragrafo 5.2).

ESEMPIO 30.4 Dimostrare che l'equazione 30.19 segue dall'equazione 30 18.

Soluzione
Partiamo dall'equazione 30.18

$$KE_{reag} = \tfrac{1}{2}m_Au_A^2 + \tfrac{1}{2}m_Bu_B^2 \tag{1}$$

e vogliamo riscriverla in termini di u_{cm} e u_r. Le equazioni per $\mathbf{u}_{cm}$ e $\mathbf{u}_r$ sono

$$\mathbf{u}_{cm} = \frac{m_A}{M}\mathbf{u}_A + \frac{m_B}{M}\mathbf{u}_B$$

e

$$\mathbf{u}_r = \mathbf{u}_A - \mathbf{u}_B$$

Moltiplicando $\mathbf{u}_{cm}$ per M/m_B e poi sommando il risultato a $\mathbf{u}_r$, otteniamo

$$\mathbf{u}_A = \mathbf{u}_{cm} + \frac{m_B}{M}\mathbf{u}_r \tag{2}$$

Analogamente, moltiplicando $\mathbf{u}_{cm}$ per M/m_A e sottraendo da $\mathbf{u}_r$ abbiamo

$$\mathbf{u}_B = \mathbf{u}_{cm} - \frac{m_A}{M}\mathbf{u}_r \tag{3}$$

La sostituzione delle equazioni 2 e 3 nell'equazione 1 dà

$$\begin{aligned} KE_{reag} &= \frac{m_A}{2}\left(\mathbf{u}_{cm} + \frac{m_B}{M}\mathbf{u}_r\right)^2 + \frac{m_B}{2}\left(\mathbf{u}_{cm} - \frac{m_A}{M}\mathbf{u}_r\right)^2 \\ &= \tfrac{1}{2}Mu_{cm}^2 + \tfrac{1}{2}\mu u_r^2 \end{aligned}$$

in cui μ è la massa ridotta, $\mu = m_Am_B/M$.

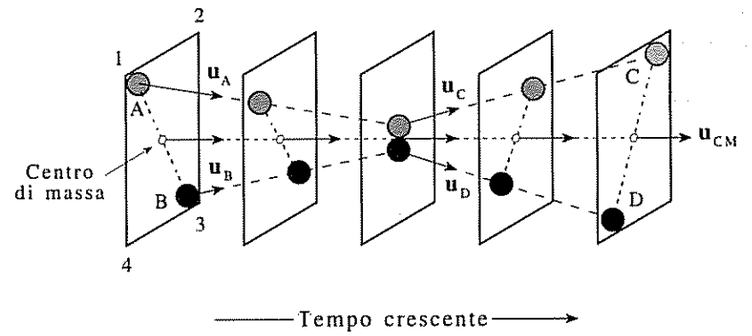


Figura 30.5
I dettagli di un urto bimolecolare osservato a vari istanti di tempo lungo il moto del centro di massa. Le velocità dei reagenti, A e B, e dei prodotti, C e D, si possono suddividere in una componente che giace lungo il centro di massa e una componente di velocità relativa che si trova nel piano definito da 1234. La velocità del centro di massa rimane costante prima, durante e dopo l'urto, quindi le molecole rimangono in un piano che viaggia alla velocità del centro di massa. Soltanto la componente relativa della velocità è importante al fine di determinare l'energia utilizzabile per la reazione. Nelle due istantanee di sinistra, le molecole A e B si avvicinano l'una all'altra nel piano 1234. L'urto avviene nella ripresa centrale. Le due istantanee di destra illustrano i prodotti che si allontanano nel piano 1234. La direzione della velocità relativa dei reagenti e dei prodotti può essere differente.

La figura 30.5 illustra una serie di riprese istantanee di un urto bimolecolare visualizzato lungo il moto del centro di massa. La figura 30.5 contiene in sé l'informazione che il moto del centro di massa è costante durante l'intera collisione, un fatto che dimostreremo fra breve. La velocità relativa, d'altra parte, cambia durante l'urto. Le molecole in collisione si muovono nel piano definito da 1234, il quale a sua volta si muove alla velocità del centro di massa. L'equazione 30 19 ci dice che l'energia cinetica si compone di due contributi; uno dovuto al moto del centro di massa e uno dovuto al moto relativo delle due molecole in collisione. Soltanto la componente dell'energia cinetica che giace lungo la direzione dell'urto, ovvero $(1/2)\mu u_r^2$, è utilizzabile per la reazione. La velocità del centro di massa non incide sulla distanza delle due molecole reagenti e quindi non ha effetto sulla reazione chimica. Dopo l'urto, il centro di massa è dato da

$$\mathbf{R} = \frac{m_C\mathbf{r}_C + m_D\mathbf{r}_D}{M} \tag{30.20}$$

e la velcità del centro di massa è data da

$$\mathbf{u}_{cm} = \frac{m_C\mathbf{u}_C + m_D\mathbf{u}_D}{M} \tag{30.21}$$

Come illustrato nella figura 30.5, le molecole dei prodotti di una collisione si possono allontanare dal centro di massa in una direzione diversa da quella di avvicinamento dei reagenti. L'energia cinetica dei prodotti è (esercizio 30.12)

$$KE_{prod} = \tfrac{1}{2}Mu_{cm}^2 + \tfrac{1}{2}\mu' u_r'^2 \tag{30.22}$$

dove μ' e u_r' sono la massa ridotta e la velocità relativa delle molecole dei prodotti. Non vi sono apici su M e u_{cm} perché la massa totale si conserva e la velocità del

centro di massa non varia durante l'urto. La quantità di moto si deve conservare nella collisione, dunque

$$m_A\mathbf{u}_A + m_B\mathbf{u}_B = m_C\mathbf{u}_C + m_D\mathbf{u}_D \tag{30.23}$$

Usando la 30.23, vediamo che le equazioni 30.21 e 30.17 sono uguali, confermando che la velocità del centro di massa non viene alterata dalla collisione reattiva. L'energia associata al moto del centro di massa è quindi costante, e da questo punto in poi ignoreremo tale contributo costante all'energia cinetica totale.

Dal momento che l'energia si conserva, abbiamo

$$E_{\text{reag,int}} + \tfrac{1}{2}\mu u_r^2 = E_{\text{prod,int}} + \tfrac{1}{2}\mu' u_r'^2 \tag{30.24}$$

dove $E_{\text{reag,int}}$ e $E_{\text{prod,int}}$ sono le energie interne totali rispettivamente dei reagenti e dei prodotti. Questa energia interna tiene conto di tutti i gradi di libertà eccetto quelli traslazionali.

ESEMPIO 30.5 Si consideri la reazione

$$F(g) + D_2(g) \Longrightarrow DF(g) + D(g)$$

con energia cinetica relativa dei reagenti $KE_{reag} = 7.62\ kJ\cdot mol^{-1}$. Trattando i reagenti e i prodotti come sfere rigide si ha $E_{prod,int} - E_{reag,int} = D_e(D_2) - D_e(DF) = -140\ kJ\ mol^{-1}$. Si calcoli la velocità relativa dei prodotti. Successivamente, si usino le equazioni 1 e 2 dell'esercizio 30–11 per determinare i valori di $|\mathbf{u}_{DF} - \mathbf{u}_{cm}|$ e $|\mathbf{u}_D - \mathbf{u}_{cm}|$, le velocità di ciascun prodotto relative al centro di massa. [Va ricordato che D_e è la differenza di energia tra il minimo della curva di energia potenziale e gli atomi dissociati nei loro stati fondamentali (si veda il paragrafo 13–6).]

Soluzione

L'energia cinetica relativa dei reagenti corrisponde ad una velocità relativa pari a

$$u_r = \left(\frac{2\ KE_{reag}}{\mu}\right)^{1/2}$$

La massa ridotta dei reagenti è

$$\mu = \frac{m_{D_2}m_F}{m_{D_2} + m_F} = 5.52 \times 10^{-27}\ kg$$

pertanto

$$\begin{aligned} u_r &= \left[\frac{(2)(7.62 \times 10^3\ J\cdot mol^{-1})}{(5.52 \times 10^{-27}\ kg)(6.022 \times 10^{23}\ mol^{-1})}\right]^{1/2} \\ &= 2.14 \times 10^3\ m\cdot s^{-1} \end{aligned}$$

La velocità relativa dei prodotti si può ora trovare usando l'equazione 30.24. La soluzione di questa equazione rispetto a u_r' dà

$$u_r' = \left(\frac{\mu}{\mu'}u_r^2 - \frac{2(E_{\text{prod,int}} - E_{\text{reag,int}})}{\mu'}\right)^{1/2} \tag{1}$$

dove μ' è la massa ridotta dei prodotti

$$\mu' = \frac{m_{DF}m_D}{m_{DF} + m_D} = 3.05 \times 10^{-27}\ kg$$

Così

$$\begin{aligned} u_r' &= \left[\frac{5.52 \times 10^{-27}\ kg}{3.05 \times 10^{-27}\ kg}(2.14 \times 10^3\ m\cdot s^{-1})^2 \right. \\ &\qquad \left. - \frac{(2)(-1.40 \times 10^5\ J\cdot mol^{-1})}{(3.05 \times 10^{-27}\ kg)(6.022 \times 10^{23}\ mol^{-1})}\right]^{1/2} \\ &= 1.27 \times 10^4\ m\cdot s^{-1} \end{aligned}$$

Le velocità dei prodotti relative al centro di massa, $|\mathbf{u}_{DF} - \mathbf{u}_{cm}|$ e $|\mathbf{u}_D - \mathbf{u}_{cm}|$, sono date dalle equazioni 1 e 2 dell'esercizio 30.11

$$\begin{aligned} |\mathbf{u}_{DF} - \mathbf{u}_{cm}| &= \frac{m_D}{M}|\mathbf{u}_r'| = \frac{m_D}{M}u_r' \\ &= \frac{2.014\ uma}{22.03\ uma}(1.27 \times 10^4\ m\cdot s^{-1}) \\ &= 1.16 \times 10^3\ m\ s^{-1} \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} |\mathbf{u}_D - \mathbf{u}_{cm}| &= \frac{m_{DF}}{M}|\mathbf{u}_r'| = \frac{m_{DF}}{M}u_r' \\ &= \frac{21.01\ uma}{22.03\ uma}(1.27 \times 10^4\ m\ s^{-1}) \\ &= 1.21 \times 10^4\ m\ s^{-1} \end{aligned}$$

Le leggi di conservazione dell'energia e dell'impulso ci permettono di definire la velocità dei prodotti, ma non gli angoli tra i vettori $\mathbf{u}_r$ e $\mathbf{u}_r'$. In linea di principio, le molecole dei prodotti possono diffondere in ogni direzione a partire dal punto di collisione. Comunque, impareremo che molte reazioni presentano angoli di diffusione altamente anisotropi. Tali dati forniscono notevoli informazioni sui dettagli molecolari dell'urto reattivo. Prima di esaminare la descrizione teorica della distribuzione angolare dei prodotti, discutiamo alcuni metodi sperimentali utilizzati per ricavare i dati sulle collisioni reattive.

30.6. Si possono studiare gli urti reattivi utilizzando dispositivi a fasci molecolari incrociati

Una delle tecniche sperimentali più importanti usate per studiare la dinamica delle reazioni bimolecolari in fase gassosa è il *metodo dei fasci molecolari incrociati*. Nella figura 30.6a è illustrato il progetto di base di un apparato a fasci molecolari incrociati. L'apparato sperimentale è progettato per intersecare un fascio di molecole A con un fascio di molecole B in un particolare sito all'interno di una grande camera a vuoto. Le molecole dei prodotti vengono poi rivelate facendo uso di uno spettrometro di massa. In alcuni dispositivi a fasci molecolari incrociati, il rivelatore può ruotare nel piano definito dai due fasci molecolari, permettendo in questo modo la misurazione della distribuzione angolare dei prodotti diffusi. Lo spettrometro di massa si può anche regolare in modo da misurare una certa massa molecolare, cosicché si rivelano le singole molecole di prodotto.

I fasci molecolari supersonici si usano per generare le velocità delle molecole nei fasci di reagente. Un diagramma schematico di una sorgente di fascio molecolare supersonico è mostrata nella figura 30.6b. Per produrre un fascio molecolare supersonico si prepara una miscela ad alta pressione diluendo le molecole del reagente che interessa in un gas trasportatore inerte (di solito si usano He e Ne) e si fa

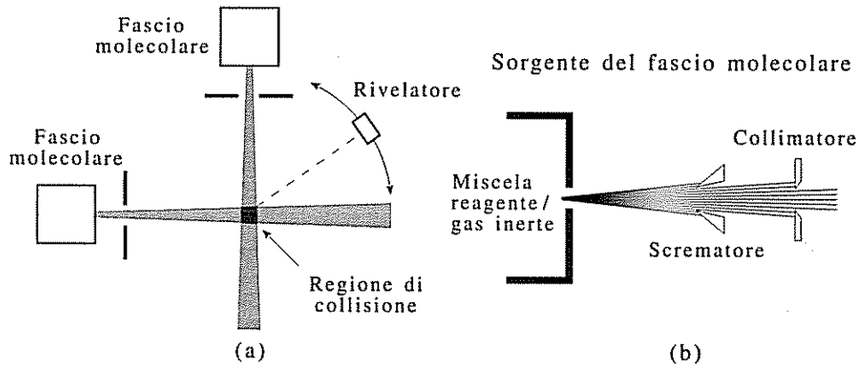


Figura 30.6
(a) Diagramma schematico di un dispositivo a fasci molecolari incrociati. Ciascun reagente viene introdotto nella camera a vuoto grazie ad una sorgente di fascio molecolare. I due fasci molecolari si scontrano nella regione di collisione e da qui poi le molecole di prodotto si allontanano. Un rivelatore costituito da uno spettrometro di massa è situato ad una distanza fissa dalla regione di collisione e viene utilizzato per rivelare le molecole di prodotto. Il rivelatore si può muovere in modo tale da poter determinare il numero di molecole che lasciano la regione di collisione ad angoli differenti. (b) Diagramma schematico di una sorgente di fascio molecolare supersonico. Il reagente si espande insieme con un gas inerte attraverso un piccolo orifizio nella camera a vuoto. Viene utilizzato uno scrematore in modo tale da dirigere un fascio collimato di molecole verso la regione di collisione.

pulsare la miscela attraverso un piccolo effusore nella camera a vuoto. Un piccolo foro, noto come scrematore, è situato a pochi centimetri di distanza dal punto in cui le molecole entrano nella camera a vuoto attraverso l'effusore. Solamente quelle molecole che passano attraverso il piccolo foro dello scrematore entrano nel resto della camera a vuoto. Questa procedura genera un fascio collimato di molecole. Il fascio è supersonico perché le condizioni di pressione all'interno della camera a vuoto sono tali che le molecole del fascio si muovono ad una velocità superiore a quella del suono (esercizi 30–13 e 30–14).

Un fascio molecolare supersonico possiede alcuni vantaggi importanti che lo rendono ideale per gli studi a fasci incrociati. La figura 30.7 illustra il grafico della distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità molecolari per $N_2(g)$ a 300 K e della distribuzione delle velocità misurate da un fascio molecolare supersonico di $N_2(g)$ in elio a 300 K. L'espansione supersonica genera un insieme di molecole aventi alta energia traslazionale, ma con una distribuzione molto stretta delle velocità molecolari. In aggiunta, si possono preparare molecole con basse energie rotazionali e vibrazionali.

Dunque, negli esperimenti con fasci molecolari incrociati, $\mathbf{u}_r$ è definita dalle velocità dei reagenti. Variando le condizioni sotto le quali si generano i fasci molecolari, gli sperimentalisti possono cambiare le velocità relative dei reagenti e con ciò variare l'energia di collisione. Misurando la resa di prodotto in funzione dell'energia di collisione, si può determinare la sezione d'urto di reazione dipendente dall'energia, $\sigma_r(E_r)$.

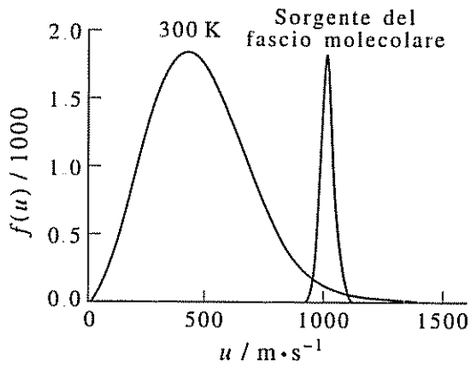


Figura 30.7
La distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann per le molecole di $N_2(g)$ a 300 K viene messa a confronto con la distribuzione delle velocità generata dall'espansione supersonica di una miscela gassosa di $N_2(g)$ in He(g) a 300 K. Il fascio molecolare produce una distribuzione delle velocità stretta e non in equilibio.

Le molecole dei prodotti formate da collisioni reattive si allontanano dalla regione di collisione. Il loro moto è determinato dalle leggi di conservazione della massa, dell'impulso e dell'energia. Misurando il numero di molecole di un particolare prodotto di reazione che arrivano al rivelatore in funzione del tempo dopo l'urto, possiamo risolvere la distribuzione delle velocità delle molecole dei prodotti. Se misuriamo il numero totale delle molecole dei prodotti in funzione dell'angolo di diffusione, possiamo determinare la distribuzione angolare delle molecole dei prodotti. Grazie a questi due tipi di esperimenti, si possono definire molti dettagli molecolari delle collisioni reattive in fase gassosa.

30.7. La reazione $F(g) + D_2(g) \Rightarrow DF(g) + D(g)$ può produrre molecole di $DF(g)$ vibrazionalmente eccitate

In questo e in alcuni dei successivi paragrafi, avremo a che fare con la reazione

$$F(g) + D_2(g) \Longrightarrow DF(g) + D(g) \qquad (30.25)$$

La figura 30.8 illustra il diagramma energetico unidimensionale di questa reazione. Il diagramma energetico considera solamente le variazioni dell'energia potenziale. I diagrammi che indicano come varia l'energia potenziale al procedere della reazione lungo la coordinata di reazione si chiamano *diagrammi di energia potenziale*. Sono illustrati anche l'energia del più basso stato vibrazionale di $D_2(g)$ e le energie dei primi sei stati vibrazionali di DF(g). Nel disegnare questi stati energetici, abbiamo supposto che i moti vibrazionali di $D_2(g)$ e di DF(g) siano entrambi armonici.

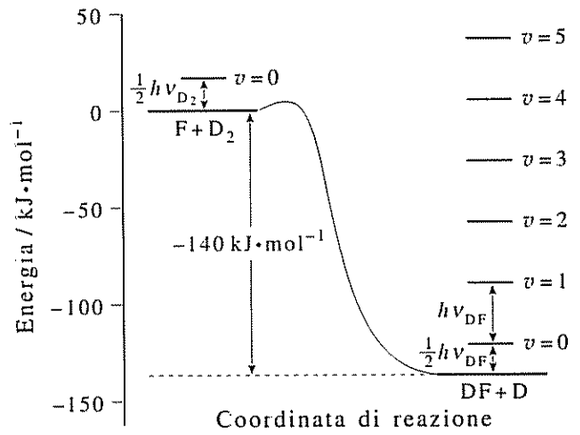


Figura 30.8
Diagramma di energia potenziale per la reazione $F(g) + D_2(v = 0) \Rightarrow DF(v) + D(g)$. Gli stati vibrazionali del reagente $D_2(g)$ e del prodotto DF(g) sono indicati e classificati con i loro numeri quantici vibrazionali. Il diagramma di energia potenziale mostra che la differenza tra le energie dello stato elettronico fondamentale di $D_2(g)$ e DF(g) è $D_e(D_2) - D_e(DF) = -140\ kJ\cdot mol^{-1}$. La reazione possiede una barriera energetica di attivazione di circa $7\ kJ\cdot mol^{-1}$.

A questo punto facciamo considerazioni energetiche sulla reazione quando il reagente $D_2(g)$ si trova nel suo stato vibrazionale fondamentale, con un'energia interna di $(1/2)h\nu_{D_2}$. La figura 30.8 mostra che la reazione può produrre DF(g) in alcuni dei suoi stati vibrazionali inferiori. Scriveremo la reazione complessiva come

$$F(g) + D_2(v = 0) \Longrightarrow DF(v) + D(g) \qquad (30.26)$$

dove lo stato vibrazionale del reagente è specificato, ma lo stato vibrazionale (stati vibrazionali) del prodotto non viene indicato in modo esplicito e deve essere determinato sperimentalmente. L'energia totale disponibile per la reazione, E_{tot}, è la somma dell'energia interna dei reagenti, E_{int}, e dell'energia traslazionale relativa

dei reagenti, E_{tras}. Dal momento che l'energia deve essere conservata,

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tras}} + E_{\text{int}} = E'_{\text{tras}} + E'_{\text{int}} \tag{30.27}$$

dove E'_{int} e E'_{tras} sono rispettivamente l'energia interna (rotazionale, vibrazionale ed elettronica) e l'energia traslazionale relativa delle molecole dei prodotti. Per una data energia totale, una variazione dell'energia interna dei prodotti, E'_{int}, deve essere bilanciata da una corrispondente variazione nelle loro energie traslazionali relative, E'_{tras}. Quindi, per una data energia totale di collisione, le molecole di DF(g) generate in diversi stati vibrazionali si allontanano dalla regione di collisione con diverse velocità. Troveremo utile considerare separatamente i contributi rotazionali, vibrazionali ed elettronici a E_{int} e E'_{int}. Possiamo scrivere l'equazione 30.27 come segue

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tras}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elet}} = E'_{\text{tras}} + E'_{\text{rot}} + E'_{\text{vib}} + E'_{\text{elet}} \tag{30.28}$$

Per la reazione data dall'equazione 30.26, in cui i reagenti e i prodotti sono nei loro stati elettronici fondamentali, $E_{\text{elet}} = -D_e(\text{D}_2)$ e $E'_{\text{elet}} = -D_e(\text{DF})$.

ESEMPIO 30.6 Considerare la reazione

$$\text{F(g)} + \text{D}_2(v = 0) \Longrightarrow \text{DF}(v) + \text{D(g)}$$

con energia traslazionale relativa dei reagenti uguale a 7.62 kJ·mol^{-1}. Assumendo che i reagenti e i prodotti si trovino nei loro stati elettronici e rotazionali fondamentali, determinare l'insieme dei possibili stati vibrazionali del prodotto DF(g). Considerare armonico il moto vibrazionale sia di D_2(g) sia di DF(g), con $\tilde{\nu}_{\text{D}_2} = 2990$ cm^{-1} e $\tilde{\nu}_{\text{DF}} = 2907$ cm^{-1}. [$D_e(\text{D}_2) - D_e(\text{DF}) = -140$ kJ·mol^{-1}.]

Soluzione

L'energia si deve conservare nel corso della reazione. Usando l'equazione 30.28 e assumendo che i reagenti e i prodotti siano nei loro stati elettronici e rotazionali fondamentali, abbiamo

$$E_{\text{tras}} + E_{\text{vib}} - D_e(\text{D}_2) = E'_{\text{tras}} + E'_{\text{vib}} - D_e(\text{DF})$$

Risolvendo rispetto a E'_{tras} otteniamo

$$E'_{\text{tras}} = E_{\text{tras}} + E_{\text{vib}} - E'_{\text{vib}} - [D_e(\text{D}_2) - D_e(\text{DF})] \tag{1}$$

Il reagente D_2(g) si trova nel suo stato vibrazionale fondamentale, perciò $E_{\text{vib}} = \frac{1}{2}h\nu_{\text{D}_2} = 17.9$ kJ·mol^{-1}. Pertanto, l'equazione 1 dà

$$\begin{aligned} E'_{\text{tras}} &= 7.62 \text{ kJ·mol}^{-1} + 17.9 \text{ kJ·mol}^{-1} - E'_{\text{vib}} + 140 \text{ kJ·mol}^{-1} \\ &= 166 \text{ kJ mol}^{-1} - E'_{\text{vib}} \end{aligned}$$

L'energia traslazionale è una grandezza intrinsecamente positiva, quindi la reazione ha luogo solamente se $E'_{\text{vib}} < 166$ kJ·mol^{-1}. Supponendo che il moto vibrazionale di DF(g) sia armonico abbiamo

$$E'_{\text{vib}} = \left(v + \tfrac{1}{2}\right) h\nu_{\text{DF}} = \left(v + \tfrac{1}{2}\right)(34.8 \text{ kJ·mol}^{-1}) < 166 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

da cui troviamo che $v \leq 4$. Tra poco vedremo che questo risultato è compatibile con i dati sperimentali.

30.8. Le distribuzioni angolare e delle velocità dei prodotti di una collisione reattiva forniscono una rappresentazione molecolare della reazione chimica

Ora prendiamo in esame i dati ricavati con i fasci molecolari incrociati per la reazione descritta da $\text{F(g)} + \text{D}_2(v = 0) \Longrightarrow \text{DF}(v) + \text{D(g)}$ nel caso in cui l'energia traslazionale relativa dei reagenti è 7.62 kJ mol^{-1}. Nell'esempio 30–6, abbiamo scoperto che per questo valore dell'energia traslazionale relativa dei reagenti, il prodotto DF(g) potrebbe trovarsi negli stati vibrazionali che vanno da $v = 0$ a $v = 4$. Ora descriveremo questa reazione facendo uso del sistema di coordinate del centro di massa presentato nel paragrafo 30–5.

Dopo un urto reattivo tra F(g) e D_2(g), le velocità della molecola DF(g) e dell'atomo D(g) sono determinate dalla dinamica della collisione e puntano in direzione uscente dal centro di massa. Dal paragrafo 30–5 sappiamo che le velocità dei prodotti, $\mathbf{u}'_{\text{DF}}$ e $\mathbf{u}'_{\text{D}}$, non sono indipendenti e sono legate da leggi di conservazione. In linea di principio, i prodotti possono allontanarsi in ogni direzione compatibile con le leggi di conservazione della massa, dell'impulso e dell'energia. In pratica, per questa reazione si osserva soltanto un piccolo sottoinsieme delle direzioni permesse. Occorre trovare un modo per descrivere la dipendenza angolare secondo la quale le molecole dei prodotti lasciano il sito dell'urto reattivo.

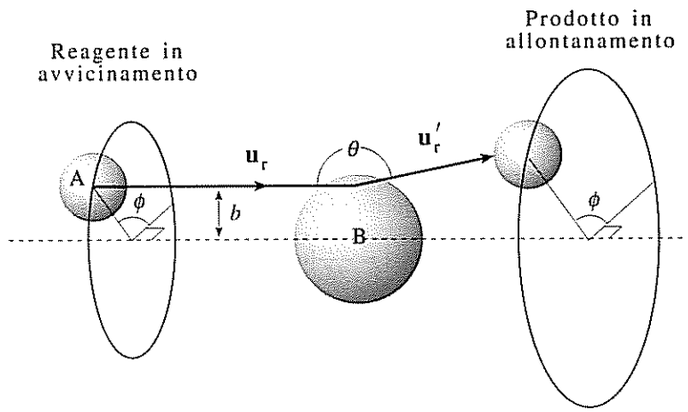


Figura 30.9 La distribuzione angolare risultante dall'urto bimolecolare tra le molecole A e B, dal punto di vista della molecola B prima e dopo la collisione. Per un valore fissato di b, il parametro d'urto, i reagenti e i prodotti assumono con uguale probabilità tutti gli angoli possibili ϕ, formando in questo modo un cono attorno al vettore velocità relativa $\mathbf{u}_r$. Tuttavia, l'angolo θ dipende dalla dinamica della reazione e deve essere determinato sperimentalmente.

La figura 30.9 esamina l'urto tra le molecole A e B visto lungo il vettore velocità relativa per un valore fissato del parametro d'urto b. Per semplicità, fissiamo la molecola B nello spazio e poi osserviamo come collide con una molecola A che si avvicina alla velocità relativa $\mathbf{u}_r$. Siccome la molecola B è sferica, il centro di diffusione è a simmetria cilindrica per la molecola A. Questo fatto significa che l'angolo ϕ di collisione tra le molecole A e B assume tutti i valori possibili con uguale probabilità. Diversamente dall'angolo ϕ, nella figura 30.9 l'angolo θ dipende dai dettagli del processo della reazione chimica. Vedremo che questo angolo si può determinare sperimentalmente a partire dai dati ricavati con i fasci molecolari incrociati.

Prima di esaminare i dati ottenuti con i fasci molecolari incrociati nel caso della reazione $\text{F(g)} + \text{D}_2$(g), dobbiamo considerare come i dati sperimentali dipendono dall'energia vibrazionale interna della molecola DF(g). È disponibile solo una determinata quantità di energia per i prodotti, inoltre questa energia deve essere ripartita tra gli stati interni e l'energia cinetica traslazionale delle molecole dei prodotti. Dunque, l'energia cinetica traslazionale, e quindi la velocità, del prodotto DF(g) deve diminuire quando gli stati vibrazionali eccitati cominciano a popolarsi.

ESEMPIO 30.7 Riesaminare la reazione $F(g) + D_2(v = 0) \Longrightarrow DF(v) + D(g)$, dove l'energia traslazionale relativa dei reagenti è 7.62 kJ·mol^{-1} e $D_e(D_2) - D_e(DF) = -140$ kJ·mol^{-1}. Determinare il valore di $|\mathbf{u}_{DF} - \mathbf{u}_{cm}|$ per le molecole di DF(g) prodotte nei livelli vibrazionali che vanno da $v = 0$ a $v = 4$. (Assumere che i reagenti e i prodotti siano nei loro stati elettronici e rotazionali fondamentali e che i moti vibrazionali di D_2 e DF siano armonici con $\tilde{\nu}_{D_2} = 2990$ cm^{-1} e $\tilde{\nu}_{DF} = 2907$ cm^{-1}.)

Soluzione

Assumendo che i reagenti siano nei loro stati elettronici e rotazionali fondamentali, l'equazione 30.28 ci dà

$$\begin{aligned} E'_{tras} + E'_{vib} &= E_{tras} + E_{vib} - [D_e(D_2) - D_e(DF)] \\ &= 7.62 \text{ kJ·mol}^{-1} + 17.9 \text{ kJ·mol}^{-1} + 140 \text{ kJ·mol}^{-1} \\ &= 166 \text{ kJ·mol}^{-1} \end{aligned}$$

Se supponiamo che il moto vibrazionale della molecola DF(g) sia armonico, allora abbiamo

$$E'_{tras} + E'_{vib} = \tfrac{1}{2}\mu' u'^2_r + \left(v + \tfrac{1}{2}\right)(34.8 \text{ kJ·mol}^{-1}) = 166 \text{ kJ·mol}^{-1} \qquad (1)$$

La massa ridotta dei prodotti è $\mu' = 1.84 \times 10^{-3}$ kg·mol^{-1} (esempio 30–5). La soluzione dell'equazione 1 rispetto a u'_r dà

$$u'_r = \left\{ \left(\frac{2}{1.84 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} \right) \left(1.66 \times 10^5 - \left[v + \tfrac{1}{2}\right][3.48 \times 10^4] \right) \text{ J·mol}^{-1} \right\}^{1/2}$$

L'esercizio 30–11 mostra che la velocità relativa tra la molecola DF(g) e il centro di massa è data da

$$|\mathbf{u}_{DF} - \mathbf{u}_{cm}| = \frac{m_D}{M}|\mathbf{u}'_r| = \frac{m_D}{M}u'_r$$

I valori di u'_r e $|\mathbf{u}_{DF} - \mathbf{u}_{cm}|$ per DF(g) negli stati vibrazionali da $v = 0$ a $v = 4$ sono riportati di seguito.

v	$u'_r/10^4$ m·s^{-1}	$\lvert\mathbf{u}_{DF} - \mathbf{u}_{cm}\rvert/10^2$ m s^{-1}
0	1.27	11.1
1	1.11	9.71
2	0.927	8.11
3	0.693	6.06
4	0.320	2.80

L'esempio 30–7 mostra che la velocità della molecola DF(g) dipende dal suo stato vibrazionale. Ciò significa che in un apparato a fasci molecolari incrociati, il tempo impiegato dalla molecola DF(g) per viaggiare dalla regione di collisione allo spettrometro di massa dipenderà dal suo stato vibrazionale. La figura 30.10 illustra il tipo di dati che si osservano se il segnale dello spettrometro di massa viene disegnato in funzione del tempo. Il grafico rivela quattro picchi distiguibili. Questi quattro picchi corrispondono a molecole di prodotto che hanno lasciato il sito di reazione nella stessa direzione, ma con diverse velocità, quindi sono arrivate allo spettrometro di massa in tempi diversi. Il primo picco corrisponde a quelle molecole che hanno lasciato il sito di reazione con la massima velocità. Queste molecole possiedono la maggiore energia traslazionale e quindi la minima quantità

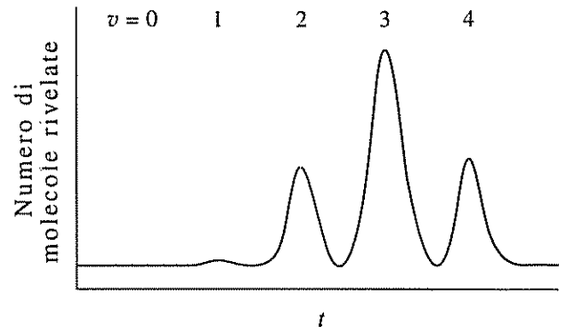


Figura 30.10
Il numero di molecole DF(g) rivelate da uno spettrometro di massa è disegnato in funzione del tempo trascorso dopo la reazione tra F(g) e D_2(g) in un'indagine con fasci molecolari incrociati. L'energia cinetica relativa iniziale dei reagenti è 7.62 kJ·mol^{-1}. Le molecole di DF(g) con la maggiore energia traslazionale, e quindi la minima quantità di energia vibrazionale, arrivano per prime al rivelatore. Siccome l'energia totale è costante, le molecole di DF(g) prodotte in uno stato vibrazionale eccitato devono avere una minore energia traslazionale Dunque, i diversi picchi che si osservano nel grafico corrispondono alle molecole di DF(g) in diversi stati vibrazionali Non vi è il picco a $v = 0$ perchè sotto queste condizioni non vengono prodotte molecole di DF(g) nello stato vibrazionale $v = 0$.

di energia vibrazionale interna. I picchi successivi corrispondono a molecole con minore energia traslazionale e maggiore energia vibrazionale interna. L'area sottesa da un picco è proporzionale al numero totale di molecole di prodotto in quello stato vibrazionale. Se confrontiamo le aree dei diversi picchi, si possono determinare le popolazioni relative dei diversi stati vibrazionali.

Si può determinare la dipendenza della formazione del prodotto di reazione dall'angolo θ (illustrato nella figura 30.9) muovendo il rivelatore nel piano definito dai due fasci molecolari (si veda la figura 30.6a). Così, possiamo determinare le popolazioni relative di ciascuno stato vibrazionale per tutti i possibili angoli di diffusione. Piuttosto che in una figura tridimensionale che descrive tutte le traiettorie di reazione, i dati vengono di solito rappresentati in un diagramma polare dei contorni in due dimensioni. La figura 30.11 illustra un diagramma dei contorni per la reazione tra F(g) e $D_2(v = 0)$, con energia traslazionale relativa dei reagenti di 7.62 kJ·mol^{-1}. Il centro di massa risiede al centro del diagramma

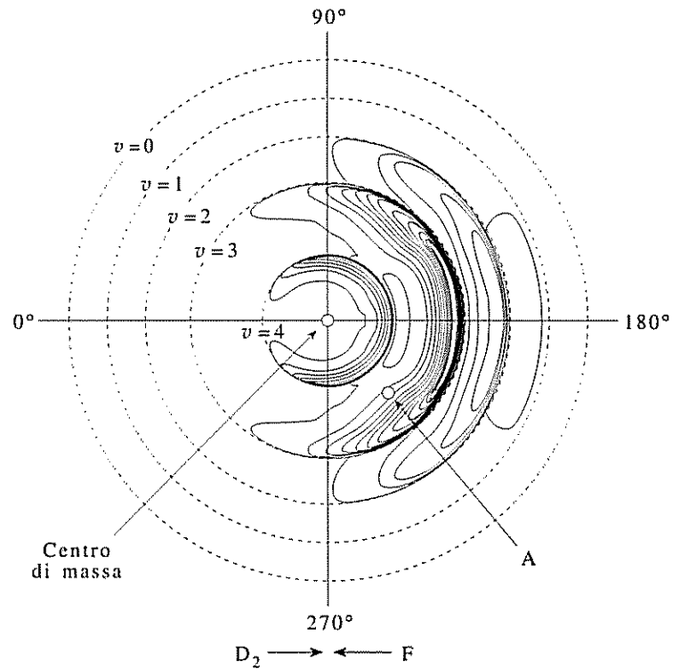


Figura 30.11
Diagramma dei contorni delle distribuzioni angolare e delle velocità per la molecola del prodotto DF nel caso della reazione $F(g) + D_2(v = 0)$, nel caso in cui l'energia traslazionale relativa dei reagenti è 7.62 kJ·mol^{-1}. Il centro di massa è fisso nell'origine. I cerchi tratteggiati corrispondono alle massime velocità relative che una molecola di DF(g) può avere per lo stato vibrazionale indicato. I dati rivelano che le molecole del prodotto diffondono preferibilmente all'indietro nella direzione dell'atomo incidente di fluoro, un angolo di diffusione pari a $\theta = 180°$. Le frecce alla base della figura mostrano la direzione lungo la quale arriva ciascun reagente.

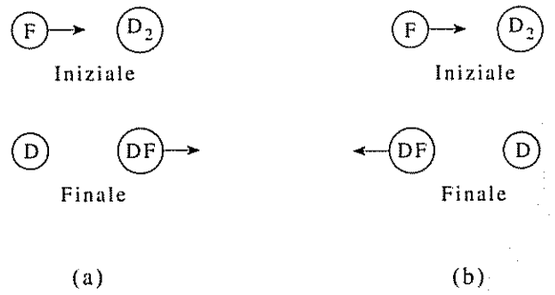


Figura 30.12
Illustrazione della reazione atomo-molecola $F(g) + D_2(g)$ in cui (a) $\theta = 0°$ e (b) $\theta = 180°$.

dei contorni. La distanza dall'origine di ogni punto nel grafico polare è la velocità della molecola di DF(g) relativa al centro di massa, $|\mathbf{u}_{DF} - \mathbf{u}_{cm}|$. Sotto il grafico, le frecce indicano le direzioni lungo le quali i reagenti si avvicinano l'uno all'altro. L'asse orizzontale del diagramma dei contorni giace lungo il vettore velocità relativa dei reagenti. Gli angoli indicati nella figura 30.11 sono gli angoli di diffusione θ. In una reazione atomo-molecola, poniamo $\theta = 0°$ lungo la direzione definita dalla traiettoria dell'atomo incidente. Un angolo $\theta = 0°$ corrisponde ad un urto in cui l'atomo F(g) collide con la molecola $D_2(g)$ e la molecola di prodotto DF(g) viaggia nella stessa direzione dell'atomo incidente F(g). Un angolo $\theta = 180°$ corrisponde ad un urto in cui l'atomo F(g) collide con la molecola $D_2(g)$, reagisce e poi la molecola DF(g) rimbalza indietro in direzione opposta a quella dell'atomo incidente F(g) (figura 30.12).

I contorni della figura 30.11 rappresentano un numero costante di molecole del prodotto DF(g). I cerchi tratteggiati nella figura 30.11 corrispondono alla massima velocità relativa permessa ad una molecola di prodotto in un dato stato vibrazionale. Un aumento del diametro di questo cerchio coincide con un aumento della velocità relativa della molecola del prodotto. Va ricordato che l'energia totale è fissata, perciò la velocità della molecola di DF(g) decresce all'aumentare del numero quantico vibrazionale. Dunque, i diametri dei cerchi diminuiscono col crescere del numero quantico vibrazionale. Notare che i dati mostrano che un gran numero di molecole del prodotto hanno velocità comprese tra i cerchi tratteggiati. I cerchi tratteggiati illustrati nella figura 30.11 corrispondono al caso in cui c'è energia interna solo negli stati vibrazionali della molecola, nel qual caso l'energia rotazionale corrispondente a tali cerchi è $E_{rot} = 0$, con $J = 0$. Se DF(g) viene prodotta in uno stato rotazionale eccitato, ci aspettiamo di osservare una velocità che ha un valore intermedio tra due dei cerchi tratteggiati. Per esempio, nella figura 30.11 la regione tra i cerchi indicati con $v = 3$ e $v = 4$ (si osservi il punto A nella figura) coincide con una molecola di DF(g) che possiede un numero quantico vibrazionale $v = 3$, ma è anche rotazionalmente eccitata. Se conosciamo la spaziatura energetica degli stati rotazionali, si può determinare anche la distribuzione di energia rotazionale a partire dal diagramma dei contorni, si veda l'esempio 30–8.

ESEMPIO 30.8 Dall'analisi del diagramma dei contorni per le velocità illustrato nella figura 30.11, si trova che il punto A corrisponde ad una molecola di DF(g) con un'energia rotazionale e vibrazionale totale di 11 493.6 cm^{-1}. Usando i seguenti dati per DF(g), determinare il livello rotazionale della molecola assumendo che il numero quantico vibrazionale sia $v = 3$.

$\tilde{\nu}_e/cm^{-1}$	$\tilde{\nu}_e\tilde{x}_e/cm^{-1}$	$\tilde{B}_e/cm^{-1}$	$\tilde{\alpha}_e/cm^{-1}$
2998.3	45.71	11.007	0.293

Soluzione
Le energie vibrazionale e rotazionale di una molecola biatomica sono date dalle equazioni 13.21 e 13.17

$$E_{vib}(v) = \tilde{\nu}_e\left(v + \tfrac{1}{2}\right) - \tilde{\nu}_e\tilde{x}_e\left(v + \tfrac{1}{2}\right)^2$$
$$E_{rot}(J, v) = \left[\tilde{B}_e - \tilde{\alpha}_e\left(v + \tfrac{1}{2}\right)\right] J(J+1)$$

L'energia vibro-rotazionale totale della molecola di DF(g) è allora data dalla somma delle energie vibrazionale e rotazionale:

$$E_{vib}(v) + E_{rot}(J, v) = \tilde{\nu}_e\left(v + \tfrac{1}{2}\right) - \tilde{\nu}_e\tilde{x}_e\left(v + \tfrac{1}{2}\right)^2 + \left[\tilde{B}_e - \tilde{\alpha}_e\left(v + \tfrac{1}{2}\right)\right] J(J+1) \quad (1)$$

Sostituendo i precedenti dati spettroscopici nell'equazione 1 e ponendo $v = 3$ abbiamo

$$11\,493.6\ cm^{-1} = 9934.1\ cm^{-1} + (9.982\ cm^{-1})J(J+1)$$

che si semplifica in

$$J(J+1) = 156$$

da cui scopriamo che $J = 12$. Il punto A nel diagramma dei contorni fornito nella figura 30.11 corrisponde ad una popolazione di molecole di DF(g) con numeri quantici $v = 3$ e $J = 12$.

I dati sperimentali riportati nella figura 30.11 rivelano tre importanti caratteristiche della reazione. In primo luogo, vediamo che il prodotto diffonde preferibilmente all'indietro, verso la direzione dell'atomo incidente di fluoro, un angolo di diffusione $\theta = 180°$. Questi dati suggeriscono che l'atomo di fluoro subisce un urto quasi frontale con la molecola di $D_2(g)$ e poi rimbalza all'indietro dopo aver estratto uno degli atomi di deuterio. Questo tipo di reazione si chiama *reazione di rimbalzo*. Secondo, un'analisi di questo diagramma dei contorni rivela che il prodotto più probabile della reazione è DF($v = 3$). Terzo, esiste una considerevole popolazione tra i cerchi tratteggiati, indicando che diversi livelli rotazionali della molecola di DF(g) vengono popolati dalla reazione.

Le popolazioni relative dei primi cinque stati vibrazionali meritano un po' più di attenzione. Notare la mancanza di linee di contorno tra i cerchi tratteggiati per $v = 0$ e $v = 1$. Questo risultato significa che non si formano molecole di prodotto nello stato vibrazionale fondamentale. Le popolazioni determinate dal diagramma dei contorni sono date nella tabella 30.2 e corrispondono a quelle illustrate nella figura 30.10. Questa distribuzione dei prodotti non si può descrivere attraverso una curva di Boltzmann (vedere l'esempio 30–9), e si dice che la reazione genera una distribuzione dei prodotti che non è all'equilibrio.

Numero quantico vibrazionale	Popolazione relativa
0	0.00
1	0.02
2	0.44
3	1.00
4	0.49

Tabella 30.2
Le popolazioni osservate dello stato vibrazionale v-esimo relative allo stato $v = 3$ di DF(v) per la reazione $F(g) + D_2(g) \Rightarrow DF(g) + D(g)$, con energia traslazionale relativa dei reagenti di 7.62 kJ mol^{-1}.

ESEMPIO 30.9 Determinare le popolazioni di DF(v) relative a DF($v = 3$) per $v = 0$ fino a $v = 4$, assumendo che la distribuzione complessiva sia in equilibrio termico a 300 K. (Assumere che il moto vibrazionale di DF(g) sia armonico con $\tilde{\nu}_{DF} = 2907\ cm^{-1}$.)

Soluzione
Se le molecole di DF(g) si trovano in equilibrio termico, il rapporto delle popolazioni delle molecole di DF(g) in due livelli vibrazionali è dato dalla distribuzione di Boltzmann. Quindi,

$$\frac{N(v)}{N(v=3)} = \frac{e^{-(v+1/2)h\nu_{DF}/k_BT}}{e^{-(3+1/2)h\nu_{DF}/k_BT}} = e^{-(v-3)h\nu_{DF}/k_BT}$$

La seguente tabella elenca le popolazioni relative teoriche

Numero quantico vibrazionale	$N(v)/N(v=3)$
0	1.44×10^{18}
1	1.28×10^{12}
2	1.75×10^{6}
3	1.00
4	8.84×10^{-7}

I valori di $N(v)/N(v = 3)$ per un campione in equilibrio termico sono significativamente diversi dalle popolazioni relative determinate per la reazione chimica F(g) + D_2(g) ⇒ DF(g) + D(g) (si veda la tabella 30.2). Si noti in particolare che lo stato $v = 0$ è quello maggiormente popolato nella distribuzione termica, mentre la reazione non genera alcuna popolazione nello stato $v = 0$. La distribuzione vibrazionale del prodotto di reazione non può essere descritta con una distribuzione di Boltzmann.

30.9. Non tutte le reazioni chimiche in fase gassosa sono reazioni di rimbalzo

La figura 30.13 illustra il diagramma dei contorni per le velocità nel caso della reazione

$$K(g) + I_2(g) \longrightarrow KI(g) + I(g)$$

con energia traslazionale relativa iniziale dei reagenti di 15.13 kJ·mol^{-1}. Diversamente dalla reazione F(g) + D_2(g), possiamo osservare che in questo caso la molecola biatomica di prodotto, KI(g), viene preferibilmente diffusa in avanti, lungo la direzione dell'atomo di K(g) incidente. Questo tipo di reazione, nella quale l'atomo incidente estrae parte di una molecola e prosegue nella direzione in avanti, si chiama *reazione di strappo*.

Il meccanismo delle reazioni di strappo è di grande interesse. La sezione d'urto di reazione per la reazione K(g) + I_2(g) è 1.25×10^6 pm^2. Assumendo che i raggi di K(g) e di I_2(g) siano rispettivamente di 205 pm e 250 pm, la sezione d'urto di sfera rigida è $\pi d_{AB}^2 = 6.5 \times 10^5$ pm^2. La sezione d'urto misurata è il doppio della stima con sfere rigide. Se l'atomo di potassio e la molecola di iodio in avvicinamento stessero viaggiando in linea retta al massimo parametro d'urto corrispondente a questa sezione d'urto sperimentale, i reagenti si eviterebbero. Il fatto che avvenga una reazione indica che le traiettorie delle molecole reagenti sono influenzate da un potenziale a lungo raggio che le fa riavvicinare. Non ci aspettiamo che le interazioni di van der Waals tra l'atomo di potassio e la molecola di iodio siano abbastanza forti da causare un effetto così grande. La ricerca dimostra che questa reazione

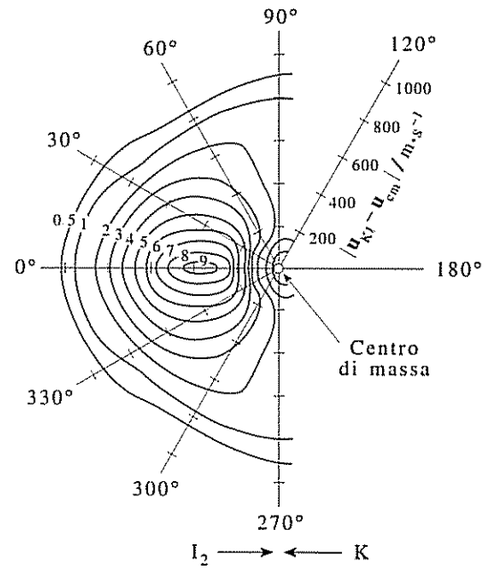


Figura 30.13
Diagramma dei contorni delle distribuzioni angolare e delle velocità per la molecola del prodotto KI(g) della reazione K(g)+I_2(g) → KI(g)+I(g), con energia traslazionale relativa dei reagenti di 15.13 kJ·mol^{-1}. In questa reazione di strappo, le molecole di prodotto continuano ad andare nella direzione dell'atomo di potassio incidente, un angolo di diffusione vicino a $\theta = 0°$. I numeri che classificano i contorni sono una misura del numero relativo di molecole di KI(g).

implica il trasferimento di un elettrone tra i due reagenti, che ha luogo prima che i reagenti collidano. Perciò, il primo stadio della reazione avviene quando i reagenti sono ancora distanti e produce una coppia di ioni,

$$K(g) + I_2(g) \longrightarrow K^+(g) + I_2^-(g)$$

Gli ioni poi si attirano grazie ad un potenziale di Coulomb. I prodotti energeticamente più stabili KI(g) + I(g) si formano quando i due ioni entrano in collisione. La molecola di KI(g) si allontana nella stessa direzione dello ione incidente di potassio. Per questo meccanismo è stato coniato il nome di *meccanismo dell'arpione* perché l'atomo di potassio usa il suo elettrone come un arpione per pescare nella molecola di I_2(g).

