

POLITECNICO DI MILANO
Corso di Laurea in Ingegneria Chimica
Dipartimento di Chimica e de Materiali Natta

Cinetica chimica applicata

Prof: Carlo Cavallotti

Appunti di:
Marco Vito Moscaritolo
mavimo@gmail.com
[Web site](#)

Anno Accademico 2005-2006



Il contenuto di questo documento è distribuito secondo la:

Creative Commons Licence v 2.5

Attribuzione - Non commerciale - Non opere derivate

Potete trovare il testo completo della licenza al seguente link:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/it/>

Versioni precedenti:

- 1.2.5 - 11/09/2006 - Correzioni al Capitolo 5
- 1.2.4 - 11/09/2006 - Correzioni al Capitolo 4
- 1.2.3 - 10/09/2006 - Correzioni al Capitolo 3
- 1.2.2 - 05/09/2006 - Correzioni al Capitolo 2
- 1.2.1 - 01/09/2006 - Correzioni al Capitolo 1
- 1.1 - 20/07/2006 - Inserita Appendice A
- 1.0 - 01/07/2006 - Termine prima stesura del documento

Indice

1	Isoterme	1
1.1	Isoterma B.E.T.	1
1.2	Isoterma di Langmuir	4
1.3	Meccanismo LHHW	6
2	Teoria cinetica dei gas	9
2.1	Ipotesi	9
2.2	Energia cinetica del gas	9
2.3	Frequenza d'urto tra due particelle	11
2.4	Distribuzione della velocità secondo Boltzman	12
3	Meccanica quantistica	17
3.1	Operatori e le loro proprietà	19
3.2	Assiomi della quantomeccanica	20
3.2.1	La funzione d'onda	20
3.2.2	Gli osservabili	20
3.2.3	Il valore medio	20
3.2.4	La probabilità	20
3.2.5	L'equazione di Schrödinger	21
3.3	L'equazione di Schrödinger	21
3.4	L'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo	22
3.5	Particella in una scatola di potenziale monodimensionale	23
3.5.1	Particella in una buca di potenziale tridimensionale	25
3.6	Oscillatore armonico monodimensionale	26
4	Termodinamica statistica	31
4.1	Postulati della termodinamica statistica	32
4.2	Sistema a contatto con bagno termico	32
4.3	Applicazione alla termodinamica	33
4.4	Funzione di partizione molecolare	36

4.4.1	Contributo elettronico	36
4.4.2	Contributo traslazionale	37
4.4.3	Contributo vibrazionale	38
4.4.4	Contributo rotazionale	38
5	Teoria dello stato di transizione	39
5.1	Schema di una generica reazione	39
5.2	Ipotesi restrittive	40
5.3	Velocità di reazione	40
5.3.1	Concentrazione della specie intermedia	41
5.3.2	Costante di equilibrio in funzione della funzione di partizione molecolare	41
5.4	La costante cinetica	44
6	Reazioni in fase condensata	47
6.1	Teoria di Brønsted-Bjerron	49
A	Tabella degli integrali	51

Capitolo 1

Isoterme

1.1 Isoterma B.E.T.

L'isoterma B.E.T (sviluppata da Brauneuer¹, Emmett² e Teller³) si basa su di un approccio di tipo statistico, in cui una superficie che espone dei punti di adsorbimento (siti) viene coperta da uno o più strati di molecole di gas, come è visibile in Figura 1.1

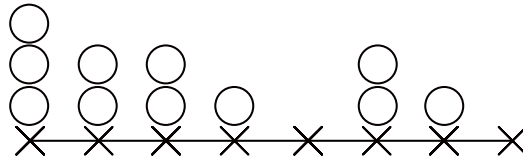


Figura 1.1: Schema rappresentativo della teoria alla base dell'*isoterma B.E.T.*

Utilizzeremo ϑ_i per indicare la frazione dei siti ricoperti da i strati di molecole, quindi sarà anche verificato:

$$\vartheta_0 + \sum_{i=1}^{\infty} \vartheta_i = 1 \quad (1.1)$$

Il simbolo σ rappresenta il numero di molecole adsorbite per unità di area e può essere determinato come:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \vartheta_i \cdot \sigma_m \cdot i \quad (1.2)$$

¹Dire chi è...

²Emmett, Paul Hugh (Portland 1900 - 1985), Chimico americano

³Teller, Edward (Ungheria 1908 - America 2003), Fisico nucleare

dove σ_m indica il numero di siti per unità di area presenti sulla superficie.