La figura 30.14 illustra i risultati per la reazione di diffusione reattiva

$$O(g) + Br_2(g) \Longrightarrow BrO(g) + Br(g)$$

eseguita con un'energia cinetica traslazionale relativa di 12.55 kJ·mol^{-1}. I dati mostrano che la molecola del prodotto BrO(g) viene diffusa in avanti e all'indietro con uguale intensità. Dunque, nessuno dei meccanismi discussi finora può spiegare l'osservazione di questo comportamento. In effetti, non esiste alcuna semplice descrizione di un urto tipo "colpisci e fuggi" che possa spiegare questo risultato. Per esibire una tale distribuzione dei prodotti simmetrica nella diffusione in avanti e indietro, le molecole reagenti devono "dimenticare" la geometria di collisione originale. Ciò è possibile soltanto se l'urto finisce per formare un complesso atomo-molecola, la cui vita media è lunga in confronto con il suo periodo rotazionale. Questa vita media lunga permette al complesso di ruotare molte volte prima di generare i prodotti. In questo caso, la distribuzione angolare delle molecole di prodotto diventa indipendente dalla geometria di collisione iniziale.

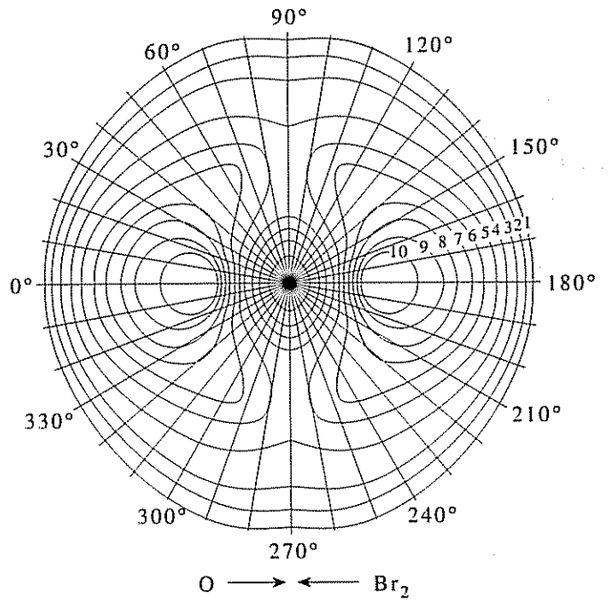


Figura 30.14
Diagramma dei contorni delle distribuzioni angolare e delle velocità per la molecola del prodotto OBr(g) ottenuta dalla reazione di $O(g) + Br_2(g)$, con energia traslazionale relativa iniziale dei reagenti di 12.55 $kJ \cdot mol^{-1}$. I numeri che classificano i contorni indicano il numero relativo di molecole di BrO(g) osservate.

30.10. La superficie di energia potenziale della reazione $F(g) + D_2(g) \Rightarrow DF(g) + D(g)$ si può calcolare facendo uso della meccanica quantistica

Nel capitolo 9, abbiamo appreso che l'energia potenziale di una molecola biatomica dipende solo dalla distanza tra i due atomi legati. Perciò, la superficie di energia potenziale di una molecola biatomica come $D_2(g)$ o DF(g) si può raffigurare in due dimensioni disegnando l'energia potenziale in funzione della lunghezza di legame. La parola "superficie" in questo caso è un termine improprio. Una molecola biatomica possiede solo un parametro geometrico, la lunghezza di legame. Usare il termine "curva di energia potenziale" quando l'energia potenziale dipende da un singolo parametro e la parola "superficie" quando essa dipende da più di un parametro geometrico è più appropriato. Nella figura 30.15 è illustrata la curva di energia potenziale di $D_2(g)$.

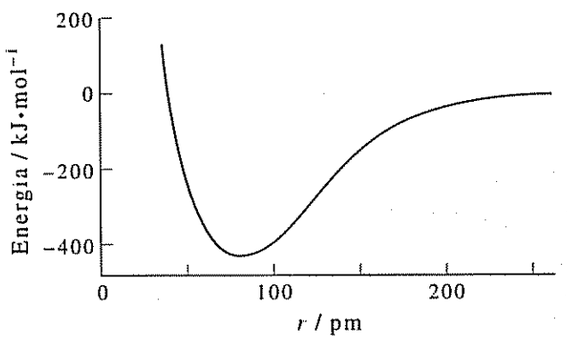
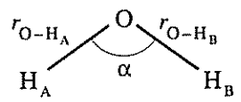


Figura 30.15
Curva di energia potenziale di $D_2(g)$. Lo zero dell'energia corrisponde ai due atomi separati. Il minimo della curva di energia potenziale corrisponde alla lunghezza di legame di equilibrio della molecola $D_2(g)$.

L'energia potenziale di una molecola poliatomica dipende da più di una variabile poiché esiste più di una lunghezza di legame che può variare. Avremo bisogno anche di specificare gli angoli di legame. Per esempio, si consideri una molecola d'acqua. La forma geometrica di una molecola d'acqua è completamente determinata da tre parametri geometrici, $r_{O\text{-}H_A}$, $r_{O\text{-}H_B}$ e l'angolo α tra i due legami O–H.



L'energia potenziale di una molecola d'acqua è una funzione di questi tre parametri, cioè $V = V(r_{O\text{-}H_A}, r_{O\text{-}H_B}, \alpha)$. Il grafico della superficie di energia potenziale completa di una molecola d'acqua richiede pertanto quattro assi, un asse per il valore dell'energia potenziale e un asse per ciascuno dei tre parametri geometrici. La superficie di energia potenziale è quadridimensionale. Dal momento che per costruire i grafici delle funzioni siamo limitati alle tre dimensioni, non possiamo disegnare l'intera superficie di energia potenziale dell'acqua in un singolo grafico. Tuttavia, possiamo disegnare delle parti della superficie di energia potenziale. Possiamo fissare uno dei parametri geometrici, per esempio, l'angolo α, e poi tracciare un grafico tridimensionale di $V(r_{O\text{-}H_A}, r_{O\text{-}H_B}, \alpha = \text{costante})$. Tale grafico è una sezione trasversale dell'intera superficie di energia potenziale. I grafici a sezione trasversale ci insegnano come cambia l'energia potenziale della molecola quando variamo alcune delle variabili geometriche mentre le altre restano costanti. Per esempio, il grafico tridimensionale di $V(r_{O\text{-}H_A}, r_{O\text{-}H_B}, \alpha = \text{costante})$ in funzione di $r_{O\text{-}H_A}$ e $r_{O\text{-}H_B}$ ci dice come varia l'energia potenziale di una molecola d'acqua quando facciamo variare le lunghezze di legame $r_{O\text{-}H_A}$ e $r_{O\text{-}H_B}$, con un angolo di legame α fissato. Se costruiamo una serie di grafici a sezione trasversale per diversi valori di α, possiamo vedere come l'energia potenziale dipende dall'angolo di legame.

Incontriamo una simile limitazione nel visualizzare le superfici di energia potenziale per semplici reazioni chimiche, così come nel caso di una molecola d'acqua. Ritorniamo alla discussione della reazione chimica

$$F(g) + D_AD_B(g) \Longrightarrow D_AF(g) + D_B(g)$$

dove sono stati utilizzati gli indici A e B per fare distinzione tra i due atomi di deuterio. Quando i reagenti si trovano a distanza infinita, non vi sono forze attrattive o repulsive tra l'atomo di fluoro e la molecola $D_2(g)$, così la superficie di energia potenziale della reazione è uguale a quella di una molecola isolata di $D_2(g)$. Allo stesso modo, quando i prodotti si trovano a distanza infinita, la superficie di energia potenziale della reazione è uguale a quella di una molecola isolata di DF(g). Quando ha luogo la reazione, comunque, r_{DF}, la distanza tra l'atomo di fluoro e D_A, diminuisce e r_{D_2}, la distanza tra D_A e D_B, aumenta, e l'energia potenziale dipende da entrambe le distanze. L'energia potenziale dipende anche dall'angolo con cui l'atomo di fluoro si avvicina alla molecola di $D_2(g)$. Definiamo l'angolo di collisione β tra l'atomo di fluoro e la molecola di $D_2(g)$ come quello formato dalle linee che giacciono lungo i legami F–D_A e D_A–D_B. Nella figura 30.16, mostriamo tre modi diversi in cui l'atomo di fluoro può avvicinarsi alla molecola di $D_2(g)$: lineare ($\beta = 180°$), inclinato ($\beta = 135°$) e perpendicolare ($\beta = 90°$).

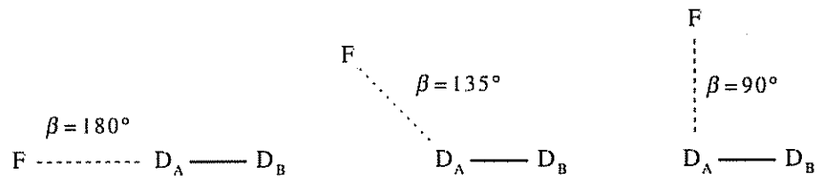


Figura 30.16
Tre diversi angoli di collisione, β, tra i reagenti $F(g) + D_2(g)$

Dal momento che la superficie di energia potenziale di questa reazione dipende da due distanze (r_{DF} e r_{D_2}) e da un angolo di collisione (β), è necessario un

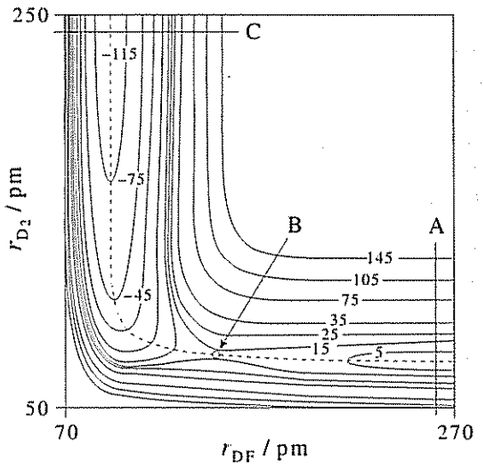


Figura 30.17
Diagramma dei contorni di energia per la reazione $F(g) + D_2(g) \Rightarrow DF(g)+D(g)$ con una geometria di collisione avente $\beta = 180°$, dove si è utilizzata l'approssimazione di Born-Oppenheimer per calcolare la superficie di energia potenziale. I numeri dei contorni di energia sono in unità di kJ mol^{-1}. Lo zero dell'energia corrisponde ai reagenti infinitamente distanti. Il punto B è l'ubicazione dello stato di transizione della reazione. Le sezioni trasversali, indicate dalle linee A e C, corrispondono a curve di energia potenziale per le molecole isolate $D_2(g)$ e DF(g), rispettivamente. La linea tratteggiata è il percorso di minima energia della reazione.

sistema di coordinate quadridimensionale per disegnare la superficie completa. Per visualizzare la superficie di energia potenziale, dobbiamo fissare il valore di uno dei parametri geometrici e poi rappresentare graficamente la dipendenza dell'energia potenziale dalle due variabili rimanenti. Possiamo costruire una serie di tali grafici per diversi valori della variabile fissata per vedere come la superficie del potenziale dipende da tutti e tre i parametri geometrici.

La superficie di energia potenziale di una reazione chimica può essere calcolata usando le tecniche di struttura elettronica discusse nel capitolo 11 nel caso delle molecole poliatomiche. Eseguendo un calcolo siffatto per un certo numero di diverse configurazioni nucleari, possiamo ottenere l'energia potenziale in funzione delle coordinate nucleari. La figura 30.17 presenta un diagramma dei contorni della superficie di energia potenziale teorica per la reazione

$$F(g) + D_2(g) \Longrightarrow DF(g) + D(g)$$

dove l'angolo di collisione β viene posto uguale a 180°, il valore sperimentale determinato dai dati sui fasci molecolari incrociati (si veda il paragrafo 30–8). Tale disposizione geometrica si dice collineare. Ciascuna linea del diagramma dei contorni corrisponde ad un valore costante dell'energia. Lo zero dell'energia è stato arbitrariamente assegnato ai reagenti infinitamente distanti.

In corrispondenza di r_{DF} = A nella figura 30.17, i reagenti si trovano a grande distanza e la superficie di energia potenziale è identica alla curva di energia potenziale di una molecola di $D_2(g)$ e di un atomo di F(g) isolati. In altre parole, se disegnassimo il grafico della sezione trasversale di questa superficie $V(r_{D_2}, r_{DF}, \beta = 180°)$ in funzione di r_{D_2}, otterremmo la figura 30.15. Analogamente, a r_{D_2} = C nella figura 30.17, i prodotti si trovano a grande distanza e il grafico della sezione trasversale di $V(r_{D_2}, r_{DF}, \beta = 180°)$ in funzione di r_{DF} è identico alla curva di energia potenziale di una molecola isolata di DF(g).

Adesso seguiamo il percorso di minima energia dai reagenti ai prodotti, dato dalla curva tratteggiata della figura 30.17. Osserviamo che all'avvicinarsi dei reagenti, la distanza r_{D_2} rimane abbastanza costante, la distanza r_{DF} decresce e l'energia potenziale aumenta, raggiungendo un massimo nel punto B. Dopo il passaggio per il punto B, i prodotti si sono formati, la distanza r_{DF} diminuisce leggermente e poi rimane costante, la distanza r_{D_2} cresce e l'energia potenziale cala. La superficie di energia potenziale calcolata possiede una barriera energetica tra i reagenti e i

prodotti. L'altezza minima di questa barriera energetica (circa 7 kJ mol^{-1}) si verifica nel punto B, che viene chiamato *stato di transizione*. Lo stato di transizione separa i reagenti dai prodotti. Esso risiede in un unico punto della superficie di energia potenziale. Se percorriamo il cammino di minima energia dallo stato di transizione verso i reagenti separati o verso i prodotti separati, l'energia decresce. Allontanandoci dallo stato di transizione nella direzione perpendicolare a questo percorso di minima energia, quest'ultima aumenta. Quindi, in una direzione lo stato di transizione è un massimo dell'energia; nella direzione perpendicolare lo stato di transizione è un minimo dell'energia. I punti con questa proprietà si chiamano *punti sella* perché la superficie nell'intorno di tale punto ha la forma di una sella. Lo stato di transizione di una reazione chimica risiede solitamente nel punto sella della superficie di energia potenziale.

Esercizi

30–1. Calcolare la costante di velocità secondo la teoria degli urti tra sfere rigide per la reazione

$$NO(g) + Cl_2(g) \Longrightarrow NOCl(g) + Cl(g)$$

a 300 K. I diametri di collisione di NO e Cl_2 sono rispettivamente 370 pm e 540 pm. I parametri di Arrhenius della reazione sono $A = 3.981 \times 10^9$ dm^3 mol^{-1} s^{-1} e $E_a = 84.9$ kJ mol^{-1}. Calcolare il rapporto tra la costante di velocità secondo la teoria degli urti tra sfere rigide e la costante di velocità sperimentale a 300 K.

30–2. Si confronti il grafico di $\sigma_r(E_r)/\pi d_{AB}^2$ dato dall'equazione 30.14 con i dati illustrati nella figura 30.2

30–3. Dimostrare che l'equazione 30.15, la costante di velocità secondo il modello della linea dei centri, si ottiene sostituendo l'equazione 30.14, la sezione d'urto di reazione per il modello della linea dei centri, nell'equazione 30.11 e poi integrando l'espressione ottenuta.

30–4. I parametri di Arrhenius della reazione

$$NO(g) + O_3(g) \Longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

sono $A = 7.94 \times 10^9$ dm^3 mol^{-1} s^{-1} e $E_a = 10.5$ kJ mol^{-1}. Accettando il modello della linea dei centri, si calcolino i valori di E_0, l'energia di soglia, e σ_{AB}, la sezione d'urto di sfera rigida, di questa reazione a 1000 K.

30–5. Si consideri la seguente reazione bimolecolare a 3000 K:

$$CO(g) + O_2(g) \Longrightarrow CO_2(g) + O(g)$$

Il fattore pre-esponenziale di Arrhenius determinato sperimentalmente è $A = 3.5 \times 10^9$ dm^3 mol^{-1} s^{-1} e l'energia di attivazione è $E_a = 213.4$ kJ mol^{-1}. Il diametro di collisione di sfera rigida di O_2 è 360 pm e quello di CO è 370 pm. Si calcoli il valore della costante di velocità secondo il modello della linea dei centri con sfere rigide a 3000 K e lo si confronti con la costante di velocità sperimentale. Si mettano a confronto anche i valori teorico e sperimentale di A.

30–6. L'energia di soglia, E_0, della reazione

$$H_2^+(g) + He(g) \Longrightarrow HeH^+(g) + H(g)$$

è 70.0 kJ mol^{-1}. Determinare il livello vibrazionale più basso di $H_2^+(g)$, tale che l'energia vibrazionale dei reagenti superi E_0. Le costanti spettroscopiche per H_2^+ sono $\tilde{\nu}_e = 2321.7$ cm^{-1} e $\tilde{\nu}_e\tilde{x}_e = 66.2$ cm^{-1}.

30–7. Calcolare l'energia cinetica totale di un atomo di F(g) in moto alla velocità di 2500 m s^{-1} nella direzione di un urto frontale con una molecola stazionaria di $D_2(g)$. (Assumere che i reagenti siano sfere rigide.)

30–8. Un atomo di F(g) e una molecola di $D_2(g)$ si muovono nella direzione di un urto frontale. L'atomo di F(g) ha una velocità di 1540 m s^{-1}. Calcolare la velocità della molecola di $D_2(g)$ tale che l'energia cinetica totale sia la stessa che nell'esercizio 30–7. (Assumere che i reagenti siano sfere rigide.)

30–9. Nell'esercizio 30–7, si è calcolata l'energia cinetica totale di un atomo di F(g) in moto alla velocità di 2500 m s^{-1} nella direzione di un urto frontale con una molecola stazionaria di $D_2(v = 0)$. Si determini il rapporto tra l'energia cinetica totale e l'energia vibrazionale di punto zero della molecola di $D_2(g)$ dato che $\tilde{\nu}_{D_2} = 2990$ cm^{-1}.

30–10. Si consideri l'urto frontale tra un atomo di F(g) e una molecola stazionaria di $D_2(g)$. Si faccia una stima della velocità minima dell'atomo di F(g) tale che la sua energia cinetica sia superiore dell'energia di dissociazione del legame di $D_2(g)$. (Il valore di D_0 per D_2 è 435.6 kJ mol^{-1}.)

30–11. Seguendo l'esempio 30–4, si dimostri che le equazioni

$$\mathbf{u}_{cm} = \frac{m_C}{M}\mathbf{u}_C + \frac{m_D}{M}\mathbf{u}_D$$

e

$$\mathbf{u}_r = \mathbf{u}_C - \mathbf{u}_D$$

conducono a

$$\mathbf{u}_C = \mathbf{u}_{cm} + \frac{m_D}{M}\mathbf{u}_r \qquad (1)$$

e

$$\mathbf{u}_D = \mathbf{u}_{cm} - \frac{m_C}{M}\mathbf{u}_r \qquad (2)$$

30–12. Si ricavi l'equazione 30.22.

30–13. La velocità del suono, u_s, in un fluido è data da

$$u_s^2 = \frac{\gamma \overline{V}}{M\kappa_T} \qquad (1)$$

dove $\gamma = C_P/C_V$, M è la massa molare, e $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$ è la compressibilità isoterma del fluido. Supponendo un comportamento ideale, calcolare le velocità del suono in $N_2(g)$ a 25 °C. Assumere $\overline{C}_P = 7R/2$. Il valore misurato è 348 m s^{-1}.

30–14. La velocità del suono, u_s, in un fluido è data dall'equazione 1 dell'esercizio 30–13. In aggiunta, $\overline{C}_P$ e $\overline{C}_V$ sono legate da (equazione 22.27)

$$\overline{C}_P - \overline{C}_V = \frac{\alpha^2 T\overline{V}}{\kappa_T}$$

dove $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ è il coefficiente di espansione termica. Dato che $\overline{C}_P = 135.6$ J K^{-1} mol^{-1}, $\kappa_T = 9.44 \times 10^{-10}$ Pa^{-1}, $\alpha = 1\,237 \times 10^{-3}$ K^{-1} e la densità $\rho = 0.8765$ g mL^{-1} per il benzene ad una atm e 20 °C, calcolare la velocità del suono nel benzene. Il valore misurato è 1320 m s^{-1}.

30–15. La velocità di picco delle molecole in un fascio molecolare supersonico di un gas trasportatore è ben approssimata da

$$u_{picco} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2}\left(\frac{\gamma}{\gamma - 1}\right)^{1/2}$$

dove T è la temperatura della camera di alimentazione della miscela di gas, M è la massa molare del gas trasportatore e γ è il rapporto delle capacità termiche, $\gamma =$

C_P/C_V, del gas trasportatore. Si determini la velocità di picco di una molecola di benzene in un fascio supersonico di neon quando la camera di alimentazione del gas viene matenuta a 300 K. Si ripeta il calcolo per un fascio di elio sotto le medesime condizioni. Si assuma che He(g) e Ne(g) abbiano comportamento ideale.

30–16. Dare una stima della temperatura richiesta affinché la velocità media di una molecola di benzene in una cella di gas sia uguale a quella di una molecola di benzene immersa in un fascio molecolare di elio generato sotto le condizioni enunciate nell'esercizio 30–15.

30–17. Dimostrare che nel caso dell'equazione generale

$$\mathrm{A(g) + BC(g) \Longrightarrow AB(g) + C(g)}$$

l'equazione 30.28 si può scrivere, nell'ambito dell'approssimazione dell'oscillatore armonico-rotatore rigido, come segue

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{tot}} &= \tfrac{1}{2}\mu u_{\mathrm{r}}^2 + F(J) + G(v) + T_e \\ &= \tfrac{1}{2}\mu u_{\mathrm{r}}'^2 + F'(J) + G'(v) + T_e' \end{aligned}$$

dove T_e, $G(v)$ e $F(J)$ sono i termini elettronico, vibrazionale e rotazionale del reagente biatomico, BC(g), e T_e', $G'(v)$ e $F'(J)$ sono i termini corrispondenti per il prodotto biatomico, AB(g).

30–18. Si consideri la reazione

$$\mathrm{Cl(g) + H_2}(v = 0) \Longrightarrow \mathrm{HCl}(v) + \mathrm{H(g)}$$

dove $D_e(\mathrm{H_2}) - D_e(\mathrm{HCl}) = 12.4\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$. Si supponga che non vi sia alcuna barriera di attivazione per la reazione. Si prendano le sfere rigide come modello per i reagenti (nessun moto vibrazionale) e si calcoli il minimo valore della velocità relativa affinché abbia luogo la reazione. Considerando $\mathrm{H_2(g)}$ e HCl(g) come oscillatori armonici formati da sfere rigide con $\tilde{\nu}_{\mathrm{H_2}} = 4159\ \mathrm{cm^{-1}}$ e $\tilde{\nu}_{\mathrm{HCl}} = 2886\ \mathrm{cm^{-1}}$, si calcoli il minimo valore della velocità relativa necessario affinché avvenga la reazione

30–19. La reazione $\mathrm{H(g) + F_2}(v = 0) \Rightarrow \mathrm{HF(g) + F(g)}$ produce molecole di HF vibrazionalmente eccitate. Determinare il minimo valore dell'energia cinetica relativa tale che si producano molecole di HF(g) nello stato vibrazionale $v = 12$. Quelle che seguono sono le costanti spettroscopiche vibrazionali per HF e $\mathrm{F_2}$: $\tilde{\nu}_e(\mathrm{HF}) = 4138.32\ \mathrm{cm^{-1}}$, $\tilde{\nu}_e(\mathrm{F_2}) = 916.64\ \mathrm{cm^{-1}}$, $\tilde{\nu}_e\tilde{x}_e(\mathrm{HF}) = 89.88\ \mathrm{cm^{-1}}$, $\tilde{\nu}_e\tilde{x}_e(\mathrm{F_2}) = 11.24\ \mathrm{cm^{-1}}$, $D_0(\mathrm{HF}) = 566.2\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, infine $D_0(\mathrm{F_2}) = 154.6\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$.

30–20. Si consideri l'energetica della reazione

$$\mathrm{F(g) + H_2}(v = 0) \Longrightarrow \mathrm{HF}(v) + \mathrm{H(g)}$$

nel caso in cui l'energia traslazionale relativa dei reagenti è $7.62\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ e $D_e(\mathrm{H_2}) - D_e(\mathrm{HF}) = -140\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$. Si determini l'insieme dei possibili stati vibrazionali della molecola del prodotto HF(g). Si assuma che il moto vibrazionale di $\mathrm{H_2(g)}$ e di HF(g) sia armonico con $\tilde{\nu}_{\mathrm{H_2}} = 4159\ \mathrm{cm^{-1}}$ e $\tilde{\nu}_{\mathrm{HF}} = 3959\ \mathrm{cm^{-1}}$.

30–21. Nell'esempio 30–5 abbiamo calcolato le velocità dei prodotti relative al centro di massa, $|\mathbf{u}_{\mathrm{DF}} - \mathbf{u}_{\mathrm{cm}}|$ e $|\mathbf{u}_{\mathrm{D}} - \mathbf{u}_{\mathrm{cm}}|$, per la reazione $\mathrm{F(g) + D_2(g) \Longrightarrow DF(g) + D(g)}$ assumendo che i reagenti e i prodotti si possano trattare come sfere rigide. Adesso, calcolare queste quantità tenendo conto delle energie vibrazionali di punto zero di $\mathrm{D_2(g)}$ e DF(g). Supporre che il moto vibrazionale di $\mathrm{D_2(g)}$ e di DF(g) sia armonico con $\tilde{\nu}_{\mathrm{D_2}} = 2990\ \mathrm{cm^{-1}}$ e $\tilde{\nu}_{\mathrm{DF}} = 2907\ \mathrm{cm^{-1}}$, rispettivamente. In cosa differiscono questi risultati da quelli ottenuti usando il modello delle sfere rigide nell'esempio 30–5?

I quattro esercizi seguenti considerano la reazione

$$\mathrm{Cl(g) + HBr}(v = 0) \Longrightarrow \mathrm{HCl}(v) + \mathrm{Br(g)}$$

nel caso in cui l'energia relativa traslazionale dei reagenti è $9.21\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, *la differenza* $D_e(\mathrm{HBr}) - D_e(\mathrm{HCl}) = -67.2\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$, *e l'energia di attivazione è* $\approx 6\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

30–22. Determinare l'insieme dei possibili stati vibrazionali della molecola del prodotto HCl(g). Le costanti spettroscopiche di HBr(g) e HCl(g) sono

	$\tilde{\nu}_e/\mathrm{cm^{-1}}$	$\tilde{\nu}_e\tilde{x}_e/\mathrm{cm^{-1}}$
HBr	2648.98	45.22
HCl	2990.95	52.82

Per questa reazione, disegnare un diagramma simile a quello della figura 30.8 per la reazione $\mathrm{F(g) + D_2(g)}$.

30–23. Si calcoli il valore di $|\mathbf{u}_{\mathrm{HCl}} - \mathbf{u}_{\mathrm{cm}}|$, la velocità della molecola di HCl(g) relativa al centro di massa, per ognuno dei possibili stati vibrazionali di HCl(g) trovati nell'esercizio 30–22.

30–24. Determinare le velocità di una molecola di HCl(g) relative al centro di massa $|\mathbf{u}_{\mathrm{HCl}} - \mathbf{u}_{\mathrm{cm}}|$ negli stati $v = 0$, $J = 0$ e $v = 0$, $J = 1$. Le costanti rotazionali per HCl(g) sono $\tilde{B}_e = 10.59\ \mathrm{cm^{-1}}$ e $\tilde{\alpha}_e = 0.307\ \mathrm{cm^{-1}}$.

30–25. Usando i dati dell'esercizio 30–24, si determini il minimo valore di J, J_{min}, tale che l'energia cinetica di una molecola di HCl($v = 0$, $J = J_{\mathrm{min}}$) sia maggiore dell'energia cinetica di una molecola di HCl($v = 1$, $J = 0$) [Si noti che se questa reazione produce HCl($v = 0, J \geq J_{\mathrm{min}}$), allora queste molecole possiedono velocità relative caratteristiche di una molecola di HCl($v = 1$), pregiudicando l'analisi dei diagrammi dei contorni per le velocità dei prodotti]

30–26. Utilizzando i dati forniti nella tabella 13.2, si dia una stima del minimo valore della velocità relativa dei reagenti tale che avvengano le seguenti reazioni:

$$\mathrm{HCl}(v = 0) + \mathrm{Br(g)} \Longrightarrow \mathrm{HBr}(v = 0) + \mathrm{Cl(g)}$$

e

$$\mathrm{HCl}(v = 1) + \mathrm{Br(g)} \Longrightarrow \mathrm{HBr}(v = 0) + \mathrm{Cl(g)}$$

30–27. I valori dei raggi dei cerchi tratteggiati nella figura 30.11 aumentano, diminuiscono o rimangono invariati, quando l'energia traslazionale relativa dei reagenti viene innalzata a partire da $7.62\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$? Determinare l'eventuale variazione percentuale del raggio del cerchio tratteggiato per $v = 0$, se l'energia traslazionale relativa viene raddoppiata da $7.62\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ a $15.24\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

30–28. La figura 30.11 presenta il diagramma dei contorni per la molecola del prodotto DF(g) della reazione tra F(g) e $\mathrm{D_2}(v = 0)$. Le curve tratteggiate corrispondono alle velocità attese per le molecole di DF(g) in quegli stati vibrazionali quando J, il numero quantico rotazionale, è uguale a 0. Le regioni comprese tra i due cerchi corrispondono dunque alle molecole che sono rotazionalmente eccitate. Si determini il minimo valore di J tale che una molecola di DF($v = 2$) possieda una velocità relativa attesa per una molecola di DF($v = 3$). Le costanti spettroscopiche di DF(g) sono riportate nell'esempio 30–8. Questo risultato fa pensare che si possa incontrare un problema nell'analisi dei dati di diffusione per questa reazione?

30–29. Per la reazione $Cl(g) + H_2(g) \Rightarrow HCl(g) + H(g)$, si ha $D_e(H_2) - D_e(HCl) = 12.4$ kJ mol^{-1}. Assumendo che l'energia cinetica relativa sia 8.52 kJ mol^{-1} e che il reagente $H_2(g)$ sia preparato in uno stato $v = 3$, $J = 0$, quali sono i possibili stati vibrazionali di HCl(g)? Le costanti spettroscopiche vibrazionali per $H_2(g)$ e HCl(g) sono $\tilde{\nu}_e(H_2) = 4401.21$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}_e(HCl) = 2990.95$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}_e\tilde{x}_e(H_2) = 121.34$ cm^{-1} e $\tilde{\nu}_e\tilde{x}_e(HCl) = 52.82$ cm^{-1}.

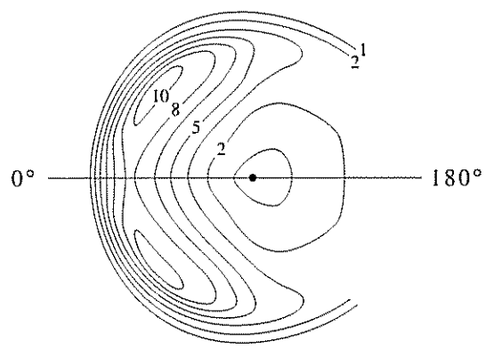
30–30. Si supponga che la reazione data nell'esercizio 30–29 produca HCl(g) nello stato vibrazionale più alto possibile, $v = v_{max}$, sotto le date condizioni. Si determini il valore più grande possibile di J per la molecola $HCl(v = v_{max}, J)$. Le costanti rotazionali di HCl(g) sono $\tilde{B}_e = 10.59$ cm^{-1} e $\tilde{\alpha}_e = 0.307$ cm^{-1}.

30–31. Si consideri la distribuzione delle velocità dei prodotti, illustrata nella figura 30.13, nel caso della reazione tra K(g) e $I_2(v = 0)$ ad un'energia traslazionale relativa di 15.13 kJ mol^{-1}. Si assuma che il moto vibrazionale di $I_2(g)$ e di KI(g) sia armonico, con $\tilde{\nu}_{I_2} = 213$ cm^{-1} e $\tilde{\nu}_{KI} = 185$ cm^{-1}. Dato che $D_e(I_2) - D_e(KI) = -171$ kJ mol^{-1}, si determini il massimo numero quantico vibrazionale per il prodotto KI(g). Ora si determini la velocità di una molecola di $KI(v = 0)$ relativa al centro di massa. Si ripeta il calcolo per la molecola di $KI(v = 1)$. I dati nel diagramma dei contorni concordano con la conclusione che KI(g) viene prodotto in una distribuzione di livelli vibrazionali?

30–32. Quello che segue è un grafico della distribuzione delle velocità del prodotto LiCl(g) per la reazione

$$Li(g) + HCl(v = 0) \Longrightarrow LiCl(v) + H(g)$$

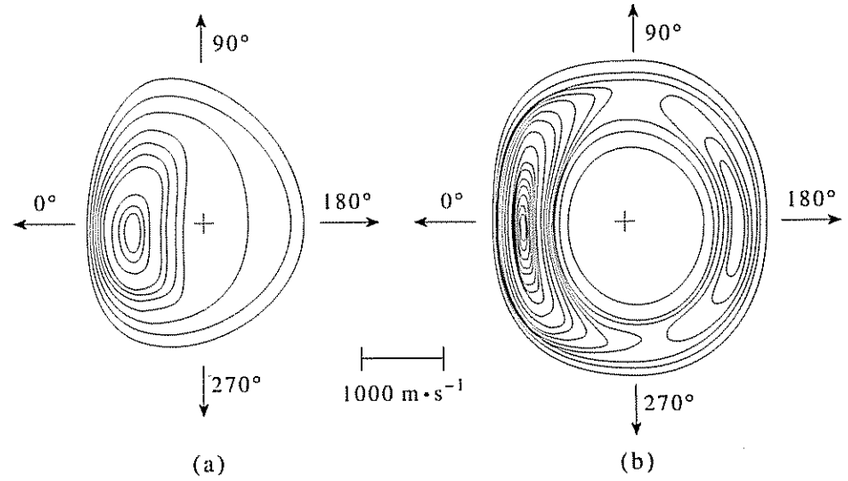
registrato ad un'energia traslazionale relativa di 38.49 kJ mol^{-1}. Questa reazione è un esempio di reazione di rimbalzo, di reazione di strappo oppure di una reazione in cui tra i reagenti si forma un complesso di lunga vita (relativamente al periodo rotazionale del complesso) prima che si formino le molecole di prodotto? Spiegare il proprio ragionamento.



30–33. Di seguito sono illustrati i diagrammi dei contorni per le velocità del prodotto $N_2D^+(g)$, registrati a due diverse energie traslazionali relative nel caso della reazione

$$N_2^+(g) + D_2(v = 0) \Longrightarrow N_2D^+(v) + D(g)$$

La scala tra i due grafici che indica 1000 m s^{-1} si applica a entrambi i diagrammi. Il valore di $D_e(N_2D^+) - D_e(N_2^+) - D_e(D_2)$ è uguale a 96 kJ mol^{-1}. L'energia traslazionale relativa dei reagenti è 301.02 kJ mol^{-1} e 781.49 kJ mol^{-1} rispettivamente per il diagramma dei contorni sinistro e destro. Si avanzi una spiegazione del perché le molecole del prodotto $N_2D^+(g)$ osservate con basse velocità relative sono presenti in (a), ma sono assenti in (b).



30–34. La reazione fra Ca(g) e $F_2(g)$ genera un prodotto elettronicalmente eccitato secondo l'equazione

$$Ca(^1S_0) + F_2(g) \Longrightarrow CaF^*(B^2\Sigma^+) + F(g)$$

I raggi di $Ca(^1S_0)$ e di $F_2(g)$ sono rispettivamente uguali a 100 pm e 370 pm. Si determini la sezione d'urto tra sfere rigide. La sezione d'urto di questa reazione è $> 10^6$ pm^2. Si proponga un meccanismo per questa reazione.

30–35. Si consideri la reazione descritta nell'esercizio 30–34. Il prodotto $CaF^*(B^2\Sigma^+)$ si rilassa nel suo stato elettronico fondamentale per fluorescenza. Si spieghi come si possono determinare gli stati vibrazionali del prodotto a partire da una misurazione dello spettro di fluorescenza.

30–36. Nel caso della reazione

$$Ca(^1S_0) + F_2(g) \Longrightarrow CaF^*(B^2\Sigma^+) + F(g)$$

il picco dello spettro di fluorescenza corrisponde all'emissione dal livello $v' = 10$ dello stato $B^2\Sigma^+$ al livello $v'' = 10$ dello stato elettronico fondamentale di CaF^*. Calcolare la lunghezza d'onda di questa riga di emissione. Le costanti spettroscopiche per lo stato $B^2\Sigma^+$ sono $T_e = 18\,844.5$ cm^{-1}, $\tilde{\nu}'_e = 566.1$ cm^{-1} e $\tilde{\nu}'_e\tilde{x}'_e = 2.80$ cm^{-1}, mentre quelle per lo stato fondamentale sono $\tilde{\nu}''_e = 581.1$ cm^{-1} e $\tilde{\nu}''_e\tilde{x}''_e = 2.74$ cm^{-1}. In quale parte dello spettro elettromagnetico si osserva questa emissione?

30–37. Descrivere le superfici di energia potenziale per le reazioni

$$I(g) + H_2(v = 0) \Longrightarrow HI(v) + H(g)$$

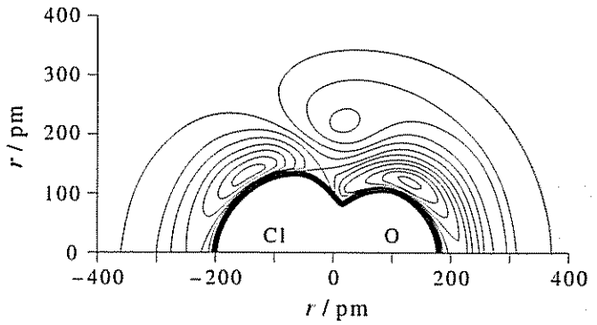
e

$$I(g) + CH_4(v = 0) \Longrightarrow HI(v) + CH_3(g)$$

30–38. Il grafico che segue descrive la superficie di energia potenziale per la reazione di isomerizzazione

$$OClO(g) \Longrightarrow ClOO(g)$$

Il diagramma dei contorni è un grafico dell'energia potenziale in funzione della posizione di un atomo di ossigeno attorno ad una molecola biatomica ClO di lunghezza di legame fissata. La separazione energetica tra le curve dei contorni è 38.6 kJ mol^{-1}. Indicare l'ubicazione dell'atomo di ossigeno nelle molecole del



reagente (OClO) e del prodotto (ClOO). Disegnare il percorso di minima energia per la reazione di isomerizzazione. Quale isomero è più stabile? Fornire una stima dell'altezza della barriera di attivazione per questa reazione di isomerizzazione a partire dalla superficie di energia potenziale. La barriera energetica verso la isomerizzazione è minore, maggiore o uguale alla barriera verso la dissociazione in O(g) + ClO(g)?

30–39. La *funzione di opacità* $P(b)$ è definita come la frazione di collisioni con parametro d'urto b che portano alla reazione. La sezione d'urto di reazione è legata alla funzione di opacità attraverso

$$\sigma_r = \int_0^\infty 2\pi b P(b) db$$

Si giustifichi la precedente espressione. Si assuma che la funzione di opacità sia data da

$$P(b) = \begin{cases} 1 & b \le d_{AB} \\ 0 & b > d_{AB} \end{cases}$$

Si dimostri che questa funzione di opacità fornisce il risultato di σ_r ottenuto con il modello della teoria degli urti tra sfere rigide.

30–40. La funzione di opacità viene definita nell'esercizio 30–39. Determinare un'espressione per b_{max} in termini di d_{AB}, E_0 e E_r tale che una funzione di opacità, data da

$$P(b) = \begin{cases} 1 & b \le b_{max} \\ 0 & b > b_{max} \end{cases}$$

produca una sezione d'urto di reazione $\sigma_r(E_r)$ per il modello della linea dei centri (equazione 30.14)

30–41. Per la reazione $H(g) + H_2(g)$, la funzione di opacità (definita nell'esercizio 30–39) è

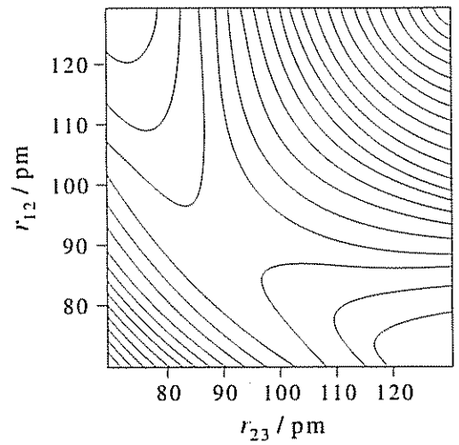
$$P(b) = \begin{cases} A\cos\dfrac{\pi b}{2b_{max}} & b \le b_{max} \\ 0 & b > b_{max} \end{cases}$$

dove A è una costante. Ricavare un'espressione per la sezione d'urto di reazione in termini di b_{max}.

30–42. Spiegare come si può sfruttare la reazione $F(g) + D_2(g)$ per costruire un laser chimico. (*Suggerimento*: Si vedano la tabella 30.2 e il paragrafo 15–4.)

30–43. Un calcolo quantomeccanico della superficie di energia potenziale per la reazione collineare di scambio di un atomo di idrogeno descritta da $H_A(g) + H_BH_C(g) \Longrightarrow H_AH_B(g) + H_C(g)$ fornisce una barriera di reazione che giace 58.75 kJ·mol^{-1} al di sopra del fondo della buca di potenziale dei reagenti. Si calcoli la velocità relativa minima per la collisione tra H(g) e $H_2(v = 0)$ tale che avvenga la reazione di scambio di un atomo di idrogeno. Si assuma che il moto vibrazionale di $H_2(g)$ sia armonico.

30–44. Qui sotto è stato disegnato un diagramma dei contorni della superficie di energia potenziale per la reazione collineare $H(g) + H_2(g)$ in prossimità dello stato di transizione. Siano r_{12} e r_{23} le lughezze di legame di H_2 reagente e prodotto, rispettivamente. Si indichi la posizione dello stato di transizione. Si tracci la curva tratteggiata che rappresenta il percorso di minima energia per la reazione. Si disegni una rappresentazione bidimensionale del percorso di reazione in cui si traccia il grafico di $V(r_{12}, r_{23})$ in funzione di $r_{12} - r_{23}$



30–45. Ripetere il calcolo dell'esercizio 30–43 nel caso della reazione

$$H(g) + D_2(v = 0) \Longrightarrow HD(v = 0) + D(g)$$

Assumere che il moto vibrazionale di $D_2(g)$ sia armonico.



Dorothy Crowfoot Hodgkin nacque al Cairo, in Egitto, il 12 maggio 1910, e morì nel 1994. Conseguì il dottorato nel 1934 all'Università di Cambridge con una tesi sulla cristallografia di grandi molecole con l'uso di raggi X. Mentre era studentessa di dottorato, registrò la prima immagine di diffrazione di raggi X da parte di un cristallo di proteina (pepsina). In seguito determinò le strutture tridimensionali di un certo numero di molecole di importanza biologica, come il colesterolo, la penicillina, la vitamina B_{12} e l'insulina di zinco (che contiene quasi 800 atomi). Nel 1965, alla Hodgkin fu assegnato l'Ordine di Merito, la più alta onoreficienza civile del Regno Unito; fu la seconda donna dopo Florence Nightingale a ricevere tale onore. Nel 1970, divenne presidente onorario dell'Università di Bristol, dove istituì la Hodgkin Scholarship e la Hodgkin House, in onore di suo marito, per gli studenti provenienti dai paesi del terzo mondo. Fu impegnata attivamente nella campagna per la pace e il disarmo e fu presidente della Pugwash Conference on Science and World Affairs negli anni Settanta. Nel 1964, Hodgkin ricevette il premio Nobel per la chimica "grazie alla determinazione attraverso tecniche di raggi X della struttura di importanti sostanze biologiche."

Capitolo 31

I solidi e la chimica delle superfici

In questo capitolo esamineremo alcuni degli argomenti moderni della chimica dello stato solido. Nella prima metà, prenderemo in considerazione la struttura dei cristalli. Impareremo che si può sfruttare la diffrazione dei raggi X per determinare la struttura dei cristalli atomici e molecolari. Dimostreremo che l'immagine di diffrazione dei raggi X di un cristallo riflette la distribuzione periodica della densità elettronica nel cristallo. Nel caso dei cristalli molecolari, i dati sui raggi X permettono di determinare le lunghezze e gli angoli di legame molecolari.

Nella seconda metà di questo capitolo, presenteremo un'introduzione alla *chimica delle superfici*, che è lo studio di come le superfici di alcuni solidi catalizzano le reazioni chimiche. Per esempio, il cracking di grandi molecole nel petrolio greggio viene condotto in presenza di catalizzatori formati da silicoalluminati, comunemente conosciuti come zeoliti. Le zeoliti sono particolarmente efficaci nel convertire le olefine e le cicloparaffine nelle paraffine e nei composti aromatici utilizzati nella benzina e nel carburante per aerei. Il migliorare l'efficacia delle reazioni catalitiche è un importante settore sia della ricerca accademica, sia di quella industriale. Un semplice aumento dell'1% nell'efficienza di conversione del cracking catalitico ridurrebbe le importazioni di petrolio negli Stati Uniti di 22 milioni di barili all'anno.

La reazione fra H_2 e N_2 per formare NH_3 non ha luogo a nessun livello apprezzabile in fase gassosa, ma avviene velocemente in presenza di un catalizzatore di ferro drogato con K_2O e cosparso di Al_2O_3. Questa reazione è di grande importanza per la società perché l'ammoniaca è il punto di partenza della sintesi di tutti i comuni fertilizzanti di uso massiccio. La comprensione dei dettagli di questi tipi di reazione richiede una conoscenza di come le molecole interagiscono chimicamente con le superfici.

31.1. La cella unitaria è l'elemento costitutivo fondamentale di un cristallo

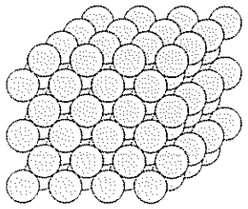


Figura 31.1
Illustrazione schematica della sistemazione degli atomi in un cristallo di rame. Notare la disposizione periodica degli atomi

La figura 31.1 illustra la disposizione degli atomi in un cristallo di rame. Da questa sistemazione, possiamo evincere che il cristallo possiede una struttura periodica, e per descrivere la sua struttura sfrutteremo proprio questa periodicità. Definiamo la *cella unitaria* come il più piccolo insieme di atomi (o molecole) del cristallo che riprodotto in tre dimensioni genera l'intero cristallo. In altre parole, descriveremo il cristallo attraverso un modello di reiterazione di celle unitarie. La figura 31.2 illustra in due dimensioni come una cella unitaria possa generare un reticolo cristallino. Ovviamente, una cella unitaria non può avere una forma arbitraria. Ad esempio, non si esistono celle unitarie sferiche perché esse originerebbero degli interstizi a seguito della replicazione nelle tre dimensioni. È inoltre impossibile generare un reticolo cristallino con una cella unitaria che abbia un asse di simmetria quinario (esercizio 31–43). La cella unitaria deve avere una struttura geometrica che le consenta di riempire tutto lo spazio quando viene replicata. La figura 31.3 mostra

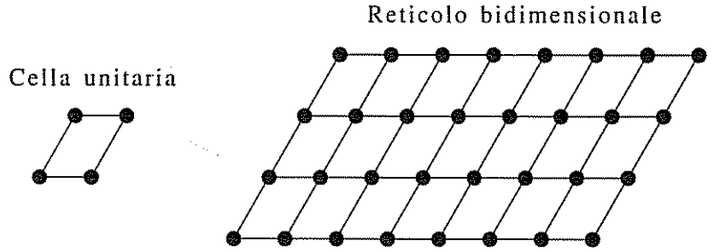


Figura 31.2
Illustrazione bidimensionale della generazione di un reticolo cristallino per mezzo di una cella unitaria.

la struttura della cella unitaria del rame cristallino. La cella unitaria di questa disposizione cristallina è un cubo. Gli atomi di rame sono centrati in corrispondenza dei vertici e delle facce del cubo. Se riproducessimo questa cella unitaria in tre dimensioni, otterremmo la struttura illustrata in figura 31.1. Si noti che ciascun atomo di rame situato in uno degli otto vertici del cubo viene condiviso da otto celle unitarie circostanti e che ciascun atomo centrato nelle sei facce del cubo è condiviso da due celle unitarie confinanti (si veda la figura 31.3). Dunque, in una cella unitaria vi sono $(1/8)8 + (1/2)6 = 4$ atomi di rame.

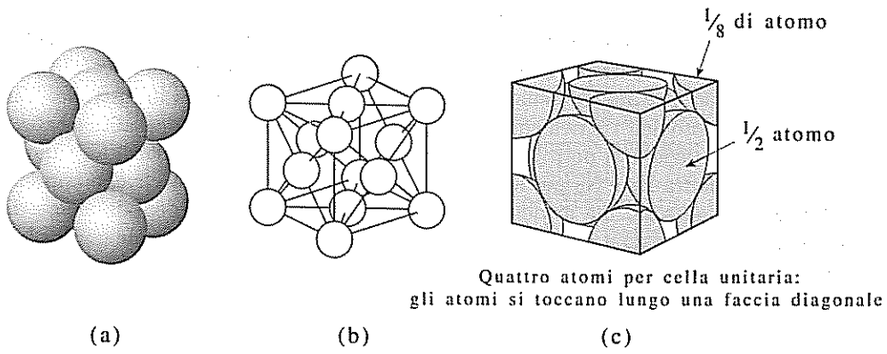


Figura 31.3
L'impacchettamento degli atomi in un cristallo di rame. (a) L'insieme degli atomi che contribuiscono alla formazione di una cella unitaria del cristallo. La cella unitaria è un cubo. (b,c) Gli atomi di rame sono centrati in corrispondenza dei vertici e delle facce del cubo. Ogni atomo di rame viene quindi condiviso tra celle unitarie confinanti. (b) La cella unitaria di un reticolo tridimensionale di rame, in cui ciascun atomo del cristallo è associato con un punto reticolare. (c) Le frazioni di ogni atomo di rame mostrate in (a), che contribuiscono alla formazione della cella unitaria del cristallo.

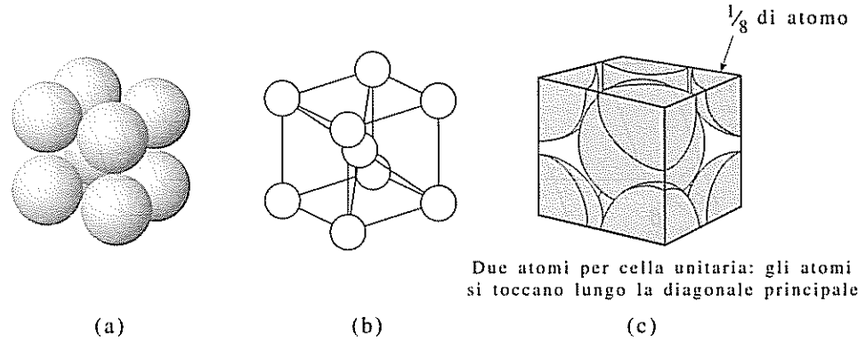


Figura 31.4
L'impacchettamento degli atomi in un cristallo di potassio. (a) L'insieme degli atomi che contribuiscono alla costituzione di una cella unitaria del cristallo. La cella unitaria è un cubo. (b,c) Gli atomi di potassio sono centrati in corrispondenza dei vertici e del centro del cubo. (b) La cella unitaria di un reticolo tridimensionale di potassio, in cui ciascun atomo del cristallo è associato con un punto reticolare. (c) Le frazioni di ogni atomo di potassio mostrate in (a), che contribuiscono alla formazione della cella unitaria del cristallo.

ESEMPIO 31.1 La figura 31.4 illustra la cella unitaria di un cristallo di potassio. Quanti atomi vi sono in questa cella unitaria?

Soluzione
Come illustrato nella figura 31.4, esistono atomi in corrispondenza di ciascun vertice e del centro della cella unitaria (cubica). Gli atomi nei vertici sono condivisi da otto celle unitarie, mentre quello al centro giacce interamente all'interno della cella unitaria. Quindi, in una cella unitaria di potassio vi sono $(1/8)8 + 1 = 2$ atomi.

Le figure 31.3 e 31.4 sono due esempi di celle unitarie cubiche. La cella unitaria della figura 31.3 si dice *cubica a facce centrate* perché vi sono degli atomi centrati nelle facce del cubo oltre agli atomi presenti ai vertici. La cella unitaria mostrata nella figura 31.4 si dice *cubica a corpo centrato* poiché vi è un atomo al centro del cubo oltre agli atomi presenti ai vertici. È possibile solamente un altro tipo di cella cubica (figura 31.5), quella denominata cella unitaria *cubica primitiva*. Il polonio

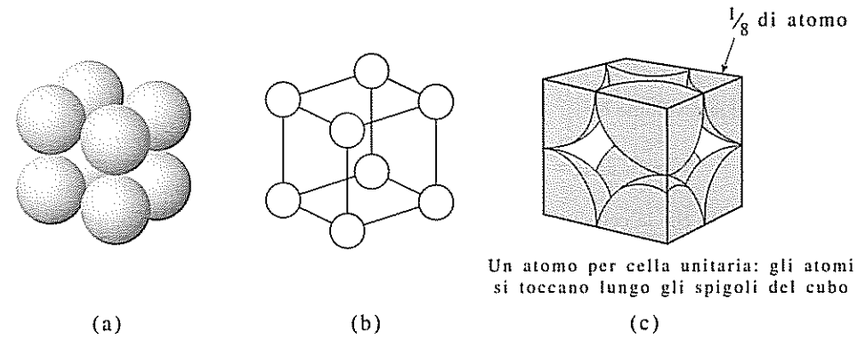


Figura 31.5
L'impacchettamento degli atomi in un cristallo di polonio. (a) L'insieme degli atomi che contribuiscono alla costituzione di una cella unitaria del cristallo. La cella unitaria è un cubo. (b,c) Gli atomi di potassio sono centrati ai vertici del cubo. (b) La cella unitaria di un reticolo tridimensionale di polonio, in cui ciascun atomo del cristallo è associato con un punto reticolare. (c) Le frazioni di ogni atomo di potassio mostrate in (a), che contribuiscono alla formazione della cella unitaria del cristallo.

è l'unico elemento i cui cristalli hanno una cella cubica primitiva. Notare che in una cella cubica primitiva c'è solo un atomo.

Finora abbiamo trattato solamente le celle unitarie cubiche. La cella unitaria più generale è un parallelepipedo tridimensionale (figura 31.6a). Come origine del sistema di coordinate prenderemo l'angolo sinistro inferiore della cella unitaria,

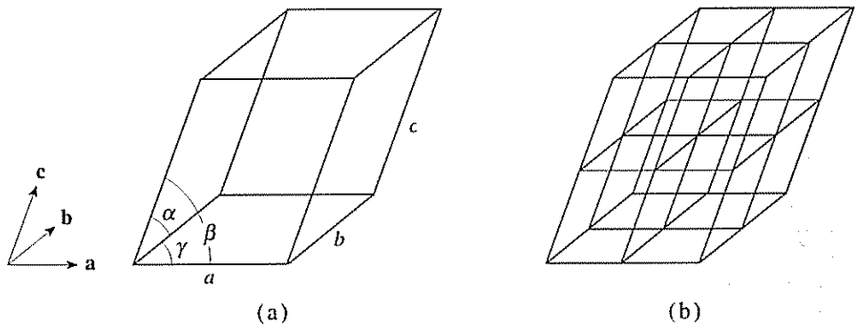


Figura 31.6
(a) La forma generale di una cella unitaria. Come origine del sistema di coordinate **a**, **b**, **c** prendiamo l'angolo sinistro inferiore. La cella unitaria è definita da a, b e c, le sue lunghezze lungo i rispettivi assi **a**, **b** e **c** e dagli angoli α, β e γ tra le coppie di assi. (b) Riproducendo la cella unitaria nelle tre dimensioni, si genera il reticolo cristallino.

avente gli assi positivi **a**, **b** e **c** in direzione uscente dall'origine lungo i lati della cella unitaria. Possiamo descrivere la geometria della cella unitaria specificando a, b e c, le sue lunghezze lungo i rispettivi assi **a**, **b** e **c**, e i suoi angoli α, β e γ tra le coppie di assi. La figura 31.6b mostra che questa cella unitaria genera un solido tridimensionale quando viene replicata nelle tre dimensioni.

Si potrebbe pensare che esista un numero infinito di celle unitarie utilizzabili per generare i reticoli cristallini, ma nel 1848, il fisico francese August Bravais dimostrò che sono necessarie solo 14 celle unitarie distinte per generare tutti i possibili reticoli cristallini. Questi 14 cosiddetti *reticoli di Bravais* sono illustrati nella figura 31.7. In questo capitolo, concentreremo la nostra discussione sui reticoli che hanno assi ortogonali, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$. Si noti che i tre reticoli cubici di Bravais sono la cella cubica primitiva (figura 31.5), la cella cubica a corpo centrato (figura 31.4) e la cella cubica a facce centrate (figura 31.3).

ESEMPIO 31.2 Il rame, che cristallizza sotto forma di un reticolo cubico a facce centrate, ha una densità di 8.930 g cm^{-3} a 20 °C. Calcolare il raggio dell'atomo di rame, assumendo che gli atomi si tocchino lungo una faccia diagonale, come mostrato nella figura 31.3c. Tale raggio si chiama *raggio cristallografico*.

Soluzione
Vi sono quattro atomi per cella unitaria, perciò la massa di quest'ultima è

$$\text{massa della cella unitaria} = \frac{(4)(63.55\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}{6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 4.221 \times 10^{-22}\ \text{g}$$

e quindi il suo volume è

$$V_{\text{cella unitaria}} = \frac{4.221 \times 10^{-22}\ \text{g}}{8.930\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}} = 4.727 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3$$

Dal momento che la cella unitaria è cubica, a, la lunghezza di uno spigolo, è data dalla radice cubica di $V_{\text{cella unitaria}}$, cioè

$$a = (V_{\text{cella unitaria}})^{1/3} = 3.616 \times 10^{-8}\ \text{cm} = 361.6\ \text{pm}$$

La figura 31.3c mostra che il raggio effettivo di un atomo in un reticolo cubico a facce centrate è dato da un quarto della lunghezza della diagonale di una faccia. La lunghezza della diagonale è data da

$$d = (2)^{1/2}a = 511.4\ \text{pm}$$

pertanto il raggio cristallografico di un atomo di rame è (511.4 pm)/4 = 127.8 pm.

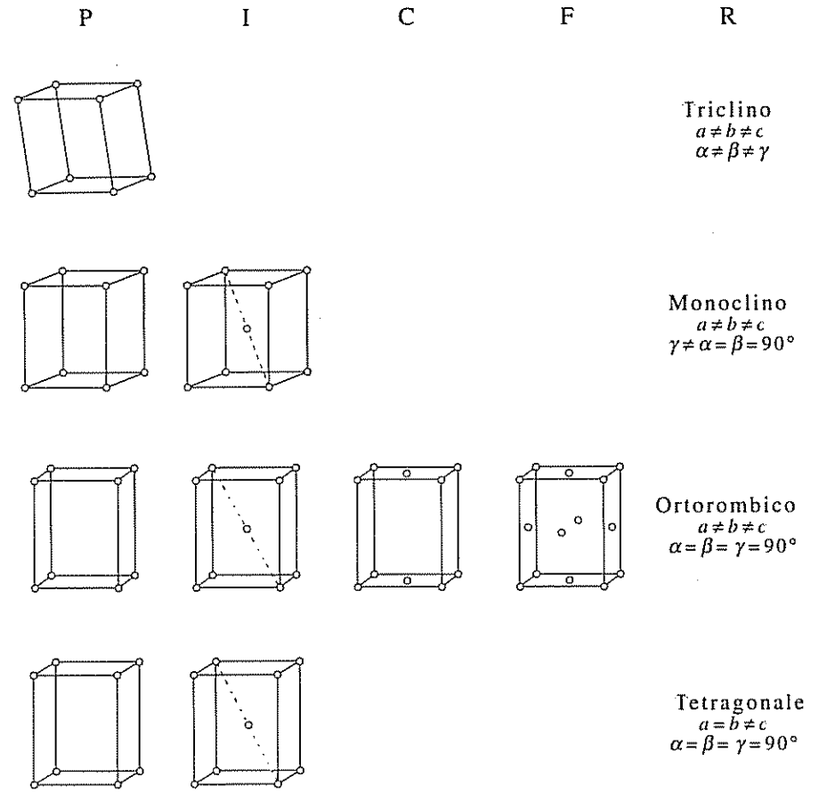


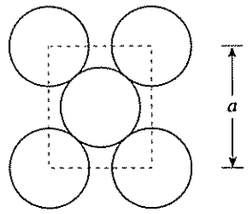
Figura 31.7
I 14 reticoli di Bravais. Queste 14 celle unitarie generano tutti i possibili reticoli cristallini tridimensionali. I reticoli sono organizzati in colonne, in cui P si riferisce a una cella unitaria primitiva (un punto reticolare per cella unitaria), I si riferisce a una cella unitaria a corpo centrato, C a una cella unitaria a lati centrati, F è relativa alle celle unitarie a facce centrate, infine R si riferisce a una cella unitaria romboedrica. I 14 reticoli di Bravais sono classificati in sette classi (triclina, monoclina, ortorombica, tetragonale, esagonale, trigonale e cubica) attraverso le caratteristiche geometriche generali delle lunghezze dei tre lati del parallelepipedo e dei tre angoli formati dagli assi **a**, **b** e **c** delle celle unitarie.

ESEMPIO 31.3 Quale frazione del volume della cella unitaria viene occupato dagli atomi di rame? Assumere che ciascun atomo sia una sfera rigida in contatto con la sua immediata vicina.

Soluzione
Ricordiamo che il rame cristallizza in una struttura cubica a facce centrate. Sia a la lunghezza dei lati della cella unitaria cubica. Il volume totale della cella unitaria è a^3. Consideriamo una delle sei facce uguali della cella unitaria illustrata a lato.

Se r è il raggio di un atomo di rame, allora per il teorema di Pitagora, abbiamo

$$(4r)^2 = a^2 + a^2$$



ovvero

$$r = \left(\frac{1}{8}\right)^{1/2} a$$

Allora, il volume di un atomo di rame in termini di a, la lunghezza della cella unitaria, è

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{\pi a^3}{6(8)^{1/2}}$$

Esistono in totale quattro atomi di rame per cella unitaria, perciò la frazione di volume occupata è

$$\text{frazione occupata} = \frac{4V}{a^3} = 0.740$$

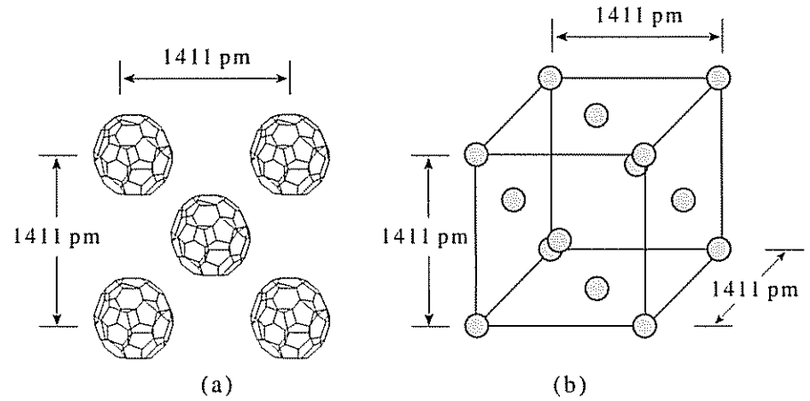


Figura 31.8
(a) Una faccia della cella unitaria cubica a facce centrate di C_{60} cristallino. Vi è una molecola di C_{60} centrata in corrispondenza di ciascun vertice e di ciascuna faccia. La distanza tra i centri delle molecole di C_{60} sui lati del cubo è 1411 pm. Se associamo ciascuna molecola di C_{60} con un punto di un reticolo tridimensionale, la cella unitaria in termini di questi punti reticolari è data dalla struttura illustrata in (b). Siccome ogni punto reticolare rappresenta una molecola di C_{60}, la distanza fra loro lungo il lato della cella unitaria è di 1411 pm.

Un reticolo cristallino è una rete di punti che rispecchia la simmetria del cristallo rappresentativo. I punti sono costrutti matematici e non rappresentano necessariamente gli atomi. Generalmente, i punti reticolari possono rappresentare un singolo atomo, una molecola, o anche un insieme di atomi o molecole del cristallo. La cella unitaria si costruisce allora congiungendo i punti reticolari in modo da ottenere il parallelepipedo più piccolo la cui riproduzione nelle tre dimensioni generi l'intero reticolo. Per esempio, nel cristallo di rame ogni atomo si può rappresentare con un punto reticolare in modo da ottenere la cella unitaria riportata in figura 31.3b. In tal caso, abbiamo semplicemente sostituito ciascun atomo di rame del cristallo con un singolo sito reticolare. Ora consideriamo la cella unitaria cubica a facce centrate del cristallo molecolare C_{60}, figura 31.8. Piuttosto che descrivere la posizione di ognuno degli atomi di ciascuna molecola di C_{60}, possiamo associare un punto reticolare a una singola molecola di C_{60} e poi rappresentare la cella unitaria per mezzo della semplice struttura illustrata nella figura 31.8b. In questo caso, il punto reticolare rappresenta il sito di una molecola nel cristallo.

31.2. L'orentazione di un piano reticolare è descritta dai suoi indici di Miller

Le coordinate degli atomi di una cella unitaria vengono espresse in unità di a, b e c, le lunghezze dei tre spigoli della cella unitaria. Si consideri, ad esempio, la cella cubica primitiva (figura 31.5). Se, come origine del sistema di coordinate del cristallo, prendiamo il punto reticolare che si trova nell'angolo inferiore sinistro le coordinate di questo punto sono $0a, 0b, 0c$, che scriviamo come (0,0,0). Osserviamo

che lo spostamento della distanza a lungo l'asse **a**, a partire dall'origine ci porta nel punto reticolare $1a, 0b, 0c$, ossia (1,0,0). Gli altri punti reticolari della cella cubica primitiva sono (0,1,0), (0,0,1), (1,1,0), (1,0,1), (0,1,1) e (1,1,1).

ESEMPIO 31.4 Quali sono le coordinate dei punti reticolari nella cella unitaria cubica a corpo centrato?

Soluzione
La cella cubica a corpo centrato possiede punti reticolari in ciascuno degli otto vertici del cubo e un punto reticolare al centro del cubo. I punti reticolari ai vertici sono separati dalla lunghezza degli spigoli della cella unitaria, pertanto essi hanno le stesse coordinate di quelli della cella cubica primitiva, cioè (0,0,0), (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (1,1,0), (1,0,1), (0,1,1) e (1,1,1). Il punto reticolare al centro del cubo è situato a metà lunghezza di tutti e tre gli spigoli della cella unitaria, ossia (1/2,1/2,1/2).

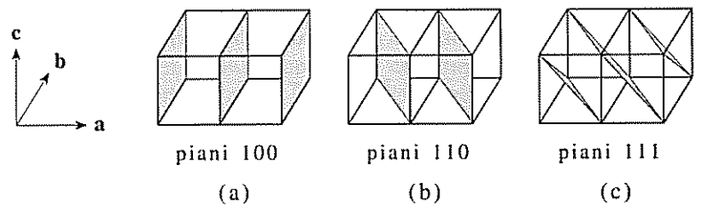


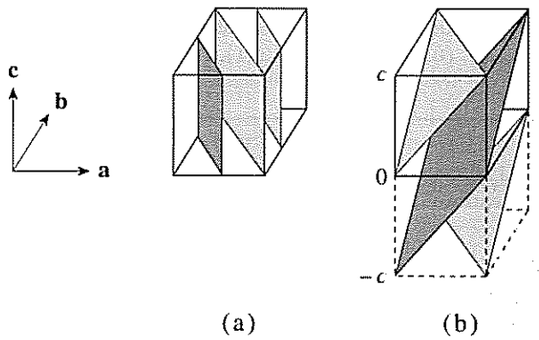
Figura 31.9
Vari insiemi di piani paralleli equispaziati per un reticolo cubico primitivo. Gli indici hkl sono associati a una famiglia di piani paralleli separati da una distanza a/h lungo l'asse **a**, b/k lungo l'asse **b**, e c/l lungo l'asse **c**, dove a, b e c sono le lunghezze dei lati della cella unitaria (a) piani 100 (b) piani 110 (c) piani 111.

Grazie alla periodicità del reticolo cristallino, possiamo figurarci il reticolo composto da insiemi di piani paralleli equispaziati che contengono punti reticolari (figura 31.9). Sebbene questa particolare descrizione del reticolo cristallino possa sembrare giusto un'altra maniera arbitraria di osservare la struttura cristallina, essa è importante per capire le immagini di diffrazione dei raggi X e per mettere in relazione queste immagini con le distanze tra gli atomi e le molecole del cristallo. Come per le coordinate dei punti reticolari, ci piacerebbe descrivere un insieme di piani cristallografici paralleli in termini delle lunghezze dei tre lati della cella unitaria. Si consideri un piano che interseca gli assi **a**, **b** e **c** di una cella unitaria nei punti a', b' e c'. Ad esempio, i piani della figura 31.9b intersecano l'asse **a** in a, l'asse **b** in b e sono paralleli all'asse **c** (cioè, i piani intersecano l'asse **c** all'infinito). Pertanto, a', b' e c' in questo caso sono a, b e ∞. Indichiamo il piano con i tre indici

$$h = \frac{a}{a'} \qquad k = \frac{b}{b'} \qquad l = \frac{c}{c'} \tag{31.1}$$

che nel caso della figura 31.9b sono 1, 1 e 0, e possiamo scrivere come 110. Quindi, ci riferiamo ai piani illustrati nella figura 31.9b come ai piani 110. Analogamente, i piani della figura 31.9c intersecano gli assi **a**, **b** e **c** in $a' = a$, $b' = b$ e $c' = c$, perciò in tal caso si ha $h = 1$, $k = 1$ e $l = 1$ e vengono chiamati piani 111.

I tre indici h, k e l che usiamo per specificare i piani paralleli di un reticolo cristallino si chiamano *indici di Miller*. Essi individuano univocamente un insieme di piani paralleli all'interno del cristallo. Gli indici di Miller si associano a una famiglia di piani paralleli separati da una distanza a/h lungo l'asse **a**, b/k lungo l'asse **b** e c/l lungo l'asse **c**. La figura 31.10a illustra l'insieme dei piani 220 di un reticolo cubico. Il piano scuro interseca gli assi **a**, **b** e **c** in $a' = a/2$, $b' = b/2$ e $c' = \infty$, perciò $h = 2$, $l = 2$ e $l = 0$ e i piani assumono la denominazione



(a) (b)

Figura 31.10
(a) Illustrazione dell'insieme dei piani paralleli 220 di un reticolo cubico. Il piano evidenziato interseca gli assi del cristallo in $a' = a/2$, $b' = b/2$ e $c' = \infty$, da cui la designazione 220. (b) Illustrazione dell'insieme dei piani paralleli $11\bar{1}$ di un reticolo cubico. Il piano evidenziato interseca gli assi cristallini della cella unitaria in $a' = a$, $b' = b$ e $c' = -c$, da cui la designazione $11\bar{1}$.

220. I piani 220 sono separati da una distanza uguale a $a/2$ e $b/2$ rispettivamente lungo gli assi **a** e **b** del cristallo. Ora consideriamo l'insieme dei piani mostrato nella figura 31.10b. Prendendo come origine del sistema di coordinate della cella unitaria l'angolo sinistro inferiore del cubo, il piano scuro interseca gli assi cristallini della cella unitaria in $a' = a$, $b' = b$ e $c' = -c$, quindi le equazioni 31.1 danno $h = k = 1$ e $l = -1$. Per convenzione, indichiamo gli indici negativi per mezzo dei numeri corrispondenti con sopra una barra, quindi abbiamo la designazione $11\bar{1}$. La figura 31.10b illustra l'insieme dei piani $11\bar{1}$ di un reticolo cubico.

Enunciamo senza dimostrare che d, la distanza perpendicolare tra piani adiacenti hkl di una cella unitaria ortorombica (si veda la figura 31.7), è data da

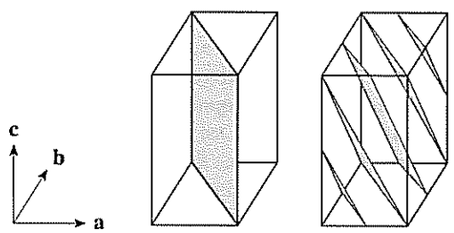
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{31.2}$$

Per una cella unitaria cubica ($a = b = c$), l'equazione 31.2 si semplifica in

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \tag{31.3}$$

ESEMPIO 31.5 Si consideri una cella unitaria ortorombica avente dimensioni $a = 487$ pm, $b = 646$ pm e $c = 415$ pm. Si calcoli la distanza perpendicolare tra (a) i piani 110 e (b) i piani 222 di questo cristallo.

Soluzione
Nella seguente figura sono illustrati gli insiemi dei piani paralleli 110 e 222 che attraversano una cella unitaria ortorombica.



110 222

Possiamo trovare le distanze perpendicolari tra i piani adiacenti facendo uso dell'equazione 31.2. Nel caso dei piani 110, abbiamo

$$\begin{aligned}\frac{1}{d^2} &= \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \\ &= \frac{1}{(487\text{ pm})^2} + \frac{1}{(646\text{ pm})^2} + \frac{0}{(415\text{ pm})^2} = 6.61 \times 10^{-6}\text{ pm}^{-2}\end{aligned}$$

cioè $d = 389$ pm. Per i piani 222, l'equazione 31.3 dà $d = 142$ pm.

31.3. La separazione tra i piani reticolari si può determinare dalle misure di diffrazione dei raggi X

Si può determinare la struttura di un cristallo usando la tecnica della diffrazione dei raggi X. I raggi X vengono generati bombardando un bersaglio metallico (spesso si tratta di rame) con elettroni di alta energia all'interno di un tubo a vuoto. Le collisioni fra gli elettroni di alta energia e gli atomi di rame generano cationi di rame elettronicamente eccitati, i quali decadono nello stato fondamentale emettendo un fotone. La radiazione emessa consiste di due righe molto vicine tra loro a 154.433 pm e a 154.051 pm. Una di queste viene poi direzionata verso un singolo cristallo. Il supporto del cristallo può essere ruotato, mettendo lo sperimentatore nelle condizioni di orientare i raggi X incidenti rispetto ai tre assi cristallografici. Gran parte dei raggi X passano direttamente attraverso il cristallo. Tuttavia, una piccola quantità di radiazione viene diffratta dal cristallo e l'immagine di questa luce diffratta viene registrata da un rivelatore a matrice bidimensionale. L'immagine registrata dal rivelatore si chiama *immagine di diffrazione*. La figura 31.11 illustra l'immagine di diffrazione ricavata da un singolo cristallo di tungsteno. Osserviamo che l'immagine è una collezione di macchie puntiformi di intensità variabile. Tra breve impareremo che le posizioni e le intensità delle macchie sono determinate dalla distanza tra i diversi insiemi di piani paralleli hkl del reticolo cristallino.

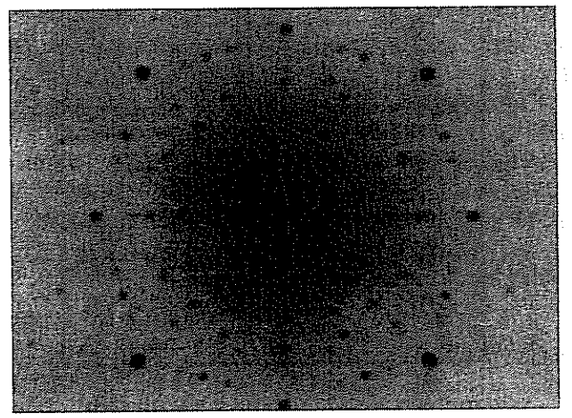


Figura 31.11
Immagine di diffrazione dei raggi X osservata da un singolo campione cristallino di tungsteno. La cella unitaria del tungsteno è un cubo a corpo centrato.

Consideriamo due punti reticolari A_1 e A_2 (figura 31.12) che si trovano nei piani limitrofi hkl, giacciono lungo l'asse **a** del cristallo, e sono distanti a'. (Per esempio, i piani possono essere perpendicolari al piano della figura 31.12.) Sia α_0 l'angolo di incidenza del fascio di raggi X e α l'angolo di diffrazione. Ora si consideri un osservatore situato ad un angolo α. Se $\alpha \neq \alpha_0$, i raggi X diffratti dal punto reticolare A_1 percorrono un cammino di lunghezza complessiva diversa per

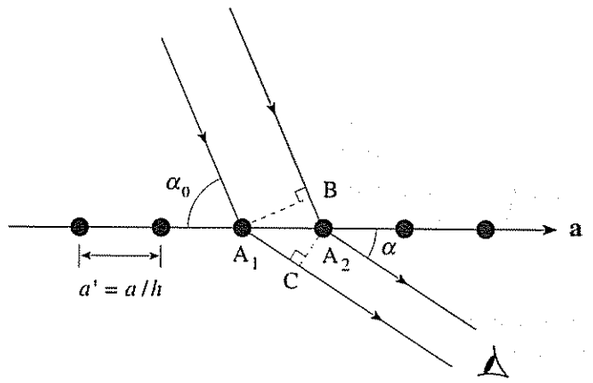


Figura 31.12
Illustrazione della diffusione da parte dei punti reticolari lungo l'asse **a** contenuti in piani adiacenti *hkl*. (Per esempio, i piani *hkl* possono essere perpendicolari al piano della figura.) I piani *hkl* sono paralleli, perciò α_0, l'angolo di incidenza della radiazione X, è uguale per ogni punto reticolare. I raggi X poi diffondono da questi punti reticolari con un angolo α.

raggiungere l'osservatore, rispetto a quelli diffratti dal punto reticolare A_2. Questa differenza di lunghezza di percorso, Δ, è data da

$$\Delta = \overline{A_1C} - \overline{A_2B} \tag{31.4}$$

nella figura 31.12. Se la distanza Δ è uguale ad un multiplo intero della lunghezza d'onda dei raggi X, i due fasci diffratti interferiranno costruttivamente. Se Δ non è uguale ad un multiplo intero della lunghezza d'onda della radiazione X, i due fasci interferiranno distruttivamente. Se estendiamo questa argomentazione includendo la diffrazione da parte di tutti gli atomi della fila mostrata nella figura 31.12, allora per osservare un segnale di diffrazione, la luce diffratta da ciascun atomo della fila deve interferire costruttivamente. Ciò significa che il piano cristallino deve essere orientato rispetto ai raggi X incidenti in modo tale che Δ sia uguale ad un multiplo intero della lunghezza d'onda dei raggi X, ossia che $\Delta = n\lambda$, dove n è un intero. Ora supponiamo che questa condizione venga soddisfatta per un particolare insieme di piani *hkl* del cristallo. Dalla geometria illustrata nella figura 31.12, abbiamo $\overline{A_2B} = a' \cos\alpha_0$ e $\overline{A_1C} = a' \cos\alpha$, perciò possiamo scrivere l'equazione 31.4 come segue

$$\Delta = a'(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = n\lambda \tag{31.5}$$

La distanza tra i punti reticolari lungo l'asse **a** nei piani *hkl* vicini è data da $a' = a/h$, dove a è la lunghezza della cella unitaria lungo l'asse **a**. Possiamo quindi riscrivere l'equazione 31.5 in termini dell'indice di Miller e della lunghezza della cella unitaria,

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = nh\lambda \tag{31.6}$$

Le macchie di diffrazione che corrispondono a $n = 1$ si chiamano *riflessioni del primo ordine*; quelle corrispondenti a $n = 2$ si dicono *riflessioni del secondo ordine*, e così via.

Esiste un'equazione simile all'equazione 31.6 per ciascuno degli altri due assi del cristallo. Se indichiamo con β_0 e γ_0 gli angoli di incidenza della radiazione X rispetto agli assi **b** e **c** del cristallo e con β e γ gli angoli di diffrazione corrispondenti, le equazioni per la diffrazione al primo ordine da parte dei punti reticolari lungo gli assi **b** e **c** in un insieme di piani paralleli *hkl* sono date da

$$b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda \tag{31.7}$$

e

$$c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda \tag{31.8}$$

Le equazioni dalla 31.6 alla 31.8 furono originariamente ricavate dal fisico tedesco Max von Laue e vengono denominate collettivamente *equazioni di von Laue*.

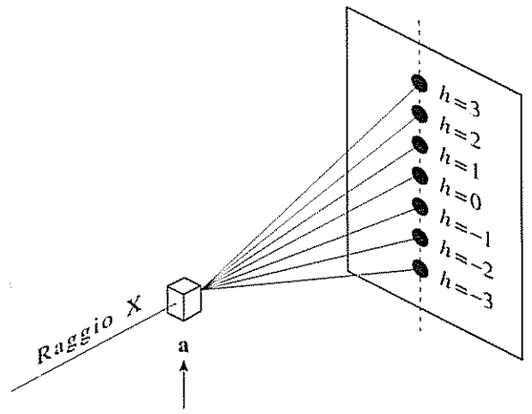


Figura 31.13
Illustrazione dell'immagine di diffrazione dei raggi X dei piani *h*00 di un cristallo. I raggi X incidono perpendicolarmente all'asse **a** del cristallo.

Come esempio su come utilizzare le equazioni di von Laue, prendiamo in considerazione le immagini di diffrazione ottenute dirigendo un fascio di raggi X verso un cristallo la cui cella unitaria è cubica primitiva. Orienteremo il cristallo in modo tale che i raggi X incidenti siano perpendicolari all'asse **a** del cristallo. In questo caso, α_0, l'angolo tra i raggi X e l'asse **a** del cristallo è di 90°, e le equazioni di von Laue per la diffrazione al primo ordine diventano

$$a\cos\alpha = h\lambda \tag{31.9}$$

$$a(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda \tag{31.10}$$

$$a(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda \tag{31.11}$$

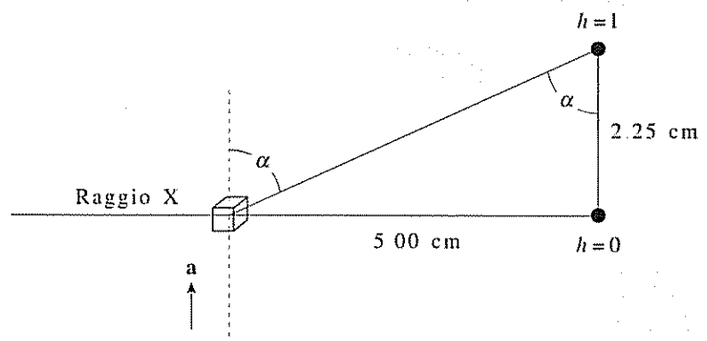
Prendiamo in considerazione l'insieme di piani paralleli *h*00. L'equazione 31.9 ci dice che ciascun valore di h corrisponde ad un valore specifico dell'angolo di diffusione α. Per $h = 0$, $\cos\alpha = 0$ e $\alpha = 90°$; per $h = 1$, $\cos\alpha = \lambda/a$; per $h = 2$, $\cos\alpha = 2\lambda/a$; e così via. Inoltre, si ha $\beta = \beta_0$ e $\gamma = \gamma_0$ perché $k = 0$ e $l = 0$. Pertanto, le equazioni di von Laue dimostrano che quando il cristallo viene orientato con il suo asse **a** perpendicolare ai raggi X incidenti, i piani *h*00 daranno origine ad un insieme di macchie di diffrazione che giacciono lungo una linea perpendicolare alla direzione dei raggi X incidenti e parallela all'asse **a** del cristallo (si veda la figura 31.13). Per $h = 0$, si ha $\cos\alpha = 0$, perciò $\alpha = 90°$, significando che il fascio di raggi X passa dritto attraverso il cristallo (vedere la figura 31.13). Valori positivi di h forniscono una serie di macchie di diffrazione con valori positivi di α, dove α è dato da $\cos\alpha = h\lambda/a$ con $h = 1, 2, \ldots$. I valori negativi di h forniscono una serie di macchie di diffrazione aventi valori negativi di α. Quindi, otteniamo l'immagine di diffrazione illustrata nella figura 31.13.

L'esempio 31.6 fa vedere come possiamo sfruttare la distanza tra le macchie di diffrazione 000 e 100 per determinare la separazione fra i punti reticolari lungo l'asse **a** della cella unitaria. Se raccogliessimo informazioni sulla diffrazione nel caso del cristallo orientato con i raggi X incidenti perpendicolari a entrambi gli assi **b** e **c**, potremmo determinare in maniera simile la separazione reticolare lungo tali assi.

ESEMPIO 31.6 Il rivelatore contenuto in un difrattometro a raggi X viene posizionato a 5.00 cm di distanza dal cristallo. Un cristallo la cui cella unitaria è

cubica primitiva viene orientato in modo tale che il suo asse **a** sia perpendicolare ai raggi X incidenti. La distanza fra le macchie rinvenute, corrispondenti alla diffrazione dai piani 000 e 100 del cristallo, è di 2.25 cm. Come sorgente di raggi X viene usata la riga $\lambda = 154.433$ pm del rame. Qual è la lunghezza della cella unitaria lungo l'asse **a**?

Soluzione
Qui sotto è illustrata la geometria di questo esperimento.



I raggi X incidenti sono perpendicolari all'asse **a** del cristallo, perciò l'immagine di diffrazione dai piani $h00$ apparirà come quella illustrata nella figura 31.13. La diffrazione dai piani 000 passa dritta attraverso il cristallo. L'angolo α corrispondente alla diffrazione dai piani 100 è data dall'equazione 31.9

$$a \cos\alpha = \lambda$$

Possiamo risolvere questa equazione rispetto alla costante della cella a,

$$a = \frac{\lambda}{\cos\alpha} \qquad (1)$$

Il disegno illustrato in precedenza mostra che $\tan\alpha = 5.00/2.25$ ovvero $\alpha = \tan^{-1}(5.00/2.25) = 65.77°$. Sostituendo questo nell'equazione 1 abbiamo

$$a = \frac{154.433 \text{ pm}}{\cos 65.77°} = 376.37 \text{ pm}$$

Per un piano hkl arbitrario, la direzione della diffrazione rispetto all'asse **a** è la stessa di quella che si ha per i piani $h00$. Però c'è anche una diffrazione rispetto agli assi **b** e **c**. Dunque, le macchie di diffrazione di un piano hkl giaceranno lungo la superficie di un cono che forma un angolo α rispetto al piano definito dalla direzione dei raggi X incidenti e l'asse **a** del cristallo (figura 31.14). L'esatta localizzazione della macchia di diffrazione lungo questo cono dipende dagli angoli di diffusione β e γ, i quali dipendono dai valori di k e di l e sono determinati dalle equazioni 31.7 e 31.8. La figura 31.15 illustra la posizione delle macchie di diffrazione provenienti da alcuni piani hkl del cristallo cubico primitivo che abbiamo appena discusso.

Si è probabilmente appreso nel corso di chimica generale che il chimico inglese William Bragg sviluppò un modo alternativo per interpretare la diffrazione dei raggi X. Secondo Bragg la diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli trae origine dalla riflessione dai vari insiemi di piani reticolari paralleli hkl. La deduzione di

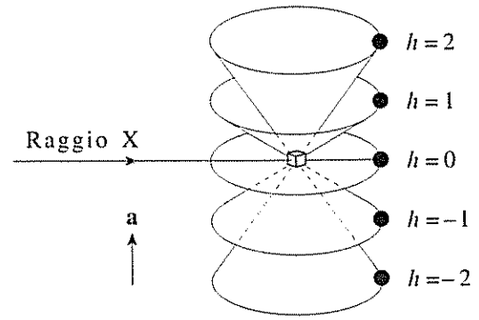


Figura 31.14
La diffusione da parte dei piani hkl del cristallo, quando i raggi X incidono perpendicolarmente all'asse **a**. I cerchi pieni rappresentano la diffusione dai piani $h00$ (si veda la figura 31.13). Per i piani hkl in cui k e/o l non sono uguali a zero, l'angolo di diffusione rispetto all'asse **a** del cristallo è uguale a quello che si ha nel caso del piano $h00$. Perciò, le macchie di diffrazione dai piani hkl si trovano lungo la superficie di un cono con angolo di diffusione α costante rispetto all'asse **a** del cristallo. L'esatta localizzazione della macchia formata da un particolare piano hkl è determinata con le equazioni di von Laue.

questa equazione viene fornita nell'esercizio 31–29 e il risultato è

$$\lambda = 2\left(\frac{d}{n}\right)\sin\theta \qquad (31.12)$$

in cui θ è l'angolo di incidenza (e di riflessione) dei raggi X rispetto al piano reticolare, λ è la lunghezza d'onda della radiazione X, infine $n = 1, 2, \ldots$ è l'ordine di riflessione. L'equazione 31.3 fornisce d in termini degli indici di Miller nel caso di una cella unitaria cubica, perciò possiamo scrivere l'equazione 31.12 come segue

$$\sin^2\theta = \frac{n^2\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \qquad (31.13)$$

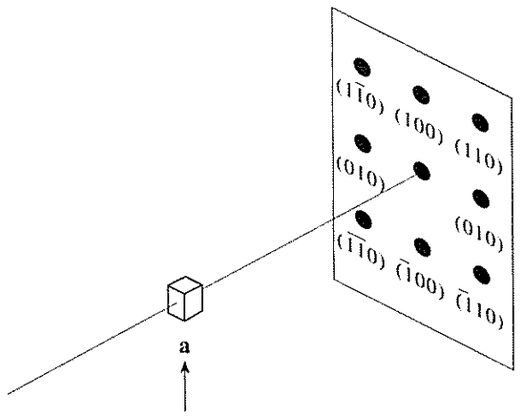


Figura 31.15
Le macchie di diffrazione generate da alcuni piani hkl di un cristallo cubico primitivo il cui asse **a** è diretto perpendicolarmente ai raggi X incidenti. Ogni macchia corrisponde a valori unici degli angoli di diffrazione α, β e γ. Gli angoli di diffrazione si possono determinare con le equazioni di von Laue.

ESEMPIO 31.7 L'argento cristallizza in una struttura cubica a facce centrate con una lunghezza della cella unitaria pari a 408.6 pm. Si usi l'equazione di Bragg per calcolare i primi angoli di diffrazione da parte dei piani 111 usando la radiazione X con una lunghezza d'onda 154.433 pm.

Soluzione
Si ha l'angolo di diffrazione più piccolo per $n = 1$ (diffrazione del primo ordine), perciò l'equazione 31.13 dà

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) = \frac{(154.433 \text{ pm})^2}{4(408.6 \text{ pm})^2} \qquad (3)$$
$$= 0.1071$$

cioè $\theta = 19.11°$ L'angolo di diffrazione successivo, in ordine di ampiezza, si trova per $n = 2$ (diffrazione del secondo ordine), così

$$\sin^2\theta = (4)(0.1071) = 0.4284$$

ovvero $\theta = 40.88°$.

Si può ricavare l'equazione 31.12 dalle equazioni di von Laue, dunque i due approcci sono modi equivalenti di interpretare l'origine delle immagini di diffrazione osservate sperimentalmente (esercizi 31–44 e 31–45).

Dalle equazioni di von Laue vediamo che l'angolo di diffrazione dipende dall'angolo di incidenza, dalle dimensioni della cella unitaria, dalla lunghezza d'onda della radiazione X e dagli indici di Miller. In pratica, non si osservano le macchie di diffrazione provenienti da tutti i piani *hkl* del reticolo cristallino. Per esempio, un cristallo atomico la cui cella unitaria è cubica a corpo centrato non presenta diffrazione dai piani *hkl* quando $h+k+l$ è un numero dispari. In aggiunta, l'intensità delle macchie di diffrazione che corrispondono a diversi piani *hkl* possono variare significativamente. Per comprendere quali piani cristallini danno origine a certe macchie di diffrazione e che cosa determina l'intensità di tali macchie, dobbiamo esaminare in dettaglio il modo in cui gli atomi diffrangono i raggi X.

31.4. L'intensità totale di diffusione è legata alla struttura periodica della densità elettronica del cristallo

I raggi X vengono diffusi dagli elettroni contenuti nei cristalli. Dal momento che variano da atomo ad atomo sia il numero degli elettroni sia la grandezza degli orbitali atomici, atomi diversi possiedono diverse efficienze di diffusione. Il *fattore di diffusione* di un atomo, f, è definito tramite

$$f = 4\pi \int_0^\infty \rho(r)\frac{\sin kr}{kr} r^2 dr \qquad (31.14)$$

dove $\rho(r)$ è la densità elettronica sfericamente simmetrica (numero di elettroni per unità di volume) dell'atomo e $k = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, dove θ è l'angolo di diffusione e λ è la lunghezza d'onda della radiazione X. La lunghezza d'onda della radiazione X utilizzata per registrare le immagini di diffrazione è confrontabile con la grandezza dell'atomo, perciò le diffusioni provenienti da diverse regioni di un atomo interferiscono tra loro. L'integrando dell'equazione 31.14 tiene conto di questa interferenza attraverso il fattore $\sin(kr)/kr$. La figura 31.16 illustra il grafico di f in funzione di $\sin\theta/\lambda$ per diversi atomi.

ESEMPIO 31.8 Dimostrare che il fattore di diffusione di un atomo nella direzione $\theta = 0$ è uguale al numero totale di elettroni presenti nell'atomo

Soluzione
Un angolo di diffusione $\theta = 0$ vuol dire che i raggi X trapassano l'atomo. Se $\theta = 0$, allora $k = (4\pi/\lambda)\sin\theta = 0$ e il termine $\sin(kr)/kr$ nell'equazione 31.14 è indeterminato. Per valutare l'integrando, dobbiamo calcolare $\lim_{kr\to 0}(\sin kr/kr)$. Esprimendo $\sin kr$ in termini di una serie di potenze in kr (si veda l'appendice I), abbiamo

$$\lim_{kr\to 0}\frac{\sin kr}{kr} = \lim_{kr\to 0}\frac{kr - \frac{(kr)^3}{3!} + \cdots}{kr} = 1 + O[(kr)^2]$$

Pertanto, l'equazione 31.14 diventa

$$f = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) r^2 dr$$

L'integrando è il prodotto tra la densità elettronica e dell'elemento di volume sferico $4\pi r^2 dr$, che per integrazione dà il numero totale di elettroni dell'atomo.

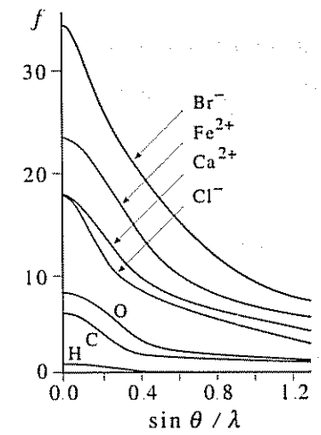


Figura 31.16
La dipendenza dei fattori di diffusione dal numero di elettroni e dall'angolo di diffrazione. Il fattore di diffusione per $\theta = 0$ è uguale al numero totale di elettroni nell'atomo o nello ione.

Ora consideriamo il reticolo unidimensionale illustrato nella figura 31.17. Questo reticolo consiste di due tipi differenti di atomi, 1 e 2, aventi rispettivamente fattori di diffusione f_1 e f_2. La distanza tra atomi adiacenti di tipo 1 o di tipo 2 è a/h, dove a è la lunghezza della cella unitaria lungo l'asse **a**, mentre la distanza tra atomi 1 e 2 consecutivi è x. Gli atomi di tipo 1 si trovano nei piani contigui *hkl* (rappresentati da linee continue nella figura 31.17), così come gli atomi di tipo 2 (i cui piani sono rappresentati nella figura 31.17 da linee tratteggiate). Se il cristallo è orientato in maniera tale che l'equazione 31.6, l'equazione di von Laue che controlla la diffusione da parte di atomi lungo l'asse **a**, è soddisfatta, allora la differenza di lunghezza di percorso dei raggi X diffratti da atomi adiacenti di tipo 1, Δ_{11}, (o atomi adiacenti di tipo 2, Δ_{22}) è data da (si veda l'equazione 31.5),

$$\Delta_{11} = \Delta_{22} = \frac{a}{h}(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = \lambda \qquad (31.15)$$

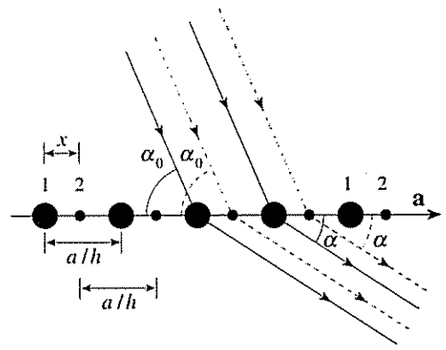


Figura 31.17
Illustrazione della diffusione da un reticolo che consiste di due tipi diversi di atomi. La distanza fra gli atomi consecutivi di tipo 1 e atomi consecutivi di tipo 2 è a/h e la distanza tra atomi vicini di tipo 1 e tipo 2 è x. Gli atomi 1 giacciono in piani contigui *hkl* (linee continue), così come gli atomi 2 (linee tratteggiate).

in cui abbiamo preso $n = 1$. Comunque, la differenza di lunghezza di percorso dei raggi X diffratti da atomi vicini 1 e 2 è data da

$$\Delta_{12} = x(\cos\alpha - \cos\alpha_0) \tag{31.16}$$

e non è uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda. La differenza di lunghezza del cammino percorso dai raggi X diffratti da atomi successivi 1 e 2 si può trovare risistemando l'equazione 31.15 per ottenere

$$\cos\alpha - \cos\alpha_0 = \frac{\lambda h}{a}$$

e poi sostituendo questo risultato nell'equazione 31.16

$$\Delta_{12} = \frac{\lambda h x}{a} \tag{31.17}$$

Questa differenza nei percorsi corrisponde a una differenza di fase tra i fasci diffratti da atomi 1 e 2 contigui uguale a

$$\phi = 2\pi\frac{\Delta_{12}}{\lambda} = 2\pi\frac{\lambda h x/a}{\lambda} = \frac{2\pi h x}{a} \tag{31.18}$$

L'ampiezza della luce diffusa da atomi 1 e 2 consecutivi è allora

$$A = f_1\cos\omega t + f_2\cos(\omega t + \phi) \tag{31.19}$$

dove f_1 e f_2 sono rispettivamente i fattori di diffusione degli atomi 1 e 2 e ω è la frequenza angolare della radiazione X. Per convenienza, faremo uso della funzione esponenziale anziché della funzione coseno (si dia un'occhiata all'appendice A) per descrivere l'andamento temporale del campo elettrico, per cui possiamo scrivere l'equazione 31.19 come segue

$$A = f_1 e^{i\omega t} + f_2 e^{i(\omega t+\phi)} \tag{31.20}$$

Va ricordato che l'intensità rivelata è proporzionale al quadrato dell'ampiezza (esercizio 3-31), perciò

$$\begin{aligned} I \propto |A|^2 &= [f_1 e^{i\omega t} + f_2 e^{i(\omega t+\phi)}][f_1 e^{-i\omega t} + f_2 e^{-i(\omega t+\phi)}] \\ &= f_1^2 + f_1 f_2 e^{i\phi} + f_1 f_2 e^{-i\phi} + f_2^2 \\ &= f_1^2 + f_2^2 + 2 f_1 f_2 \cos\phi \end{aligned} \tag{31.21}$$

I primi due termini dell'equazione 31.21 rappresentano l'interferenza costruttiva dei raggi X diffusi dall'insieme di piani paralleli attraverso gli atomi 1 e gli atomi 2, rispettivamente. Il terzo termine tiene conto dell'interferenza di diffusione da questi due insiemi di piani paralleli. Da questo risultato osserviamo che l'intensità non dipende dalla frequenza della radiazione X, ma soltanto dalla differenza di fase tra i due fasci diffratti. Possiamo quindi ignorare il termine $e^{i\omega t}$ nell'equazione 31.20 e definire $F(h)$, il fattore di struttura lungo l'asse **a** del cristallo, nel modo seguente

$$F(h) = f_1 + f_2 e^{i\phi} = f_1 + f_2 e^{2\pi i h x/a} \tag{31.22}$$

in cui ϕ è dato dall'equazione 31.18. L'intensità (equazione 31.21) è dunque proporzionale a $|F(h)|^2$.