Consideriamo ora le reazioni di adsorbimento dei vari strati:



essendo per definizione

$$r_{ads}^i = K_{ads}^i \cdot G \cdot \vartheta_{1-i} \cdot \sigma_m \quad (1.7)$$

$$r_{des}^i = K_{des}^i \cdot \vartheta_i \cdot \sigma_m \quad (1.8)$$

Che scritte per la serie di reazioni prima considerate porta ad avere, considerando di essere all'equilibrio ($r_{ads}^i = r_{des}^i$), ed essendo la concentrazione del gas $G = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$:

$$K_{ads}^1 \cdot \frac{P}{RT} \cdot \vartheta_0 \cdot \sigma_m = K_{des}^1 \cdot \vartheta_1 \cdot \sigma_m \quad (1.9)$$

$$K_{ads}^2 \cdot \frac{P}{RT} \cdot \vartheta_1 \cdot \sigma_m = K_{des}^2 \cdot \vartheta_2 \cdot \sigma_m \quad (1.10)$$

$$\dots \quad (1.11)$$

$$K_{ads}^\infty \cdot \frac{P^0}{RT} \cdot \sigma_m = K_{des}^\infty \cdot \sigma_m \quad (1.12)$$

L'ultima equazione è ottenuta dal fatto che, quando sulla superficie vi è un film di liquido, la pressione è pari alla tensione di vapore e i gradi di ricoprimento possono essere ritenuti unitari.

Le costanti di adsorbimento possono essere ritenute costanti, inquanto ci si trova a T basse (liquefazione di gas), quindi l'energia cinetica delle molecole è bassa e tutte le particelle gassose che raggiungono la superficie vi aderiscono.

Le costanti di desorbimento, invece, possono essere ritenute costanti solo per gli strati superiori perchè non risentono delle interazioni con gli atomi vicini, quindi:

$$K_{ads}^1 = K_{ads}^2 = K_{ads}^3 = \dots = K_{ads}^n = K_{ads} \quad (1.13)$$

$$K_{des}^1 \neq K_{des}^2 = K_{des}^3 = \dots = K_{des}^n = K_{des} \quad (1.14)$$

Dividiamo ora le costanti di equilibrio del primo e dell' i -esimo strato per le

equazioni di equilibrio dello strato ∞ (equazioni 1.12) ottenendo:

$$\frac{K_{ads} \cdot \frac{P}{RT} \cdot \vartheta_0 \cdot \sigma_m}{K_{ads} \cdot \frac{P^0}{RT} \cdot \sigma_m} = \frac{K_{des}^1 \cdot \vartheta_1 \cdot \sigma_m}{K_{des} \cdot \sigma_m} \quad \Longrightarrow \quad \frac{P}{P^0} \cdot \vartheta_0 = \frac{K_{des}^1}{K_{des}} \cdot \vartheta_1 \quad (1.15)$$

$$\frac{K_{ads} \cdot \frac{P}{RT} \cdot \vartheta_{i-1}}{K_{ads} \cdot \frac{P^0}{RT}} = \frac{K_{des} \cdot \vartheta_i \cdot \sigma_m}{K_{des} \cdot \sigma_m} \quad \Longrightarrow \quad \frac{P}{P^0} \cdot \vartheta_{i-1} = \vartheta_i \quad (1.16)$$

Sostituendo il valore di ϑ_{i-1} con quello di ricavato da ϑ_{i-2} e proseguendo così fino a 1 otterremo:

$$\vartheta_i = \left(\frac{P}{P^0} \right)^{i-1} \cdot \vartheta_1 = x^{i-1} \cdot \vartheta_1 \quad (1.17)$$

avendo sostituito $x = \frac{P}{P^0}$. Ricavando il valore di ϑ_1 dall'equilibrio (equazione 1.12)

$$\vartheta_1 = \frac{K_{ads}}{K_{des}^1} \frac{P}{RT} \vartheta_0 \quad (1.18)$$

Che sostituita nell'equazione 1.17 porta a:

$$\vartheta_i = \left(\frac{P}{P^0} \right)^{i-1} \cdot \frac{K_{ads}}{K_{des}^1} \frac{P}{RT} \vartheta_0 \quad (1.19)$$

Moltiplicando e dividendo per P^0 e ricordando il significato di x otteniamo:

$$\vartheta_i = \left(\frac{P}{P^0} \right)^{i-1} \cdot \frac{K_{ads}}{K_{des}^1} \frac{P}{RT} \vartheta_0 \cdot \frac{P^0}{P^0} = \frac{K_{ads}}{K_{des}^1} \frac{P^0}{RT} x^i \cdot \vartheta_0 = C \cdot x^i \cdot \vartheta_0 \quad (1.20)$$

Avendo accorpato in una costante i termini fissi, ovvero $C = \frac{K_{ads}}{K_{des}^1} \frac{P^0}{RT}$