La generalizzazione dell'equazione 31.22 a tre dimensioni per una cella unitaria che contiene atomi di tipo j situati nei punti x_j, y_j e z_j, ci dà

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j/a + ky_j/b + lz_j/c)} \tag{31.23}$$

dove a, b e c sono le lunghezze dei tre lati della cella unitaria, f_j è il fattore di diffusione di un atomo di tipo j e hkl sono gli indici di Miller dei piani che diffrangono. Le coordinate x_j, y_j e z_j vengo comunemente espresse in unità di a, b e c, le lunghezze delle celle unitarie, nel qual caso l'equazione 31.23 può essere riscritta come

$$F(hkl) = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx'_j + ky'_j + lz'_j)} \tag{31.24}$$

dove $x'_j = x_j/a$, $y'_j = y_j/b$ e $z'_j = z_j/c$. La quantità $F(hkl)$ si chiama *fattore di struttura* del cristallo. Generalizzando l'equazione 31.21 a tre dimensioni vediamo che l'intensità delle macchie di diffrazione da un cristallo è proporzionale al quadrato dell'ampiezza del fattore di struttura, quindi $I \propto |F(hkl)|^2$. Così, se $F(hkl) = 0$ per un qualche insieme di indici di Miller h, k e l, allora quei piani non daranno luogo a una macchia di diffrazione. L'esempio seguente fornisce un'illustrazione di tale risultato.

ESEMPIO 31.9 Ricavare un'espressione per il fattore di struttura di una cella cubica a corpo centrato di atomi identici. I piani hkl del cristallo danno tutti origine a macchie di diffrazione?

Soluzione

Nell'esempio 31–4, abbiamo dimostrato che le coordinate dei punti reticolari in una cella cubica a corpo centrato sono (0,0,0), (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (1,1,0), (1,0,1), (0,1,1), (1,1,1) e (1/2,1/2,1/2). L'unità della distanza è a, la lunghezza del lato della cella cubica, così queste coordinate corrispondono a quelle date nell'equazione 31.24. Ciascun punto reticolare al vertice viene condiviso da 8 celle unitarie, perciò dobbiamo moltiplicare l'efficienza di diffusione di ciascun punto reticolare al vertice per 1/8. Usando l'equazione 31.24 e ponendo $a = b = c$, poiché la cella unitaria è cubica, abbiamo

$$\begin{aligned} F(hkl) = \tfrac{1}{8} f[&e^{2\pi i(0+0+0)} + e^{2\pi i(h+0+0)} + e^{2\pi i(0+k+0)} \\ &+ e^{2\pi i(0+0+l)} + e^{2\pi i(h+k+0)} + e^{2\pi i(h+0+l)} + e^{2\pi i(0+k+l)} \\ &+ e^{2\pi i(h+k+l)}] + f[e^{2\pi i(h/2+k/2+l/2)}] \end{aligned}$$

Adesso, $e^{2\pi i} = \cos 2\pi + i\sin 2\pi = 1$ e $e^{\pi i} = -1$, perciò la precedente espressione si semplifica in

$$F(hkl) = \tfrac{1}{8} f[1^0 + 1^h + 1^k + 1^l + 1^{h+k} + 1^{h+l} + 1^{k+l} + 1^{h+k+l}] + f(-1)^{h+k+l}$$

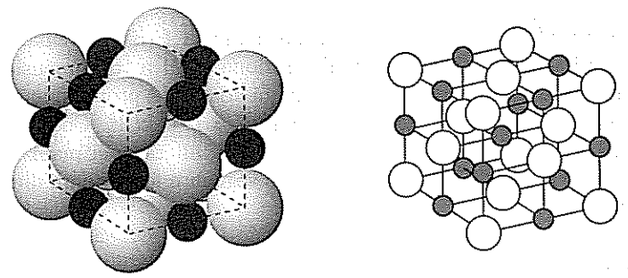
Ma $1^n = 1$ per tutti gli n, così

$$F(hkl) = \tfrac{1}{8} f[8] + f(-1)^{h+k+l} = f[1 + (-1)^{h+k+l}]$$

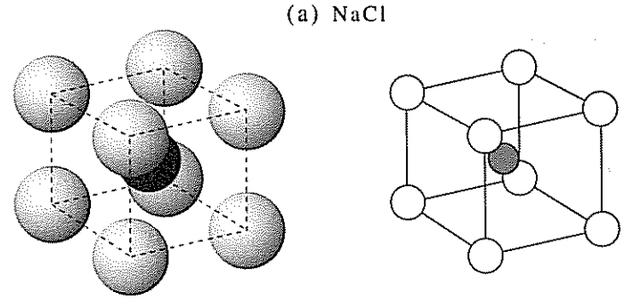
Se $h + k + l$ è un numero pari, allora $F(hkl) = 2f$. Se $h + k + l$ è dispari, allora si ha $F(hkl) = 0$. Pertanto, solo i piani reticolari per i quali $h + k + l$ è pari danno luogo a una macchia di diffrazione. L'esercizio 31–37 mostra che vi sono riflessioni per tutti i valori interi di h, k e l per una cella unitaria cubica primitiva e che esistono riflessioni se h, k e l sono tutti pari o tutti dispari nel caso di una cella cubica a facce centrate.

Il cloruro di sodio e il cloruro di potassio cristallizzano in due reticoli cubici a facce centrate compenetrati (si veda la figura 31.18a nel caso di NaCl). Vi sono 27 ioni che contribuiscono a formare la cella unitaria. Ciascun catione centrato ai vertici della cella unitaria viene condiviso da otto celle unitarie. I cationi centrati nelle facce vengono condivisi da due celle unitare. Dunque, esistono (1/8)8 +

$1/2(6) = 4$ cationi per cella unitaria. L'anione al centro della cella unitaria è completamente contenuto all'interno della cella. Gli anioni rimanenti sono centrati negli spigoli della cella unitaria e sono quindi condivisi da quattro celle unitarie. Così, vi sono $1 + (1/4)12 = 4$ ioni di cloro per cella unitaria, cioè quattro unità di NaCl o KCl per ogni cella.



(a) NaCl



(b) CsCl

Figura 31.18
Rappresentazioni a riempimento spaziale e a "palline e asticelle" delle celle unitarie di (a) NaCl e (b) CsCl. Le diverse strutture cristalline nei due casi sono una diretta conseguenza delle dimensioni relative dei cationi e degli anioni.

Possiamo determinare i fattori di struttura per il cloruro di sodio o per il cloruro di potassio facendo uso dell'equazione 31.24. Siano f_+ e f_- i fattori di diffusione rispettivamente per i cationi e gli anioni. Sostituendo le posizioni dei vari ioni della cella unitaria nell'equazione 31.24 (esercizio 31–41), si trova che il fattore di struttura per il cloruro di sodio o per il cloruro di potassio è

$$\begin{aligned} F(hkl) &= f_+[1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}] \\ &\quad + f_-[(-1)^{h+k+l} + (-1)^h + (-1)^k + (-1)^l] \end{aligned} \tag{31.25}$$

L'equazione 31.25 mostra che

$$\begin{aligned} F(hkl) &= 4(f_+ + f_-) \qquad h, k \text{ e } l \text{ sono tutti pari} \\ F(hkl) &= 4(f_+ - f_-) \qquad h, k \text{ e } l \text{ sono tutti dispari} \end{aligned} \tag{31.26}$$

Se due degli indici sono pari e il terzo è dispari (o due indici sono dispari e il terzo è pari), allora $F(hkl) = 0$. Siccome l'intensità è proporzionale al quadrato dell'ampiezza del fattore di struttura, le equazioni 31.26 mostramo che l'intensità delle macchie di diffrazione dai piani aventi hkl tutti pari sarà maggiore dell'intensità delle macchie di diffrazione dai piani aventi hkl tutti dispari. Questo risultato è ciò che si osserva.

Le equazioni 31.26 rivelano inoltre che se i fattori di diffusione dei due ioni sono quasi uguali, la diffusione dai piani aventi hkl tutti dispari sarà molto debole. Come accennato in precedenza, anche il cloruro di potassio cristallizza in un reticolo cubico a facce centrate. Diversamente però da NaCl(s), KCl(s) non presenta macchie di diffrazione corrispondenti alla diffusione dai piani hkl in cui h, k e l sono tutti dispari. Dal momento che K^+ e Cl^- sono isoelettronici, i fattori di diffusione di questi due ioni sono essenzialmente identici. Come risultato, il fattore di struttura per la diffusione dai piani con hkl tutti dispari è essenzialmente nullo (si vedano le equazioni 31.26).

La figura 31.18b mostra la struttura di CsCl(s), che è uguale a quella di CsBr(s) e CsI(s). Il fattore di diffusione per questo tipo di cella unitaria è (esercizio 31–42)

$$\begin{aligned} F(hkl) &= (f_+ + f_-) \qquad h, k \text{ e } l \text{ sono tutti pari oppure solo uno di essi è pari} \\ F(hkl) &= (f_+ - f_-) \qquad h, k \text{ e } l \text{ sono tutti dispari oppure solo uno di essi è dispari} \end{aligned}$$

31.5. Il fattore di struttura e la densità elettronica sono in relazione tramite una trasformata di Fourier

Nel paragrafo precedente, abbiamo raffigurato il cristallo come un insieme di atomi posizionati nei punti (x_j, y_j, z_j) della cella unitaria. Poi abbiamo definito il fattore di struttura in termini della diffusione dei raggi X da parte di atomi situati in ciascuna delle posizioni nella cella unitaria. Sia nei cristalli atomici, sia in quelli molecolari, la densità degli elettroni non è localizzata in singoli punti all'interno della cella unitaria. Perciò, il nostro modello della diffrazione dei raggi X in termini di centri di diffusione puntiformi è in una qualche maniera semplicistico. Piuttosto, dovremmo considerare la cella unitaria del cristallo come dotata di una distribuzione continua della densità elettronica $\rho(x, y, z)$. Il fattore di struttura (equazione 31.23) non è più semplicemente una somma su atomi discreti, ma ora diventa un integrale sulla distribuzione continua della densità elettronica nella cella unitaria:

$$F(hkl) = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)} dx dy dz \tag{31.27}$$

L'intero cristallo viene costruito riproducendo la cella unitaria in tre dimensioni. Ogni cella unitaria riprodotta possiede lo stesso fattore di struttura, perciò per un cristallo di dimensioni A, B e C rispettivamente lungo gli assi **a**, **b** e **c**,

$$F(hkl) \propto \int_0^A \int_0^B \int_0^C \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)} dx dy dz$$

La densità elettronica $\rho(x, y, z)$ è nulla al di fuori del cristallo. Così, gli estremi di questi integrali si possono far variare da $-\infty$ a ∞ senza modificare il valore dell'integrale

$$F(hkl) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)} dx dy dz \tag{31.28}$$

L'equazione 31.28 mostra che $F(hkl)$ è in relazione con $\rho(x, y, z)$ attraverso quella che viene chiamata una trasformata di Fourier. Una delle conseguenze di questa relazione tramite trasformata di Fourier è che $\rho(x, y, z)$ è data da

$$\rho(x, y, z) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) e^{-2\pi i(hx/a + ky/b + lz/c)} \tag{31.29}$$

Come appreso nel paragrafo 31–4, $I(hkl)$, l'intensità della radiazione X diffusa dal piano hkl del cristallo, è proporzionale al quadrato dell'ampiezza del fattore

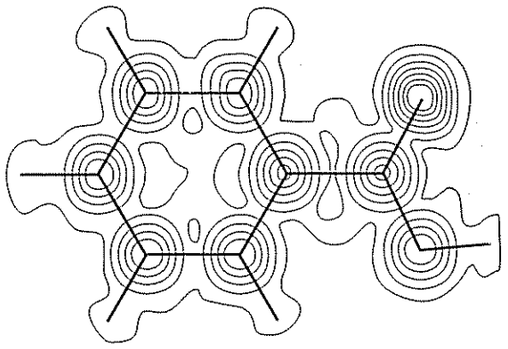


Figura 31.19
Diagramma della densità elettronica di una molecola di acido benzoico determinato dall'immagine di diffrazione dei raggi X di un cristallo di materiale. Ciascuna linea di contorno corrisponde a un valore costante della densità elettronica. Le posizioni dei nuclei possono essere dedotte facilmente da questo diagramma e sono rappresentate dai vertici delle linee continue.

di struttura, $I(hkl) \propto |F(hkl)|^2$. Le immagini di diffrazione sperimentali danno $|F(hkl)|^2$. Per calcolare $\rho(x,y,z)$ usando l'equazione 31.29 abbiamo bisogno di determinare $F(hkl)$. Dal momento che $F(hkl)$ è una grandezza complessa, possiamo scrivere $F(hkl)$ in termini della somma

$$F(hkl) = A(hkl) + iB(hkl) \tag{31.30}$$

L'intensità è allora

$$\begin{aligned} I(hkl) \propto |F(hkl)|^2 &= [A(hkl) + iB(hkl)][A(hkl) - iB(hkl)] \\ &= [A(hkl)]^2 + [B(hkl)]^2 \end{aligned} \tag{31.31}$$

Purtroppo, $A(hkl)$ e $B(hkl)$ non vengono determinate individualmente da esperimenti di diffrazione. Viene misurata soltanto la somma dei loro quadrati. Il problema di determinare $A(hkl)$ e $B(hkl)$ dalle misurazioni di $I(hkl)$ si chiama *problema della fase*. I cristallografi hanno sviluppato vari metodi per aggirare il problema della fase. La figura 31.19 illustra un diagramma della densità elettronica dell'acido benzoico, determinato dall'immagine di diffrazione dei raggi X su un singolo cristallo di materiale. Ciascuna linea di contorno della figura corrisponde a un valore costante della densità elettronica. Le posizioni dei nuclei si deducono facilmente dal diagramma della densità elettronica, da cui si possono determinare informazioni sulla lunghezza e sull'angolo di legame. Oggigiorno, i cristallografi possono ottenere e interpretare i diagrammi della densità elettronica di grandi sistemi chimici, compresi frammenti di DNA e proteine.

31.6. Le molecole di gas possono subire un adsorbimento fisico o chimico sulla superficie di un solido

Nel 1834, il chimico inglese Michael Faraday asserì che il primo passaggio di una reazione catalizzata su superficie era l'adesione della molecola di reagente alla superficie del solido. In origine, si credeva che l'effetto principale della superficie fosse quello di produrre una concentrazione locale di reagente molto più elevata che nella fase gassosa. Siccome la legge cinetica dipende dalla concentrazione di reagente, questo effetto porterebbe quindi ad un aumento della velocità di reazione. Oggigiorno, i ricercatori hanno confermato che l'adesione delle molecole alla superficie è in effetti il primo passaggio di una reazione catalizzata su superficie. Tuttavia, come impareremo nel resto di questo capitolo, la superficie del solido gioca un ruolo molto più importante rispetto a quello di aumentare semplicemente la concentrazione apparente delle molecole di reagente.

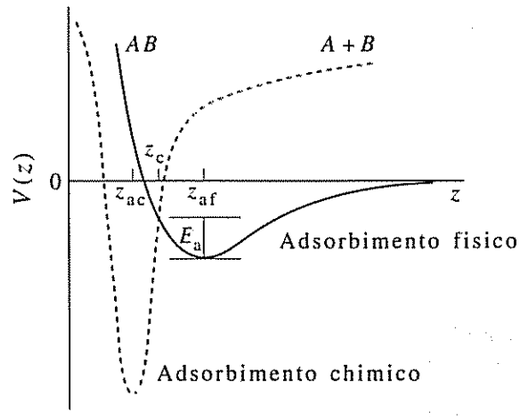


Figura 31.20
Curve unidimensionali dell'energia potenziale per l'adsorbimento fisico della molecola AB (curva continua) e per l'adsorbimento chimico dissociativo di AB (curva tratteggiata). La grandezza z è la distanza dalla superficie. Nello stato di adsorbimento fisico, la molecola AB è legata alla superficie per mezzo di forze di van der Waals. Nello stato di adsorbimento chimico, il legame AB è rotto e i singoli atomi sono legati in modo covalente a quelli del metallo sulla superficie. I punti z_{ac} e z_{af} sono le lunghezze di legame superficie-molecola rispettivamente del caso di adsorbimento chimico e di adsorbimento fisico. Le due curve di energia potenziale si intersecano in z_c. L'energia di attivazione per la conversione da adsorbimento fisico a adsorbimento chimico si misura dalla base del potenziale di adsorbimento fisico ed è E_a.

Una molecola che si avvicina ad una superficie subisce l'effetto di un potenziale attrattivo. Il processo di intrappolare le molecole o gli atomi che colpiscono una superficie si chiama *adsorbimento*. La molecola adsorbita (o l'atomo adsorbito) si chiama *adsorbato*, e ci si riferisce alla superficie come al *substrato*. L'adsorbimento è sempre un processo esotermico, quindi $\Delta_{ads}H < 0$.

Esistono due tipi di processi di adsorbimento che necessitano una distinzione. Il primo si chiama *adsorbimento fisico* (o fisiadsorbimento). Nell'adsorbimento fisico, le forze attrattive tra il substrato e l'adsorbato derivano dalle interazioni di van der Waals. Questo processo porta a una debole interazione tra l'adsorbato e il substrato, e l'energia del legame substrato-adsorbato è tipicamente minore di 20 kJ·mol^{-1}. Il legame adsorbato-substrato è lungo se confrontato con la lunghezza del legame covalente o ionico caratteristica degli atomi di metallo che costituiscono il volume del solido.

Il secondo tipo di adsorbimento si chiama *adsorbimento chimico* (o chemiadsorbimento) e fu proposto per la prima volta dal chimico americano Irving Langmuir nel 1916. Nell'adsorbimento chimico, l'adsorbato è legato al substrato per mezzo di forze covalenti o ioniche, in modo molto simile a ciò che accade tra gli atomi legati di una molecola. Nel chemiadsorbimento, il legame di una molecola si rompe e si formano nuovi legami chimici tra i frammenti molecolari e il substrato. Diversamente dall'adsorbimento fisico, l'energia del legame substrato-adsorbato per un substrato chemiadsorbito è grande; valori tipici si trovano tra 250 e 500 kJ·mol^{-1}. In aggiunta, la lunghezza del legame substrato-adsorbato è minore per una molecola chemiadsorbita che per una molecola fisiadsorbita. Siccome l'adsorbimento chimico implica la formazione di legami chimici sulla superficie, un solo strato di molecole, o *monostrato*, può essere chemiadsorbito sulla superficie.

Originariamente, Lennard-Jones descrisse gli stati di adsorbimento chimico e di adsorbimento fisico in termini di curve di energia potenziale unidimensionali. Tale modello assume che il substrato abbia un solo tipo di sito legante e che non è importante né l'angolo con il quale l'adsorbato si avvicina al substrato né l'orientazione dell'adsorbato rispetto al substrato. Se le cose stanno così, l'energia potenziale dipende soltanto da z, la distanza tra il substrato e l'adsorbato. La figura 31.20 illustra il grafico unidimensionale delle curve di energia potenziale per l'adsorbimento di una molecola biatomica, AB, su una superficie. Poniamo che per definizione $V(z) = 0$ corrisponde a una distanza infinita tra il substrato e la molecola biatomica. Si consideri in primo luogo la curva di energia potenziale dell'adsorbimento fisico. Al diminuire della distanza fra adsorbato e substrato, la molecola sente una forza attrattiva, perciò l'energia potenziale diventa negativa.

L'energia potenziale raggiunge un minimo in z_{af} ("af" sta per adsorbimento fisico), e per distanze minori di z_{af}, il potenziale è repulsivo. La distanza z_{af} è la lunghezza di legame di equilibrio substrato-adsorbato per la molecola fisiadsorbita.

Ora si consideri la curva di energia potenziale di adsorbimento chimico. L'adsorbimento chimico di una molecola biatomica implica la rottura del legame molecolare tra i due atomi e la successiva formazione di legami tra i frammenti atomici e il substrato. Questo processo viene denominato comunemente *adsorbimento chimico dissociativo*. In confronto con il potenziale di adsorbimento fisico, il potenziale di adsorbimento chimico avrà una profondità maggiore e una minore lunghezza di legame substrato-adsorbato, z_{ac} (ac sta per adsorbimento chimico), (figura 31.20). Il desorbimento diretto degli atomi dal substrato genera atomi liberi nella fase gassosa. Quindi, per grandi valori di z, il potenziale di adsorbimento chimico è positivo e, a distanza infinita, la differenza di energia fra il potenziale di adsorbimento chimico e quello di adsorbimento fisico è semplicemente l'energia del legame biatomico.

Dal momento che la lunghezza di legame substrato-adsorbato per la molecola fisiadsorbita è maggiore di quella chemiadsorbita, le molecole che subiscono un adsorbimento chimico su una superficie possono essere inizialmente intrappolate in uno stato di adsorbimento fisico. In tal caso, si dice che la molecola fisiadsorbita è un *precursore* della molecola chemiadsorbita. Osserviamo che le due superfici di energia potenziale della figura 31.20 si intersecano alla distanza z_c dalla superficie. Se la molecola può saltare da una superficie di energia potenziale all'altra nel punto z_c, possiamo pensare alla molecola che passa dallo stato di adsorbimento fisico a quello chimico come ad una reazione chimica avente energia di attivazione pari a E_a. Nel caso dell'intersezione tra le curve illustrata nella figura 31.20, la barriera verso l'adsorbimento chimico è minore dell'energia del legame substrato–AB. Vi sono casi conosciuti, per esempio H_2 sulla superficie 110 del rame, per i quali l'energia all'intersezione tra le curve è maggiore dell'energia del legame substrato–AB (esercizio 31–46).

31.7. Le isoterme sono grafici del ricoprimento della superficie in funzione della pressione del gas a temperatura costante

Il grafico del ricoprimento della superficie in funzione della pressione del gas a temperatura costante si chiama *isoterma di adsorbimento*. In questo paragrafo, impareremo che si possono sfruttare le isoterme di adsorbimento per determinare la costante di equilibrio della reazione adsorbimento-desorbimento, la concentrazione di siti superficiali disponibili per l'adsorbimento e l'entalpia di adsorbimento.

L'espressione più semplice di un'isoterma di adsorbimento fu ricavata per la prima volta da Langmuir nel 1918. Langmuir suppose che le molecole adsorbite non interagissero fra loro, che l'entalpia di adsorbimento fosse indipendente dal grado di ricoprimento superficiale e che vi fosse un numero finito di siti superficiali in cui una molecola può essere adsorbita. I processi di adsorbimento e di desorbimento sono rappresentati dalla trasformazione elementare reversibile

$$A(g) + S(s) \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} A\text{–}S(s) \qquad K_c = \frac{k_a}{k_d} = \frac{[A\text{–}S]}{[A][S]} \tag{31.32}$$

dove k_a e k_d sono le costanti di velocità dell'adsorbimento e del desorbimento, rispettivamente. Il fatto che k_a e k_d siano costanti indipendenti dall'estensione del ricoprimento della superficie implica che le molecole adsorbite non interagiscono fra loro. Sia σ_0 la concentrazione di siti superficiali in unità di m^{-2}. Se la frazione di siti superficiali occupata da un adsorbato è θ, allora σ, la concentrazione

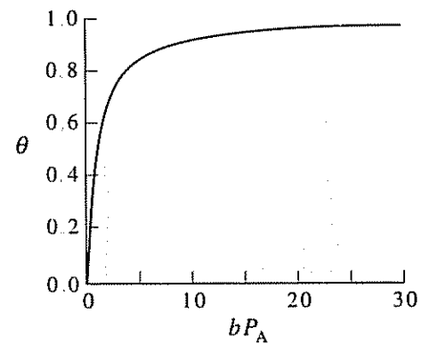


Figura 31.21
Rappresentazione grafica dell'equazione 31.36. La frazione di superficie coperta, θ, è una funzione non lineare della pressione del gas.

di adsorbato sulla superficie, è $\theta\sigma_0$ e la concentrazione dei siti superficiali vuoti è data da $\sigma_0 - \theta\sigma_0 = (1-\theta)\sigma_0$. Adesso assumiamo che la velocità di desorbimento sia proporzionale al numero di siti superficiali occupati e che la velocità di adsorbimento dalla fase gassosa sia proporzionale sia al numero di siti superficiali disponibili (non occupati), sia alla densità numerica della molecola nella fase gassosa. Matematicamente, le velocità di desorbimento e di adsorbimento sono date da

$$\text{velocità di desorbimento} = v_d = k_d\theta\sigma_0 \tag{31.33}$$

e

$$\text{velocità di adsorbimento} = v_a = k_a(1-\theta)\sigma_0[A] \tag{31.34}$$

dove [A] è la densità numerica o la concentrazione di A(g). All'equilibrio, queste velocità devono essere uguali, perciò

$$k_d\theta = k_a(1-\theta)[A]$$

cioè

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{K_c[A]} \tag{31.35}$$

in cui $K_c = k_a/k_d$ è la costante di equilibrio delle concentrazioni per l'equazione 31.32. In generale, si misura la pressione di A(g) e non la sua concentrazione. Se la pressione di A(g) è abbastanza bassa da poter usare la legge dei gas ideali, allora abbiamo $[A] = P_A/k_BT$. Se definiamo $b = K_c/k_BT$, l'equazione 31.35 diviene

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{bP_A} \tag{31.36}$$

L'equazione 31.36 viene chiamata isoterma di adsorbimento di Langmuir. La figura 31.21 illustra il grafico di θ in funzione di bP_A. Notare che quando la pressione diventa grande θ tende a uno, che corrisponde all'adsorbimento di un monostrato sulla superficie. L'esempio 31–10 fa vedere come si possa determinare b e il numero totale di siti superficiali disponibili a partire dall'isoterma di adsorbimento di Langmuir.

ESEMPIO 31.10 I dati sperimentali di adsorbimento sono spesso riportati come il volume equivalente di gas, V, che viene adsorbito sulla superficie a una certa temperatura e pressione. In genere, questo volume viene riportato nelle tavole come il volume che il gas occuperebbe alla pressione di una atmosfera a 273.15 K (0 °C). Langmuir studiò l'adsorbimento di N_2(g) su una superficie di mica a 273.15 K.

Dai dati presentati sotto, determinare i valori di b e di V_m, il volume del gas che corrisponde al ricoprimento con un monostrato. Fare uso di questo valore di V_m per determinare il numero totale di siti superficiali.

$P/10^{-12}$ torr	$V/10^{-8}$ m^3
2.55	3.39
1.79	3.17
1.30	2.89
0.98	2.62
0.71	2.45
0.46	1.95
0.30	1.55
0.21	1.23

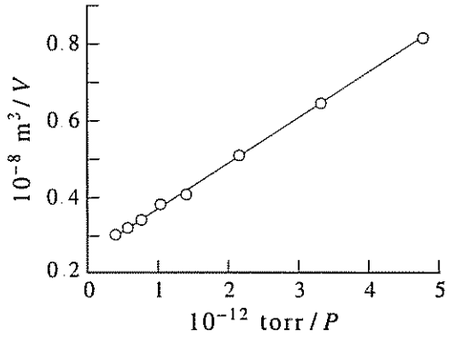
Soluzione
Un monostrato corrisponde a $\theta = 1$. Quando $\theta = 1$, il volume V_m viene adsorbito sulla superficie. Il valore di θ viene poi messo in relazione con V_m attraverso

$$\theta = \frac{V}{V_m}$$

Sostituendo questa espressione di θ nell'equazione 31.36 e riordinando il risultato, abbiamo

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{PbV_m} + \frac{1}{V_m}$$

Da questa equazione, vediamo che il grafico di $1/V$ in funzione di $1/P$ è una retta di pendenza pari a $1/bV_m$ e intercetta uguale a $1/V_m$. La seguente figura illustra tale grafico.



L'intercetta è 0.252, dando $V_m = 3.96\times10^{-8}$ m^3. La pendenza è 1.18×10^{-5} torr m^{-3}, da cui troviamo $b = 2.14 \times 10^{12}$ torr^{-1}.

A 0.00 °C e 1.00 atm, 1 mol di gas occupa 2.24×10^{-2} m^3. Così, il numero di moli di gas nel volume V_m è

$$\frac{3.96 \times 10^{-8}\ \text{m}^3}{2.24 \times 10^{-2}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}} = 1.77 \times 10^{-6}\ \text{mol}$$

che corrisponde a

$$(6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1})(1.77 \times 10^{-6}\ \text{mol}) = 1.06 \times 10^{18}\ \text{molecole}$$

Dal momento che ogni molecola occupa un solo sito superficiale, sulla superficie vi sono 1.06×10^{18} siti. Se il substrato di mica fosse un quadrato di 0.010 m, la concentrazione di siti superficiali sarebbe

$$\sigma_0 = \frac{1.06 \times 10^{18}\ \text{molecole}}{(0.010\ \text{m})^2} = 1.06 \times 10^{22}\ \text{m}^{-2}$$

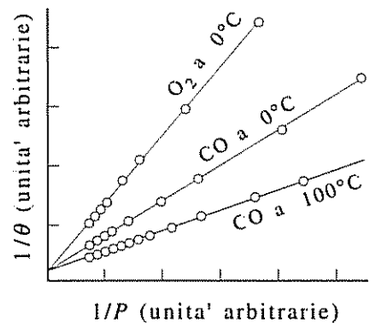


Figura 31.22
Grafico di $1/\theta$, l'inverso della frazione di siti superficiali occupati, in funzione di $1/P$ per O_2(g) e CO(g) adsorbiti sulla silice. I dati sono ben descritti dall'isoterma di adsorbimento di Langmuir (equazione 31.36). Le linee continue sono il miglior adattamento (*best fit*) dell'isoterma di adsorbimento di Langmuir ai dati sperimentali.

La figura 31.22 mostra che i dati sperimentali sull'adsorbimento di ossigeno e monossido di carbonio su una superficie di silice sono ben descritti dall'isoterma di adsorbimento di Langmuir. L'esempio 31–11 ricava l'isoterma di adsorbimento nel caso in cui una molecola biatomica si dissocia per adsorbimento sulla superficie. Si possono ricavare le isoterme di adsorbimento di Langmuir per molti modelli cinetici di adsorbimento differenti.

ESEMPIO 31.11 Ricavare l'isoterma di adsorbimento di Langmuir nel caso in cui una molecola biatomica si dissocia per adsorbimento sulla superficie.

Soluzione
Questa reazione si può scrivere come segue

$$A_2(g) + 2\,S(s) \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} 2\,A\text{–}S(s) \qquad K_c = \frac{k_a}{k_d} = \frac{[A\text{–}S]^2}{[A_2][S]^2}$$

Siccome nei processi di adsorbimento e di desorbimento sono coinvolti due siti superficiali, le velocità di adsorbimento, v_a, e desorbimento, v_d, sono

$$v_a = k_a[A_2](1-\theta)^2\sigma_0^2$$

$$v_d = k_d\theta^2\sigma_0^2$$

All'equilibrio, queste velocità sono uguali, pertanto

$$k_a[A_2](1-\theta)^2 = k_d\theta^2$$

da cui troviamo

$$\theta = \frac{K_c^{1/2}[A_2]^{1/2}}{1 + K_c^{1/2}[A_2]^{1/2}}$$

In termini di P_{A_2}, la pressione di A_2, si ha

$$\theta = \frac{b_{A_2}^{1/2}P_{A_2}^{1/2}}{1 + b_{A_2}^{1/2}P_{A_2}^{1/2}} \qquad (1)$$

dove $b_{A_2} = K_c/k_BT$. Possiamo riscrivere l'equazione 1 come

$$\frac{1}{\theta} = 1 + \frac{1}{b_{A_2}^{1/2}P_{A_2}^{1/2}}$$

da cui osserviamo che il grafico di $1/\theta$ in funzione di $1/P_{A_2}^{1/2}$ produce una linea retta di pendenza $1/b_{A_2}^{1/2}$ e intercetta 1.

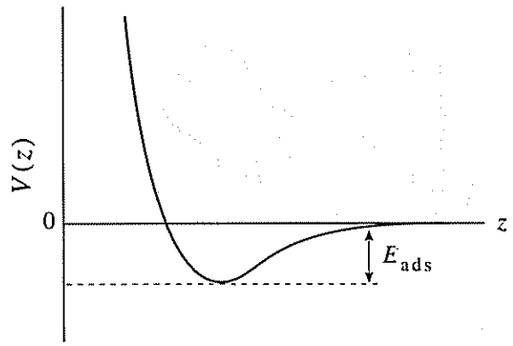


Figura 31.23
Curva unidimensionale di energia potenziale per l'adsorbimento molecolare. La profondità della buca, E_{ads}, è il calore di adsorbimento col segno cambiato, $\Delta_{ads}H$.

L'inverso della costante di velocità k_d nella isoterma di adsorbimento di Langmuir possiede un'interessante interpretazione fisica. Si consideri la curva unidimensionale di energia potenziale illustrata nella figura 31.23. Osserviamo che bisogna aggiungere al sistema un'energia uguale a $E_{ads} = -\Delta_{ads}H$ per rompere il legame adsorbato-substrato. Sperimentalmente, k_d, la costante di velocità per il desorbimento di una molecola dalla superficie, obbedisce a un'espressione del tipo di quella di Arrhenius

$$k_d = \tau_0^{-1} e^{-E_{ads}/RT} \tag{31.37}$$

dove $E_{ads} = -\Delta_{ads}H$, l'entalpia di adsorbimento, e τ_0 è una costante il cui valore è tipicamente $\approx 10^{-12}$ s. L'inverso di k_d, che possiede le unità del tempo, si chiama *tempo di permanenza*, τ, di una molecola sulla superficie. Si può esprimere l'equazione 31.37 in termini di τ prendendo il suo inverso:

$$\tau = \tau_0 e^{E_{ads}/RT} \tag{31.38}$$

ESEMPIO 31.12 L'entalpia di assorbimento di CO sul palladio è -146 kJ mol^{-1}. Fare una stima del tempo di permanenza di una moelcola di CO su una superficie di palladio a 300 K e 500 K. (Assumere che $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-12}$ s.)

Soluzione
Il tempo di permanenza è dato dall'equazione 31.38

$$\tau = \tau_0 e^{E_{ads}/RT}$$

A $T = 300$ K, abbiamo

$$\begin{aligned} \tau &= (1.0 \times 10^{-12}\ \text{s}) \exp\left\{\frac{146 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}}{(8.314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})(300\ \text{K})}\right\} \\ &= 2.6 \times 10^{13}\ \text{s} \end{aligned}$$

e a $T = 500$ K

$$\begin{aligned} \tau &= (1.0 \times 10^{-12}\ \text{s}) \exp\left\{\frac{146 \times 10^3\ \text{J mol}^{-1}}{(8.314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})(500\ \text{K})}\right\} \\ &= 1800\ \text{s} \end{aligned}$$

Notare che il tempo di permanenza è molto sensibile alla temperatura.

Va ricordato che l'isoterma di adsorbimento di Langmuir si applica solo a un monostrato. In molti casi, le molecole possono essere adsorbite su uno strato di altre molecole adsorbite. Esistono modelli che possono tener conto di questo adsorbimento in più strati; uno di questi viene presentato nell'esercizio 31–68.

31.8. L'isoterma di adsorbimento di Langmuir si può utilizzare per ricavare le leggi cinetiche delle reazioni in fase gassosa catalizzate su superficie

Si consideri la catalisi superficiale della seguente reazione del primo ordine in fase gassosa

$$\text{A(g)} \xrightarrow{k_{oss}} \text{B(g)}$$

tale che la legge cinetica osservata sia data da

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_{oss} P_{\text{A}} \tag{31.39}$$

Proporremo che questa reazione abbia luogo attraverso il seguente meccanismo a due stadi

$$\text{A(g)} \xrightleftharpoons{k_a} \text{A(ads)} \xrightleftharpoons{k_1} \text{B(g)}$$

Il primo stadio è l'adsorbimento di A(g) sulla superficie. Una volta adsorbita, la molecola reagisce per formare i prodotti, che poi sono desorbiti immediatamente nella fase gassosa. La legge cinetica per il secondo stadio del meccanismo di reazione si può scrivere come segue

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A(ads)}] = k_1 \sigma_{\text{A}} \tag{31.40}$$

dove σ_{A} è la concentrazione superficiale di A. Se vi fossero in totale σ_0 siti superficiali, allora $\sigma_{\text{A}} = \sigma_0\theta$. Facendo uso di un'isoterma di adsorbimento di Langmuir per descrivere θ (equazioni 31.35 e 31.36), la legge cinetica diventa

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1 \frac{\sigma_0 K_c[\text{A}]}{1 + K_c[\text{A}]} = k_1 \frac{\sigma_0 b P_{\text{A}}}{1 + b P_{\text{A}}} \tag{31.41}$$

A basse pressioni del gas, si ha $bP_{\text{A}} \ll 1$, quindi la legge cinetica diviene del primo ordine nella pressione dei reagenti,

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1 \sigma_0 b P_{\text{A}} = k_{oss} P_{\text{A}} \tag{31.42}$$

e abbiamo razionalizzato la legge cinetica osservata.

Ad alte pressioni del gas, abbiamo $bP_{\text{A}} \gg 1$ e l'equazione 31.41 diventa di ordine zero nella pressione dei reagenti,

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1 \sigma_0 = k_{oss} \tag{31.43}$$

Dunque, il meccanismo proposto porta alla previsione, sperimentalmente verificabile, che la velocità dovrebbe tendere ad un limite superiore all'aumentare della pressione. Gran parte delle reazioni vengono studiate a bassa pressione e secondo l'equazione 31.42 la costante di velocità osservata è uguale al prodotto $k_1\sigma_0 b$. Per determinare la costante di velocità k_1, bisogna determinare indipendentemente σ_0 e b. Sappiamo, grazie all'esempio 31–10, che questi valori si possono ottenere a partire dai dati sull'isoterma di adsorbimento

Lo stesso approccio generale si può sfruttare per ricavare espressioni della legge cinetica per la catalisi su superficie delle reazioni bimolecolari in fase gassosa. Di solito si usano due meccanismi per descrivere come le superfici catalizzano le reazioni bimolecolari in fase gassosa, il *meccanismo di Langmuir-Hinshelwood* e il *meccanismo di Eley-Rideal*. Ora illustriamo questi modelli applicandoli alla reazione di ossidazione di CO(g) da parte di O_2(g) su una superficie di platino. L'equazione bilanciata per la reazione di ossidazione tra CO(g) e O_2(g) è

$$2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) \tag{31.44}$$

Il meccanismo di Langmuir-Hinshelwood per questa reazione consiste in ciò che segue:

$$CO(g) \rightleftharpoons CO(ads)$$

$$O_2(g) \rightleftharpoons 2\ O(ads)$$

$$CO(ads) + O(ads) \xrightarrow{k_3} CO_2(g)$$

In questo meccanismo entrambi i reagenti sono in competizione per i siti superficiali. La molecola CO(g) viene adsorbita come tale e O_2(g) viene chemiadsorbita in modo dissociativo. La reazione quindi avviene tra una molecola di CO ed un atomo O adsorbiti, per produrre CO_2(g) molecolare, che è immediatamente desorbito dalla superficie di platino. Se assumiamo che i primi due stadi del meccanismo raggiungano istantaneamente l'equilibrio durante il corso della reazione, che il terzo stadio sia cineticamente determinante e che i gas abbiano un comportamento ideale, allora la legge cinetica del meccanismo di Langmuir-Hinshelwood è (esercizio 31–57)

$$v = \frac{k_3 b_{CO} b_{O_2}^{1/2} P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}{(1 + b_{O_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} + b_{CO} P_{CO})^2} \tag{31.45}$$

dove k_3 è la costante di velocità del terzo stadio del meccanismo, $b_{CO} = K_{CO}/k_B T$, $b_{O_2} = K_{O_2}/k_B T$, mentre K_{CO} e K_{O_2} sono le costanti di equilibrio dei primi due stadi del meccanismo di Langmuir-Hinshelwood.

ESEMPIO 31.13 Si consideri la legge cinetica data dall'equazione 31.45. Si determini la forma della legge cinetica se (a) la superficie è scarsamente ricoperta di reagenti e (b) l'adsorbimento sulla superficie di CO(g) è molto più ampio dell'adsorbimento di O_2(g)

Soluzione
Questo esempio richiede di considerare il caso limite dell'espressione generale della velocità data dall'equazione 31 45.
(a) Se la superficie è scarsamente ricoperta, allora $b_{O_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} + b_{CO} P_{CO} \ll 1$, perciò il denominatore dell'equazione 31.45 è approssimativamente uguale a 1 e la velocità è

$$v = k_3 b_{CO} b_{O_2}^{1/2} P_{CO} P_{O_2}^{1/2}$$

(b) Se l'adsorbimento sulla superficie di CO(g) è molto più esteso dell'adsorbimento di O_2(g), il denominatore delle legge cinetica scritta nell'equazione 31.45 è dominato dal termine $b_{CO}P_{CO}$ e la legge cinetica diventa

$$v = \frac{k_3 b_{CO} b_{O_2}^{1/2} P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}{(b_{CO} P_{CO})^2} = \frac{k_3 b_{O_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2}}{b_{CO} P_{CO}}$$

Il meccanismo di Eley-Rideal propone che l'ossidazione avvenga attraverso i seguenti tre stadi:

$$O_2(g) \rightleftharpoons 2\,O(ads)$$

$$CO(g) \rightleftharpoons CO(ads)$$

$$CO(g) + O(ads) \xrightarrow{k_3} CO_2(g)$$

Anche se CO(g) e O_2(g) possono essere entrambi adsorbiti sulla superficie, la reazione non ha luogo tra i reagenti adsorbiti. Nel meccanismo di Eley-Rideal, O_2(g) è chemiadsorbito dissociativamente sulla superficie. Una collisione successiva tra una molecola di CO nella fase gassosa e un atomo adsorbito O genera poi CO_2 gassosa. In altre parole, la molecola CO(g) estrae un atomo di O dalla superficie. Se assumiamo che i gas abbiano un comportamento ideale, che i primi due stadi di questo meccanismo reggiungano istantaneamente l'equilibrio durante il corso della reazione e che il terzo stadio sia cineticamente determinante, allora la legge cinetica del meccanismo sopracitato è (esercizio 31–58)

$$v = \frac{k_3 b_{CO} b_{O_2}^{1/2} P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}{1 + b_{O_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2} + b_{CO} P_{CO}} \tag{31.46}$$

ESEMPIO 31.14 Si consideri la reazione data dall'equazione 31.44. Si faccia un grafico delle previsioni dei due modelli, le equazioni 31.45 e 31.46 in funzione della pressione parziale di CO(g) ad una pressione fissata di O_2(g).

Soluzione
Per prima cosa si considerino le espressioni limite delle leggi cinetiche quando $P_{CO} \ll P_{O_2}$ e quando $P_{CO} \gg P_{O_2}$.
(a) Legge cinetica di Langmuir-Hinshelwood: Se $P_{CO} \ll P_{O_2}$, possiamo trascurare $b_{CO}P_{CO}$ nel denominatore dell'equazione 31.45 per ottenere

$$v \approx \frac{k_3 b_{CO} b_{O_2}^{1/2} P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}{(1 + b_{O_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2})^2} \propto P_{CO}$$

per una pressione fissata di O_2(g). Se $P_{CO} \gg P_{O_2}$, allora

$$v \approx \frac{k_3 b_{CO} b_{O_2}^{1/2} P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}{(1 + b_{CO} P_{CO})^2} \propto \frac{1}{P_{CO}}$$

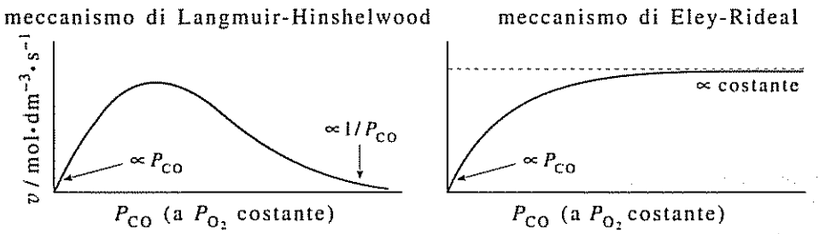
a pressione fissata di O_2(g) e grandi valori di P_{CO}.
(b) Legge cinetica di Eley-Rideal: Se $P_{CO} \ll P_{O_2}$, allora possiamo trascurare $b_{CO}P_{CO}$ nel denominatore dell'equazione 31 46 per ottenere

$$v \approx \frac{k_3 b_{CO} b_{O_2}^{1/2} P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}{1 + b_{O_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \propto P_{CO}$$

per una pressione fissata di O_2(g). Se $P_{CO} \gg P_{O_2}$, allora

$$v \approx \frac{k_3 b_{CO} b_{O_2}^{1/2} P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}{1 + b_{CO} P_{CO}} \approx \text{costante}$$

a pressione fissata di O_2(g) e grandi valori di P_{CO}. Dunque, vediamo che entrambe le leggi cinetiche prevedono lo stesso andamento quando $P_{CO} \ll P_{O_2}$, però un andamento diverso per $P_{CO} \gg P_{O_2}$. Di seguito è illustrata la variazione della velocità con la concentrazione di CO(g), a concentrazioni fissate di O_2(g), nel caso delle due leggi cinetiche.



Questi due meccanismi si possono poi distinguere misurando la velocità della reazione, dP_{CO_2}/dt, in funzione di P_{CO} ad una pressione costante di O_2(g).

Studi dettagliati sulla reazione fornita dall'equazione 31.44 dimostrano che essa avviene secondo il meccanismo di Langmuir-Hinshelwood. Oggigiorno, si pensa che la gran parte delle reazioni bimolecolari in fase gassosa catalizzate su superficie che sono state studiate nei dettagli, avvengano secondo il meccanismo di Langmuir-Hinshelwood, sebbene alcune abbiano luogo attraverso il meccanismo di Eley-Rideal.

31.9. La struttura di una superficie è diversa da quella del volume del solido

Fino ad ora, abbiamo ignorato la struttura microscopica della superficie. Il modello più semplice di una superficie è quello di assumere che essa sia perfettamente piatta e che la distanza fra gli atomi sia la stessa che c'è nel volume del solido. Ma le superfici sono realmente piatte e le distanze tra gli atomi sono influenzate dalla loro posizione? Queste domande sono di importanza centrale per la comprensione molecolare della chimica delle superfici. Ad esempio, se la superficie non è liscia ed esistono molti tipi diversi di siti superficiali, l'entalpia di adsorbimento può variare tra questi siti. Diversi siti di adsorbimento possono avere diverse barriere verso il desorbimento e possono anche presentare una reattività diversa. La comprensione delle reazioni chimiche sulle superfici richiede una conoscenza dettagliata della struttura atomica delle superfici.

Come risultato della messa a punto di varie tecniche di spettroscopia per lo studio delle superfici, ora sappiamo che molte superfici non sono piatte. La struttura atomica di una superficie è caratterizzata da numerose irregolarità che possono conferire alla superficie una notevole ruvidità. Per esempio, la figura 31.24 illustra la fotografia di una superficie di zinco ottenuta usando una tecnica chiamata *microscopia a scansione elettronica*. Sebbene questa fotografia non possa offrire una risoluzione su scala atomica, essa mette in evidenza che la superficie non è piatta ma consiste in una serie di terrazze a forma esagonale. Gli atomi di zinco posizionati lungo i bordi hanno un numero diverso di atomi confinanti rispetto a quelli che stanno nel mezzo di una terrazza. Per di più, i bordi non sono diritti ma hanno delle rientranze, perciò gli atomi situati in punti differenti lungo un bordo possono anche avere un numero diverso di atomi vicini. La figura 31.25 illustra alcune imperfezioni strutturali rinvenute sulle superfici. Le terrazze, i gradini e gli adatomi (singoli atomi) creano un certo numero di siti distinguibili in cui le molecole possono essere adsorbite.

Molti dispositivi spettroscopici sondano la superficie con elettroni di bassa energia. Una delle più importanti fra queste tecniche è conosciuta come *spettroscopia*

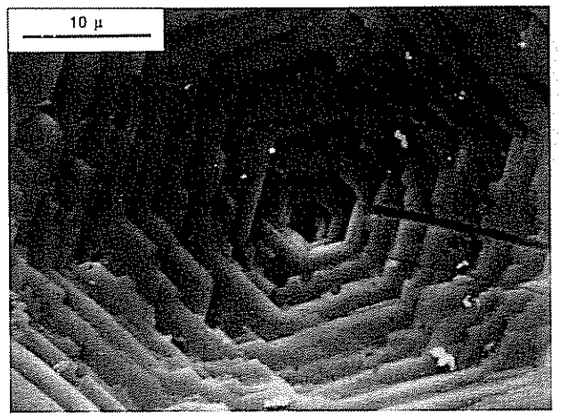


Figura 31.24
Una microfotografia a scansione elettronica di una superficie di zinco. La superficie non è piana, ma consiste di una serie di terrazze a forma esagonale. Il bordo di ciascuna terrazza è irregolare, indicando che gli atomi di zinco non sono sistemati in file perfettamente allineate lungo ogni data terrazza.

di diffrazione elettronica a bassa energia, ovvero LEED (*low-energy electron diffraction*). Gli elettroni che hanno energie comprese nell'intervallo che va da 5000 a 10 000 kJ·mol^{-1} vengono comunemente denominati elettroni di bassa energia e penetrano la superficie di un metallo solo di circa 500 pm. Questa penetrazione corrisponde solamente a pochi strati atomici. Quando gli elettroni di bassa energia colpiscono la superficie, essi diffondono. Alcuni elettroni diffondono elasticamente, cioè, senza alcuna perdita di energia; altri diffondono anelasticamente, scambiando la propria energia cinetica con i modi vibrazionali del reticolo metallico. Se la lunghezza d'onda di de Broglie degli elettroni è confrontabile con le distanze fra i piani atomici del metallo, gli elettroni diffusi elasticamente possono essere diffratti. Siccome gli elettroni penetrano solamente fino a pochi strati atomici dalla superficie, l'immagine di diffrazione è determinata dalla struttura atomica vicino e sulla superficie.

La struttura di una superficie cristallina dipende da come è tagliato il cristallo. Indichiamo esattamente la struttura della superficie specificando i tre indici di Miller *hkl* per il piano della superficie che corrisponde al piano cristallino immerso nel volume del metallo. Pertanto, una superficie 111 vuol dire che gli atomi sulla faccia del cristallo possiedono la stessa struttura che hanno nel piano cristallografico 111 (si veda il paragrafo 31–2). La figura 31.26 illustra un'immagine di diffrazione LEED nel caso della superficie 111 del platino. Le nitide macchie di diffrazione dell'immagine LEED si possono usare per determinare la distanza tra gli atomi vicino e sulla superficie. L'analisi dell'immagine di diffrazione LEED è simile a

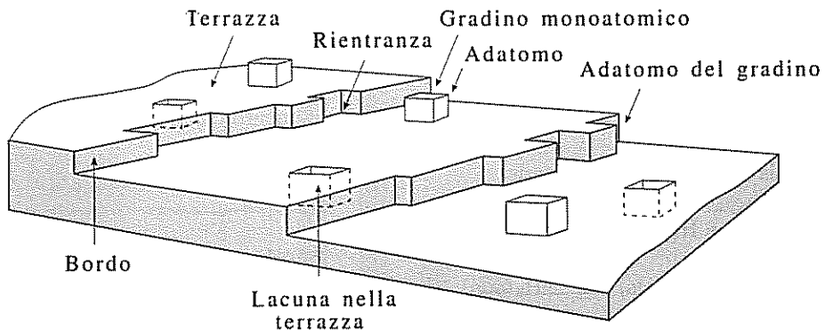
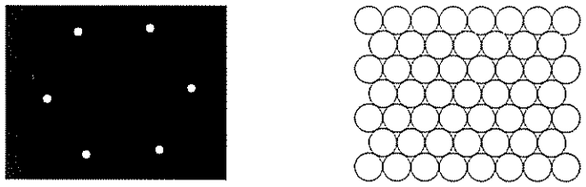


Figura 31.25
Illustrazione di alcuni dei possibili difetti strutturali che si presentano su una superficie. La superficie è caratterizzata da bordi, gradini e terrazze. I gradini possono essere una o più file di atomi. Inoltre, non c'è bisogno che essi siano diritti, il che dà origine a rientranze. I singoli atomi, o adatomi, possono trovarsi dovunque sulla terrazza. Nella terrazza possono anche esserci delle lacune, lasciando piccoli buchi nella superficie. Queste lacune sono indicate dai cubi tratteggiati



(a) (b)

Figura 31.26
(a) Immagine LEED della superficie 111 del platino. (b) Diagramma schematico della superficie 111 del platino.

quella usata per analizzare le immagini di diffrazione a raggi X. Gli studi LEED di molte superfici rivelano che gli atomi della superficie occupano generalmente siti che deviano dalle posizioni atomiche assunte nel volume. Molti metalli atomici presentano una contrazione significativa, fino al 40%, della distanza interplanare tra il primo e il secondo strato di atomi. Vi è spesso un'espansione di compensazione di circa l'1% tra il secondo e il terzo strato e una più piccola, ma misurabile, espansione tra il terzo e il quarto.

31.10. La reazione fra $H_2(g)$ e $N_2(g)$ per produrre $NH_3(g)$ può essere catalizzata su superficie

Una delle reazioni catalizzate su superficie studiate più a fondo è la sintesi di $NH_3(g)$ a partire da $H_2(g)$ e $N_2(g)$,

$$3\,H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

Affinché questa reazione abbia luogo, si deve rompere il legame N_2: così, la barriera di attivazione è dell'ordine dell'energia di dissociazione di N_2, che è di 941.6 $kJ\cdot mol^{-1}$. Anche se a 300 K per questa reazione $\Delta_r G^\circ$ è uguale a -32.37 $J\cdot mol^{-1}$, la barriera che si oppone alla reazione è così grande che una miscela di $H_2(g)$ e $N_2(g)$ può essere conservata indefinitamente senza produrre una quantità apprezzabile di ammoniaca. Però su una superficie di ferro, $N_2(g)$ si dissocia con un'energia di attivazione pari a ≈ 10 $kJ\cdot mol^{-1}$. Il ferro inoltre adsorbe chimicamente senza difficoltà anche $H_2(g)$ in modo dissociativo. Gli atomi adsorbiti di N e di H poi diffondono e possono reagire per formare NH(ads), NH_2(ads) e infine NH_3(ads), che viene desorbita nella fase gassosa. Alcuni studi sperimentali forniscono prove convincenti che i seguenti stadi contribuiscono al meccanismo di reazione:

$$H_2(g) + 2\,S(s) \rightleftharpoons 2\,H(ads)$$

$$N_2(g) \rightleftharpoons N_2(ads) \qquad \text{(adsorbimento fisico)}$$

$$N_2(ads) + 2\,S(s) \rightleftharpoons 2\,N(ads) \qquad \text{(adsorbimento chimico dissociativo)}$$

$$N(ads) + H(ads) \rightleftharpoons NH(ads)$$

$$NH(ads) + H(ads) \rightleftharpoons NH_2(ads)$$

$$NH_2(ads) + H(ads) \rightleftharpoons NH_3(ads)$$

$$NH_3(ads) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

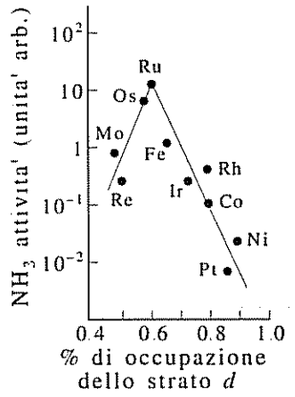


Figura 31.27
Le velocità relative della sintesi dell'ammoniaca per diversi metalli di transizione che agiscono come catalizzatori. La forma dei dati riportati sul grafico è influenzata dagli effetti opposti dell'intensità del legame dell'azoto superficiale e dell'energia di attivazione dell'adsorbimento chimico dissociativo di $N_2(g)$, all'aumentare del numero di elettroni *d* nel catalizzatore metallico.

La velocità della sintesi dell'ammoniaca catalizzata su superficie è sensibile sia alla barriera per l'adsorbimento chimico dissociativo di N_2 dallo stato precursore adsorbito fisicamente, sia all'intensità del legame metallo-azoto risultante. Tale energia di attivazione e tale intensità di legame variano a seconda dei metalli e quindi la velocità di reazione dipende dal particolare catalizzatore utilizzato. La figura 31.27 mostra le velocità relative della sintesi dell'ammoniaca per diversi metalli di transizione che agiscono come catalizzatori. La forma della curva ha fatto sì che tali grafici vengano chiamati *curve a vulcano*. Aumentando il numero di elettroni *d* nel catalizzatore metallico, l'energia del legame metallo-azoto decresce, perciò la velocità di formazione del prodotto $NH_3(g)$ dovrebbe crescere. Ma aumentando il numero di elettroni *d*, l'energia di attivazione per l'adsorbimento chimico dissociativo di $N_2(g)$ cresce, causando una diminuzione della velocità di formazione di $NH_3(g)$. Questi due effetti opposti conducono alla curva a vulcano osservata.

La velocità di una reazione catalizzata su superficie dipende anche dal tipo particolare di superficie, specificato dai suoi indici di Miller. La figura 31.28 illustra le velocità relative della produzione di $NH_3(g)$ nel caso di cinque diverse superfici del ferro. Si osserva un rendimento trascurabile di $NH_3(g)$ sulla superficie liscia 110, mentre la superficie ruvida 111 presenta il massimo rendimento. Dunque, oltre a dipendere dai diversi catalizzatori metallici, la sintesi di $NH_3(g)$ su una superficie di ferro è sensibile alla struttura microscopica della superficie. Esaurienti studi sperimentali dimostrano che questo risultato deriva da un cambiamento della barriera di attivazione per l'adsorbimento chimico dissociativo di $N_2(g)$ sulla superficie.

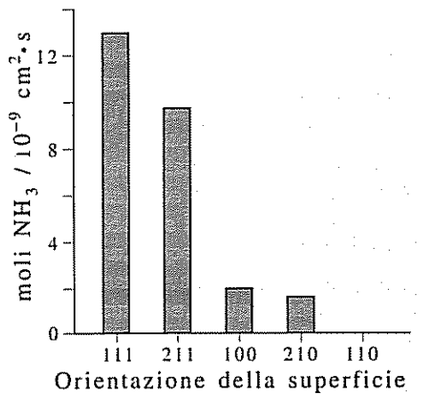


Figura 31.28
Le velocità relative della sintesi dell'ammoniaca su diverse superfici di ferro.

Esercizi

31–1. Il polonio è l'unico metallo che esiste sotto forma di reticolo cubico semplice. Dato che la lunghezza del lato della cella unitaria è 334.7 pm a 25 °C, calcolare la densità del polonio.

31–2. Si consideri l'impacchettamento di sfere rigide di raggio R in un reticolo cubico primitivo, in un reticolo cubico a facce centrate e in un reticolo cubico a corpo centrato. Si dimostri che a, la lunghezza della cella unitaria, e f, la frazione di volume della cella unitaria occupata dalle sfere, sono date dai seguenti valori.

Cella unitaria	a	f
Cubica primitiva	$2R$	$\pi/6$
Cubica a facce centrate	$4R/\sqrt{2}$	$\pi\sqrt{2}/6$
Cubica a corpo centrato	$4R/\sqrt{3}$	$\pi\sqrt{3}/8$

31–3. Il tantalio forma una cella cubica a corpo centrato con $a = 330.2$ pm. Si calcoli il raggio cristallografico dell'atomo di tantalio.

31–4. Il nichel forma una cella cubica a facce centrate con $a = 351.8$ pm. Si calcoli il raggio cristallografico dell'atomo di nichel.

31–5. Il rame, che cristallizza sotto forma di reticolo cubico a facce centrate possiede un raggio cristallografico di 127.8 pm. Carcolare la densità del rame.

31–6. L'europio, che cristallizza sotto forma di reticolo cubico a corpo centrato, ha una densità pari a 5 243 g cm^{-3} a 20 °C. Calcolare il raggio cristallografico di un atomo di europio a 20 °C.

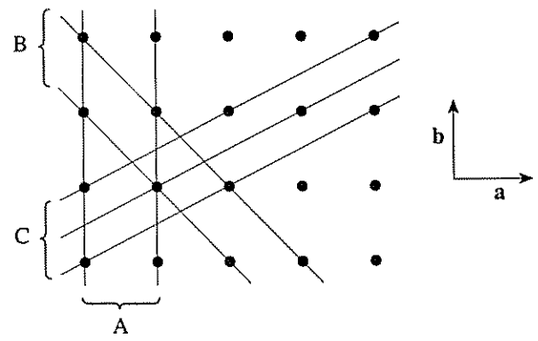
31–7. Il potassio cristallizza come reticolo cubico a corpo centrato e la lunghezza della cella unitaria è 533.3 pm. Dato che la densità del potassio è 0.8560 g cm^{-3}, calcolare la costante di Avogadro

31–8. Il cerio cristallizza sotto forma di reticolo cubico a facce centrate e la lunghezza della cella unitaria è uguale a 516.0 pm. Dato che la densità del cerio è 6.773 g $\cdot$ cm^{-3}, calcolare la costante di Avogadro

31–9. Dato che la densità di KBr è 2.75 g $\cdot$ cm^{-3} e che la lunghezza di uno spigolo della cella unitaria è 654 pm, determinare quante unità formula di KBr sono contenute in una cella unitaria. La cella unitaria presenta una struttura tipo NaCl oppure CsCl? (Dare un'occhiata alla figura 31.18.)

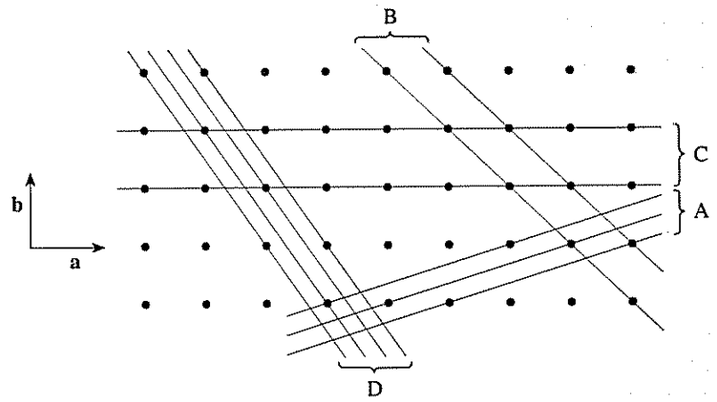
31–10. Il fluoruro di potassio cristallino possiede la struttura tipo NaCl illustrata nella figura 31.18a. Dato che a 20 °C la densità di KF(s) è 2.481 g $\cdot$ cm^{-3}, si calcoli la lunghezza della cella unitaria e la distanza più breve tra i centri di due ioni adiacenti qualsiasi del reticolo.

31–11. La struttura cristallina del cloruro di sodio può essere descritta tramite due strutture cubiche a facce centrate compenetrate (si veda la figura 31.18a) con quattro unità formula di NaCl per cella unitaria. Dato che a 20 °C la lunghezza della cella unitaria è uguale a 564.1 pm, calcolare la densità di NaCl(s). Il valore riportato in letteratura è 2.163 g $\cdot$ cm^{-3}.



31–12. Determinare gli indici di Miller di ciascun insieme di linee mostrate nella figura seguente.

31–13. Determinare gli indici di Miller di ciascun insieme di linee mostrate nella figura seguente.



31–14. Si faccia un disegno dei seguenti piani di un reticolo quadrato bidimensionale: (a) 01, (b) 21, (c) $1\bar{1}$, (d) 32.

31–15. Qual è la relazione tre i piani 11 e i piani $1\bar{1}$ di un reticolo quadrato bidimensionale?

31–16. Qual è la relazione tre i piani $1\bar{1}$ e i piani $\bar{1}1$ di un reticolo quadrato bidimensionale?

31–17. In questo esercizio, ricaveremo una versione bidimensionale dell'equazione 31.2. Facendo uso della figura disegnata al lato, dimostrare che

$$\tan\alpha = \frac{b/k}{a/h} \quad \text{e} \quad \sin\alpha = \frac{d}{a/h}$$

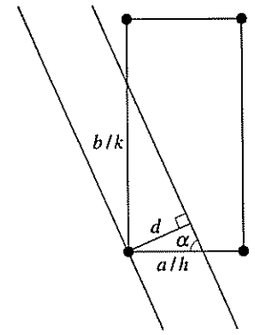
Si faccia vedere ora che

$$\sin^2\alpha = \frac{\tan^2\alpha}{1+\tan^2\alpha}$$

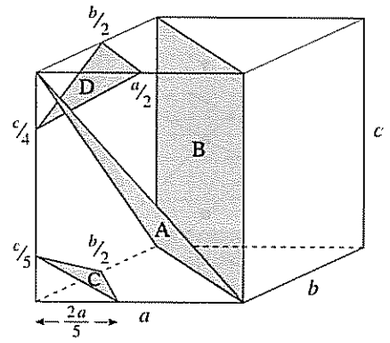
e che

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$$

L'equazione 31.2 è l'estensione di questo risultato alle tre dimensioni.



31–18. Determinare gli indici di Miller dei quattro piani illustrati nella figura seguente.



31–19. Si faccia un disegno dei seguenti piani di un reticolo cubico tridimensionale: (a) 011, (b) $1\bar{1}0$, (c) 211, (d) 222.

31–20. Determinare gli indici di Miller del piano che interseca gli assi cristallini in (a) $(a, 2b, 3c)$, (b) $(a, b, -c)$ e (c) $(2a, b, c)$.

31–21. Si calcoli la separazione fra i piani (a) 100, (b) 111 e (c) $12\bar{1}$ di un reticolo cubico la cui cella unitaria ha una lunghezza di 529.8 pm.

31–22. La distanza tra i piani 211 nel bario è 204.9 pm. Dato che il bario forma un reticolo cubico a corpo centrato, calcolare la sua densità.

31–23. L'oro cristallizza sotto forma di un reticolo cubico a facce centrate. Si calcoli la densità numerica superficiale degli atomi di oro nei piani 100. Si assuma che la lunghezza della cella unitaria sia 407.9 pm (figura 31.3).

31–24. Il cromo cristallizza sotto forma di una struttura cubica a facce centrate con una densità di 7.20 $g \cdot cm^{-3}$ a 20 °C. Calcolare la lunghezza della cella unitaria e la distanza tra piani 110, 200 e 111 consecutivi.

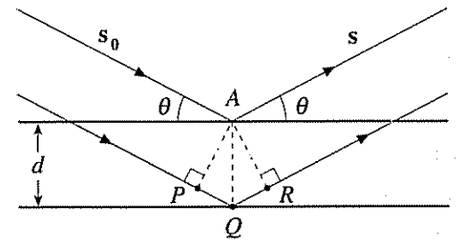
31–25. Un singolo cristallo di NaCl viene orientato in modo tale che i raggi X incidenti siano perpendicolari all'asse **a** del cristallo. La distanza tra le macchie corrispondenti alla diffrazione dai piani 000 e 100 è 14.8 mm, inoltre il rivelatore viene posizionato a 52.0 mm dal cristallo. Si calcoli il valore di a, la lunghezza della cella unitaria lungo l'asse **a**. Si assuma che la lunghezza d'onda della radiazione X sia $\lambda = 154.433$ pm.

31–26. L'argento cristallizza sotto forma di una struttura cubica a facce centrate con una cella unitaria di lunghezza 408.6 pm. Il singolo cristallo di argento viene orientato in modo tale che i raggi X incidenti siano perpendicolari all'asse **c** del cristallo. Il rivelatore viene posizionato a 29.5 mm dal cristallo. Qual è la distanza tra le macchie di diffrazione provenienti dai piani 001 e 002 sulla faccia del rivelatore per (a) la riga $\lambda = 154.433$ pm del rame e (b) la riga $\lambda = 70.926$ pm di una sorgente di raggi X al molibdeno? Quale sorgente di raggi X dà la migliore risoluzione tra le macchie di diffrazione?

31–27. Si osserva che gli angoli di diffrazione dei raggi X per le macchie di diffrazione del primo ordine provenienti dai piani 111 di un cristallo cubico avente $a = 380.5$ pm sono $\alpha = 18.79°$, $\beta = 0°$ e $\gamma = 0°$. Come è orientato il cristallo? Si assuma che la lunghezza d'onda della radiazione X sia $\lambda = 154.433$ pm.

31–28. La cella unitaria del topazio è ortorombica con $a = 839$ pm, $b = 879$ pm e $c = 465$ pm. Si calcolino i valori degli angoli di diffrazione di Bragg dei raggi X provenienti dai piani 110, 101, 111 e 222. Si assuma che la lunghezza d'onda della radiazione X sia $\lambda = 154.433$ pm.

31–29. In questo esercizio, ricaveremo l'equazione di Bragg, cioè l'equazione 31.12. William e Lawrence Bragg (padre e figlio) assunsero che i raggi X venissero diffusi da piani consecutivi di atomi all'interno di un cristallo (si veda la figura seguente).



Ogni insieme di piani riflette specularmente i raggi X; cioè, l'angolo di incidenza è uguale all'angolo di riflessione, come illustrato nella figura. La radiazione X riflessa dal piano inferiore della figura percorre una distanza PQR più lunga rispetto alla radiazione X riflessa dallo strato superiore. Si dimostri che vale $PQR = 2d \sin\theta$ e si discuta il fatto che $2d \sin\theta$ deve essere un numero intero di lunghezze d'onda per avere interferenza costruttiva e venga osservata quindi un'immagine di diffrazione.

31–30. Il più piccolo angolo di diffrazione di Bragg osservato per la riflessione del terzo ordine dai piani 111 di un cristallo di potassio è $\theta = 6.613°$, quando viene usata radiazione X di lunghezza d'onda $\lambda = 70.926$ pm. Dato che il potassio esiste come reticolo cubico a corpo centrato, determinare la lunghezza della cella unitaria e la densità del cristallo.

31–31. La struttura cristallina di $CuSO_4$(s) è ortorombica con dimensioni della cella unitaria $a = 488.2$ pm, $b = 665.7$ pm e $c = 831.6$ pm. Calcolare il valore di θ, l'angolo di diffrazione di Bragg del primo ordine, dai piani 100, 110, e 111, se $CuSO_4$(s) viene irraggiato con raggi X aventi $\lambda = 154.433$ pm.

31–32. Un metodo sperimentale per raccogliere dati sulla diffrazione di raggi X, (chiamato *metodo delle polveri*) consiste nell'irraggiare una polvere cristallina piuttosto che un singolo cristallo. I vari insiemi di piani riflettenti contenuti in una polvere saranno essenzialmente orientati in maniera casuale, cosicché vi saranno sempre dei piani orientati in modo tale da riflettere la radiazione X monocromatica. I cristalliti i cui particolari piani hkl sono orientati rispetto al fascio incidente secondo l'angolo di diffrazione di Bragg, θ, rifletteranno il fascio costruttivamente. In questo esercizio, illustriamo il procedimento che può essere utilizzato per indicizzare i piani che danno origine alle riflessioni osservate e di conseguenza conducono alla determinazione del tipo di cella unitaria. Questo metodo è limitato ai cristalli cubici, tetragonali e ortorombici (tutti gli angoli della cella unitaria sono di 90°). Illustriamo il metodo nel caso di una cella unitaria cubica.

Per prima cosa, facciamo vedere che per una cella unitaria cubica l'equazione di Bragg si può scrivere come segue

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

Poi riportiamo in una tabella i dati sugli angoli di diffrazione in ordine crescente rispetto a $\sin^2\theta$. Successivamente, cerchiamo gli insiemi più piccoli di h, k e l che stanno negli stessi rapporti dei valori di $\sin^2\theta$. In seguito, confrontiamo questi valori di h, k e l con i valori permessi dati nell'esercizio 31–38 per determinare il tipo di cella unitaria.

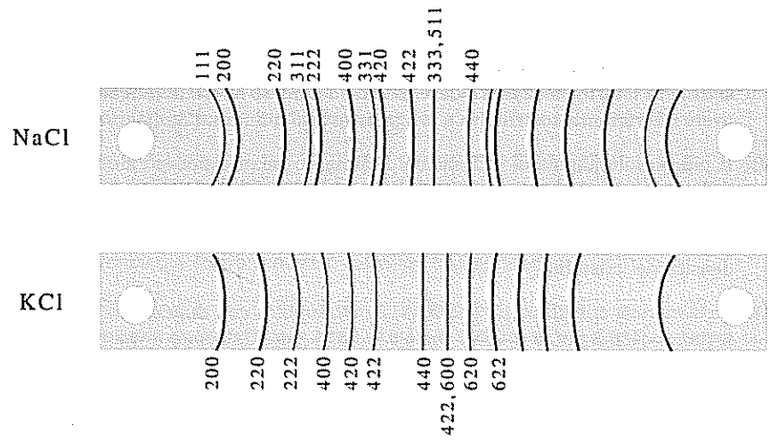
Si sa che il piombo cristallizza in una delle strutture cubiche. Supponiamo che un campione di polveri di piombo dia riflessioni di Bragg ai seguenti angoli: 15.66°, 18.17°, 26.13°, 31.11°, 32.71° e 38.59°, facendo uso di radiazione X con $\lambda = 154.433$ pm. Ora si compili una tabella con valori crescenti di $\sin^2\theta$, si divida

per il valore più piccolo, si convertano i valori che si ottengono in numeri interi moltiplicando per un fattore intero comune, poi si determinino i valori possibili di h, k e l. Per esempio, le prime due righe di questa tabella sono elencate sotto.

$\sin^2\theta$	Divisione per 0.0729	Conversione a valori interi	Valore possibile di hkl
0.0729	1	3	111
0.0972	1.33	4	200

Si completi questa tabella, si determini il tipo di cella unitaria cubica del piombo e si determini la sua lunghezza.

31–33. La seguente figura illustra le immagini di diffrazione dei raggi X, ottenute col metodo delle polveri, di NaCl(s) e KCl(s), che possiedono entrambi la struttura data nella figura 31.18a.



Dato che NaCl e KCl hanno la stessa struttura cristallina, si spieghino le differenze tra i due insiemi di dati. Va compreso che il valore di f_{K+} è quasi uguale a quello di f_{Cl-} perché K^+ e Cl^- sono isoelettronici.

31–34. I cristalli di iridio sono dotati di una cella unitaria cubica. I primi sei angoli di diffrazione di Bragg osservati a partire da un campione di polveri e facendo uso di raggi X aventi $\lambda = 165.8$ pm sono 21 96°, 25 59°, 37.65°, 45.74°, 48.42° e 59.74°. Usare il metodo descritto nell'esercizio 31–32 per determinare il tipo di cella unitaria cubica e la sua lunghezza.

31–35. La densità del tantalio a 20 °C è 16.69 g·cm^{-3}, e la sua cella unitaria è cubica. Dato che i primi cinque angoli di diffrazione di Bragg osservati sono $\theta = 19.31°$, 27.88°, 34 95°, 41.41° e 47.69°, trovare il tipo di cella unitaria e la sua lunghezza. Assumere che la lunghezza d'onda della radiazione X sia $\lambda = 154.433$ pm.

31–36. La densità dell'argento a 20 °C è 10.50 g·cm^{-3}, e la sua cella unitaria è cubica. Dato che i primi cinque angoli di diffrazione di Bragg osservati sono $\theta = 19.10°$, 22.17°, 32.33°, 38.82° e 40 88°, trovare il tipo di cella unitaria e la sua lunghezza. Assumere che la lunghezza d'onda della radiazione X sia $\lambda = 154.433$ pm.

31–37. Ricavare un'espressione per il fattore di struttura di una cella cubica primitiva e una cella cubica a facce centrate. Dimostrare che nel caso di una cella primitiva si osserveranno riflessioni per tutti i valori interi di h, k, l, mentre le riflessioni per una cella cubica a facce centrate si osserveranno solamente se h, k e l sono tutti pari o tutti dispari.

31–38. Si usino i risultati del precedente esercizio e dell'esempio 31.9 per verificare i dati riportati nella seguente tabella.

Indici di Miller (hkl)	Tipo di reticolo cubico per cui si osserva una riflessione		
100	pc		
110	pc		bcc
111	pc	fcc	
200	pc	fcc	bcc
210	pc		
211	pc		bcc
220	pc	fcc	bcc
300	pc		
221	pc		
310	pc		bcc
311	pc	fcc	
222	pc	fcc	bcc
320	pc		
321	pc		bcc
400	pc	fcc	bcc

31–39. L'immagine di diffrazione dei raggi X di una sostanza cristallina cubica presenta dati che corrispondono alle riflessioni dai piani 110, 200, 220, 310, 222 e 400. Che tipo di cella unitaria cubica possiede la sostanza? (*Suggerimento*: Si veda la tabella nell'esercizio 31–38.)

31–40. Il cromo è un solido cristallino cubico a facce centrate oppure a corpo centrato. Dato che per esso si osservano i seguenti valori successivi di d: 203.8 pm, 144.2 pm, 117.7 pm, 102.0 pm, 91.20 pm e 83.25 pm, si determini il tipo di cella cubica, la lunghezza della cella unitaria e la densità. (*Suggerimento*: Si veda la tabella nell'esercizio 31–38.)

31–41. Nel corso di questo esercizio, ricaveremo il fattore di struttura di una cella unitaria tipo quella del cloruro di sodio. Innanzitutto, mostrare che le coordinate dei cationi agli otto vertici sono (0,0,0), (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (1,1,0), (1,0,1), (0,1,1,) e (1,1,1), inoltre quelle dei cationi alle sei facce sono $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$, $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$, $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},1)$, $(\frac{1}{2},1,\frac{1}{2})$ e $(1,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$. Analogamente, far vedere che le coordinate degli anioni lungo i 12 spigoli sono $(\frac{1}{2},0,0)$, $(0,\frac{1}{2},0)$, $(0,0,\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2},1,0)$, $(1,\frac{1}{2},0)$, $(0,\frac{1}{2},1)$, $(\frac{1}{2},0,1)$, $(1,0,\frac{1}{2})$, $(0,1,\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2},1,1)$, $(1,\frac{1}{2},1)$ e $(1,1,\frac{1}{2})$, mentre quelle dell'anione al centro della cella unitaria sono $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$. Dimostrare ora che

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \frac{f_+}{8}[1 + e^{2\pi ih} + e^{2\pi ik} + e^{2\pi il} + e^{2\pi i(h+k)} + e^{2\pi i(h+l)} + e^{2\pi i(k+l)} + e^{2\pi i(h+k+l)}] \\ &\quad + \frac{f_+}{2}[e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+k+2l)} + e^{\pi i(h+2k+l)} + e^{\pi i(2h+k+l)}] \\ &\quad + \frac{f_-}{4}[e^{\pi ih} + e^{\pi ik} + e^{\pi il} + e^{\pi i(h+2k)} + e^{\pi i(2h+k)} + e^{\pi i(k+2l)} + e^{\pi i(h+2l)} + e^{\pi i(2h+l)} + e^{\pi i(2k+l)} \\ &\quad + e^{\pi i(h+2k+2l)} + e^{\pi i(2h+k+2l)} + e^{\pi i(2h+2k+l)}] + f_- e^{\pi i(h+k+l)} \\ &= f_+[1 + (-1)^{h+k} + (-1)^{h+l} + (-1)^{k+l}] \\ &\quad + f_-[(-1)^h + (-1)^k + (-1)^l + (-1)^{h+k+l}] \end{aligned}$$

Infine, dimostrare che

$$F(hkl) = 4(f_+ + f_-)$$

se h, k e l sono tutti pari; che

$$F(hkl) = 4(f_+ - f_-)$$

se h, k e l sono tutti dispari, e che $F(hkl) = 0$ negli altri casi.

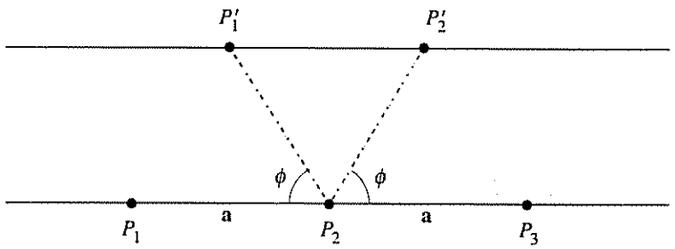
31–42. Dimostrare che

$$F(hkl) = f_+ + f_- \quad \text{se } h, k \text{ e } l \text{ sono tutti pari oppure solo uno di essi è pari}$$

$$= f_+ - f_- \quad \text{se sono tutti dispari oppure solo uno di essi è dispari}$$

per la struttura cristallina di CsCl(s) illustrata nella figura 31 18b. Il bromuro di cesio e lo ioduro di cesio hanno la stessa struttura cristallina del cloruro di cesio. Confrontare le immagini di diffrazione attese del cloruro di cesio e dello ioduro di cesio. Ricordare che Cs^+ e I^- sono isoelettronici.

31–43. In questo esercizio, dimostreremo che un reticolo cristallino può avere solo assi di simmetria di ordine uno, due, tre, quattro e sei. Si consideri la figura seguente, in cui P_1, P_2 e P_3 sono tre punti reticolari, ognuno separato dal vettore reticolare **a**.

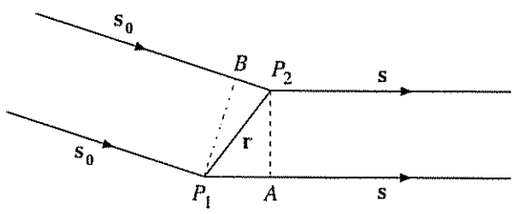


Se il reticolo ha una simmetria n-aria, allora una rotazione sia oraria che antioraria di $\phi = 360°/n$ attorno al punto P_2 condurrà ai punti P_1' e P_2', che devono essere punti reticolari (dovuto al fatto che il reticolo ha un asse di simmetria n-ario). Si dimostri che la lunghezza del vettore $P_1'P_2'$ deve soddisfare la relazione

$$2a\cos\phi = Na$$

dove N è un intero positivo o negativo. Si faccia vedere ora che i soli valori di ϕ che soddisfano questa relazione sono 360° ($n = 1$), 180° ($n = 2$), 120° ($n = 3$), 90° ($n = 4$) e 60° ($n = 6$), corrispondenti rispettivamente a N = 2,-2,-1,0 e 1.

31–44. Le equazioni di von Laue sono espresse spesso in notazione vettoriale. La figura che segue illustra la diffusione dei raggi X dai due punti reticolari P_1 e P_2.



Sia s_0 un vettore unitario nella direzione della radiazione incidente e s un vettore unitario nella direzione della radiazione X diffusa. Dimostrare che la differenza di lunghezza dei percorsi delle due onde diffuse da P_1 e P_2 è data da

$$\delta = P_1A - P_2B = \mathbf{r}\cdot\mathbf{s} - \mathbf{r}\cdot\mathbf{s}_0 = \mathbf{r}\cdot\mathbf{S}$$

dove $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$. Dal momento che P_1 e P_2 sono punti reticolari, r deve essere esprimibile come $m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, in cui m, n e p sono interi, e **a**, **b** e **c** sono gli assi della cella unitaria. Dimostrare che il fatto che δ deve essere un multiplo intero della lunghezza d'onda λ conduce alle equazioni

$$\mathbf{a}\cdot\mathbf{S} = h\lambda$$

$$\mathbf{b}\cdot\mathbf{S} = k\lambda$$

$$\mathbf{c}\cdot\mathbf{S} = l\lambda$$

dove h, k e l sono interi. Queste sono le equazioni di von Laue in notazione vettoriale.

31–45. Possiamo ottenere l'equazione di Bragg a partire dalle equazioni di von Laue ricavate nell'esercizio precedente. Per prima cosa si dimostri che $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$ biseca l'angolo tra $\mathbf{s}_0$ e s ed è normale al piano in cui la radiazione X verrebbe riflessa specularmente (l'angolo di incidenza è uguale all'angolo di riflessione). Ora si provi che la distanza dall'origine degli assi **a**, **b**, e **c** dal piano hkl è data da

$$d = \frac{\mathbf{a}}{h}\cdot\frac{\mathbf{S}}{|\mathbf{S}|} = \frac{\mathbf{b}}{k}\cdot\frac{\mathbf{S}}{|\mathbf{S}|} = \frac{\mathbf{c}}{l}\cdot\frac{\mathbf{S}}{|\mathbf{S}|} = \frac{\lambda}{|\mathbf{S}|}$$

Infine, si dimostri che vale $|\mathbf{S}| = [(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)\cdot(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0)]^{1/2} = [2 - 2\cos 2\theta]^{1/2} = 2\sin\theta$, che conduce all'equazione di Bragg $d = \lambda/2\sin\theta$.

31–46. L'entalpia di adsorbimento di H_2 su una superficie di rame è -54.4 kJ·mol^{-1}. L'energia di attivazione per andare dallo stato di adsorbimento fisico a quello di adsorbimento chimico è 29.3 kJ·mol^{-1}, e le curve di questi due potenziali si intersecano in $V(z) = 21$ kJ·mol^{-1}. Si tracci una rappresentazione schematica simile a quella della figura 31.20 nel caso di H_2 interagente con il rame.

31–47. Nel paragrafo 27–4, abbiamo dimostrato che la frequenza di collisione per unità di area è (equazione 27.48)

$$z_{\text{coll}} = \frac{\rho\langle u\rangle}{4} \qquad (1)$$

Si usi l'equazione 1 e la legge dei gas ideali per dimostrare che J_N, il numero di molecole che colpiscono una superficie di area unitaria (1 m^2) in un secondo, è

$$J_N = \frac{PN_A}{(2\pi MRT)^{1/2}}$$

dove M è la massa molare della molecola, P è la pressione del gas e T è la temperatura. Quante molecole di azoto colpisono una superficie di 1.00-cm^2 in 1.00 s a 298.1 K e alla pressione di 1.05×10^{-6} Pa?

31–48. Un *langmuir* corrisponde all'esposizione di una superficie ad un gas avente pressione 1.00×10^{-6} torr per 1 secondo a 298.15 K. Si definisca un langmuir in unità di pascal anziché di torr. Quante molecole di azoto colpiscono una superficie di area 1.00 cm^2 quando vengono esposte a 1.00 langmuir? (Si veda l'esercizio 31–47.)

31–49. Se la densità dei siti superficiali è 2.40×10^{14} cm^{-2} e ogni molecola che colpisce la superficie è adsorbita su uno di questi siti, determinare la frazione di un monostrato prodotta tramite l'esposizione di una superficie di 1.00 cm^2 a 1.00×10^{-4} langmuir di N_2(g) a 298.15 K.

31–50. Per condurre esperimenti su una superficie è importante mantenerla pulita. Si supponga che una superficie di 1.50 cm^2 venga situata all'interno di una camera ad alto vuoto a 298.15 K e la pressione dentro la camera sia 1.00×10^{-12} torr. Se la densità dei siti superficiali è 1.30×10^{16} cm^{-2} e assumiamo che il solo gas contenuto nella camera sia H_2O e che ognuna delle molecole di H_2O che colpiscono la superficie venga adsorbita su un sito superficiale, quanto tempo ci vorrà affinché l'1.00% dei siti superficiali siano occupati da acqua?

31–51. Si usino i risultati dell'esempio 31–12 per determinare la velocità di desorbimento di CO dal palladio a 300 K e 500 K.

31–52. I dati seguenti sono stati ottenuti nal caso dell'adsorbimento di $N_2(g)$ su un pezzo di grafite solida a 197 K. I volumi riportati nella tabella sono quelli che il gas adsorbito occuperebbe a 0 00 °C ed un bar

P/bar	3.54	10.13	16.92	26.04	29.94
$V/10^{-4}$ m^3	328	456	497	527	536

Ricavare i valori di V_m e b usando l'isoterma di adsorbimento di Langmuir. La massa totale del solido di carbonio è 13.25 g. Determinare la frazione di atomi di carbonio che sono accessibili come siti di legame se si assume che ciascun atomo superficiale possa adsorbire una molecola di N_2.

31–53. La reazione superficiale del primo ordine

$$A(g) \Longrightarrow A(ads) \Longrightarrow B(g)$$

ha una velocità di 1.8×10^{-4} mol dm^{-3} s^{-1}. La superficie è di dimensioni 1.00 cm per 3.50 cm. Si calcoli la velocità di reazione se le dimensioni dei due lati della superficie fossero entrambe raddoppiate. [Si assuma che A(g) sia in eccesso.]

31–54. Si consideri lo schema di reazione

$$A(g) + S \overset{k_1}{\Longrightarrow} A\text{–}S \overset{k_2}{\Longrightarrow} P(g)$$

per il quale la legge cinetica è

$$v = k_2\theta_A$$

dove θ_A è la frazione di siti superficiali occupata dalle molecole A. Si faccia uso dell'isoterma di adsorbimento di Langmuir (equazione 31.35) per ottenere un'espressione per la velocità di reazione in termini di K_c e [A]. Sotto quali condizioni la reazione sarà del primo ordine nella concentrazione di A?

31–55. Si consideri una reazione bimolecolare catalizzata su superficie tra le molecole A e B che possiede una legge cinetica della forma

$$v = k_3\theta_A\theta_B$$

dove θ_A è la frazione dei siti superficiali occupati dal reagente A e θ_B è la frazione dei siti superficiali occupati dal reagente B. Un meccanismo compatibile con questa reazione è quello che segue:

$$A(g) + S(s) \underset{k_d^A}{\overset{k_a^A}{\rightleftharpoons}} A\text{–}S(s) \qquad \text{(equilibrio veloce)} \qquad (1)$$

$$B(g) + S(s) \underset{k_d^B}{\overset{k_a^B}{\rightleftharpoons}} B\text{–}S(s) \qquad \text{(equilibrio veloce)} \qquad (2)$$

$$A\text{–}S(s) + B\text{–}S(s) \overset{k_3}{\Longrightarrow} \text{prodotti}$$

Si assuma che K_A e K_B siano le costanti di equilibrio delle equazioni 1 e 2, rispettivamente. Si ricavino delle espressioni per θ_A e θ_B in termini di [A], [B], K_A e K_B. Si usino questi risultati per dimostrare che la legge cinetica si può scrivere come segue

$$v = \frac{k_3K_AK_B[A][B]}{(1 + K_A[A] + K_B[B])^2}$$

31–56. Si riconsideri la reazione bimolecolare catalizzata su superficie dell'esercizio 31–55. Se A(g) e B(g) non sono in competizione per i siti superficiali, ma invece ciascuna molecola si lega unicamente a un tipo diverso di sito superficiale, si dimostri che la legge cinetica è data da

$$v = \frac{k_3K_AK_B[A][B]}{(1 + K_A[A])(1 + K_B[B])}$$

31–57. In questo esercizio ricaveremo l'equazione 31.45, la legge cinetica per la reazione di ossidazione $2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$ assumendo che la reazione avvenga per mezzo del meccanismo di Langmuir-Hinshelwood. La legge cinetica complessiva di questo meccanismo è

$$v = k_3\theta_{CO}\theta_{O_2}$$

Dimostrare che

$$\theta_{O_2} = \frac{(K_{O_2}[O_2])^{1/2}}{1 + (K_{O_2}[O_2])^{1/2} + K_{CO}[CO]}$$

e

$$\theta_{CO} = \frac{K_{CO}[CO]}{1 + (K_{O_2}[O_2])^{1/2} + K_{CO}[CO]}$$

Sfruttare queste espressioni e la relazione $b = K_c/k_BT$ per ottenere la legge cinetica data dall'equazione 31.45. (Assumere un comportamento di gas ideale.)

31–58. In questo esercizio ricaveremo l'equazione 31.46, la legge cinetica per la reazione di ossidazione $2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$ assumendo che la reazione avvenga per mezzo del meccanismo di Eley-Rideal. La legge cinetica complessiva di questo meccanismo è

$$v = k_3\theta_{O_2}[CO]$$

Assumendo che CO(g) e $O_2(g)$ competano entrambe per conquistare i siti di adsorbimento, dimostrare che

$$v = \frac{k_3K_{O_2}^{1/2}[O_2]^{1/2}[CO]}{1 + K_{O_2}^{1/2}[O_2]^{1/2} + K_{CO}[CO]}$$

Sfruttare la relazione tra K_c e b assieme alla legge dei gas ideali per far vedere che questa equazione è equivalente alla 31.46.

31–59. L'idrogenazione dell'etene sul rame obbedisce alla legge cinetica

$$v = \frac{k[H_2]^{1/2}[C_2H_4]}{(1 + K[C_2H_4])^2}$$

dove k e K sono costanti. Studi meccanicistici dimostrano che la reazione avviene attraverso il meccanismo di Langmuir-Hinshelwood. Come sono relazionate k e K con le costanti di velocità dei singoli stadi del meccanismo di reazione? Che cosa si può concludere riguardo all'adsorbimento relativo di $H_2(g)$ e $C_2H_4(g)$ sulla superficie di rame a partire dalla forma della legge cinetica osservata?

31–60. La seguente reazione di scambio catalizzata dal ferro

$$NH_3(g) + D_2(g) \longrightarrow NH_2D(g) + HD(g)$$

obbedisce alla legge cinetica

$$v = \frac{k[D_2]^{1/2}[NH_3]}{(1 + K[NH_3])^2}$$

Questa legge cinetica è compatibile con il meccanismo di Eley-Rideal o con quello di Langmuir-Hinshelwood? Come sono relazionate k e K con le costanti di velocità dei singoli stadi del meccanismo che è stato scelto? Che cosa dice la legge cinetica riguardo all'adsorbimento relativo di $D_2(g)$ e $NH_3(g)$ sulla superficie di ferro?

31–61. Si consideri la reazione di scambio catalizzata su superficie

$$H_2(g) + D_2(g) \longrightarrow 2\,HD(g)$$

Gli studi sperimentali dimostrano che questa reazione avviene attraverso il meccanismo di Langmuir-Hinshelwood, secondo il quale $H_2(g)$ e $D_2(g)$ sono dapprima entrambe chemiadsorbite dissociativamente sulla superficie. Lo stadio cineticamente determinante è la reazione tra gli atomi adsorbiti di H e di D. Si ricavi un'espressione per la legge cinetica di questa reazione in termini delle pressioni nella fase gassosa di $H_2(g)$ e $D_2(g)$. (Si supponga un comportamento di gas ideale.)

31–62. La spettroscopia LEED registra le intensità e le posizioni degli elettroni che sono diffratti da una superficie. Perché un elettrone venga diffratto, la sua lunghezza d'onda di de Broglie deve essere minore del doppio della distanza tra i piani atomici del solido (si veda il paragrafo 31–9). Dimostrare che la lunghezza d'onda di de Broglie di un elettrone accelerato per mezzo di una differenza di potenziale di ϕ volt è data da

$$\lambda/\text{pm} = \left(\frac{1.504 \times 10^6 \text{ V}}{\phi}\right)^{1/2}$$

31–63. La distanza tra i piani 100 di un substrato di nichel, la cui superficie è un piano 100, è 351.8 pm. Calcolare il potenziale acceleratore minimo tale che gli elettroni possano essere diffratti dal cristallo. Ricavare l'energia cinetica di questi elettroni. (*Suggerimento*: Si veda l'esercizio 31–62.)

31–64. La distanza tra la superficie 111 dell'argento e il secondo strato di atomi è 235 pm, lo stesso che nel volume. Se degli elettroni con un'energia cinetica di 8.77 eV colpiscono la superficie, si osserverà un'immagine di diffrazione elettronica? (*Suggerimento*: Si veda l'esercizio 31–62.)

31–65. La figura 31.28 mostra le velocità relative della sintesi dell'ammoniaca nel caso di cinque diverse superfici del ferro. Il ferro cristallizza sotto forma di una struttura cubica a corpo centrato. Si disegni una rappresentazione schematica della disposizione atomica delle superfici 100, 110 e 111. (*Suggerimento*: Si veda la figura 31.9.) Si determini la distanza più breve tra i centri di due atomi adiacenti sulla superficie in unità di a, la dimensione della cella unitaria

31–66. L'*isoterma di adsorbimento di Freundlich* è data da

$$V = kP^a$$

dove k e a sono delle costanti. I dati dell'esercizio 31–52 possono essere descritti dall'isoterma di adsorbimento di Freundlich? Determinare i valori del migliore adattamento ai dati (*best-fit*) di k e a.

31–67. Dimostrare che se vale $\theta \ll 1$, l'isoterma di adsorbimento di Langmuir si riduce all'isoterma di adsorbimento di Freundlich (esercizio 31–66) con $k = bV_m$ e $a = 1$

31–68. L'adsorbimento fisico in molti strati viene spesso descritto tramite l'*isoterma di adsorbimento BET*

$$\frac{P}{V(P^\bullet - P)} = \frac{1}{cV_\text{m}} + \frac{(c-1)P}{V_\text{m}cP^\bullet}$$

dove $P^\bullet$ è la pressione di vapore dell'adsorbato alla temperatura dell'esperimento, V_m è il volume corrispondente a un monostrato di ricoprimento sulla superficie, V è il volume totale adsorbito alla pressione P, infine c è una costante. Riscrivere l'equazione dell'isoterma di adsorbimento BET nella forma

$$\frac{V}{V_\text{m}} = f(P/P^\bullet)$$

Disegnare il grafico di V/V_m in funzione di $P/P^\bullet$ per $c = 0.1$, 1.0, 10 e 100. Discutere la forma delle curve.

31–69. L'energia di adsorbimento, E_ads, si può misurare per mezzo della tecnica di *desorbimento programmato tramite temperatura* (TPD). In un esperimento TPD, la temperatura di una superficie avente un adsorbato legato viene fatta variare secondo l'equazione

$$T = T_0 + \alpha t \qquad (1)$$

dove T_0 è la temperatura iniziale, α è una costante che determina la velocità di variazione della temperatura e t è il tempo. Viene utilizzato un spettrometro di massa per misurare la concentrazione di molecole che vengono desorbite dalla

superficie. L'analisi dei dati TPD dipende dal modello cinetico usato per il desorbimento. Si consideri un processo di desorbimento del primo ordine come il seguente

$$\text{M–S(s)} \xrightarrow{k_\text{d}} \text{M(g)} + \text{S(s)}$$

Si scriva un'espressione per la legge cinetica di desorbimento. Si faccia uso dell'equazione 1, dell'equazione 31.37 e della legge cinetica ricavata per far vedere che la legge cinetica si può scrivere come segue

$$\frac{d[\text{M–S}]}{dT} = -\frac{[\text{M–S}]}{\alpha}(\tau_0^{-1}e^{-E_\text{ads}/RT}) \qquad (2)$$

Aumentando la temperatura, $d[\text{M–S}]/dt$ inizialmente cresce, poi raggiunge un massimo, dopo di che diminuisce. Sia $T = T_\text{max}$ la temperatura corrispondente alla velocità massima di desorbimento. Si sfrutti l'equazione 2 per dimostrare che a T_max vale

$$\frac{E_\text{ads}}{RT_\text{max}^2} = \frac{\tau_0^{-1}}{\alpha}e^{-E_\text{ads}/RT_\text{max}} \qquad (3)$$

(*Suggerimento*: Va ricordato che [M–S] è una funzione di T.)

31–70. Dimostrare che l'equazione 3 dell'esercizio 31–69 si può scrivere come segue

$$2\ln T_\text{max} - \ln\alpha = \frac{E_\text{ads}}{RT_\text{max}} + \ln\frac{E_\text{ads}}{R\tau_0^{-1}}$$

Quanto valgono la pendenza e l'intercetta del grafico di $(2\ln T_\text{max} - \ln\alpha)$ in funzione di $1/T_\text{max}$? Le velocità massime di desorbimento di CO dalla superficie 111 del palladio in funzione della velocità di riscaldamento della superficie di palladio sono elencate nella tabella che segue. Determinare i valori di E_ads e τ_0^{-1} a partire da questi dati. Si usino i risultati per determinare k_d, la costante di velocità di desorbimento, a 600 K.