Sostituendo il risultato ottenuto (equazione 1.20) nelle equazioni 1.1 e 1.2 otteniamo:

$$\vartheta_0 + \sum_{i=1}^{\infty} (C \cdot x^i \cdot \vartheta_0) = 1 \quad (1.21)$$

e

$$\sigma = \sum_{i=1}^n (C \cdot x^i \cdot \vartheta_0 \cdot \sigma_m \cdot i) \quad (1.22)$$

Il rapporto tra i due termini diventerà:

$$\frac{\sigma}{1} = \frac{\sum_{i=1}^n (C \cdot x^i \cdot \vartheta_0 \cdot \sigma_m \cdot i)}{\vartheta_0 + \sum_{i=1}^{\infty} (C \cdot x^i \cdot \vartheta_0)} \quad (1.23)$$

Le due sommatorie convergono per $|x| < 1$, infatti:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x^i = \frac{x}{(1-x)^2} \quad (1.24)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \sum_{i=1}^{\infty} x^i - 1 = \frac{x}{1-x} \quad (1.25)$$

Note queste caratteristiche delle sommatorie, e tornando all'equazione 1.23 otteniamo:

$$\sigma = \frac{C \cdot \vartheta_0 \cdot \sigma_m \frac{x}{(1-x)^2}}{\vartheta_0 + \vartheta_0 \cdot C \cdot \frac{x}{1-x}} = \frac{C \cdot \sigma_m \frac{x}{(1-x)^2}}{1 + C \cdot \frac{x}{1-x}} \quad (1.26)$$

Che riarrangiando permettono di ottenere:

$$\begin{aligned} \left[1 + C \cdot \frac{x}{1-x}\right] \frac{1}{C \cdot \sigma_m} &= \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{x}{(1-x)^2} \\ \left[1 + C \cdot \frac{x}{1-x}\right] \frac{1}{C \cdot \sigma_m} \cdot (1-x) &= \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{x}{(1-x)} \\ [1-x + C \cdot x] \frac{1}{C \cdot \sigma_m} &= \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{x}{(1-x)} \\ \frac{1}{C \cdot \sigma_m} + x \cdot \frac{C-1}{C \cdot \sigma_m} &= \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{x}{(1-x)} \end{aligned} \quad (1.27)$$

Ricordando il significato di x e sapendo che $\frac{\sigma}{\sigma_m} = \frac{V_{ads}}{V_m}$ dall'equazione precedente otteniamo:

$$\frac{1}{C \cdot \sigma_m} + \frac{P}{P^0} \cdot \frac{C-1}{C \cdot \sigma_m} = \frac{P}{P^0} \cdot \frac{\frac{P}{P^0}}{1 - \frac{P}{P^0}} \cdot \frac{1}{\sigma_m \cdot \frac{V_{ads}}{V_m}} = \frac{1}{C \cdot \sigma_m} + \frac{P}{P^0} \cdot \frac{C-1}{C \cdot \sigma_m} \quad (1.28)$$

che linearizzata ci permette di ottenere:

$$\frac{P}{P - P^0} - \frac{1}{V_{ads}} = \frac{1}{C \cdot V_{ads}} + \frac{P^0}{P} \cdot \frac{C-1}{C \cdot V_m} \quad (1.29)$$

Tramite prove sperimentali è possibile ricavare C e V_m e di conseguenza l'equazione è completata e permette di correlare il volume adsorbito (V_{ads}) con la pressione del gas (P).

1.2 Isoterma di Langmuir

Indichiamo con $*$ la specie adsorbita, e ricordando l'equazione 1.1, introduciamo la variabile Γ^0 che rappresenta la concentrazione totale dei siti superficiali, è quindi evidente che:

$$C_i^* = \vartheta_i^* \cdot \Gamma^0 \quad (1.30)$$

$$\sigma = \vartheta_i \cdot \Gamma^0 \quad (1.31)$$

dove C^* indica la concentrazione della specie i -esima adsorbita e con σ la concentrazione dei siti liberi. Sarà dunque vero anche:

$$\sigma + \sum_{i=1}^{NS} C_i^* = \Gamma^0 \quad (1.32)$$

dove NS è il numero di specie che possono essere adsorbite.