α/K·s^{-1}	T_max/K
26.0	500
20.1	496
16.5	493
11.0	487

31–71. Alla velocità di riscaldamento di 10 K·s^{-1}, la velocità massima di desorbimento di CO da una superficie di Pd(s) si trova a 625 K. Calcolare il valore di E_ads, assumendo che il desorbimento sia un processo del primo ordine e che $\tau_0 = 1.40 \times 10^{-12}$ s. (Si dia un'occhiata agli esercizi 31–69 e 31–70)

Soluzioni degli esercizi numerici

Capitolo 1

1-1 $\nu = 1.50 \times 10^{15}$ Hz, $\tilde{\nu} = 5.00 \times 10^{4}$ cm^{-1}, $E = 9.93 \times 10^{-19}$ J

1-2 $\nu = 3 \times 10^{13}$ Hz, $\lambda = 1 \times 10^{-5}$ m, $E = 2 \times 10^{-20}$ J

1-3 $\nu = 2.0 \times 10^{10}$ Hz, $\lambda = 1.5 \times 10^{-2}$ m, $E = 1.3 \times 10^{-23}$ J

1-6 (a) $\lambda_{max} = 9.67 \times 10^{-6}$m
(b) $\lambda_{max} = 9.67 \times 10^{-7}$m
(c) $\lambda_{max} = 2.90 \times 10^{-7}$ m

1-7 $T = 1.12 \times 10^{4}$ K

1-8 $\lambda_{max} = 3 \times 10^{-10}$ m

1-9 $E = 2 \times 10^{-15}$ J

1-11 (a) 1.07×10^{16} fotoni
(b) 5.40×10^{15} fotoni
(c) 2.68×10^{15} fotoni

1-12 $\lambda_{max} = 1.0 \times 10^{-5}$ m

1-13 4.738×10^{14} Hz; 3.139×10^{-19} J

1-14 1.70×10^{15} fotoni·s^{-1}

1-15 5300 K

1-16 $\phi = 3.52 \times 10^{-19}$ J, KE $= 1.33 \times 10^{-19}$ J

1-17 KE $= 2.89 \times 10^{-19}$ J

1-18 $\phi = 7.35 \times 10^{-19}$ J, $\nu_0 = 1.11 \times 10^{15}$ Hz

1-19 $h = 6.60 \times 10^{-34}$ J s, $\phi = 3.59 \times 10^{-19}$ J

1-20 121.56 nm, 102.571 nm, 97.2526 nm

1-21 $n = 3$

1-22 $n = 2$

1-24 91.2 nm, 2.18×10^{-18} J

1-25 (a) 0.123 nm (b) 2.86×10^{-3} nm (c) 0.332 nm

1-26 (a) 1.602×10^{-17} J·elettrone^{-1}, 1.23×10^{-10} m
(b) 6.02×10^{-18} J

1-27 0.082 V

1-28 1.28×10^{-18} J/particella α, 5.08 pm

1-29 2500 K

1-33 54.4 eV, 5 250 kJ·mol^{-1}

1-34 $v_1 = 2.187 \times 10^{6}$ m s^{-1}, $v_2 = 1.093 \times 10^{6}$ m s^{-1}, $v_3 = 7.290 \times 10^{5}$ m·s^{-1}

1-35 3.6×10^{7} m s^{-1}

1-36 6.6×10^{-23} kg·m·s^{-1} confrontato con 1.992×10^{-24} kg m·s^{-1}

1-38 2.9×10^{-23} s

1-39 7×10^{-25} J

1-40 7×10^{-22} J

1-44 H(g), 3.18×10^{4} K

Appendice A

A-1 (a) $2 - 11i$; (b) i; (c) ie^{-2}; (d) $2 - i\sqrt{2}$

A-2 (a) x; (b) $x^2 - 4y^2$; (c) $4xy$;
(d) $x^2 + 4y^2$; (e) 0

A-3 (a) $6e^{i\pi/2}$; (b) $3\sqrt{2}\, e^{-0.340i}$;
(c) $\sqrt{5}\, e^{1.11i}$; (d) $\sqrt{\pi^2 + e^2}\, e^{0.713i}$

A-4 (a) $\frac{1}{\sqrt{2}} + i\frac{1}{\sqrt{2}}$; (b) $-3 + 3\sqrt{3}i$;
(c) $\sqrt{2}(1 - i)$; (d) 2

A-12 $e^{-\pi/2}$

A-14 $x = 2,\ -1 \pm i\sqrt{3}$

Capitolo 2

2-1 (a) $y(x) = c_1 e^{3x} + c_2 e^{x}$
(b) $y(x) = c_1 + c_2 e^{-6x}$
(c) $y(x) = c_1 e^{-3x}$
(d)$y(x) = c_1 e^{(-1+\sqrt{2})x} + c_2 e^{(-1-\sqrt{2})x}$
(e) $y(x) = c_1 e^{2x} + c_2 e^{x}$

2-2 (a) $y(x) = 2e^{2x}$
(b) $y(x) = -3e^{2x} + 2e^{3x}$ (c) $y(x) = 2e^{2x}$

2-4 (a) $x(t) = \frac{v_0}{\omega} \sin \omega t$
(b) $x(t) = A \cos \omega t + \frac{v_0}{\omega} \sin \omega t$

2-5 $c_1 = A\sin\phi = B\cos\psi$;
$c_2 = A\cos\phi = -B\sin\psi$

2-6 (a) $y(x) = e^{-x}(c_3\cos x + c_4\sin x)$
(b) $y(x) = e^{3x}(c_3\cos 4x + c_4\sin 4x)$
(c) $y(x) = e^{-\beta x}(c_3\cos\omega x + c_4\sin\omega x)$
(d) $y(x) = e^{-2x}(\cos x - \sin x)$

2-7 Il moto è oscillatorio con frequenza $(1/2\pi)(k/m)^{1/2}$ e ampiezza $v_0(m/k)^{1/2}$.

2-9 $\psi(x) = A\sin\dfrac{n\pi x}{a}$ $n = 1,\ 2,\ \ldots$

2-13 $\psi(x,y) = A\sin\dfrac{n_x\pi x}{a}\sin\dfrac{n_y\pi y}{b}$ $n_x = 1,\ 2,\ \ldots$ $n_y = 1,\ 2,\ \ldots$

2-14 $\psi(x,y,z) =$

$$A\sin\frac{n_x\pi x}{a}\sin\frac{n_y\pi y}{b}\sin\frac{n_z\pi z}{c} \qquad \begin{matrix} n_x = 1,\ 2,\ \ldots \\ n_y = 1,\ 2,\ \ldots \\ n_z = 1,\ 2,\ \ldots \end{matrix}$$

$$E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

2-17 altezza $= v_0^2/2g$, tempo per ritornare $= 2v_0/g$

2-19 $\theta(t) = A_0 e^{-\lambda t/2m}\cos(\omega t + \phi)$ in cui $\omega = \sqrt{(g/l) - (\lambda/2m)^2}$. Se $\lambda^2 > 4m^2 g/l$, allora la soluzione è $\theta(t) = e^{-\lambda t/2m}(c_1 e^{\alpha t} + c_2 e^{-\alpha t})$, dove $\alpha = \sqrt{(\lambda/2m)^2 - (g/l)}$ è reale. Quindi, non c'è moto oscillatorio se $\lambda^2 > 4m^2 g/l$.

Appendice B

B-1 $a/2$

B-2 $\dfrac{a^2}{12} - \dfrac{a^2}{2n^2\pi^2}$

B-3 1/2

B-6 $\left(\dfrac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2}$

B-7 $\frac{3}{2}k_B T$

Capitolo 3

3-1 (a) $\pm x^2$; (b) $e^{-ax}\left(x^3 - a^3\right)$; (c) 9/4;
(d) $6xy^2z^4 + 2x^3z^4 + 12x^3y^2z^2$

3-2 (a) Non lineare (b) Non lineare (c) Lineare
(d) Non lineare (e) Lineare (f) Non lineare

3-3 (a) $-\omega^2$; (b) $i\omega$; (c) $\alpha^2 + 2\alpha + 3$; (d) 6

3-5 (a) $\hat{A}^2 = \dfrac{d^4}{dx^4}$

(b) $\hat{A}^2 = \dfrac{d^2}{dx^2} + 2x\dfrac{d}{dx} + 1 + x^2$

(c) $\hat{A}^2 = \dfrac{d^4}{dx^4} - 4x\dfrac{d^3 f(x)}{dx^3} + (4x^2 - 2)\dfrac{d^2}{dx^2} + 1$

3-9 $\mathrm{m}^{-1/2}$

3-13 No

3-19 No

3-20 $\langle x\rangle = \dfrac{a}{2},\ \langle x^2\rangle = \dfrac{a^2}{3} - \dfrac{a^2}{8\pi^2}$

3-21 $\langle p\rangle = 0,\ \langle p^2\rangle = \dfrac{h^2}{a^2}$

3-26 1,2,1,1; (1,1,1); (2,1,1)(1,2,1); (2,2,1); (1,1,2)

3-27 $1.52\times10^4\ \mathrm{cm}^{-1}$, $[(25-20)\mathrm{h}^2/8\mathrm{ma}^2]$

3-32 $\sigma_p = 0, \sigma_x = \infty$

Appendice C

C-1 $\sqrt{14}$

C-2 $\left(x^2+y^2\right)^{1/2}, \left(x^2+y^2+z^2\right)^{1/2}$

C-3 $\cos\frac{\pi}{2} = 0$

C-6 109°

C-7 $5\mathbf{i} + 5\mathbf{j} - 5\mathbf{k};\ -5\mathbf{i} - 5\mathbf{j} + 5\mathbf{k}$

Capitolo 4

4-1 (a) $A = (1/\pi)^{1/4}$; (b) non normalizzabile;
(c) $A = (1/2\pi)^{1/2}$; (d) non normalizzabile;
(e) $A = 2$

4-2 (a) $A = 2/\sqrt{\pi}$; (b) normalizzata;
(c) normalizzata

4-5 (a) inaccettabile (non normalizzabile);
(b) accettabile; (c) accettabile ;
(d) inaccettabile (non normalizzabile)

4-6 $\langle E\rangle = 6\hbar^2/ma^2$, $\langle E^2\rangle = 126\hbar^4/m^2a^4$,
$\sigma_E^2 = \dfrac{90\hbar^4}{m^2a^4}$

4-8 $\langle p\rangle = 0,\ \sigma_p^2 = \dfrac{h^2}{4}\left(\dfrac{n_x^2}{a^2} + \dfrac{n_y^2}{b^2}\right)$

4-9 $\langle E\rangle = \dfrac{5\hbar^2}{m}\left(\dfrac{1}{a^2} + \dfrac{1}{b^2}\right)$

4-14 (a) commuta; (b) non commuta;
(c) non commuta; (d) non commuta

4-15 $\hat{P}$ e $\hat{Q}$ devono commutare

4-16 (a) $[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B}f - \hat{B}\hat{A}f = 2\dfrac{d}{dx}$

(b) $[\hat{A},\hat{B}] = 2$

(c) $[\hat{A},\hat{B}]f = -f(0)$

(d) $[\hat{A},\hat{B}] = 4x\dfrac{d}{dx} + 3$

4-17 Gli indici compaiono nell'ordine $x,\ y,\ z$ e in permutazioni cicliche di $x,\ y,\ z$.

4-20 $\left[\hat{X},\hat{P}_y\right] = 0,\ \left[\hat{X},\hat{P}_x\right] = -i\hbar,$
$\left[\hat{Y},\hat{P}_y\right] = -i\hbar,\ \ \left[\hat{Y},\hat{P}_x\right] = 0$

4-21 Sì

4-22 Sì

4-23 0, 0

4-24 $[\hat{A},\hat{B}] = 0$

4-26 I risultati danno l'equazione di Newton, nel senso della media

4-29 No

4-32 id/dx è hermitiano, d^2/dx^2 è hermitiano, id^2/dx^2 non è hermitiano.

4-36 0.52 ($v_0 = 1.966$)

4-37 $4/(4 + v_0)$

Appendice D

D-2 $(1,\frac{\pi}{2},0)$, $(1,\frac{\pi}{2},\frac{\pi}{2})$, $(1,0,\phi)$, $(1,\pi,\phi)$

D-3 (a) una sfera di raggio 5 centrata nell'origine
(b) un cono attorno all'asse z
(c) il piano y-z

D-4 $2\pi a^3/3$

D-5 $2\pi a^2$

D-6 4/15

D-10 0, 1/3

D-11 $8\pi/3$

Capitolo 5

5-3 Il periodo, che è il tempo necessario per compiere un ciclo, è uguale a $2\pi/\omega = 1/\nu$

5-7 $9.104\,432\times10^{-31}$ kg; 0.05%

5-9 $479\ \mathrm{N\,m^{-1}}$

5-10 $1.81\times10^{10}\ \mathrm{m}^{-1}$

5-11 $V(x) = D[\beta^2x^2 - \beta^3x^3 + \frac{7}{12}\beta^4x^4 + O(x^5)]$;
$\gamma = -6D\beta^3$

5-12 $\tilde{x} = 0.01962$; $\tilde{\nu}\tilde{x} = 56.59\ \mathrm{cm}^{-1}$

5-13 $k = 385\ \mathrm{N\ m^{-1}}, \tau = 1/\nu = 1.30\times10^{-14}$ s

5-14 $\tilde{\nu}_{\mathrm{oss}} = 321\ \mathrm{cm}^{-1}, \varepsilon_0 = 3.19\times10^{-21}$ J

5-22 $A_{\mathrm{rms}} = (\hbar/4\pi c\tilde{\nu}\mu)^{1/2}$; H_2: 8.719 pm;
$^{35}Cl^{35}Cl$: 4.170 pm; $^{14}N^{14}N$: 3.215 pm

5-33 $\mu \approx 10^{-25}$ kg, $r = 10^{-10}$ m, perciò $I \approx 10^{-45}\ \mathrm{kg\ m^2}$, $B \approx 10^{10}$ Hz

5-34 $3.35\times10^{-47}\ \mathrm{kg\ m^2}$, 142 pm

5-35 113 pm

5-37 (a) 0; (b) $2\hbar^2\left(\dfrac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$;
(c) e (d) $2\hbar^2\left(\dfrac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\sin\theta e^{\pm i\phi}$;
tutte e quattro sono autofunzioni di $\hat{L}^2$

5-44 Nell'equazione 1.22 la massa dell'elettrone va sostituita con la massa ridotta nell'atomo di idrogeno

5-45 $109\,677.6\ \mathrm{cm}^{-1}$

5-46 $\mu = 9.106\,909\times10^{-31}$ kg; $109\,707.3\ \mathrm{cm}^{-1}$

5-47 1.000 270

Capitolo 6

6-10 La distribuzione di carica di un sottostrato completo è a simmetria sferica.

6-12 Si vedano le equazioni 6.37.

6-15 altrimenti L_x e L_y si conoscerebbero esattamente; no

6-20 0.762

6-21 $1.3a_0$; $2.7a_0$

6-28 $\langle r\rangle_{20} = 6a_0$; $\langle r\rangle_{21} = 5a_0$

6-29 E_2; non sono unici

6-32 Sì (si veda l'esercizio 6-10)

6-33 n^2

6-34 $1312\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$; $5248\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

6-35 i due valori di E_n differiscono di m_e/μ, dove μ è la massa ridotta

6-36 0.999 728

6-44 $\mathrm{C\ m^2\ s^{-1}}$, $9.274\,007\times10^{-24}\ \mathrm{C\ m^2\ s^{-1}}$

6-46 1.391×10^{-22} J contro 1.635×10^{-18} J

6-47 35 transizioni possibili; 5 transizioni per $\Delta m = 0$; 10 transizioni per $\Delta m = \pm1$

Appendice E

E-1 5, 5, 5

E-2 −5, −5

E-3 0, 0

E-4 $x^4 - 3x^2 = 0$; $x = 0,\ 0,\ \pm\sqrt{3}$

E-5 $x^4 - 4x^2 = 0$; $x = 0,\ 0,\ \pm2$

E-6 $\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$

E-7 $(\frac{9}{5},\frac{1}{5})$

E-8 $(1, 3, -4)$

Capitolo 7

7-3 $\beta = (k\mu/7\hbar^2)^{1/2}$,
$E = (7^{1/2}/5)\hbar(k/\mu)^{1/2} = 0.529\ \hbar(k/\mu)^{1/2}$

7-4 0

7-5 $\alpha_{\min} = 3m_e e^2/8\varepsilon_0\pi\hbar^2$; $E_{\min} = -(3/8)(e^2/4\pi\varepsilon_0 a_0)$

7-6 $c_2 = 0$, $\alpha = 1/a_0$, $E_{\min} = E_{\text{esatta}}$

7-7 $\frac{1}{2}\hbar(k/\mu)^{1/2}$, il risultato esatto

7-8 $\alpha_{\min} = (\mu k)^{1/2}/2\hbar$, $E_{\min} = \frac{3}{2}\hbar(k/\mu)^{1/2}$;
$\alpha_{\min} = (3\mu k/\hbar^2)^{1/4}$, $E_{\min} = 3^{1/2}\hbar(k/\mu)^{1/2}$;
$e^{-\alpha r^2} = e^{-\alpha x^2}e^{-\alpha y^2}e^{-\alpha z^2}$ è la funzione esatta

7-9 $\alpha_{\min} = (6\mu c/\hbar^2)^{1/3}$, $E_{\min} = \left(\frac{81}{256}\right)^{1/3} \frac{c^{1/3}\hbar^{4/3}}{\mu^{2/3}}$

7-10 $\lambda_{\min} = \left[\left(\frac{\pi^2}{6} - 1\right)\frac{k\mu}{2\hbar^2}\right]^{1/4}$;
$E_{\min} = \frac{1}{2^{1/2}}\left(\frac{\pi^2}{6} - 1\right)^{1/2} \hbar\omega = 0.568\,\hbar\omega$

7-11 $E = \frac{h^2}{8ma^2} + V_0 a\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{\pi^2}\right)$ e $\frac{h^2}{2ma^2} + \frac{V_0 a}{4}$.
Il rapporto tra queste due radici dipende dal rapporto tra h^2/ma^2 e $V_0 a$.

7-12 $l/a = 1.6546$, $E_{\min} = 0.6816\,\hbar^2/ma^2$;
$l/a = 0.68353$, $E_{\min} = 0.6219\,\hbar^2/ma^2$

7-13 $\lambda a = 0.92423$, $E_{\min} = 0.6381\,\hbar^2/ma^2$;
$\lambda a = 1.1689$, $E_{\min} = 0.8432\,\hbar^2/ma^2$

7-14 $5\hbar^2/ma^2$

7-15 $7\hbar^2/ma^2$

7-16

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2}\hbar\omega + \frac{7\delta}{32\alpha^2} \\ &\quad -\frac{1}{2}\left[(2\hbar\omega)^2 + \frac{3}{2}\frac{\hbar\omega\delta}{\alpha^2} + \frac{11}{64}\frac{\delta^2}{\alpha^4}\right]^{1/2} \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\delta}{32\alpha^2} + O(\delta^2) \end{aligned}$$

7-21 $b/32\alpha^2$

7-22 $b/2$

7-23 $\Delta E = 0$

7-24 $\Delta E = \frac{V_0 a}{2}\left(\frac{1}{2} + \frac{1 - \cos n\pi}{n^2\pi^2}\right)$

7-25 $\Delta E = \frac{3c}{4\alpha^2} - \frac{k}{4\alpha}$

7-27 $a = D\beta^2, b = -D\beta^3, c = 7D\beta^4/12$;
$\Delta E(v{=}0) = \frac{3c}{4\alpha^2}$; $\Delta E(v{=}1) = \frac{15c}{4\alpha^2}$;
$\Delta E(v{=}2) = \frac{39c}{4\alpha^2}$

Capitolo 8

8-9 $S_{100} = 2\zeta^{3/2}e^{-\zeta r}/(4\pi)^{1/2}$
$S_{200} = (2\zeta)^{5/2}re^{-\zeta r}/(96\pi)^{1/2}$
$S_{210} = (3)^{1/2}(2\zeta)^{5/2}re^{-\zeta r}\cos\theta/(96\pi)^{1/2}$

8-17 Perché l'operatore hamiltoniano effettivo dipende solo da r

8-18 Perché la dipendenza radiale dell'operatore hamiltoniano effettivo è diversa da quella dell'operatore hamiltoniano dell'atomo di idrogeno

8-22 0 e 1/2

8-23 Gli autovalori sono nulli

8-25 E(tripletto) $= -2.1735E_h = -477\,100$ cm^{-1}
E(singoletto) $= -2\,0857E_h = -457\,800$ cm^{-1}
E(stato fondam.) $= -2.7500E_h = -603\,555$ cm^{-1}
E(tripletto→stato fondam.) $= 126\,500$ cm^{-1}
E(singoletto→stato fondam.) $= 145\,800$ cm^{-1}

8-26 $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$

8-28 $(1\times1)(^1S) + (3\times3)(^3P) + (1\times5)(^1D) = 15$

8-29 45; $(1\times1)(^1S) + (1\times5)(^1D) + (3\times3)(^3P) + (3\times7)(^3F) + (1\times9)(^1G) = 45$

8-30 $^1P_1$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$; $^3P_0$

8-31 20; $^1D_2$, $^3D_3$,$^3D_2$, $^3D_1$; $^3D_1$

8-32 $^1S_0$, $^1D_2$, $^1G_4$, $^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^3F_4$, $^3F_3$, $^3F_2$; $^3F_2$

8-33 $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2D_{5/2}$, $^2D_{3/2}$, $^4S_{3/2}$; $^4S_{3/2}$

8-34 [Ne]$3s^2$; $^1S_0$

8-35 $^3F_2$ (si veda l'esercizo 8-32)

8-36 $^1S_0$

8-37 $^3P_2$: cinque volte degenere
$^3P_1$: tre volte degenere
$^3P_0$: non degenere
$^1P_1$: tre volte degenere

8-38 $2p \to 1s$, 0.355 cm^{-1}; $3p \to 1s$, 0.108 cm^{-1};
$4p \to 1s$, 0.046 cm^{-1}

8-39 18 459 Å

serie netta	serie principale
11 404 Å	5 595.9 Å
11 381 Å	5 889.9 Å
6 160.7 Å	3 303.0 Å
6 154.1 Å	3 302.4 Å
5 153.4 Å	2 853.0 Å
5 148.8 Å	2 852.8 Å

serie diffusa	serie fondamentale
8 194.7 Å	18 459 Å
8 183.2 Å	
5 688.1 Å	12 679 Å
5 682.6 Å	
4 982.8 Å	
4 978.5 Å	

8-46 $2\,9/n^3\text{cm}^{-1}$

8-47 $^2P_{3/2}$. L'accoppiamento spin-orbita aumenta al crescere del numero atomico.

Capitolo 9

9-4 $(1s_A - 1s_B)/\sqrt{2(1-S)}$

9-12 N_2 ha un ordine di legame uguale a 3;
N_2^+ ha un ordine di legame uguale a 5/2.

9-13 F_2 ha un ordine di legame uguale a 1;
F_2^+ ha un ordine di legame uguale a 3/2.

9-14 Gli ordini di legame relativi sono 3, 5/2 e 5/2.

9-15 L'ordine di legame di C_2 è 2;
quello di C_2^- è 5/2.

9-17 L'ordine di legame di NO^+ è 3;
quello di NO è 5/2

9-18 3

9-21 6, Cr_2

9-22 $2p_x$ o

9-23 3.40×10^{-18} J

9-25 Ordine di legame: 3; diamagnetico

9-26 Ordine di legame: 1; paramagnetico

9-30 Si veda la tabella 9.6.

9-31 Si veda la tabella 9.6.

9-32 $^3\Pi$; $^1\Pi$

9-33 $-\frac{1}{2}$ E_h per ogni atomo, 0.625

9-34 19.4×10^{-30} C m

9-35 19.4×10^{-30} C m

9-36 2.55×10^{-29} C m, 76.0%

9-38 0.181e

9-39 0.43e su H, $-0.43e$ su F;
0.17e su H, $-0.17e$ su Cl;
0.12e su H, $-0.12e$ su Br;
0.054e su H, $-0.054e$ su I

9-41 $\nu_{D_2} = 9.332 \times 10^{13}$ Hz,
$D_0^{D_2} = 439.8$ kJ mol^{-1}

Capitolo 10

10-4 120°

10-6 $\xi_2 = (2s - 2p_z)/\sqrt{2}$

10-9 109 47°

10-11 104 5°

10-12 $\psi_1 = 0.8945(0.5004\ 2s + 0.6122\ 2p_z + 0.7907\ 2p_y)$;
$\psi_2 = 0.8945(0.5004\ 2s + 0.6122\ 2p_z - 0.7907\ 2p_y)$

10-13 Entrambe le descrizioni sono corrette.

10-15 Piccole variazioni sell'angolo di legame non danno luogo a sovrapposizioni nette tra i lobi degli orbitali, pertanto le energie rimangono invariate.

10-18 (a) lineare (b) lineare (c) piegata

10-19 (a) piegata (b) piegata (c) lineare

10-20 $1s_X$, un orbitale elettronico centrale di non legame

10-22 Si assuma che la molecola si trovi nel piano x-y, allora gli orbitali coinvolti sono di tipo $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ sull'atomo centrale X e orbitali di tipo $1s$ su ciascun atomo di idrogeno

10-23 (a) planare (b) piramidale (c) piramidale (d) piramidale

10-25 $E_\pm = (\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)$;
$\psi_\pm = (2p_{zA} \pm 2p_{zB})/[\sqrt{2(1 \pm S)}]$

10-30 $x^4 - 4x^2 = 0$; $x = 2,\ 0,\ 0,\ -2$; $E = \alpha + 2\beta,\ \alpha,\ \alpha, \alpha - 2\beta$ Lo stato fondamentale previsto è un tripletto; le due molecole hanno la stessa stabilità. Il ciclobutadiene non ha energia di delocalizzazione.

10-31 $x^4 - 3x^2 = 0$; $x = \sqrt{3},\ 0,\ 0,\ -\sqrt{3}$;
$E = \alpha + \sqrt{3}\beta,\ \alpha,\ \alpha,\ \alpha - \sqrt{3}\beta$;
$E_\pi = 2(\alpha + \sqrt{3}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{3}\beta$;
$E_{\text{deloc}} = -0.5359\beta$

10-32 $x^4 - 5x^2 + 4x = 0$; $x = 1,\ 0,\ -\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{17}$;
$E_\pi = 2(\alpha + 2.562\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 5.124\beta$;
$E_{\text{deloc}} = 1.124\beta$

10-35 $10\alpha + 13.68\beta$

10-36 3.68β

10-37 Per la geometria triangolare, $x^3 - 3x + 2 = 0$.
$E_{H_3^+} = 2\alpha + 4\beta$, $E_{H_3} = 3\alpha + 3\beta$,
$E_{H_3^-} = 4\alpha + 2\beta$;
per la geometria lineare, $x^3 - 2x = 0$.
$E_{H_3^+} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$, $E_{H_3} = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$,
$E_{H_3^-} = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$;
quindi, H_3^+ è triangolare, H_3^- è lineare e H_3 è triangolare.

10-41 radicale:
$E_{\text{deloc}} = 0.828\beta$; $q_1 = q_2 = q_3 = 1$;
$P_{12}^\pi = P_{23}^\pi = 0.707$
catione:
$E_{\text{deloc}} = 0.828\beta$; $q_1 = q_3 = 1/2$; $q_2 = 1$;
$P_{12}^\pi = P_{23}^\pi = 0.707$
anione:
$E_{\text{deloc}} = 0.828\beta$; $q_1 = q_3 = 3/2$; $q_2 = 1$;
$P_{12}^\pi = P_{23}^\pi = 0.707$

10-42 $q_n = 1$; $P_{rs}^\pi = 2/3$. Il benzene è una molecola simmetrica

10-43 (b) Per l'esatriene abbiamo $E_1 = \alpha + 1.802\beta$, $E_2 = \alpha + 1.247\beta$, $E_3 = \alpha + 0.4450\beta$, $E_4 = \alpha - 0.4450\beta$, $E_5 = \alpha - 1.247\beta$, $E_6 = \alpha - 1.802\beta$; $E_{\text{deloc}} = 0.9880\beta$; E_{deloc} per atomo di carbonio = 0.1647.
Nel caso dell'ottatetraene $E_1 = \alpha + 1.879\beta$, $E_2 = \alpha + 1.532\beta$, $E_3 = \alpha + \beta$, $E_4 = \alpha + 0.3473\beta$, $E_5 = \alpha - 0.3473\beta$, $E_6 = \alpha - \beta$, $E_7 = \alpha - 1.532\beta$, $E_8 = \alpha - 1.879\beta$; $E_{\text{deloc}} = 1.517\beta$; E_{deloc} per atomo di carbonio = 0.1896.
(c) Benzene

10-45 $E_1 - E_N = 2\beta(\cos\frac{\pi}{N+1} - \cos\frac{\pi N}{N+1}) \to 2\beta(\cos 0 - \cos\pi) = 4\beta$

10-46 un conduttore

© 88-08- 7640

Capitolo 11

11-14 $\alpha = \alpha(\zeta{=}1.00)\zeta^2 = (0.2709)(1.24)^2 = 0.4166$

11-15 $\alpha_{1s1} = (0.10982)(1.24)^2 = 0.1688$;
$\alpha_{1s2} = (0.40578)(1.24)^2 = 0\ 6239$;
$\alpha_{1s3} = (2.2777)(1.24)^2 = 3.425$

11-16 $\phi_{3s} = -2.51831\phi_{3s}^{\mathrm{GF}}(r, 3\ 18649) +$
$6.15890\phi_{3s}^{\mathrm{GF}}(r, 1.19427) +$
$1.06018\phi_{3s}^{\mathrm{GF}}(r, 4\ 2037) + d'_{3p}\phi_{3s}^{\mathrm{GF}}(r, 1.42657)$;
$\phi_{3p} = -1.42993\phi_{3p}^{\mathrm{GF}}(r, 3.18649) +$
$3.23572\phi_{3p}^{\mathrm{GF}}(r, 1.19427) +$
$7.43507\phi_{3p}^{\mathrm{GF}}(r, 4.20377) + d'_{3p}\phi_{3p}^{\mathrm{GF}}(r, 1.42657)$

11-18 C (0, 0, 0); Cl (0, 0, 178.1);
H_a (−103.66, 0, −35.59);
H_b (51.84, −89.78, −35.59);
H_c (51.84, 89.78, −35.59)

11-19 $k_{H_2} = 641\ 4\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}, k_{CO} = 2403\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,
$k_{N_2} = 3151\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$

11-20 (a) $\phi(r) = (128\alpha^5/\pi^3)^{1/4} x e^{-\alpha r^2}$;
(b) $\phi(r) = (2048\alpha^7/9\pi^3)^{1/4} x^2 e^{-\alpha r^2}$

11-21 $2p_y$, nessun nodo radiale

11-23 $3d_{x^2-y^2}$

11-24 L'uso di una somma di tre funzioni aventi valori diversi di zeta per approssimare una delle funzioni di un insieme di base.

11-25 0, −2, +1

11-26 4.70×10^{-30} C·m; $4\ 702 \times 10^{-30}$ C·m

11-28 $(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(4a_1)^2(1b_2)^2(5a_1)^2\ (1b_1)^2(2b_2)^2$; $3a_1$; elettroni di valenza interni

11-29 $1\ \mathrm{D} = 1\times10^{-18}$ ues·cm $= (1\times10^{-18}$ ues·cm$)$
$(1.6022\times10^{-19}\mathrm{C}/4\ 803\times10^{-10}$ ues$)(\mathrm{m}/100\,\mathrm{cm}) =$
3.336×10^{-30} C·m

Appendice F

F-1 $\mathsf{C} = \begin{pmatrix} 5 & -3 & -2 \\ -11 & 4 & -6 \\ -3 & -1 & -1 \end{pmatrix}; \mathsf{D} = \begin{pmatrix} -7 & 6 & 1 \\ 19 & -2 & 12 \\ 6 & 5 & 5 \end{pmatrix}$

F-4 Se A, B e C corrispondono rispettivamente a $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ e $\hat{L}_z$, allora il risultato è simile alle relazioni di commutazione di $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ e $\hat{L}_z$.

F-7 det $\mathsf{C}_3 = 1$; Tr $\mathsf{C}_3 = -1$; det $\sigma_v = -1$; Tr $\sigma_v = 0$; det $\sigma'_v = -1$; Tr $\sigma'_v = 0$; det $\sigma''_v = -1$; Tr $\sigma''_v = 0$

F-8 $\mathsf{C}_3, \sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v$

F-9 $\mathsf{A}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & -1 \end{pmatrix}$;
$\mathsf{A}^{-1} = -\frac{1}{4}\begin{pmatrix} 1 & -2 & -1 \\ 1 & -6 & 3 \\ -2 & 4 & -2 \end{pmatrix}$

F-12 $x = 24/13$, $y = -19/13$ e $z = -8/13$

Capitolo 12

12-3 $E, C_3, 3C_2, \sigma_h, 3\sigma_v, S_3$

12-7 $\hat{C}_4^3$ è una rotazione antioraria di 270°, mentre $\hat{C}_4^{-1}$ è una rotazione oraria di 90°.

12-9 16

12-10 24

12-11 $\hat{C}_2, \hat{\sigma}'_v, \hat{\sigma}_v$

12-12 $\hat{\sigma}'_v, \hat{\sigma}_v$

12-15 Si veda l'equazione F.2.

12-16 $\hat{E}u_x = u_x$, $\hat{C}_2u_x = -u_x$, $\hat{\sigma}_v u_x = u_x$, $\hat{\sigma}'_v u_x = -u_x$

12-17 $\hat{E}R_x = R_x$, $\hat{C}_2R_x = -R_x$, $\hat{\sigma}_v R_x = -R_x$, $\hat{\sigma}'_v R_x = R_x$

12-21 $\Gamma = 4A_2 + 2E + 2T_1 + T_2$

12-22 $\Gamma = 8A_1 + 5A_2 + 6B_1 + 8B_2$

12-23 $\Gamma = A'_1 + A'_2 + 3E' + 2A''_2 + E''$

12-24 No

12-25 $\phi_2 = \psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4 + \psi_5 - \psi_6$ $\hat{E}\phi_2 = \phi_2$;
$\hat{C}_6\phi_2 = \psi_6 - \psi_1 + \psi_2 - \psi_3 + \psi_4 - \psi_5 = -\phi_2$;
$\hat{C}_3\phi_2 = \psi_5 - \psi_6 + \psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4 = \phi_2$;
$\hat{C}_2\phi_2 = \psi_4 - \psi_5 + \psi_6 - \psi_1 + \psi_2 - \psi_3 = -\phi_2$;
$\hat{C}'_2 = -\psi_1 + \psi_6 - \psi_5 + \psi_4 - \psi_3 + \psi_2 = -\phi_2$;
$\hat{C}''_2\phi_2 = -\psi_2 + \psi_1 - \psi_6 + \psi_5 - \psi_4 + \psi_3 = \phi_2$;
$\hat{i}\phi_2 = -\psi_4 + \psi_5 - \psi_6 + \psi_1 - \psi_2 + \psi_3 = \phi_2$;
$\hat{\sigma}\phi_2 = \psi_2 - \psi_1 + \psi_6 - \psi_5 + \psi_4 - \psi_3 = -\phi_2$

12-26 $H_{33} = \alpha + \beta$, $H_{34} = 0$, $H_{44} = \alpha + \beta$,
$S_{33} = S_{44} = 1$, $S_{34} = 0$; $(x+1)^2 = 0$

12-27 Numero di nodi di $\phi_2 > \phi_4 = \phi_3 > \phi_6 = \phi_5 > \phi_1$; $\phi_1(A_{2u})$, $\phi_2(B_{2g})$, $\phi_3(E_{1g})$, $\phi_4(E_{1g})$, $\phi_5(E_{2u})$, $\phi_6(E_{2u})$

12-29 $\Gamma = B_{2g} + E_{1g} + A_{2u} + E_{2u}$; si spezza in due determinanti 1×1 e due determinanti 2×2

12-30 $\Gamma = A_{2u} + B_{1u} + E_g$ si spezza in due determinanti 1×1 ed un determinante 2×2

12-31 $\phi_1 = (\psi_1 + \psi_3)/\sqrt{2}$,
$\phi_2 = \psi_2$, $\phi_3 = (\psi_1 - \psi_3)/\sqrt{2}$.
$H_{11} = H_{22} = H_{33} = \alpha$, $H_{12} = \sqrt{2}\beta$,
$H_{13} = H_{23} = 0$; $(x^2 - 2)(x) = 0$;
$E = \alpha \pm \sqrt{2}\beta, \alpha$

12-35 Si veda l'esercizio 12-36.

12-36 $\hat{E}f_{\mathrm{pari}}(x) = f_{\mathrm{pari}}$, $\hat{\sigma}f_{\mathrm{pari}}(x) = f_{\mathrm{pari}}$;
$\hat{E}f_{\mathrm{dispari}}(x) = f_{\mathrm{dispari}}(x)$,
$\hat{\sigma}f_{\mathrm{dispari}}(x) = -f_{\mathrm{dispari}}(x)$

12-37 $\Gamma = 4\ \ 1\ -2\ -4\ -1\ \ 2$, $\Gamma = 2A''_2 + E''$;
$\phi_1 = (\psi_2 + \psi_3 + \psi_4)/\sqrt{3}$, ψ_1,
$(2\psi_2 - \psi_3 - \psi_4)/\sqrt{6}$, $(2\psi_3 - \psi_2 - \psi_4)/\sqrt{6}$;
$H_{11} = H_{22} = \alpha$, $H_{12} = \sqrt{3}\beta$,
$H_{33} = H_{44} = \alpha$, $H_{34} = -\alpha/2$, $S_{34} = -1/2$.
$E_\pi = 2(\alpha + \sqrt{3}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{3}\beta$

© 88-08- 7640

12-38 $\Gamma = 4\ 0\ 0\ -4$, $\Gamma = 2B_g + 2A_u$;
$\phi_1 = (\psi_1 - \psi_4)/\sqrt{2}$, $\phi_2 = (\psi_2 - \psi_3)/\sqrt{2}$,
$\phi_3 = (\psi_1 + \psi_4)/\sqrt{2}$, $\phi_4 = (\psi_2 + \psi_3)/\sqrt{2}$,
$H_{11} = \alpha - \beta$, $H_{22} = \alpha$, $H_{12} = 0$,
$H_{33} = \alpha + \beta$, $H_{44} = \alpha$, $H_{34} = 2\beta$,
$(x-1)(x)(x^2 + x - 4) = 0$;
$E_\pi = 2(\alpha + 2.562\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 5\ 124\beta$

12-39 Vedere l'esercizio 12-31.

Capitolo 13

13-1 127 pm

13-2 305 pm

13-3 $1.96 \times 10^{11}\ \mathrm{s^{-1}}$, 1.96×10^5 MHz, $6.54\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-4 1.36×10^{12} rivoluzioni $\mathrm{s^{-1}}$

13-5 $2\tilde{B} = 2.96\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-6 $1.896 \times 10^{-46}\ \mathrm{kg\ m^2}$

13-7 $84.0\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$; 1.20×10^{-13} s

13-8 $321\ \mathrm{cm^{-1}}$, 3.19×10^{-21} J

13-9 3.21 pm

13-11 $\tilde{\nu}_R = 2160.0\ \mathrm{cm^{-1}} + (3.87\ \mathrm{cm^{-1}})(J+1)$;
$\tilde{\nu}_R = 2160.0\ \mathrm{cm^{-1}} - (3.87\ \mathrm{cm^{-1}})J$

13-12 $\tilde{\nu}_R = 936.7\ \mathrm{cm^{-1}} + (1.52\ \mathrm{cm^{-1}})(J+1)$,
$J = 0, 1, 2, \ldots$;
$\tilde{\nu}_P = 936.7\ \mathrm{cm^{-1}} - (1\ 52\ \mathrm{cm^{-1}})(J+1)$,
$J = 0, 1, 2, \ldots$

13-13 $\tilde{\nu}_R(0 \to 1) = 2905\ 57\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{\nu}_R(1 \to 2) = 2925.22\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{\nu}_P(1 \to 0) = 2864.43\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{\nu}_P(2 \to 1) = 2842.93\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-14 $\tilde{B}_0 = 8.35\mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{B}_1 = 8.12\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{B}_e = 8.47\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{\alpha}_e = 0.23\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-15 $\tilde{B}_{\mathrm{HI}} = 6.428\ \mathrm{cm^{-1}}$; $I_{\mathrm{HI}} = 4.355\times10^{-47}\ \mathrm{kg\ m^2}$; $R_{e\,\mathrm{HI}} = 161.9$ pm; $\tilde{B}_{\mathrm{DI}} = 3.254\ \mathrm{cm^{-1}}$; $I_{\mathrm{DI}} = 8.602 \times 10^{-47}\ \mathrm{kg\cdot m^2}$; $R_{e\,\mathrm{DI}} = 161.7$ pm

13-16 Sì

Molecola	$^{74}Ge^{32}S$	$^{72}Ge^{32}S$
$(\tilde{\nu}, J{=}0)/\mathrm{cm^{-1}}$	0.372 372	0.375 496
$(\tilde{\nu}, J{=}1)/\mathrm{cm^{-1}}$	0.744 742	0.750 990
$\Delta\tilde{\nu}/\mathrm{cm^{-1}}$	0.372 370	0.375 494

13-17 $\tilde{B} = 10.40\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{D} = 4.55 \times 10^{-4}\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-18 $\tilde{B} = 1\ 9227\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{D} = 6\ 53 \times 10^{-6}\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-19 $0 \to 1 : 20\,877\ \mathrm{cm^{-1}}$; $1 \to 2 : 41.742\ \mathrm{cm^{-1}}$; $2 \to 3 : 62.581\ \mathrm{cm^{-1}}$; $3 \to 4 : 83.382\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-20 $\tilde{D}_e = 37\ 200\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-21 69 o 70

13-22 $490\ \mathrm{N\ m^{-1}}$

13-24 $\tilde{\nu}_e = 2169.0\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{x}_e\tilde{\nu}_e = 13.0\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-25 $2558\,539\ \mathrm{cm^{-1}}$; $5026.642\ \mathrm{cm^{-1}}$; $7404\,309\ \mathrm{cm^{-1}}$; $9691.54\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-26 $\tilde{\nu}_e = 2989\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{\nu}_e\tilde{x}_e = 51.6\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-27 $\tilde{\nu}_e = 384.1\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{\nu}_e\tilde{x}_e = 1.45\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-28 $\tilde{T}_e = 65\,080\,3\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-29 $E'_0 = 65\,833.13\ \mathrm{cm^{-1}}$, $E''_0 = 1081.58\ \mathrm{cm^{-1}}$, $\tilde{\nu}_{\mathrm{oss}}(0 \to 0) = 64\,751.55\ \mathrm{cm^{-1}}$, $\tilde{\nu}_{\mathrm{oss}}(0 \to 1) = 66\,230.85\ \mathrm{cm^{-1}}$, $\tilde{\nu}_{\mathrm{oss}}(0 \to 2) = 67\,675.35\ \mathrm{cm^{-1}}$, $\tilde{\nu}_{\mathrm{oss}}(0 \to 3) = 69\,085.05\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-30 $\tilde{\alpha}_e = 0.00592\ \mathrm{cm^{-1}}$; $0.82004\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-31 $\tilde{\nu}'_e = 1126.2\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e = 8.0\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-32 $\tilde{\nu}'_e = 267.76\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{x}'_e\tilde{\nu}'_e = 0.04\ \mathrm{cm^{-1}}$

13-33 (a) 3, 3, 9; (b) 3, 2, 4; (c) 3, 3, 30; (d) 3, 3, 6

13-34 HCl, CH_3I e H_2O

13-35 rotore simmetrico, rotore sferico, rotore asimmetrico, rotore sferico

13-36 prolato, oblato, oblato, prolato

13-38 $\lambda^2 - \lambda(2\cos^2\theta + 8\sin^2\theta + 8\cos^2\theta + 2\sin^2\theta) +$
$16\cos^4\theta + 68\cos^2\theta\sin^2\theta + 16\sin^4\theta -$
$36\sin^2\theta\cos^2\theta = \lambda^2 - 10\lambda + 16(\cos^2\theta + \sin^2\theta)^2 =$
$\lambda^2 - 10\lambda + 16 = 0$; $\lambda = 2,\ 8$

13-42 $\sqrt{5}/2$

13-43 $1/\sqrt{2}$

13-44 $\Gamma_{3N} = 12\ \ 0\ \ 2\ \ 2\ \ 2 = 3A_1 + A_2 + 4E$; $\Gamma_{\mathrm{vib}} = 2A_1 + 2E$; tutti i modi sono attivi nell'infrarosso

13-45 $\Gamma_{3N} = 15\ -1\ 3\ 3 = 5A_1 + 2A_2 + 4B_1 + 4B_2$; $\Gamma_{\mathrm{vib}} = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$; il modo A_2 è inattivo nell'infrarosso

13-46 $\Gamma_{3N} = 18\ 0\ 0\ 6 = 6A_g + 3B_g + 3A_u + 6B_u$; $\Gamma_{\mathrm{vib}} = 5A_g + 1B_g + 2A_u + 4B_u$; i modo A_g e B_g sono inattivi nell'infrarosso

13-47 $\Gamma_{3N} = 15\ 1\ -1\ -3\ -1\ -3\ -1\ 5\ 3\ 1 = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_u + B_{2u} + 3E_u$; $\Gamma_{\mathrm{vib}} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$; i modi A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} e B_{2u} sono inattivi nell'infrarosso

13-48 $\Gamma_{3N} = 15\ \ 0\ -1\ -1\ \ 3 = A_1 + E + T_1 + 3T_2$; $\Gamma_{\mathrm{vib}} = A_1 + E + 2T_2$; i modi A_1 e E sono inattivi nell'infrarosso

13-50 $\tilde{B}_0 = 1.9163\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{B}_1 = 1.8986\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{B}_e = 1\ 92515\ \mathrm{cm^{-1}}$; $\tilde{I}_e = 1\ 454\times10^{-46}\ \mathrm{kg\cdot m^2}$; $R_e = 113.0$ pm

Capitolo 14

14-2 8.41 T

14-3 6.341 T

14-4 ^{1}H 7.05 T, ^{2}H 45.9 T, ^{13}C 28.0 T, ^{14}N 97.5 T, ^{31}P 17.4 T

14-5 500 MHz oppure 12 T

14-6 2200 Hz

14-7 Usare l'equazione
$\Delta\nu = (60.0\ \mathrm{MHz})\Delta\delta \times 10^{-6}$.

14-15 γ ha le unità di $T^{-1}\ s^{-1}$, B_0 ha le unità di T, I ha le unità di J·s, e J ha le unità di s^{-1}.

14-26 I centri dei doppietti cadono in $\nu_0(1-\sigma_1)$ e $\nu_0(1-\sigma_2)$, perciò sono separati di $\nu_0|\sigma_1-\sigma_2|$.

14-33 Sia $J=0$ nella tabella 14.6.
$\nu_{1\to2}=\nu_{3\to4}=\nu_0(1-\sigma_1)$;
$\nu_{1\to3}=\nu_{2\to4}=\nu_0(1-\sigma_2)$

Capitolo 15

15-1 fluorescenza

15-3 $J^{-1}\cdot m^2\cdot s^{-1}$, $J^{-1}\cdot m^4\cdot s^{-1}$

15-9 1.1×10^{-29} C·m

15-10 $9.98\times10^{19}\ J^{-1}\cdot m^2\cdot s^{-2}$; 7.68×10^{-30} C·m

15-12 $(A_{32}+A_{31})^{-1}$

15-13 81.9 ns

15-14 $^3S_1$

15-15 0.904 $E_h=198\,000\ cm^{-1}$

15-16 3392.242 nm (nel vuoto); 3391.3 (nell'aria)

15-18 36; $(3\times5)+(1\times5)+(3\times3)+(1\times3)+(3\times1)+(1\times1)=36$

15-19 560 kW; 5.49×10^{18} fotoni

15-20 3.71×10^{20} atomi; $E=106$ J; 1.06×10^{12} W

15-21 L'impulso a 760-nm

15-22 5.36×10^{19} fotoni, 1.3%

15-23 Proibito nell'approssimazione dell'oscillatore armonico

15-24 6.52×10^{21} fotoni

15-25 961.57 cm^{-1}, 962.34 cm^{-1}; proibito nell'approssimazione del rotatore rigido

15-26 160 nm; 1.0×10^{-4} J; 8.10×10^{13} fotoni

15-27 17 300 cm^{-1}; $J=0$

15-28 0.30

15-29 79.7 s

15-30 1.10×10^{15} molecole distrutte·s^{-1}; 9.12 W

15-31 1.965×10^5 J

15-32 $\Delta\nu=1.59\times10^{13}\ s^{-1}$; $\Delta\nu=159\ s^{-1}$; no

15-33 610 m·s^{-1}

15-34 388 nm; 15.12 cm^{-1}; no

15-35 4.06×10^{13} fotoni

15-36 532.05 nm; 8.035×10^{17} fotoni; 4.018×10^{17} fotoni

15-37 358.4 nm

15-38 A: adimensionale;
ε: $m^2\cdot mol^{-1}$;
$A=0.602$;
$\varepsilon=629\ m^2\cdot mol^{-1}$;
8.3%

15-39 m^2; $\sigma=2.303\varepsilon/N_A$; $2.41\times10^{-21}\ m^2$

15-40 $m^2\ mol^{-1}$; $\kappa=2.303\varepsilon$; $\kappa=1450\ m^2\cdot mol^{-1}$

15-41 m·mol^{-1}; $\alpha^{1/2}=1.66/\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$

Appendice G

G-1 0.8596

G-2 1.4142

G-3 4.965

G-4 0.615 atm

G-5 0.077 780

G-6 0.3473, 1.532, −1.879

G-7 0.0750

G-11 $\ln 2=0.693\,147$; $n=10$

G-12 0.886 2269

G-13 6.493 94

Capitolo 16

16-1 2.98×10^6 atm, 3.02×10^6 bar

16-2 7.39×10^2 torr, 0.972 atm

16-3 1.00 atm

16-4 −40°

16-6 3.24×10^4 molecole, $1.85\times10^{19}\ cm^3\cdot mol^{-1}$

16-7 44.10

16-9 $y_{H_2}=0.77$, $y_{N_2}=0.23$

16-10 2.2 bar, 2.2 bar

16-11 Cl_2

16-12 62.3639 dm^3 torr·K^{-1}·mol^{-1}

16-15 0.04998 $dm^3\cdot mol^{-1}$; 0.03865 $dm^3\cdot mol^{-1}$; 0.01663 $dm^3\cdot mol^{-1}$

16-16 353 bar; 8008 bar; 438 bar; 284 bar

16-17 1031 bar; 411 bar

16-18 10.00 mol·L^{-1}; 10.28 mol·L^{-1}

16-19 1570 bar; −4250 bar

16-21 R-K: 345 bar; P-R: 129 bar

16-22 0.07073 L·mol^{-1}, 0.07897 L·mol^{-1}, 0.2167 L·mol^{-1}; 14.14 mol·L^{-1}; 4.615 mol·L^{-1}

16-23 RK: 20.13 mol·L^{-1}, 5.148 mol·L^{-1}; PR: 23.61 mol·L^{-1}, 5.564 mol·L^{-1}

16-24 vdW: 4.786 mol·L^{-1}, 0.5741 mol·L^{-1}; RK: 6.823 mol·L^{-1}, 0.6078 mol·L^{-1}; PR: 8.116 mol·L^{-1}, 0.6321 mol·L^{-1}

16-35 $\overline{V}\approx78.5\ cm^3\cdot mol^{-1}$

16-37 $0.00150\ bar^{-1}$

16-38 $-5.33\times10^{-3}\ dm^3\cdot mol^{-1}$, $-0.0213\ dm^3\cdot mol^{-1}$

16-40 1 kJ vs. 100 kJ

16-43 Sì

16-44 $-15.15\ cm^3\ mol^{-1}$

16-45 $-60\ cm^3\cdot mol^{-1}$

16-52 $(C\cdot m)^2(m^3)/(C^2\cdot s^2\cdot kg^{-1}\cdot m^{-3})(m^6)=kg\cdot m^2\cdot s^{-1}=J$

16-54 $5.86\times10^{-78}\ J\cdot m^6$; $1.35\times10^{-77}\ J\cdot m^6$

Appendice H

H-1 $\kappa=1/P$

H-2 $\alpha=1/T$

H-4 $\frac{3}{2}Nk_BT=\frac{3}{2}nRT$

H-7 0; a/V^2; $3A/2T^{1/2}V(V+B)$

H-9 0; 0; $-3A/4T^{3/2}V(V+B)$

H-10 esatto

H-11 inesatto; esatto

Capitolo 17

17-7 $-\hbar\gamma B_z$, 0

17-8 $\exp(-0.010\ K/T)$

17-10 $\langle E\rangle=Nk_BT$

17-11 $\langle E\rangle=\frac{3}{2}Nk_BT-\frac{aN^2}{V}$

17-12 $\frac{3}{2}Nk_BT$, $P=\frac{Nk_BT}{V-b}$

17-13 Nk_B

17-14 $\frac{3}{2}Nk_B$

17-18 $\overline{C}_V$ è una funzione di $T^*=T/\Theta_E$, dove $\Theta_E=h\nu/k_B$

17-23 (a) 6; (b) 9; (c) 12

17-24 9 totali, 3 permessi

17-25 6 termini permessi

17-26 27 totali, 1 permesso

17-27 10 termini permessi

17-28 1.94×10^{-6}

17-29 0.092

17-30 1420

17-31 0.286

17-35 $f_v=e^{-h\nu v/k_BT}(1-e^{-h\nu/k_BT})$

17-36 1.000, 0.9962, 0.9650

17-41

Simbolo di termine	Frazione di atomi, 1000 K	Frazione di atomi, 2500 K
$^2S_{1/2}$	1.00	1.00
$^2P_{1/2}$	2.55×10^{-11}	5.79×10^{-5}
$^2P_{3/2}$	4.97×10^{-11}	1.15×10^{-4}
$^2S_{1/2}$	8.27×10^{-17}	3.69×10^{-7}

17-42 29.06 J·mol^{-1}·K^{-1}

17-43 3420 K

Appendice I

I-1 1.25×10^{-3}%, 4.97×10^{-3}%, ..., 0.467%

I-2 0.249%, 0.499%, ..., 4.92%

I-3 $1+\frac{x}{2}-\frac{x^2}{8}+O(x^3)$

I-4 $\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu}}{1-e^{-\beta h\nu}}$

I-6 1

I-10 1

I-11 $\frac{a^3}{3}-\frac{a^4}{4}+\cdots$

I-12 $[x^{2n+3}/(2n+3)!]/[x^{2n+1}/(2n+1)!]\longrightarrow x^2/n^2$

Capitolo 18

18-4 $f_2(T=300K)=4.8\times10^{-36}$;
$f_2(T=1000K)=2.5\times10^{-11}$;
$f_2(T=2000K)=5.0\times10^{-6}$

18-5 $f_2(T=300K)=9.0\times10^{-32}$;
$f_2(T=1000K)=4.9\times10^{-10}$;
$f_2(T=2000K)=2.2\times10^{-5}$

18-7 $D_e=D_0+\frac{1}{2}R\Theta_{vib}$ CO: 1083 kJ·mol^{-1}; NO: 638.1 kJ·mol^{-1}; K_2: 54.1 kJ·mol^{-1}

18-8 6215 K, 4389 K

18-10 $f_{v>0}=7.6\times10^{-7}$ a 300 K; $f_{v>0}=1.46\times10^{-2}$ a 1000 K

18-11 $f_{v>0}=e^{-\Theta_{vib}/T}=1.01\times10^{-9}$ per H_2; 0.0683 per Cl_2; 0.358 per I_2; ecc.

18-12 87.4 K, 43.7 K

18-13 9 o 10

18-14 N_2: 0.32%; H_2: 9.45%

18-16 ≈ 20%

18-18 NO(g) a 300 K, $J_{max}=7$; a 1000 K $J_{max}=14$

18-21 $\Theta_{vib,j}=5360$ K: $(\overline{C}_{Vj}/R)=1.05\times10^{-2}$;
$\Theta_{vib,j}=5160$ K: $(\overline{C}_{Vj}/R)=1.36\times10^{-2}$;
$\Theta_{vib,j}=2290$ K: $(\overline{C}_{Vj}/R)=3.35\times10^{-1}$

18-22 $\Theta_{elet,1}=227.6$ K; $\Theta_{elet,2}=325.9$ K; $q_{elet}=5+3e^{-227.6\ K/T}+e^{-325.9\ K/T}=8.803$ a 5000 K

18-23 2, 1, 12, 24, 2, 4

18-24 $\Theta_{rot}=2.141$ K; $\Theta_{vib,1}=3016$ K; $\Theta_{vib,2}=1026$ K; $\Theta_{vib,3}=4765$ K; $\overline{C}_V/R=6.21$

18-25 2; $2.360\times10^{-46}\ kg\cdot m^2$; 1.702 K; 2842 K; 4849 K; 4715 K; 1049 K; 863.3 K; $4.34R$

18-28 $I=6.746\times10^{-46}\ kg\cdot m^2$, $\Theta_{rot}=0.597$ K

© 88-08- 7640

18-29 Si veda la tabella 18.4; $5.30R$

18-34 $\Theta_{\text{vib},D_2} = 4397$ K; $\Theta_{\text{rot},D_2} = 42.6$ K; $\Theta_{\text{vib,HD}} = 5383$K; $\Theta_{\text{rot,HD}} = 64.4$ K

18-35 $\ln q_{\text{rot}}(T) = \ln \dfrac{T}{\Theta_{\text{rot}}} + \dfrac{1}{3}\left(\dfrac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right) + \dfrac{1}{90}\left(\dfrac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)^2 + \cdots$

18-37 Sì; 2050 K; no

18-38 4 gradi di libertà; $U = \dfrac{3}{2}RT + \dfrac{R\Theta_{\text{vib}}}{2} + \dfrac{R\Theta_{\text{vib}}e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}}$

18-39 (a) $3R/2$; (b) $7R/2$; (c) $6R$; (d) $13R/2$; (e) $12R$

18-40 0.52%

Capitolo 19

19-1 KE = 9.80 kJ; $v = 44.3$ m·s^{-1}; 22.2°C

19-2 15 bar; 3000 J

19-3 28.7 bar; 3.60 J

19-4 4.01 kJ

19-5 −1.73 kJ

19-6 11.4 kJ

19-7 +325 J; +309 J; differiscono perché w è una funzione di cammino

19-9 −3.93 kJ·mol^{-1}

19-10 −3.92 kJ·mol^{-1}

19-12 $V_1 = 11.35$ L; $V_2 = 22.70$ L; $T_2 = 1090$ K; $\Delta U = 10.2$ kJ·mol^{-1}; $\Delta H = 17.0$ kJ·mol^{-1}; $q = 6.80$ kJ; $w = 3.40$ kJ

19-13 418 J

19-19 $T_2 = 226$ K, $w = -898$ J

19-20 519 K

19-21 421 K

19-22 $q_P = 122.9$ kJ mol^{-1}, $\Delta H = 122.9$ kJ·mol^{-1}, $\Delta U = 113.2$ kJ·mol^{-1}, $w = 9.77$ kJ·mol^{-1}; $q_V = 113.2$ kJ mol^{-1}, $\Delta H = 122.9$ kJ·mol^{-1}, $\Delta U = 113.2$ kJ·mol^{-1}, $w = 0$

19-23 $\Delta_r U° = 288.3$ kJ·mol^{-1}

19-24 74.6 kg

19-25 295 K

19-26 3340 kJ

19-35 $\Delta_r H = 416$ kJ

19-36 $\Delta_r H = -521.6$ kJ

19-37 $\Delta_r H = +2.9$ kJ

19-38 $\Delta_r H°$[fruttosio] = +1249.3 kJ·mol^{-1}

19-39 metanolo: −22.7 kJ·g^{-1}; N_2H_4(l) = −19.4 kJ·g^{-1}

19-40 32.5 kJ

19-41 (a) −44.14 kJ, esotermica
(b) −429.87 kJ, esotermica

19-42 43.8 kJ·mol^{-1}; 44.0 kJ mol^{-1} dalla tabella 19.2

19-43 136.964 kJ·mol^{-1}

19-44 −394.478 kJ·mol^{-1}

19-46 4040 K

19-48 64.780 kJ·mol^{-1}

19-49 $1.50R$

19-50 −13.3 kJ; −15.7 kJ

19-53 Si abbassa di 30 K

Appendice J

J-1 $x^5 + 5x^4 + 10x^3 + 10x^2 + 5x + 1$

J-2 $x^2 + 2xy + 2xz + y^2 + 2yz + z^2$

J-3 $x^4 + 4x^3y + 4x^3z + 6x^2y^2 + 12x^2yz + 6x^2z^2 + 4xy^3 + 12xy^2z + 12xyz^2 + 4yz^3 + 6y^2z^2 + 4y^3z + y^4 + 4xz^3 + z^4$

J-4 6

J-5 Ciascun numero è la somma dei due numeri che si trovano al di sopra di esso

J-6 84

J-7 1.12×10^{-5} contro 0.0194 nella tabella J.1

Capitolo 20

20-2 dz/y

20-6 $q_{\text{rev}} = \displaystyle\int_{T_1}^{T_4} \overline{C}_V(T)dT + \int_{T_4}^{T_1} \overline{C}_V(T)dT - \int_{\overline{V}_1}^{\overline{V}_2} P_2 d\overline{V}$; $\Delta\overline{S} = R\ln\dfrac{V_2}{V_1}$

20-8 5.76 J·K^{-1}; positiva perché il gas è in espansione

20-9 19.1 J K^{-1}; positiva perché il gas è in espansione

20-10 $q_{\text{rev}} = P_1(\overline{V}_2 - \overline{V}_1)$; $\Delta S = R\ln\left(\dfrac{\overline{V}_2 - b}{\overline{V}_1 - b}\right)$

20-12 $q_{\text{rev}} = -P_2(\overline{V}_2 - \overline{V}_1)$; $\Delta S = R\ln\left(\dfrac{\overline{V}_2 - b}{\overline{V}_1 - b}\right)$

20-13 $\Delta S = 37.4$ J·K^{-1}

20-14 $\Delta\overline{S} = 30.6$ J·K^{-1}·mol^{-1}

20-17 In una trasformazione isoterma ΔS può essere positiva o negativa; $\Delta S = -5.76$ J·K^{-1}

20-18 $\Delta S = 218.0$ J·K^{-1}

20-19 $\Delta S = 44.0$ J·K^{-1}

© 88-08- 7640

20-25 $\Delta S_{\text{sis}} = 13.4$ J·K^{-1}; $\Delta S_{\text{amb}} = -13.4$ J·K^{-1}; $\Delta S_{\text{tot}} = 0$

20-26 $\Delta S_{\text{amb}} = 0$; $\Delta S_{\text{sis}} = 13.4$ J·K^{-1}; $\Delta S_{\text{tot}} = 13.4$ J·K^{-1}

20-27 $\Delta\overline{S} = 192.78$ J·K^{-1}·mol^{-1}

20-28 $y_1 = 0.5$

20-29 $\Delta_{\text{misc}}\overline{S} = 5.29$J·K^{-1}

20-33 $\Delta S = 95.60$ J·K^{-1}·mol^{-1}

20-37 $\exp(-1.5 \times 10^{17})$

20-38 $(1/2)^{N_A}$

20-40 164.1 J·K^{-1}·mol^{-1}

20-41 191.6 J·K^{-1}·mol^{-1}

20-42 213.8 J·K^{-1}·mol^{-1}

20-43 193.1 J K^{-1}·mol^{-1}

20-45 21% a 1 atm; 41% a 25 atm

Capitolo 21

21-2 37.5 J·K^{-1}

21-3 192.6 J·K^{-1}

21-4 38.75 J·K^{-1}

21-5 44.51 J·K^{-1}

21-10

Sostanza	$\Delta_{\text{vap}}\overline{S}$/ J·K^{-1}·mol^{-1}
Pentano	83.41
Esano	84.39
Eptano	85.5
Ossido di etene	89.9
Benzene	86.97
Etere dietilico	86.2
Tetraclorometano	85.2
Mercurio	93.85
Bromo	90.3

21-11

Sostanza	$\Delta_{\text{fus}}\overline{S}$/ J·K^{-1}·mol^{-1}
Pentano	58.7
Esano	73.5
Eptano	77.6
Ossido di etene	32.0
Benzene	35.7
Etere dietilico	46.3
Tetraclorometano	13
Mercurio	9.77
Bromo	40

21-14 192.05 J·K^{-1}·mol^{-1}

21-16 223.2 J·K^{-1}·mol^{-1} da confrontare con 223.1 J K^{-1}·mol^{-1}

21-18 237.8 J K^{-1}·mol^{-1}

21-20 197.7 J·K^{-1}·mol^{-1}

21-21 138.0 J·K^{-1}·mol^{-1}

21-22 272.6 J·K^{-1}·mol^{-1}

21-23 274.3 J·K^{-1}·mol^{-1}

21-24 155.1 J·K^{-1} mol^{-1}; entropia residua

21-25 185.6 J·K^{-1}·mol^{-1}

21-30 222.8 J K^{-1}·mol^{-1}

21-31 159.9 J·K^{-1}·mol^{-1}; entropia residua

21-32 193.0 J·K^{-1}·mol^{-1}

21-33 245.4 J·K^{-1}·mol^{-1}

21-34 173.7 J·K^{-1}·mol^{-1}

21-35 $S°(H_2, 298.15\text{K}) = 130.4$ J·K^{-1} mol^{-1}; $S°(D_2, 298.15\text{K}) = 144.8$ J·K^{-1}·mol^{-1}; $S°(HD, 298\text{K}) = 143.6$ J·K^{-1}·mol^{-1}

21-36 253.6 J·K^{-1}·mol^{-1}. Il valore sperimentale è 253.7 J·K^{-1}·mol^{-1}.

21-37 234.3 J·K^{-1}·mol^{-1}. Il valore sperimentale è 240.1 J·K^{-1}·mol^{-1}. La differenza è dovuta all'entropia residua.

21-38 −172.7 J·K^{-1}·mol^{-1}

21-39 −49.6 J·K^{-1}·mol^{-1}

21-40 (a) CO_2; (b) $CH_3CH_2CH_3$; (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

21-41 (a) D_2O; (b) CH_3CH_2OH; (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$

21-42 (d) > (a) > (b) > (c)

21-43 (c) > (b) ≈ (d) > (a)

21-44 Traslazionale per entrambe

21-45 239.5 J·K^{-1}·mol^{-1}

21-46 188.2 J·K^{-1}·mol^{-1}

21-47 (a) 2.86 J K^{-1} mol^{-1}
(b) −242.9 J K^{-1}·mol^{-1}
(c) −112.0 J·K^{-1}·mol^{-1}

21-48 (a) −332.3 J·K^{-1}·mol^{-1}
(b) 252.66 J·K^{-1}·mol^{-1}
(c) −173 J·K^{-1}·mol^{-1}

Capitolo 22

22-1 $\Delta_{\text{vap}}\overline{G}(80.09°\text{C}) = 0$; $\Delta_{\text{vap}}\overline{G}(75.0°\text{C}) = 0.43$ kJ·mol^{-1}; $\Delta_{\text{vap}}\overline{G}(85.0°\text{C}) = -0.44$ kJ·mol^{-1}

22-2 $\Delta_{\text{vap}}\overline{G}(80.09°\text{C}) = 0$; $\Delta_{\text{vap}}\overline{G}(75.0°\text{C}) = 435.9$ J·mol^{-1}; $\Delta_{\text{vap}}\overline{G}(85.0°\text{C}) = -429.8$ J·mol^{-1}; no

22-5 $P\overline{V} = RT$ and $P(\overline{V} - b) = RT$

22-7 −0.0508 kJ·mol^{-1}

22-8 R

22-9 7.87×10^{-3} dm^3·bar^{-1}·K^{-1} = 0.787 J·K^{-1}·mol^{-1}

22-12 dai dati: 155.6 bar;
da van der Waals: -4.80 bar;
da Redlich-Kwong: 161.1 bar

22-13 $-0.0552\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

22-16 $(\partial\overline{C}_P/\partial P)_T = 4.47\times10^{-4}\ \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$; $\overline{C}_P = 25.27\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

22-17 $138.8\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

22-19 V e U

22-20 $0.0156\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

22-21 $0.866\ \text{J}\ \text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

22-22 $0.466\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

22-30 $\gamma \approx 0.63$

22-51

Gas	Ar	N_2	CO_2
μ_{JT}(teor.)/K·atm^{-1}	0.44	0.24	1.38
μ_{JT}(sper.)/K·atm^{-1}	0.43	0.26	1.3
Differenza percentuale	3.4	6.6	6.6

22-52

Gas	Ar	N_2	CO_2
T_i(teor.)/K	791	634	1310
T_i(sper.)/K	794	621	1500
Differenza percentuale	0.378	2.09	12.7

22-53 Ar: 42.6 K, N_2: 25.7 K, CO_2: 129 K.

22-55 $-19.7\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ contro $-19.1\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ per un gas ideale

22-56 $-20.6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ contro $-19.1\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$ per un gas ideale

Capitolo 23

23-1 No. Il suo punto di ebollizione normale è superiore alla temperatura del punto triplo.

23-4 11.1 torr, 172.4 K

23-6 1556 bar

23-9 352.8 K

23-10 $T_c = 305.4$ K

23-16 $T_c = 152$ K

23-17 $\Delta_{vap}\overline{H} = 35.26\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

23-20 $dT/dP = 27.9\ \text{K}\cdot\text{atm}^{-1}$; a 2 atm, il punto di ebollizione è circa 127.9 °C

23-21 $29.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

23-22 $59.62\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

23-23 $383\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

23-27 1070 torr

23-28 $41.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

23-29 $T_{vap} = 2010$ K; $\Delta_{vap}\overline{H} = 179.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

23-30 $T_{sub} = 386$ K; $\Delta_{sub}\overline{H} = 62.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

23-31 $51.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

23-32 $410.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

23-33 $\Delta_{sub}\overline{H} = 27.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

23-34 1.12

23-36 $\Delta_r H^\circ = 1895\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_r S^\circ = -3.363\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $P = 15\,000$ atm

23-37 $-42.72\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

23-39 $-48.43\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

23-40 $-50.25\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

23-41 $-45.53\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

23-42 0.0315 atm

23-43 0.0315 atm

23-45 0.0313 atm

Capitolo 24

24-4 $G = \mu n = U - TS + PV$

24-5 $G = \mu n = A + PV$

24-16 $n^l/n^{vap} = 0.58$

24-18 La fase di vapore è più ricca del componente più volatile

24-20 $x_1 = 0.463$; $y_1 = 0.542$

24-26 $P_{totale} = 140$ torr; $y_1 = 0.26$

24-27 $y_1 < x_1$ perché $P_1^* < P_2^*$

24-29 $P_1^* = 120$ torr; $P_2^* = 140$ torr; $k_{H,1} = 162$ torr; $k_{H,2} = 180$ torr

24-44 Sì

24-45 No

24-47 $\overline{G}^E/R = 0.8149\,x_1x_2(1+0.4183\,x_1)$ non è simmetrico rispetto a $x_1 = x_2 = 1/2$

24-48 $a_{tri}^{(R)} = 0.181$; $\gamma_{tri}^{(R)} = 0.631$

24-49 $P_1^* = 78.8$ torr; $P_1 = 30.6$ torr; $a_1^{(R)} = 0.39$; $\gamma_1^{(R)} = 1.6$; $k_{H,1} = 180.7$ torr; $a_1^{(H)} = 0.17$; $\gamma_1^{(H)} = 0.68$

24-52 No

24-57 $\overline{G}^E/RT = x_1x_2[\alpha + \beta(1 - x_1/2)]$

Capitolo 25

25-1 4.78 mol·L^{-1}; 7.24 mol·kg^{-1}; la molalità non dipende dalla temperatura

25-2 18 mol·L^{-1}

25-3 1.7 g·mL^{-1}

25-4 0.00893

25-6 0.060 mol·kg^{-1}; 0.313 mol·kg^{-1}; 0.660 mol·kg^{-1}; 1.484 mol·kg^{-1}; 3.960 mol·kg^{-1}

25-7 0.73 mol·kg^{-1}

25-9 2.83 mol·L^{-1}

25-15 $x_1 = 0.9487$; $\gamma_1 = 0.983$

25-18 $\gamma_{2m} = 1.186$

25-19 $\phi - 1 = 0.2879$; l'integrale = 0.272; $\ln\gamma_{2m} = 0.560$; $\gamma_{2m} = 1.75$

25-21 0.958

25-22 0.902

25-24 6.87 K·kg·mol^{-1}

25-26 2.93 K·kg·mol^{-1}

25-27 $K_b = 2.53$ K·kg·mol^{-1}; 147

25-29 72.000

25-31 58.0 atm

25-40 10 mol·kg^{-1}

25-41 Il valore di ν risulta essere 1.02, che vuol dire che sotto le condizioni indicate $HgCl_2(aq)$ è indissociato

25-42 $\nu = 3$; $K_2HgI_4(aq) \longrightarrow 2\ K^+(aq) + HgI_4^{2-}(aq)$

25-43 $Pt(NH_3)_4^{2+}(aq)$, $2Cl^-(aq)$
$Pt(NH_3)_3Cl^+(aq)$, $Cl^-(aq)$
$Pt(NH_3)_2Cl_2(aq)$
$K^+(aq)$, $Pt(NH_3)Cl_3^-(aq)$
$2\ K^+(aq)$, $PtCl_4^{2-}(aq)$

25-44 Un terzo di 0.315 mol·L^{-1}, cioè 0.105 mol·L^{-1}

25-48 0.889

25-51 Elettroneutralità

25-55 Lo spessore dell'atmosfera ionica di un elettrolita 1–1 è il doppio di quello di un elettrolita 2–2

25-62 La pressione è proporzionale al quadrato della molalità perché HCl(aq) si dissocia in $H^+(aq)$ e $Cl^-(aq)$

Capitolo 26

26-1 (a) (1); $n_0 - \xi$, ξ, ξ; (2); $n_0 - \xi$, $n_1 + \xi$, ξ
(b) (1); $n_0 - 2\xi$, 2ξ, ξ (2); $n_0 - 2\xi$, 2ξ, $n_1 + \xi$
(c) (1); $n_0 - \xi$, $2n_0 - 2\xi$, ξ (2); $n_0 - \xi$, $n_0 - 2\xi$, ξ

26-2 L'espressione della costante di equilibrio per la seconda reazione è la radice quadrata di quella della prima reazione.

26-3 Sì, ξ_{eq} diminuisce aumentando P.

26-6 ξ_{eq} cresce all'aumentare di P, in accordo con il principio di Le Châtelier

26-7 $\xi_{eq}/n_0 = 0.0783$ a $P = 0.080$ bar; $\xi_{eq}/n_0 = 0.0.633$ a $P = 0.160$ bar; ξ_{eq} diminuisce aumentando P, in accordo con il principio di Le Châtelier

26-8 $K_P = 17.4$; i valori delle costanti di equilibrio dipendono dallo stato di riferimento

26-10 (a) $\Delta_r G^\circ = 4.729\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $K_P = 0.148$
(b) $\Delta_r G^\circ = -16.205\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $K_P = 692$
(c) $\Delta_r G^\circ = -32.734\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $K_P = 6.80\times10^5$

26-11 (a) $K_c = 5.97\times10^{-3}$; (b) $K_c = 692$;
(c) $K_c = 4.17\times10^8$

26-13 $K_P = 2.94\times10^{-3}$; $K_c = 2.11\times10^{-5}$

26-15 $\xi_{eq} = 0.31$

26-17 $K_3 = 3.37$

26-21 La reazione scritta procederà verso destra

26-22 La reazione scritta procederà verso sinistra

26-23 $\Delta_r H^\circ = 6.91\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

26-24 $K_P = 1.35$

26-25 $K_P = 14.9$

26-26 $\Delta_r H^\circ = 99.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

26-27 $\Delta_r H^\circ = 12.02\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

26-29 $\Delta_r G^\circ = -23.78\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_r H^\circ = -89.30\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_r S^\circ = -124.8\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$

26-30 $\Delta_r H^\circ = 266.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

26-31 $K_P = 3\,889\times10^{-4}, 0.7367, 9.554$; $\Delta_r H^\circ = 125.9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_r S^\circ = 60.61\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}, 60.41\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}, 60.73\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

26-32 A 1000 K, $\Delta_r G^\circ = 4.914\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ = 90.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = 85.3\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

26-34 $K = 52.29$

26-35 $K_P(900\ \text{K}) = 1.47$, $K_P(1000\ \text{K}) = 0.52$, $K_P(1100\ \text{K}) = 0.22$, $K_P(1200\ \text{K}) = 0.11$; $\Delta_r H^\circ = -76.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

26-36 1.46×10^{-3}

26-37 $K_P(900\ \text{K}) = 0.56$; $K_P(1200\ \text{K}) = 1.66$

26-38 $K_P = 12.3\times10^{-5}$

26-39 $\Delta_r H^\circ = 153.8\ \text{kJ mol}^{-1}$

26-41 $\Delta_r H^\circ = 98.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

26-43 $K = 3.37$

26-44 A 900 K, K_P(JANAF) = 1.28, K_P(esercizio 26-35) = 1.47
A 1000 K, K_P(JANAF) = 0.472, K_P(esercizio 26-35) = 0.52
A 1100 K, K_P(JANAF) = 0.208, K_P(esercizio 26-35) = 0.22

26-45 K_P(JANAF) $= 1.32\times10^{-3}$, K_P(esercizio 26-36) $= 1.46\times10^{-3}$

26-46 K_P(JANAF) $= 8.75\times10^{-5}$, K_P(esercizio 26-38) $= 12.3\times10^{-5}$

26-47

T/K	K_P(JANAF)	K_P(esercizio 26-39)
800	3.05×10^{-5}	3.14×10^{-5}
900	4.26×10^{-4}	4.08×10^{-4}
1000	3.08×10^{-3}	3.19×10^{-3}
1100	1.66×10^{-2}	1.72×10^{-2}
1200	6.78×10^{-2}	7.07×10^{-2}

26-49 2.443×10^{32} m^{-3}

26-50 3.84×10^{35} m^{-3} contro 3.86×10^{35} m^{-3}

26-51 1.87×10^{35} m^{-3} contro 1.91×10^{35} m^{-3}

26-52 5.66×10^{35} m^{-3} contro 5.51×10^{35} m^{-3}

26-53 $D_0 = 427.8$ kJ mol^{-1}

26-54 $D_0 = 1642$ kJ mol^{-1}

26-55 $D_0 = 1598$ kJ mol^{-1}

26-56 $K_\gamma \approx 0.53$

26-57 $K_\gamma \approx 1.1$; quindi K_P a 500 bar deve essere minore di K_P ad un bar

26-58 $\ln a = 1.08$ a 100 bar

26-60 3750 bar

Capitolo 27

27-1 4.99 kJ mol^{-1} confrontato con 14.55 kJ mol^{-1}

27-2 421.9 m s^{-1}, 516.8 m s^{-1}, 667.2 m s^{-1}, 943.5 m s^{-1}

27-3 $\sqrt{2}$

27-4 $u_{\text{rms}}(N_2) = 511$ m s^{-1}; $u_{\text{rms}}(O_2) = 478$ m s^{-1}

27-5 $^{238}UF_6 < {}^{235}UF_6 < NO_2 < CO_2 < O_2 < N_2 < H_2O$

27-6 $(m_{I_2}/m_{H_2})^{1/2} = 11.2$

27-7 $(9/5)^{1/2} = 1.34$

27-8 321 m s^{-1}

27-9 $\gamma = 7/5$; $u_{\text{suono}} = 352$ m s^{-1}

27-11 altrimenti $f(u_x)$ non sarebbe finita per $u_x \to \infty$

27-12 prob $= \text{erf}(1) = 0.84270$

27-14 $\frac{1}{2}[1 - \text{erf}(\sqrt{2})] \approx 0.17$; $\frac{1}{2}[1 - \text{erf}(1)] = 0.079$

27-17 $(2k_BT/\pi m)^{1/2}$

27-18 $v_{\text{fuga}} = 11\,200$ m s^{-1}; $T_{H_2} = 11\,900$ K; $T_{N_2} = 166\,000$ K

27-19 $v_{\text{fuga}} = 2370$ m s^{-1}; $T_{H_2} = 537$ K; $T_{N_2} = 7460$ K

27-20 $\sigma = 7.26 \times 10^8$ s^{-1}

27-22 $\langle u \rangle = (\pi RT/2M)^{1/2}$, $\langle u^2 \rangle = 2RT/M$

27-23 $e^{-mu_0^2/2k_BT}$

27-24 0.4276

27-26 $k_BT/2$

27-27 $\langle \varepsilon^2 \rangle = 15(k_BT)^2/4$; $\sigma_\varepsilon/\langle \varepsilon \rangle = \sqrt{2/3}$

27-28 $(3k_BT/m)^{1/2}$ in confronto a $(2k_BT/m)^{1/2}$ nel mezzo del gas

27-29 $z_{\text{coll}} = 1.76 \times 10^{19}$ m^{-2} s^{-1}

27-30 $(9\pi k_BT/8m)^{1/2}$ da confrontare con $(8k_BT/\pi m)^{1/2}$ nel mezzo del gas

27-31 1.6×10^{-11} s per ricoprire l'1.0% di 1 m^2

27-32 5.1×10^{17}

27-35 (a) $z_A = 1.32 \times 10^7$ s^{-1}; (b) $z_A = 9.89 \times 10^9$ s^{-1}

27-36 (a) $t = 1.88 \times 10^{-7}$ s; (b) $t = 2.51 \times 10^{-10}$ s

27-37 (a) 0.869; (b) 7.60×10^{-7}; (c) ≈ 0

27-38 (a) ≈ 1; (b) 0.98; (c) 7.90×10^{-9}

27-39 $l = 40.7$ m; 15.1 s^{-1}

27-40 8.52×10^{-7} m; 1.76×10^{-5} m; 2.01×10^{-4} m; 3.00×10^{-3} m

27-41 2×10^{19} m

27-42 124 Pa $= 1.24 \times 10^{-3}$ bar; 12.4 Pa $= 1.24 \times 10^{-4}$ bar; 0.0124 Pa $= 1.24 \times 10^{-7}$ bar

27-44 1.30×10^{32} m^{-3} s^{-1}; 3.32×10^{29} m^{-3} s^{-1}; 2.54×10^{27} m^{-3} s^{-1}; 9.51×10^{24} m^{-3} s^{-1}

27-47 $z_{CH_4} = 2.80 \times 10^8$ s^{-1}; $Z_{N_2} = 4.39 \times 10^{32}$ m^{-3} s^{-1}

27-48 $2k_BT$

27-49 2.26×10^{17}

27-50 $\Delta_{\text{vap}}\overline{H} = 772$ kJ mol^{-1}

27-51 1.88×10^{-5} torr

Capitolo 28

28-1 (a) $\xi_{\text{eq}} \approx 1$ mol. La reazione raggiunge essenzialmente il completamento. (b) $\xi_{\text{eq}} = 3.37 \times 10^{-16}$ mol. Praticamente la reazione non avviene

28-2 $d[N_2O]/dt = -1.23 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3} s^{-1}, $d[N_2]/dt = 1.23 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3} s^{-1}, $d[O_2]/dt = 6.16 \times 10^{-6}$ mol dm^{-3} s^{-1}

28-3 1.64×10^{-5} mol s^{-1}

28-5 7.59×10^5 dm^3 mol^{-1} s^{-1}

28-6 $v = -\dfrac{1}{\nu_A}\dfrac{d[A]}{dt} - \dfrac{[A]}{\nu_A V}\dfrac{dV}{dt}$

28-7 $[A] - [A]_0 = -kt$

28-8 $v = k[NO]^2[H_2]$, $k = 3.40 \times 10^{-6}$ torr^{-2} s^{-1}

28-9 $v = k[SO_2Cl_2]$, $k = 2.25 \times 10^{-5}$ s^{-1}

28-10 $v = k[Cr(H_2O)_6^{3+}][SCN^-]$; $k = 1.66 \times 10^{-2}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}

28-11 $v = [OCl^-][I^-]/[OH^-]$; $k = 60.6$ s^{-1}

28-12 $t_{1/2} = 3.09 \times 10^4$ s; dopo 5 h rimane il 66.8%; sono necessarie 31.3 h affinché reagisca il 92.0%

28-13 Primo ordine

28-14 $k = 7.31 \times 10^{-5}$ s^{-1}, $t_{1/2} = 2.63$ h

28-15 $k = 1.39 \times 10^{-2}$ min^{-1}, 139 m

28-16 $v = k[PhSO_2SO_2Ph][N_2H_2]$, $k = 5.4 \times 10^5$ dm^3 s^{-1} mol^{-1}

28-18 50.7%

28-19 $t = 128$ h

28-20 2310 disintegrazioni min^{-1}

28-21 26 000 disintegrazioni min^{-1}

28-22 1.97×10^9 y

28-23 1.71×10^8 y

28-26 0.00882 min^{-1}

28-27 0.0505 min^{-1}

28-28 1.54×10^{-4} mol dm^{-3} s^{-1}

28-31 Secondo ordine in N_2O; $k = 0.47$ mol^{-1} dm^3 s^{-1}

28-34 $k_1 = 1.4 \times 10^{11}$ mol^{-1} dm^3 s^{-1}; $k_2 = 2.4 \times 10^{-5}$ s^{-1}

28-35 $\tau = 1.32 \times 10^{-4}$ s

28-38 15.2 s

28-39 Sì

28-40 $E_a = 8.29$ kJ mol^{-1}, $A = 0.250$ min^{-1}

28-41 $A = 7.39 \times 10^9$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}, $E_a = 9.90$ kJ mol^{-1}

28-42 9.27×10^9 dm^3 mol^{-1} s^{-1}

28-43 506 K

28-44 $A = 5.94 \times 10^8$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}, $E_a = 10.5$ kJ mol^{-1}

28-45 103.1 kJ mol^{-1}; $A = 6.0 \times 10^8$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}

28-47 $\Delta^\ddagger G^\circ = 25.94$ kJ mol^{-1}, $k = 4.59 \times 10^8$ s^{-1}

28-48 $A = 4.978 \times 10^{11}$ s^{-1}; $E_a = 128.0$ kJ mol^{-1}; $\Delta^\ddagger H^\circ = 124.5$ kJ mol^{-1}; $\Delta^\ddagger S^\circ = -32.1$ J mol^{-1} K^{-1}

28-52 Primo ordine

Capitolo 29

29-1 unimolecolare: s^{-1}; bimolecolare: dm^3 mol^{-1} s^{-1}; trimolecolare: dm^6 mol^{-2} s^{-1}

29-2 $v = k[F][D_2]$; unità di k: dm^3 mol^{-1} s^{-1}

29-3 $v = k[M][I]^2$; unità di k: dm^6 mol^{-2} s^{-1}

29-4 $k_{\text{oss}} = k_1$

29-7 No

29-8 Compatibile con le condizioni (b)

29-10 $k_{\text{oss}} = k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}$

29-11 $k_{\text{oss}} = k_1k_2/(2k_2 + k_{-1})$

29-12 $k_{\text{oss}} = k_3k_2k_1^{1/2}/k_{-2}k_{-1}^{1/2}$

29-13 Sì; $k_{\text{oss}} = k_2k_1/k_{-1}$

29-14 No.

29-15 Equilibrio veloce per lo stadio 1; $k_{\text{oss}} = k_2k_1/k_{-1}$

29-16 $\dfrac{d[O_2]}{dt} = \dfrac{k_2k_1}{k_{-1}}\dfrac{[C_6H_5CO_3H]^2}{[H^+]}$

29-17 Assumere lo stato stazionario per N_2O. $k_{\text{oss}} = k_1$

29-18 Equilibrio veloce per lo stadio 1; stato stazionario per N_2O; $k_{\text{oss}} = k_2k_1/k_{-1}$

29-23 Stadio di inizio, (1); stadi di propagazione, (2) e (3); stadio di arresto (4)

29-24 Una reazione a catena. Stadio di inizio, (1); stadi di propagazione, (2) e (3); stadio di arresto, (4)

29-28 $A_{\text{oss}} = A_2(A_1/A_4)^{1/2}$

29-29 $A_{\text{oss}} = A_3(A_1/A_4)^{1/2}$

29-31 Inizio: stadio 1; propagazione: stadi 2 e 3; arresto: stadio 4

29-32 $\frac{1}{2}d[HCl]/dt = k_2(k_1/k_4)^{1/2}[H_2][Cl_2]^{1/2}$

29-33 $\dfrac{1}{2}\dfrac{d[HBr]}{dt} = k_2\left(\dfrac{2I_{\text{ads}}}{k_{-1}}\right)^{1/2} \times \dfrac{[H_2]}{1 + (k_{-2}/k_3)[HBr]/[Br_2]}$

29-36 uno

29-37 $K_m = 9.94 \times 10^{-3}$ mol dm^{-3}; $k_2 = 1.07 \times 10^5$ s^{-1}

29-38 $K_m = 1.31 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3}; $k_2 = 3.42 \times 10^4$ s^{-1}

29-40 $v_{\max} = 0.64$ mol dm^{-3} s^{-1} $v_0 = 1.11 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} s^{-1}

29-41 $K_I = 5.4 \times 10^5$ mol dm^{-3}

29-42 0.38 g

29-44 CCl_4 è il miglior catalizzatore

29-47 $[O_3] = 2.23 \times 10^{13}$ molecole cm^{-3}; $[O] = 2.82 \times 10^7$ molecole cm^{-3}

29-48 Catene ramificate, (2) e (3); stadio di inizio, (1); stadio di arresto, (5); stadio 2, 69 kJ mol^{-1}; stadio 3, 8 kJ mol^{-1}

Capitolo 30

30-1 $k_{\text{teorica}} = 2.15 \times 10^{11}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}; $k_{\text{sper}} = 6.59 \times 10^{-6}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}; rapporto $= 3.26 \times 10^{16}$

30-4 $E_0 = 6.34$ kJ mol^{-1}; $\sigma_{AB} = 7.47 \times 10^{-21}$ m^2

30-5 $k_{\text{sper}} = 6.7 \times 10^5$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}; $k_{\text{teorica}} = 1.65 \times 10^8$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}; $A_{\text{teorica}} = 5.20 \times 10^{11}$ dm^3 mol^{-1} s^{-1}. Il rapporto tra i valori teorico e sperimentale di k è 250 e il rapporto tra i valori teorico e sperimentale di A è ≈ 150.

30-6 3

30-7 9.86×10^{-20} J

30-8 4280 m s^{-1}

30-9 3.2

© 88-08- 7640

30-10 6770 m s^{-1}

30-13 352 m s^{-1}

30-14 1330 m s^{-1}

30-15 Nel neon: 786 m s^{-1}; nell'elio: 1770 m s^{-1}

30-16 11 600 K

30-18 3610 m s^{-1}; 2240 m s^{-1}

30-19 33.73 kJ mol^{-1}

30-20 $v = 0$, 1, 2 e 3

30-21 $u'_r = 1.27 \times 10^4$ m s^{-1}; $|\mathbf{u}_{DF} - \mathbf{u}_{cm}| = 1.11 \times 10^3$ m s^{-1}; $|\mathbf{u}_{D_2} - \mathbf{u}_{cm}| = 1.16 \times 10^4$ m s^{-1}
Questi risultati sono identici a quelli dell'esempio 30-5.

30-22 $v = 0$, 1, 2 e 3

30-23

v	$u'_r/10^3$m s^{-1}	$\lvert\mathbf{u}_{HCl} - \mathbf{u}_{cm}\rvert/10^3$m s^{-1}
0	2.437	1 673
1	1.785	1 225
2	0.7281	0.5000

30-24 Per $v = 0, J = 0$, $|\mathbf{u}_{HCl} - \mathbf{u}_{cm}| = 1672$ m s^{-1}; per $v = 0, J = 1$, $|\mathbf{u}_{HCl} - \mathbf{u}_{cm}| = 1671$ m s^{-1}

30-25 $J_{min} = 17$

30-26 $u_r(v{=}0) = 2310$ m s^{-1}; $u_r(v{=}1) = 1580$ m s^{-1}

30-27 crescono; il raggio aumenta di $\sqrt{2}$

30-28 $J = 16$

30-29 0, 1, 2, 3 e 4

30-30 $J = 10$

30-31 $v = 84$; a $v = 0$, $|\mathbf{u}_{KI} - \mathbf{u}_{cm}| = 988$ m s^{-1}; a $v = 1$, $|\mathbf{u}_{KI} - \mathbf{u}_{cm}| = 982$ m s^{-1}; Sì

30-32 reazione di strappo

30-34 6.94×10^5 pm^2; meccanismo dell'arpione

30-36 18 680.4 cm^{-1}; 535 nm luce verde (visibile)

30-40 $b_{max} = d_{AB}\left(1 - \dfrac{E_0}{E_r}\right)^{1/2}$

30-41 $\sigma = 4Ab_{max}^2(1 - 2/\pi)$

30-43 9820 m s^{-1}

30-45 10 070 m s^{-1}

Capitolo 31

31-1 9.26 g cm^{-3}

31-3 143.0 pm

31-4 124.4 pm

31-5 8.935 g cm^{-3}

31-6 198.4 pm

31-7 6.022×10^{23} mol^{-1}

31-8 6.022×10^{23} mol^{-1}

31-9 NaCl

31-10 268.9 pm

31-11 2 163 g cm^{-3}

31-12 (a) 10, (b) 11, (c) $1\overline{2}$

31-13 (a) $1\overline{3}$, (b) 11, (c) 01, (d) 32

31-15 Sono perpendicolari tra loro

31-16 Sono gli stessi

31-18 (a) 111, (b) 110, (c) 5 4 10, (d) $22\overline{4}$

31-20 (a) 632, (b) $11\overline{1}$, (c) 122

31-21 532.8 pm (100); 307.6 pm (111); 217.5 pm ($12\overline{1}$)

31-22 3.607 g cm^{-3}

31-23 1.20×10^{15} cm^{-2}

31-24 288.4 pm; 203.9 pm (110); 144.2 pm (200); 166.5 pm (111)

31-25 564.1 pm

31-26 22.02 mm ($\lambda = 154.433$ pm); 5 721 mm ($\lambda = 70\,926$ pm)

31-27 $\alpha_0 = 57.26°$; $\beta_0 = 53\,55°$; $\gamma_0 = 53.55°$

31-28 7.309° (110), 10.94° (101), 12.08° (111), 24.73° (222)

31-30 533.4 pm; 0.8556 g cm^{-3}

31-31 $\theta_{100} = 9.100°$, $\theta_{110} = 11.31°$, $\theta_{111} = 12.53°$

31-32 fcc, 495.5 pm

31-33 K^+, Cl^- hanno lo stesso fattore di struttura, perciò le righe aventi h, k, l tutti dispari non compaiono nei dati di KCl

31-34 fcc, 383.8 pm

31-35 bcc, 330.2 pm

31-36 fcc, 408.6 pm

31-37 primitiva $F(hkl) = f$

31-39 bcc

31-40 bcc, 288.2 pm, 7.215 g cm^{-3}

31-47 3.03×10^{12} molecole

31-48 1.33×10^{-4} Pa, 3.83×10^{14} molecole

31-49 0.016%

31-50 $\approx$ 76 h

31-51 $k_d(300\text{ K}) = 3.8 \times 10^{-14}$ s^{-1}; $k_d(500\text{ K}) = 5.6 \times 10^{-4}$ s^{-1}

31-52 23%

31-53 $v = 7.2 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} s^{-1}. La velocità aumenta di un fattore 4.

31-54 Primo ordine se $K_c[A] \ll 1$

31-59 $k = k_3 K_{H_2}^{1/2} K_{C_2H_4}$, $K = K_{C_2H_4}$, C_2H_4 adsorbe in misura maggiore rispetto a H_2 sulla superficie.

© 88-08- 7640

31-60 Meccanismo di Langmuir–Hinshelwood, $K = K_{NH_3}$; $k = k_3 K_{NH_3} K_{D_2}^{1/2}$, NH_3 adsorbe sulla superficie in misura maggiore rispetto a D_2.

31-63 3.04 V, 293 kJ mol^{-1}

31-64 Si

31-65 100, a; 110, $\sqrt{2}a/2$; 111, $\sqrt{2}a$

31-66 $a = 0.22$, $k = 0.026$ m^3

31-70 $E_{ads} = 125$ kJ mol^{-1}, $k_d = 280$ s^{-1}

31-71 146 kJ mol^{-1}

SCUOLA NORMALE SUPERIORE · PISA · BIBLIOTECA
382859
BIBLIOTECA
Scuola Normale Superiore

Indice analitico

I numeri di pagina seguiti da una (*f*) indicano una figura, quelli seguiti da una (*t*), una tabella.

A

accoppiamento
– iperfine, *vedi* interazione iperfine
– L-S, *vedi* accoppiamento
– spin-orbita
– Russel-Saunders, 244
– spin-orbita, 252, 264-265
– spin-spin, 465 *e seg.*
– – costante, 466
adsorbato, 1085
adsorbimento, 1084 *e seg*
– chimico, 1085
– – dissociativo, 1086
– – monostrato, 1085
– fisico, 1085
– isoterma, 1086
ambiente, 644
ampiezza, 34, 130
anarmonici, termini, 135
anarmonicità, costante, 417
angolo
– fase, 28, 40, 130
– legame tetraedrico, 331
– solido, 125*f*
approssimazione
– elettrone π, 324
– Koopmans, 242, 259
– sferica media, 872
– stato stazionario, 997 *e seg.*
– Stirling, 681 *e seg.*
– trapezoidale, 525
armoniche sferiche, 163, 163*t*
– ortonormalità, condizione, 163
Arrhenius
– equazione, 973
– Svante (biografia), 952
asse
– principale, 379, 425
– rotazione-riflessione, 377, 378*t*
– simmetria, 377
assorbanza, 519
– napieriana, 519
assorbimento
– coefficiente molare, 519
– sezione d'urto, 519
atmosfera
– atm (unità di misura), 533
– ionica, 869, 879
atomo
– Bohr, 15 *e seg.*
– idrogenoide, funzioni d'onda
– – complesse, 171*t*
– – reali, 179*t*
– simbolo di termine, 243 *e seg.*, 249*t*
attività, 830, 854, 864 *e seg.*
– coefficiente, 831
– dipendenza dalla temperatura, 881
– fase condensata, 910
– ionica media, 864
– quoziente, 909
– soluzione diluita, 854, 855*t*
autofunzione, 64, 79, 80
autovalore, 64
azeotropo, 827

B

Balmer,
– formula, 10
– serie, 10, 11, 12*t*, 24
banda
– parallela, 431
– perpendicolare, 431
bar (unità di misura), 533
base
– 6-31G, 349
– 6-31G*, 350
– 6-31G**, 351
– STO-3G, 344
– STO-6G, 345
– tripla zeta, 363
basi
– doppia zeta, 347-348
– valenza separata, 348
Beer-Lambert, legge, 519
bilancio dettagliato, principio, 992
binomiale
– coefficiente, 680
– serie, 608
– sviluppo, 608
Birge-Sponer, grafico, 446
Bohr
– atomo, 15 *e seg.*
– condizione sulla frequenza, 18, 438
– energia, 17, 18, 24
– magnetone,186
– Niels (biografia), 128
– orbita, 17
– velocità, 24
– prima orbita, 17
– raggio, 17
– – (unità di misura), 230
Boltzmann
– costante, 3
– fattore, 579, 580 *e seg.*
– Ludwig (biografia), 578
– statistica, 595
Born, interpretazione probabilistica, 67
Born-Oppenheimer, approssimazione, 269 *e seg*
bosone, 592 *e seg.*
Boyle, temperatura, 549
Bracket, serie, 11*f*, 12*t*
Bragg, equazione, 1076 *e seg.*, 1101
Bravais, reticolo, 1068, 1069*f*
butadiene, 69

C

calore, 644
– di combustione, 661
– interpretazione molecolare, 655
cammino libero medio, 938
– distanza percorsa, 941-942
campo autocoerente, metodo, 235
capacità termica, 586, 658
– Debye, teoria, 608, 721
– dipendenza dal volume, 768
– Einstein, teoria, 587, 601, 610
– espansione del viriale, 774
carattere, 471
– tavola, 471
– – C_{2h}, 390*t*
– – C_{2v}, 388*t*
– – C_{3v}, 389*t*, 390*t*

– – D_{3h}, 390*t*
– – D_{4h}, 391*t*
– – D_{6h}, 391*t*
– – T_d, 392*t*
carica nucleare effettiva, 208
catalisi
– eterogenea, 1009
– omogenea, 1009
catalizzatore, 1009
– superficie, 1011
catastrofe ultravioletta, 4
catena
– lunghezza cinetica, 1021
– reazione, 1006 *e seg.*
cella unitaria, 1066
– cubica a corpo centrato, 1067*f*
– cubica a facce centrate, 1066*f*
– cubica primitiva, 1067*f*
– esagonale, 1069*f*
– frazione di volume, 1098
– ortorombica, 1069*f*
– romboedrica, 1069*f*
– tetragonale, 1069*f*
– triclina, 1069*f*
– trigonale, 1069*f*
centro di massa, coordinata, 133, 148
centro di simmetria, 377, 378*t*
chemiadsorbimento, *vedi* adsorbimento chimico
ciclo di Carnot, 704, 705
cilindro di collisione, 939
Clapeyron, equazione, 790
Clausius
– disuguaglianza, 696
– Rudolf (biografia), 686
– seconda legge della termodinamica, enunciato, 696
Clausius-Clapeyron, equazione, 792 *e seg.*, 897
CO_2, laser, 502, 503*f*, 517
coefficiente
– assorbimento, molare 519
– attività, 831
– – ionica, medio, 964
– binomiale , 680
– fugacità, 763
– – espansione del viriale, 771
– multinomiale, 681
– osmotico, 856, 866
– riflessione, 117
– trasmissione, 117
– viriale, 548
coerenza, 503
collisione
– cilindro, 939
– frequenza , 939 *e seg.*
– – contro parete, 936
– orientazione delle molecole, 1036
commutatore, 109
commutazione
– matrici, 369
– operatori, 66
complesso attivato, 975 *e seg*
compressibilità
– fattore, 535
– isoterma, 575, 808
condizioni al contorno, 34
conversione
– interna, 491
– intersistema, 491
coordinata
– reazione, 973
– relativa, 133, 148
coordinate
– centro di massa, 133, 148
– – sistema, 1038 *e seg.*
– ellittiche, 301
– normali, 429
– – teoria dei gruppi, 441-443
– polari, piane, 152
– sferiche, 121 *e seg.*
– – area infinitesima, 123
– – elemento di volume, 122*f*
corda, 819
corpo nero, 3
– radiazione, 3 *e seg.*
correlazione, energia, 235, 243, 353
correzione, non idealità, 756 *e seg* , 770 *e seg*
corrispondenza, principio, 71
costante
– anarmonicità, 417
– critiche, 543*t*
– – Redlich-Kwong, parametri, 543 *e seg* , 564
– – Peng-Robinson, parametri, 564
– – van der Waals, parametri, 543 *e seg*
– dei gas, molare, 534, 535*t*
– distorsione centrifuga, 416
– elastica, *vedi* costante di forza
– equilibrio, 885
– – concentrazioni, 887
– – fugacità, 906 *e seg.*
– – funzioni di partizione, 898 *e seg.*
– – relazione tra K_C e K_p, 888
– – termodinamica, 907, 909
– – van't Hoff, equazione, 894 *e seg.*
– forza, 130, 137, 138*t*
– Michaelis, 1013
– rotazionale, 146, 411
– schermaggio, 460
– separazione, 35
– spin, accoppiamento, 466
– velocità, 954
– – dipendenza dalla temperatura, 972 *e seg.*
– – tempo di dimezzamento, 960
– – – reazione del primo ordine, 960
– – – reazione del secondo ordine, 964
– – unità di misura, 955*t*
Coulomb
– integrale, 258, 274, 307, 325
– legge, 15
– potenziale, 17, 157
Cramer, regola, 195, 199
criteri/o
– convergenza, 606
– rapporto, 606
Crutzen Paul J. (biografia), 988
Curl Robert F. Jr. (biografia), 374
curva
– coesistenza, 541, 829
– – solido-gas, 780
– vulcano, 1097

D

Dalton, legge, 562
de Broglie
– formula, 62
– Louis (biografia), 32
– onda, lunghezza, 13, 24
De Moivre, formula, 35
debye (unità di misura), 364
Debye
– capacità termica, teoria, 608, 721
– legge T^3, 721
– Peter (biografia), 850
– temperatura, 608, 721
Debye-Huckel,
– teoria, 867 *e seg.*, 878 *e seg.*
– – κ, definizione, 868
decadimento radioattivo, 981
degenerazione, 99
– membrana quadrata, 44, 44*f*
– particella in un cubo, 77, 78*f*
delocalizzazione, energia, 327
denominatori, risonanza, 438
densità
– energia radiante, 3, 493
– – spettrale, 493
– ortobarica, 784, 808
derivata
– parziale, 569
– totale, 572
derivate
– incrociate, *vedi* derivate miste
– miste, 571
desorbimento programmato tramite temperatura, 1108
determinante, 191 *e seg.*
– complemento algebrico, 192
– Cramer, regola, 195, 199
– diagonale a blocchi, forma, 376
– equazione, 193, 198
– funzione d'onda, 240
– proprietà, 194
– secolare, 210
deviazione standard, 53
diagramma
– contorni
– – distribuzione angolare e delle velocità, 1047*f*, 1051*f*, 1052*f*, 1060*f*, 1061*f*

– – orbitali molecolari, 294*f*, 295*f*
– correzione, Walsh, 318 *e seg.*
– AH_2, 319*f*
– XH_3, 335*f*
– XY_2, 334*f*
– distribuzione angolare, 1047 *e seg.*
– energia potenziale, 1043
– fase, 779 *e seg.*
– pressione-composizione, 819
– punto di fusione, 780
diamagnetico, 286
diametri rettilinei, legge, 801
differenziale
– esatto, 573, 649
– inesatto, 573, 649
diffrazione elettronica, 14, 15*f*
diffusione, fattore atomico, 1078
dipolo magnetico, 186, 454-455
distillazione, 822
– frazionata, 822
distorsione centrifuga, costante, 416
distribuzione
– angolare, diagramma, 1047 *e seg.*
– gaussiana, 55, 57
– uniforme, 54
doppietto
– spettro atomico, 254
– spettro NMR, 465
Doppler
– allargamento, 931-932
– effetto, 931
dualismo onda-particella, 13

E

$E^{(0)}$, correzione al primo ordine, 215, 222
effetto
– fotoelettrico, 6
– tunnel, 117
– Zeeman, 172, 187
effusione molecolare, 950
Ehrenfest, teorema, 115
einstein (unità di misura), 518
Einstein
– coefficienti, 494, 514, 515
– cristallo, 587, 601, 610
elastico ideale, 776
elementi di simmetria, 377
elettrone π, frazione di carica, 337
elettronvolt, eV, (unità di misura), 7-8
Eley-Rideal, meccanismo, 1091
elio
– atomo
– – energia, correlazione, 236
– – Hartree-Fock, teoria, 234
– – livelli energetici, diagramma, 257*f*
– – metodo variazionale, 207, 232
– – onda, funzione determinantale, 240
– – perturbazioni, teoria, 216, 225, 226
– – Schrödinger, equazione, 180
– – spin, orbitali, 240
– – stato eccitato, calcolo, 260 *e seg.*
– laser elio-neon, 504 *e seg.*, 516
emissione
– spontanea, 495
– stimolata, 495
energia
– attivazione, 972
– cinetica, rotazione, 100*t*
– correlazione, 235, 243, 353
– delocalizzazione, 327
– elettroni π, 325
– elettrone, idrogeno, 17
– Gibbs, 743 *e seg.*
– – eccedente, 839
– – espansione del viriale, 774
– – grado di avanzamento, reazione, 889 *e seg* , 914
– – miscelazione, 822, 836 *e seg.*
– – standard, variazione, 885, 894
– Helmholtz, 742
– ionizzazione, 228
– legame, 275 *e seg.*
– particella
– – – in una scatola tridimensionale, 76
– – – in una scatola unidimensionale, 67
– – – in un cubo, 77, 78*f*
– potenziale
– – diagramma, 1043
– – oscillatore armonico, 131, 132*f*
– – superficie, 1052 *e seg.*, 1062 *e seg.*
– punto zero, 136
– termodinamica
– – dipendenza dal volume, 749
– – espansione del viriale, 774
ensemble, 580 *e seg.*
– valore medio 585
entalpia, 656
– dipendenza dalla pressione, 753, 769, 770
– dipendenza dalla temperatura, 669 *e seg.*
– eccedente, 848-849
– miscelazione, 822
– standard
– – formazione, molare 664, 667*t*
– – reazione, 664
– sviluppo del viriale, 774
entropia, 690
– assoluta, 722
– calore scambiato, 711
– disordine, 697 *e seg.*
– eccedente, 848-849
– funzioni di partizione, 723 *e seg.*
– miscelazione, 702, 822
– prodotta, 696
– residua, 730
– standard, 722, 726*t*, 730*t*
– sviluppo del viriale, 774
enzima, 1011
equazione
– agli autovalori, 101
– Arrhenius, 973
– Bragg, 1076 *e seg* , 1101
– Clapeyron, 790
– Clausius-Clapeyron, 792 *e seg.*, 897
– determinantale, 193, 198
– Gibbs-Helmholtz, 758 *e seg.*, 770, 815, 880
– Gibbs-Duhen, 814 *e seg.*, 825
– Hartree-Fock, 235
– Lewis, 909
– Lineweaver-Burk, 1023
– Margules, 844
– onda, meccanica classica, 33 *e seg.*, 62
– Peng-Robinson, 538, 564
– Poisson, 878
– radiale, 169
– Redlich-Kvong, 538, 564
– – parametri, 538*t*
– Schrödinger, 64 *e seg.*
– secolare, 210
– stato del viriale, 548
– stato, gas ideale, 531
– Simon, 801
– van der Waals, 536
equazioni
– algebriche lineari
– – disomogenee, 195
– – omogenee, 195
– Newton, 95
– von Laue, 1074, 1105
equilibrio
– calcite-aragonite, 921
– dinamico, 965
– grafite-diamante, 911
Ernst Richard R. (biografia), 452
esponente
– critico, 808
– orbitale (ς), 342
Eulero
– formula, 29, 31
– teorema, 841

F

fasci molecolari incrociati, metodo, 1041-1043
fascio molecolare supersonico, 1041 *e seg.*, 1057-1058
– distribuzione delle velocità, 1042*f*
fase
– angolo, 28, 40, 130
– diagramma, 779 *e seg.*
– problema, 1084
fattore
– compressibilità, 535
– diffusione, atomico, 1078
– g nucleare, 455
– integrante, 690
– preesponenziale, 972
– struttura, 1081, 1083 *e seg.*, 1103-1104

fermione, 592 *e seg.*
fisiadsorbimento, *vedi* adsorbimento fisico
fisica classica, 2
fluorescenza, 491
– indotta da laser, 512
– tempo di vita media, 499
fluoruro di idrogeno, HF, laser, 516
Fock
– operatore, 242, 346
– Vladimir (biografia), 100
formula
– De Moivre, 35
– Eulero, 29, 31
– ricorsività, funzioni associate di Legendre, 181
forza
– centrifuga, 16, 25
– ionica, 868
forze di dispersione, London, 554 *e seg.*
fosforescenza, 491
fotoeccitazione, 512
Fourier, trasformata, 1083
Franck-Condon, principio, 422 *e seg.*
frequenza
– collisione, totale, 942 *e seg.*
– soglia, 7
– vibrazionale fondamentale, 137
Freundlich, isoterma di assorbimento, 1108
fugacità, 761 *e seg.*
– coefficiente, 763
– – espansione del viriale, 771
– costanti di equilibrio, 906 *e seg.*
– equazione di stato, 763
– espansione del viriale, 762
– Redlich-Kwong, equazione, 773
– stati corrispondenti, legge 765
– van der Waals, equazione, 772
funzione
– cammino, 649
– degli errori, 947
– di prova, 202
– dispari, 56
– di stato, 647
– gamma, 685
– lavoro, 7, 23
– omogenea, 841
– opacità, 1062
– pari, 55
funzione d'onda, 96
– antisimmetrica, 238
– determinantale, 240
– interpretazione probabilistica, 96
– regolare, 97
– stato stazionario, 63
funzione di partizione, 583 *e seg.*
– costante di equilibrio, 898 *e seg.*
– elettronica, 615 *e seg.*
– energia, 583
– entropia, 705 *e seg.*, 725
– equazione di van der Waals, 590
– gas ideale, particelle
– – biatomiche, 626, 724
– – monoatomiche, 724
– – poliatomiche lineari, 632, 724
– – poliatomiche non lineari, 632, 724
– molecolare, 591
– – molecole indipendenti e distinguibili, 591
– – molecole indipendenti e indistinguibili, 594
– potenziale chimico, 795 *e seg.*
– pressione, 588 *e seg.*
– rotazionale, 623 *e seg.*
– spin nucleare, 599, 600
– traslazionale, 613 *e seg.*
– vibrazionale, 620 *e seg.*
funzioni associate di Legendre, 161, 161*t*, 181
– ortonormalità, condizione 162
– ricorsività, formula 181
funzioni d'onda,
– insieme ortogonale, 81, 106
– insieme ortonormale, 81, 106
– oscillatore armonico, 138 *e seg.*, 139*t*

G

GAMESS, 355
gas ideale, equazione di stato, 531
gauss, G, (unità di misura), 456
GAUSSIAN 94, 353, 355 *e seg*
gerade, 281, 298
Giauque William F. (biografia), 612
Gibbs
– energia, 743 *e seg.*
– energie standard di formazione, 890*t*
– – espansione del viriale, 774
– – grado di avanzamento, reazione, 889 *e seg.*, 914
– – miscelazione, 822, 836 *e seg.*
– regola delle fasi, 778
– Willard J. (biografia), 778
Gibbs-Duhen, equazione, 814 *e seg.*, 825
Gibbs-Helmholtz, equazione, 758 *e seg.*, 770, 815, 880
gradi di libertà, 428
– rotazionali, 428
– traslazionali, 428
– vibrazionali, 428
grandezza
– estensiva, *vedi* variabile estensiva
– intensiva, *vedi* variabile intensiva
– molare parziale, 811 *e seg.*
gruppo
– definizione, 380
– ordine, 380
– puntuale, 379
– rappresentazione, 384
– tavola di moltiplicazione, 382
guscio sferico, 123*f*

H

Hartree Douglas (biografia), 100
hartree, E_h, (unità di misura), 230
Hartree-Fock
– approssimazione, 234
– calcolo ristretto, 355
– equazione, 235
– limite, 234, 291
– operatore hamiltoniano, 235
– orbitali, 235, 242, 291
Heisenberg
– indeterminazione, principio 19 *e seg.*, 74
– Werner (biografia), 94
Helmholtz
– energia, 742
– – espansione del viriale, 774
– Hermann (biografia), 740
Henry, legge, 824, 881
– costante, 824
– stato standard, 833, 834
Hermite, polinomi, 139, 139*t*, 141
– formule di ricorsività, 151
Herschbach Duldley (biografia), 1028
Hess, legge, 662
Hildebrand Joel, (biografia), 810
Hodgkin Dorothy Crowfoot (biografia), 1064
Hooke, legge, 46,129 *e seg.*
Huckel
– determinante secolare, 325
– Erich (biografia), 850
– livelli energetici, diagramma
– – benzene, 329
– – butadiene, 327
– orbitali molecolari
– – benzene, 330
– – butadiene, 328
– – teoria, 325
Hunds, regole, 251

I

idrogeno
– atomo
– – equazione radiale, 169
– – funzione d'onda, condizione di ortonormalità, 170
– – funzione radiale, condizione di normalizzazione, 170
– – funzioni radiali, 184
– – livelli energetici, 169
– – – diagramma, 10*f*
– – operatore hamiltoniano, 157 *e seg.*
– – Schrödinger, equazione, 157 *e seg.*
– ione molecolare, 270
impulso
– operatore, 66, 99*t*
– particella libera, 85
indici, Miller, 1070 *e seg.*

inerzia, momento principale, 425 *e seg.*
insieme canonico, *vedi* ensemble
integrale
– Coulomb, 258, 274, 307, 325
– due centri, 301
– gaussiano, 359
– molti centri, 342
– risonanza, 325
– scambio, 262, 276, 325
– – atomico, 262
– sovrapposizione, 272, 302, 306, 307, 360, 361
interazione
– configurazioni, metodo, 354
– iperfine, 508
– spin-orbita, 252
– spin-spin, 465
– vibro-rotazionale, 414 *e seg.*
inversione di popolazione, 498
ionizzazione, energia, 228
ipertoni, 40, 417
isoterma, 540
– adsorbimento, 1086
– – BET, 1108
– – Freundlich, 1108
– – Langmuir, 1086 *e seg.*
iterazione, 521

J

JANAF, tavole, 901 *e seg.*, 902*t*
Joule James Prescott (biografia), 642
Joule-Thomson
– coefficiente, 678, 775
– esperimento, 677
– temperatura di inversione, 776

K

kelvin, K, (unità di misura), 534
Koopmans, approssimazione, 242, 259
Kroenecker, delta, 81, 106, 112, 113
Kroto Harold (biografia), 374

L

Laguerre, polinomi associati, 169, 170*t*
langmiur, (unità di misura), 1105
Langmuir, isoterma di adsorbimento, 1086 *e seg.*
Langmuir-Hinshelwood, meccanismo, 1091
laser, 489 *e seg.*, 496 *e seg.*
– cavità, 501*f*, 504
– CO_2, 502, 503*f*, 517
– coerenza, 503
– elio-neon, 504 *e seg.*, 516
– fluorescenza indotta da, 512
– fluoruro di idrogeno, HF, 516
– impulso
– – ispezione, 510
– – pompaggio, 510
– mezzo amplificatore, 500, 501 *e seg.*
– rubino, 501, 516
– sorgente, pompaggio, 500, 503 *e seg.*
– tre livelli, sistema 499
– YAG, ittrio-allumino-granato, 502, 516, 519
lavoro, 644 *e seg.*
– interpretazione molecolare, 655
– massimo ottenibile, 743
– non *P*-*V*, 746
LCAO, orbitale molecolare, 271
LCAO-MO, base, 342
Le Châtelier, principio, 886, 895, 912
Lee Yuan T. (biografia), 1028
legame, ordine π, 337
Legendre
– equazione differenziale, 160, 181
– funzioni associate, 161, 161*t*, 181
– ortonormalità, condizione, 162
– polinomi, 161, 161*t*, 181
– ricorsività, formula 181
legge
– Beer-Lambert, 519
– cinetica, 954
– Coulomb, 15
– Dalton, 562
– diametri rettilinei, 801
– distribuzione, Planck, 5, 22, 26
– Henry, 824, 881
– Hess, 662
– Hooke, 46, 129 *e seg*
– Raoult, 817 *e seg.*
– – deviazioni positive, 823
– – deviazioni, negative, 823
– – stato standard, 833
– Rayleigh-Jeans, 3, 22
– stati corrispondenti, 545 *e seg.*, 548*f*
– – coefficiente di fugacità, 765
– – Redlich-Kvong, equazione, 547
– – secondo coefficiente del viriale, 552, 566-567
– – van der Waals, equazione, 547
– T^3, Debye, 721
Lennard-Jones
– parametri, 552*t*
– potenziale, 551, 566
– secondo coefficiente del viriale, 551
leva, regola, 820
Lewis
– equazione, 909
– Gilbert Newton (biografia), 882
Lindemann, meccanismo, 1003 *e seg.*
linea
– dei centri, modello, 1033-1035
– nodale, 44
Lineweaver-Burk, equazione, 1023
livelli energetici, atomo di idrogeno, 169
livelli rotazionali, popolazione, 624-625
London, forze di dispersione, 554 *e seg*
lunghezza di legame, equilibrio, 164
Lyman, serie, 11*f*, 12*t*, 24

M

Maclaurin, serie, 607
magnetone nucleare, 455
Margules, equazione, 844
massa ridotta, 133, 143, 149, 155
massimo lavoro ottenibile, 743
materiale ottico non lineare, 519
matrice, 365
– algebra, 366
– diagonale, 369
– elementi, 210, 365
– identità, 369
– inversa, 369, 372
– moltiplicazione, 366-368
– ortogonale, 372
– traccia, 370
– trasposta, 372
– unità, 369
matrici
– commutazione, 369
– compatibili, 369
Maxwell
– aree uguali, costruzione, 541, 807
– James Clerk (biografia), 922
– relazione, 747
Maxwell-Boltzmann, distribuzione, 928, 933
– conferma sperimentale, 937 *e seg.*, 949
meccanica quantistica, postulati, 95
meccanismo
– dell'arpione, 1051
– Eley-Rideal, 1091
– Langmuir-Hinshelwood, 1091
– Michaelis-Menten, 1011 *e seg.*, 1022, 1023
– reazione, 989 *e seg.*
media, *vedi* valore medio
membrana
– semipermeabile, 861
– vibrante, 42 *e seg.*
metodo
– campo autocoerente, 235
– delle polveri, 1101
– fasci molecolari incrociati, 1041-1043
– interazione delle configurazioni, 354
– isolamento, 956
– Newton-Raphson, 522 *e seg.*
– rilassamento, 967 *e seg.*, 984 *e seg*
– separazione delle variabili, 34 *e seg.*, 75 *e seg.*
– variazionale, 101 *e seg*
– – atomo di elio, 207, 232
– velocità iniziali, 957
Michaelis, costante, 1013
Michaelis-Menten, meccanismo, 1011 *e seg.*, 1022, 1023

microonde, spettroscopia, 145
microscopio elettronico, 15
microstato, 246
Miller, indici, 1070 *e seg.*
miscelazione
– energia di Gibbs, 822, 836 *e seg.*
– entalpia, 822
– entropia, 702
modello
– elettroni liberi, 69, 80
– linea dei centri, 1033-1035
– primitivo, 871
modi normali, 50, 429
– corda vibrante, 34, 83 *e seg.*
– membrana rettangolare, 44
– pendoli accoppiati, 50
modo fondamentale, 40
modo normale
– attivo nell'infrarosso, 430, 441 *e seg.*
– inattivo nell'infrarosso, 430, 441 *e seg.*
molalità, 852
molarità, 853
molecolarità, 990
Molina Mario (biografia), 988
momento angolare, 91, 98 *e seg.*
– componenti
– – coordinate cartesiane, 99, 99*t*
– – coordinate sferiche, 165
– numero quantico, 171
– operatore, 99*t*
– relazioni di commutazione, 113
momento di dipolo, 305, 339, 450
– transizione, 437
momento
– inerzia, 98, 143, 151
– – principale, 425 *e seg*
– magnetico, 454*t*, 455
monostrato, 1085
Moore Charlotte E., (biografia), 228
Morse, potenziale, 135, 149, 223
– livelli energetici, 149
motore termico, efficienza, 705
Mulliken
– popolazione, analisi, 363
– Robert S. (biografia), 268

N

Nerst Walther, (biografia), 718
Newton, equazioni, 95
Newton-Raphson, metodo, 522 *e seg.*
NMR
– multipletti, 465 *e seg.*
– – separazione, 476
– regole di selezione, 487
– spettro
– – acetato di metile, 464
– – cloroetano, 474
– – 1,1-dicloroetano, 475
– – diclorometano, 471
– – formiato di metile, 461
– – iodometano, 460
– – 1,2,3-triclorobenzene, 483
– – 1,1,2-tricloroetano, 465
nodo, 41
normalizzazione
– condizione, 51, 54, 69, 96
– costante, 70
numero complesso, 27
– coniugato, 28
– parte immaginaria, 28
– parte reale, 28
– rappresentazione cartesiana, 29
– rappresentazione polare, 29
numero
– d'onda, 9
– quantico, 68
– – di spin, 236
– – magnetico, 172
– – principale, 172
– – momento angolare, 171
– simmetria, 626

O

onda
– ampiezza spaziale, 62
– intensità, 83 *e seg.*
– numero, 9, 411
– progressiva, 41, 41*f*, 47
– stazionaria, 41, 41*f*
opacità, funzione, 1062
opalescenza critica, 785
operatore 63
– abbassamento
– – momento angolare, 189
– – oscillatore armonico, 155
– – spin, 266
– energia cinetica, 65, 99*t*
– Fock, 242, 346
– hamiltoniano 65
– – atomo di idrogeno, 157
– – separabile, 78
– – imperturbato, 214
– hermitiano, 108, 115, 116
– impulso, 66, 99*t*
– innalzamento
– – momento angolare, 189
– – oscillatore armonico, 155
– – spin, 266
– laplaciano, 75
– – coordinate sferiche, 143, 157
– lineare, 63, 79, 98
– momento angolare, 99*t*
– numero, 154
– proiezione, 399
– posizione, 99*t*
– riflessione, 86, 151
– scala
– – momento angolare, 189
– – oscillatore armonico, 154
operatori quantistici, 99*t*
operatori, commutazione, 66
operazione di simmetria, 377
orbitale, 234
– di antilegame, 276
– di legame, 276
– di simmetria, 377
– di spin, 236
– esponente (), 342
– gaussiano, 342
– molecolare LCAO, 271
– π, 282
– σ, 280
– Slater, 233, 292, 342
orbitali
– atomici, combinazione lineare, 271
– energia, 242, 259
– δ, 303
– *d*, 178, 178*f*, 185
– Hartree-Fock, 235, 242, 291
– ibridi 309 *e seg.*
– – d^2sp^3, 313
– – *sp*, 310 *e seg.*
– – sp^2, 310 *e seg*
– – sp^3, 312
– – teoria dei gruppi, 407
– molecolari
– – livelli energetici, diagramma
– – – BeH_2, 318*f*
– – – CH_4, 322*f*
– – – C_2H_2, 323*f*
– – – HF, 291*f*
– – – H_2O, 320*f*
– *p*, 175 *e seg.*
– *s*, 171
– teoria, 270
ordine
– gruppo, 380
– legame, 283
– π, 337
– legge cinetica, 955
oscillatore anarmonico, 417 *e seg.*
– regole di selezione, 418
oscillatore armonico, 129 *e seg.*, 410
– classico, 46, 148
– energia potenziale, 131, 132*f*
– funzioni d'onda, 138 *e seg*, 139*t*
– livelli energetici, 136
– regola di selezione, 412, 440 *e seg.*
– spostamento quadratico medio, 150
osmosi inversa, 863
osservabile, 95, 98
ozono, bilancio, 1025

P

paramagnetico, 285
parametri
– spettroscopici, 412*t*
– variazionali, 202
parametro d'urto, 1034

particella
– in una buca finita, 219, 224
– in una scatola, 66 *e seg.*
– – sferica, 220, 224
– – tridimensionale, 74
– libera, 67, 74, 84 *e seg.*
– su un anello, 152
– virtuale, 25
pascal, Pa, (unità di misura), 532
Pascal, triangolo, 684
Paschen, serie, 11*f*, 12, 24
Pauli, principio di esclusione, 69, 238
Pauling Linus (biografia), 308
pendoli accoppiati, 50
pendolo, 49, 50
Peng-Robinson, equazione, 538, 564
permittività, vuoto, 16
permutazione, 680
perturbazione, termine, 214
piani di riflessione, 377
piani diedri, 379
piano
– complesso, 28
– di simmetria, 377
Pickering, serie, 24
Planck
– costante, 4
– distribuzione, legge, 5, 22, 26
– Max (biografia), XVIII
Poisson, equazione, 878
Polanyi John C. (biografia), 1028
polarizzabilità, 556
– volume, 556, 556*t*
polarizzazione, effetto, 350
polieni coniugati
– ciclici, 338
– lineari, 338
polinomi associati, Laguerre, 169, 170*t*
Pople John (biografia), 340
popolazione
– inversione, 498
– stati vibrazionali, 622
porfirina, 82
potenza radiante, 502
potenziale
– barriera, 116 *e seg.*
– buca finita, 119
– buca quadrata, 559
– – secondo coefficiente del viriale, 559
– chimico, 789, 812
– – funzione di partizione, 795 *e seg.*
– coulombiano schermato, 879
– Morse, 135, 149, 223
– – livelli energetici, 149
– sfere rigide, 558
– – secondo coefficiente del virale, 559
precursore, 1086
pressione
– di vapore
– – di una goccia, 806-807
– – pressione totale, 806
– interna, 769
– osmotica, 861
– – van't Hoff, equazione, 862
– parziale, 562
– unità di misura, 533*t*
pressione-composizione, diagramma, 819
prima armonica, 40
primo ordine
– $E^{(0)}$, correzione, 215, 222
– reazioni, 959 *e seg.*
– riflessioni, 1074
– spettri NMR, 470
principio
– bilancio dettagliato, 992
– corrispondenza, 71
– Franck-Condon, 422 *e seg.*
– indeterminazione, 73 *e seg.*, 85, 110, 136
– Le Châtelier, 886, 895, 912
– variazionale, 202
– – dimostrazione, 218
probabilità, definizione, 63
– densità, 52*f*
problema
– a due corpi, 133, 149
– agli autovalori, 64
– della fase, 1084
processo
– reversibile, 647
– spontaneo, 687 *e seg.*
prodotto scalare, 88
progressione v^1, 421*f*
proprietà colligative, 858 *e seg.*
protoni chimicamente equivalenti, 471 *e seg.*
punto
– critico, 541 *e seg.*, 784
– di congelamento, abbassamento, 859
– – costante, 859
– di ebollizione
– – innalzamento, 860
– – – costante, 860
– – normale, 782
– – standard, 782
– di fusione
– – normale, 781
– – standard, 781
– di inversione classico, 422
– sella, 1055
– triplo, 780
– zero, energia, 136

Q

quantità di moto, 98
quantità ridotte, 546
quoziente di reazione, 893
quoziente, attività, 909

R

raggi X, diffrazione, 1073
– immagine, 1073
raggio cristallografico, 1068
ramo
– *P*, 413
– Q, 431
Raoult, legge, 817 *e seg.*
– deviazioni positive, 823
– deviazioni negative, 823
– stato standard, 833
rapporto giromagnetico, 455
rappresentazione
– gruppo, 384
– – base, 388
– irriducibile, 385
– riducibile, 385
– – riduzione, 394 *e seg.*
Rayleigh-Jeans, legge, 3, 22
reazione
– bimolecolare, 990
– catalizzata su superficie, 1091 *e seg.*
– complessa, 990
– di arresto, 1007
– di inibizione, 1007
– di inizio, 1007
– di rimbalzo, 1049
– di strappo, 1050
– elementare, 990
– endotermica, 661
– esotermica, 661
– fotochimica, 509
– – fotodimerizzazione, 509
– – fotodissociazione, 509
– – fotoisomerizzazione, 509
– – rendimento quantico, 509
– grado di avanzamento, 883, 954
– meccanismo, 989 *e seg.*
– primo ordine, 959 *e seg*
– propagazione, 1007
– quoziente, 893
– reversibile, 965
– secondo ordine, 962 *e seg.*
– sezione d'urto, 1031
– trimolecolari 990
– unimolecolare 990, 1003 *e seg.*
– – meccanismo 1004
– velocità, 954
Redlich-Kvong, equazione, 538, 564
– parametri, 538*t*
regola
– fasi, 778
– leva, 820
– N + 1, 474 *e seg.*
– selezione, 137, 435 *e seg.*
– – oscillatore armonico, 412, 440 *e seg.*
– – rotatore rigido, 145, 411, 438 *e seg.*
– Simpson, 525
– Trouton, 733
regole di selezione
– Hunds, 251
– NMR, 487
– oscillatore anarmonico, 418
– rotatore simmetrico, 427
relazione di Maxwell, 747

© 88-08- 7640

repulsione interelettronica, 180
reticolo di Bravais, 1068, 1069*f*
reversibile
– processo, 647
– reazione, 965
rilassamento vibrazionale, 491
risoluzione
– spettrale, 507
– temporale, esperimento 511 *e seg.*
risonanza, denominatori, 438
risonatore, 504
Ritz, principio di combinazione, 12
Roothaan, equazioni, 346
Roothaan-Hartree-Fock, equazioni, 342
rotatore
– asimmetrico, 426, 631
– non rigido, 416
– rigido 104, 411
– – degenerazione, 144
– – livelli energetici, 142 *e seg.*, 144
– – modello, 142 *e seg.*
– – operatore hamiltoniano, 143
– – regola di selezione, 145, 411, 438 *e seg.*
– – Schrödinger, equazione, 144, 164
– sferico, 425, 631
– simmetrico, 426, 631
– – regole di selezione, 427
– simmetrico oblato, 426
– – livelli energetici, 427
– simmetrico prolato, 426
– – livelli energetici, 427
rotazione impropria, 378*t*
Rowland Sherwood F. (biografia), 988
Russel-Saunders, accoppiamento, 244
Rydberg
– costante, 11, 18
– formula, 11, 18, 24

S

SCF-LCAO-MO, 290*e seg.*, 342
schema di separazione
– sistema a due spin, 481*f*
– sistema a tre spin, 483*f*
schermaggio, costante, 460
Schrödinger,
– equazione, 64 *e seg.*
– – dipendente dal tempo, 103
– – elio, 169
– – idrogeno, 157 *e seg.*
– – indipendente dal tempo, 62, 104
– – oscillatore armonico, 136
– – particella su un anello 152
– – rotatore rigido, 144, 164
– Erwin (biografia), 60
seconda armonica, 40
secondo
– coefficiente del viriale, 548, 550, 553
– momento, 52, 54
– momento centrale, *vedi* varianza
– ordine
– – reazioni, 962 *e seg.*
– – riflessioni, 1074
– – spettri NMR, 476 *e seg.*
selettore di velocità, 948
separazione delle variabili, metodo, 34 *e seg.*, 75 *e seg.*
separazione in multipletti, 476
serie
– Balmer, 10, 11, 12*t*, 24
– binomiale, 608
– Bracket, 11*f*, 12*t*
– geometrica, 605
– limite, 11, 24
– Lyman, 11*f*, 12*t*, 24
– Maclaurin, 607
– Paschen, 11*f*, 12, 24
– Pickering, 24
– Taylor, 611
sezione d'urto, 939, 1031
– assorbimento, 519
– reazione, 1031
– – linea dei centri,
sfere rigide
– potenziale, 558
– – secondo coefficiente del viriale, 559
– teoria degli urti, 1030
simbolo di termine
– atomico, 243 *e seg.*, 249*t*
– molecolare, 293 *e seg*
simmetria
– asse, 377
– – *n*-ario, rotazione 377
– centro, 377, 378*t*
– elementi, 377
– numero, 626
– operazione, 377
– orbitale, 377
– piano, 377
Simon, equazione, 801
Simpson, regola, 525
Sirio, 6, 23
sistema 644
– A_2, spin, 471 *e seg.*
– AB, spin, 471
– AX, spin, 470
– conservativo, 132
– coordinate
– – destrorso, 87
– – sinistrorso, 88*f*
– coordinate sferiche, 121, 121*f*
– isolato, 694
sito attivo, 1011
Slater
– funzione d'onda determinantale, 240, 342
– orbitale, 233, 292, 342
Smalley Richard E (biografia), 374
solido-gas, curva di coesistenza, 780
soluto, 851
soluzione
– banale, 36, 196
– binaria, 812
– ideale, 815 *e seg.*
– regolare, 839, 845 *e seg.*
soluzioni non ideali, 823 *e seg.*
solvente, 851
SPARTAN, 355
spazio delle velocità, 932
spettro elettromagnetico, 22, 410*t*
spettro fotoelettronico
– CH_4, 322
– C_2H_4, 323
– CO, 290
– H_2CO, 364
– H_2O, 321
– N_2, 288
– NH_3, 357
spettro solare, 6*f*
spettro vibro-rotazionale, 413
spettroscopia
– diffusione elettronica a bassa energia, v. spettroscopia LEED
– LEED, 1094-1095
– microonde, 145
– risoluzione temporale, 511
spin
– autofunzioni, 237
– nucleare, 454
– – operatori di scala, 585
– – operazioni, 468*t*
– – operatori, 485
– numero quantico, 236
– operatore, 236
– orbitale, 236
– variabile, 237
spostamento chimico, 461 *e seg.*, 463*t*
– elettronegatività, 464
stadio cineticamente limitante, 996
stati corrispondenti, legge, 545 *e seg.*, 548*f*
– fugacità, coefficiente, 765
– Redlich-Kvong, equazione, 547
– secondo coefficiente del viriale, 552, 566-567
– van der Waals, equazione, 547
stati vibrazionali, popolazione, 622
stato
– eccitato, vita media, 25
– di transizione, 975, 1055
– Δ, 293
– Π, 293
– Σ, 293
– S di tripletto, 246
– standard, 908
– – gas, 756 *e seg.*
– – soluzione, 833 *e seg.*
– stazionario, 104
– – approssimazione, 997 *e seg.*
– – funzione d'onda, 63
Stefan-Boltzmann, legge, 26
Stirling, approssimazione, 681 *e seg.*
struttura
– fine, 254

© 88-08- 7640

– legame σ, 324
sublimazione, 782
substrato, 1011, 1085
sviluppo
– binomiale, 608
– multinomiale, 681
– viriale, 548

T

tavole, JANAF, 901 *e seg.*, 902*t*
Taylor, serie, 611
tecnica di rilassamento a salto di temperatura, 968
temperatura
– combustione, adiabatica, 677
– consoluta, *vedi* critica
– critica, 541 *e seg.*, 828
– inversione, Joule-Thomson, 776
– rotazionale, 623
– vibrazionale, 621
tempo
– dimezzamento, 960
– – costanti di velocità
– – reazioni, primo ordine, 860
– – reazioni, secondo ordine, 964
– permanenza, 1090
– rilassamento, 969 *e seg*
– vita media radiativa, 499
teorema
– Ehrenfest, 115
– Eulero, 841
– ortogonalità, grande, 406
– Unsöld, 182
– viriale, 184 *e seg.*
teoria
– complesso attivato, 975 *e seg.*
– Debye, capacità termica, 608, 721
– Debye-Huckel, 867 *e seg.*, 878 *e seg.*
– Debye-Huckel, estesa, 871
– Einstein, capacità termica, 587, 601, 610
– Huckel, orbitali molecolari, 325
– perturbativa, 214 *e seg*
– – elio, 216 *e seg.*, 225, 226
– – dipendente dal tempo, 436 *e seg.*
– stato di transizione, 975 *e seg*
– urti, sfere rigide, 1029 *e seg.*
termine
– perturbazione, 214
– rotazionale, 411
– vibrazionale, 411
termini anarmonici, 135
termochimica, 661
termodinamica
– classica, 644
– prima legge, 649 *e seg.*
– seconda legge, 694 *e seg.*
– statistica, 644
– terza legge, 719 *e seg.*
tesla, T, (unità di misura), 186, 456
tetrametilsilano, TMS, 461
torr (unità di misura), 533
traiettoria, 96
transizione
– non radiativa, 491
– radiativa, 491
– stato di, 975, 1055
– vibroniche, 420
trasformata di Fourier, 1083
trasformazione
– adiabatica, 650 *e seg.*
– – variazione della temperatura, 652 *e seg.*
– ciclica, 690
tripletto, spettro NMR, 465
Trouton, regola, 733
turnover, numero, 1013

U

ungerade, 281, 298
unità
– atomiche, 230
– immaginaria, 27
– N radici, 31
Unsöld, teorema, 182
urto
– bimolecolare, 1039*f*
– parametro, 1034
– teoria, sfere rigide, 1029 *e seg*

V

valenza separata, basi, 348
valore assoluto, 28
valore medio, 52, 54
– quantomeccanico, 71 *e seg.*, 101
van der Waals
– costanti, 536, 537*t*
– equazione, 536
– Johannes Diderik, (biografia), 530
van't Hoff, equazione
– costante di equilibrio, 894 *e seg.*
– pressione osmotica, 862
variabile
– di spin, 237
– dinamica, 95
– estensiva, 532, 813
– intensiva, 532, 813
variabili naturali, 754 *e seg.*
varianza, 53, 54
variazione di volume per miscelazione, 822
velocità
– angolare, 98, 142
– del suono, 926
– di fuga, 947
– iniziali, metodo, 957
– media, molecola di gas, 933
– quadratica media, 926, 926*t*
– reazione, 954
– relativa, media, 940
– selettore, 948
vettore, 87 *e seg.*
– componente, 88
– lunghezza, 88
– unitario, 87
vettori
– prodotto scalare, 88
– prodotto vettoriale, 88
– somma algebrica, 88
vibrazione, periodo, 149
viriale
– coefficiente, 548
– – secondo, 548, 550, 553
– sviluppo, 548
vita media, stato eccitato, 25
volume
– molare parziale, 812-813
– variazione per miscelazione, 822
von Laue, equazioni, 1074, 1105
vuoto, perimittività, 16

W

watt, W, (unità di misura), 23, 502
Wien, legge dello spostamento, 5, 22
Wilson E. Bright Jr (biografia), 128

Z

Zare Richard N (biografia), 488
Zeeman, effetto, 172, 187

Notazioni e costanti di uso frequente

Valori di alcune costanti fisiche

Costante	Simbolo	Valore
Costante di massa atomica	m_u	$1.660\,5402 \times 10^{-27}$ kg
Costante di Avogadro	N_A	$6.022\,1367 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$
Magnetone di Bohr	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9.274\,0154 \times 10^{-24}$ J · T^{-1}
Raggio di Bohr	$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	$5.291\,772\,49 \times 10^{-11}$ m
Costante di Boltzmann	k_B	$1.380\,658 \times 10^{-23}$ J · K^{-1}
		$0.695\,038$ cm^{-1}
Massa a riposo dell'elettrone	m_e	$9\,109\,3897 \times 10^{-31}$kg
Costante gravitazionale	G	$6.672\,59 \times 10^{-11}$ m^3 · kg^{-1} · s^{-2}
Costante molare dei gas	R	$8.314\,510$J · K^{-1} · mol^{-1}
		$0.083\,1451$dm^3 · bar · K^{-1} · mol^{-1}
		$0.082\,0578$dm^3 · atm · K^{-1} · mol^{-1}
Volume molare, gas ideale		
(1 bar, 0 °C)		$22.711\,08$L · mol^{-1}
(1 atm, 0 °C)		$22.414\,09$L · mol^{-1}
Magnetone nucleare	$\mu_N = e\hbar/2m_p$	$5.050\,7866 \times 10^{-27}$ J · T^{-1}
Permittività del vuoto	ε_0	$8.854\,187\,816 \times 10^{-12}$ C^2 · J^{-1} · m^{-1}
	$4\pi\varepsilon_0$	$1.112\,650\,056 \times 10^{-10}$ C^2 · J^{-1} · m^{-1}
Costante di Planck	h	$6.626\,0755 \times 10^{-34}$J · s
	$\hbar$	$1.054\,572\,66 \times 10^{-34}$J · s
Carica del protone	e	$1.602\,177\,33 \times 10^{-19}$ C
Rapporto giromagnetico del protone	γ_p	$2.675\,221\,28 \times 10^{8}$s^{-1} · T^{-1}
Massa a riposo del protone	m_p	$1.672\,6231 \times 10^{-27}$kg
Costante di Rydberg (Bohr)	$R_\infty = m_e e^4/8\varepsilon_0^2 h^2$	$2.179\,8736 \times 10^{-18}$ J
		$109\,737.31534$ cm^{-1}
Costante di Rydberg (sperim.)	R_H	$109\,677\,581$ cm^{-1}
Velocità della luce nel vuoto	c	$299\,792\,458$ m · s^{-1} (defined)
Costante di Stefan–Boltzmann	$\sigma = 2\pi^5 k_B^4/15h^3c^2$	$5.670\,51 \times 10^{-8}$ J · m^{-2} · K^{-4} · s^{-1}

Fattori di conversione per le unità di energia

	joule	kJ · mol^{-1}	eV
1 joule	1	$6.022\,137 \times 10^{20}$	$6\,241\,506 \times 10^{18}$
1 kJ · mol^{-1}	$1.660\,540 \times 10^{-21}$	1	$1.036\,427 \times 10^{-2}$
1 eV	$1.602\,177 \times 10^{-19}$	96.4853	1
1 E_h	$4.359\,748 \times 10^{-18}$	2625.500	27.2114
1 cm^{-1}	$1.986\,447 \times 10^{-28}$	$1.196\,266 \times 10^{-2}$	$1\,239\,842 \times 10^{-4}$
1 Hz	$6.626\,076 \times 10^{-34}$	$3\,990\,313 \times 10^{-13}$	$4.135\,669 \times 10^{-15}$

Fattori di conversione per unità di pressione

	Pa	bar	atm	torr
1 Pa =	1	10^{-5}	$9.869\,23 \times 10^{-6}$	$7.500\,62 \times 10^{-3}$
1 bar =	10^5	1	0.986 923	750.062
1 atm =	$1.013\,25 \times 10^5$	1 013 25	1	760
1 torr =	133.322	$1.333\,22 \times 10^{-3}$	$1.315\,79 \times 10^{-3}$	1

Alcune unità comunemente usate non facenti parte del SI

Unità	Quantità	Simbolo	valore nel SI
Angstrom	lunghezza	Å	10^{-10} m = 100 pm
Micron	lunghezza	μ	10^{-6} m
Caloria	energia	Kcal	4.184 J
Debye	momento di dipolo	D	3.3356×10^{-30} C · m
Gauss	intensità del campo magnetico	G	10^{-4} T

Alfabeto greco

Alpha	A	α	Iota	I	ι	Rho	P	ρ
Beta	B	β	Kappa	K	κ	Sigma	Σ	σ
Gamma	Γ	γ	Lambda	Λ	λ	Tau	T	τ
Delta	Δ	δ	Mu	M	μ	Upsilon	Υ	υ
Epsilon	E	ϵ	Nu	N	ν	Phi	Φ	ϕ
Zeta	Z	ζ	Xi	Ξ	ξ	Chi	X	χ
Eta	H	η	Omicron	O	o	Psi	Ψ	ψ
Theta	Θ	θ	Pi	Π	π	Omega	Ω	ω

E_h	cm^{-1}	Hz
$2\,293\,710 \times 10^{17}$	$5.034\,11 \times 10^{22}$	$1.509\,189 \times 10^{33}$
$3.808\,798 \times 10^{-4}$	83.5935	$2.506\,069 \times 10^{12}$
$3.674\,931 \times 10^{-2}$	8065.54	$2.417\,988 \times 10^{14}$
1	$2.194\,7463 \times 10^5$	$6\,579\,684 \times 10^{15}$
$4.556\,335 \times 10^{-6}$	1	$2\,997\,925 \times 10^{10}$
$1.519\,830 \times 10^{-16}$	$3.335\,64 \times 10^{-11}$	1

Alcune formule matematiche

$$\sin(x \pm y) = \sin x \cos y \pm \cos x \sin y$$

$$\cos(x \pm y) = \cos x \cos y \mp \sin x \sin y$$

$$\sin x \sin y = \tfrac{1}{2}\cos(x-y) - \tfrac{1}{2}\cos(x+y)$$

$$\cos x \cos y = \tfrac{1}{2}\cos(x-y) + \tfrac{1}{2}\cos(x+y)$$

$$\sin x \cos y = \tfrac{1}{2}\sin(x+y) + \tfrac{1}{2}\sin(x-y)$$

$$e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$$

$$\cos x = \frac{e^{ix} + e^{-ix}}{2} \qquad \sin x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$$

$$\cosh x = \frac{e^{x} + e^{-x}}{2} \qquad \sinh x = \frac{e^{x} - e^{-x}}{2}$$

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2!}f''(a)(x-a)^2 + \frac{1}{3!}f'''(a)(x-a)^3 + \cdots$$

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \ cdots$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \cdots$$

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \cdots$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \cdots \qquad -1 < x \leq 1$$

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \cdots \qquad x^2 < 1$$

$$(1 \pm x)^n = 1 \pm nx \pm \frac{n(n-1)}{2!}x^2 \pm \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^3 + \cdots \qquad x^2 < 1$$

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \qquad (n \text{ intero positivo})$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{4a}\right)^{1/2}$$

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}a^n}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \qquad (n \text{ intero positivo})$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \qquad (n \text{ intero positivo})$$

$$\int_0^\infty \sin\frac{n\pi x}{a}\sin\frac{m\pi x}{a} = \int_0^a \cos\frac{n\pi x}{a}\cos\frac{m\pi x}{a} = \frac{a}{2}\delta_{nm}$$

$$\int_0^a \cos\frac{n\pi x}{a}\sin\frac{m\pi x}{a} = 0 \qquad (m \text{ e } n \text{ interi})$$

Coordinate polari piane:

$$x = r\cos\theta \qquad 0 \leq r < \infty$$
$$y = r\sin\theta \qquad 0 \leq \theta \leq 2\pi$$
$$d\tau = r\,dr\,d\theta$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$
$$= \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}$$

Coordinate sferiche:

$$x = r\sin\theta\cos\phi \qquad 0 \leq r < \infty$$
$$y = r\sin\theta\sin\phi \qquad 0 \leq \theta \leq \pi$$
$$z = r\cos\theta \qquad 0 \leq \phi \leq 2\pi$$
$$d\tau = r^2\sin\theta dr\,d\theta d\phi$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$
$$= \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

$$\int_0^\pi \cos^n\sin\theta d\theta = \int_{-1}^1 x^n dx = 0 \qquad \text{se } n \text{ è dispari}$$
$$= \frac{2}{n+1} \qquad \text{se } n \text{ è pari}$$

$$\int_0^\pi \cos^n\sin^3\theta d\theta = \int_{-1}^1 x^n(1-x^2)dx = 0 \qquad \text{se } n \text{ è dispari}$$
$$= \frac{4}{(n+1)(n+3)} \qquad \text{se } n \text{ è pari}$$

Prefissi del SI

Frazione	Prefisso	Simbolo	Multiplo	Prefisso	Simbolo
10^{-1}	deci	d	10	deca	da
10^{-2}	centi	c	10^2	etto	h
10^{-3}	milli	m	10^3	kilo	k
10^{-6}	micro	μ	10^6	mega	M
10^{-9}	nano	n	10^9	giga	G
10^{-12}	pico	p	10^{12}	tera	T
10^{-15}	femto	f	10^{15}	peta	P
10^{-18}	atto	a	10^{18}	exa	E