Dividendo ambo i membri dell'equazione precedente per Γ^0 è evidente che:

$$\frac{\sum_{i=1}^{NS} C_i^*}{\Gamma^0} + \frac{\sigma}{\Gamma^0} = \frac{\Gamma^0}{\Gamma^0} = 1 \quad (1.33)$$

e per le equazioni 1.30 e 1.31 anche:

$$\sum_{i=1}^{NS} \vartheta_i^* + \vartheta_i = 1 \quad (1.34)$$

Scrivendo la generica reazione di adsorbimento e desorbimento abbiamo:



le cui velocità risulteranno, rispettivamente:

$$r_{ads} = K_{ads} \cdot C_A \cdot C_\sigma \quad (1.37)$$

$$r_{des} = K_{des} \cdot C_{A^*} \quad (1.38)$$

Applicando il P.S.S.A. sulle specie superficiali abbiamo:

$$\frac{\partial C_{A^*}}{\partial t} = 0 \quad (1.39)$$

$$\frac{\partial C_\sigma}{\partial t} = 0 \quad (1.40)$$

ma anche, considerando una sola specie che si adsorbe:

$$C_{A^*} + C_\sigma = \Gamma^0 \quad (1.41)$$

come conseguenza dell'equazione 1.39 si ha $r_{ads} = r_{des}$ ed esplicitandole:

$$\begin{cases} K_{ads} \cdot C_A \cdot C_\sigma = K_{des} \cdot C_{A^*} \\ C_{A^*} + C_\sigma = \Gamma^0 \end{cases} \quad (1.42)$$

Ricavando C_{A^*} dal sistema di equazioni 1.42 abbiamo:

$$C_{A^*} = \Gamma^0 - C_\sigma = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \cdot C_A \cdot C_\sigma \quad (1.43)$$

da cui, isolando C_σ , otteniamo:

$$C_\sigma = \frac{\Gamma^0}{1 + \frac{K_{ads}}{K_{des}} \cdot C_A} \quad (1.44)$$

e per la definizione di C_{A^*} dell'equazione 1.43 abbiamo:

$$C_{A^*} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \cdot C_A \cdot C_\sigma = \frac{\Gamma^0 \cdot \frac{K_{ads}}{K_{des}} \cdot C_A}{1 + \frac{K_{ads}}{K_{des}} \cdot C_A} = \frac{\Gamma^0 \cdot K_{eq}^{ads} \cdot C_A}{1 + K_{eq}^{ads} \cdot C_A} \quad (1.45)$$

dove K_{eq}^{ads} è la costante di equilibrio del processo di adsorbimento/desorbimento. Nel medesimo modo è possibile ricavare ϑ_{A^*} essendo, per l'equazione 1.30:

$$\vartheta_{A^*} = \frac{C_{A^*}}{\Gamma^0} = \frac{K_{eq}^{ads} \cdot C_A}{1 + K_{eq}^{ads} \cdot C_A} \quad (1.46)$$

Se più specie possono adsorbirsi è possibile applicare lo stesso procedimento a condizione di inserire nel sistema iniziale $N - 1$ equazioni delle specie adsorbite a cui è applicato il P.S.S.A. e ricordarsi che:

$$\Gamma^0 = \sum C_{i^*} + C_\sigma \quad (1.47)$$

il sistema iniziale, utilizzando una serie di reazioni, sarebbe:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_A^{ads} \cdot C_A \cdot C_\sigma = K_A^{des} \cdot C_{A^*} \\ K_B^{ads} \cdot C_B \cdot C_\sigma = K_B^{des} \cdot C_{B^*} \\ K_C^{ads} \cdot C_C \cdot C_\sigma = K_C^{des} \cdot C_{C^*} \\ \dots \\ \sum_{j=1}^{NC} C_j + C_\sigma = \Gamma^0 \end{array} \right. \quad (1.48)$$

il cui risultato sarebbe:

$$C_\sigma = \frac{\Gamma^0}{1 + \sum_{j=1}^{NC} K_{eqj}^{ads} \cdot C_j} \quad (1.49)$$

$$C_{i^*} = \frac{\Gamma^0 \cdot K_{eqi}^{ads} \cdot C_i}{1 + \sum_{j=1}^{NC} K_{eqj}^{ads} \cdot C_j} \quad (1.50)$$

1.3 Meccanismo LHHW

Il meccanismo LHHW (Langmuir⁴-Hinshelwood⁵) si basa sulla teoria di Langmuir e considera la reazione tra le due specie reattive solo se sono adsorbite sulla superficie, quindi il meccanismo complessivo può essere suddiviso in

⁴Langmuir, Irving (New York 1881 - Falmouth, Massachusetts 1957), chimico statunitense.

⁵Hinshelwood, Cyril Norman (Londra 1897-1967), chimico britannico.

1. Trasporto dei reagenti dal bulk all'interfaccia
2. Adsorbimento dei reagenti
3. Reazione superficiale
4. Desorbimento dei prodotti
5. Diffusione dei prodotti dall'interfaccia al bulk

Trascurando i fenomeni di trasporto, per una reazione del tipo:



Possiamo rappresentare i punti 2, 3 e 4 come:



Supponendo un R.D.S.⁶ per la seconda reazione abbiamo:

$$\begin{aligned} r_1 &= \vec{k}_1 \cdot C_A \cdot C_\sigma - \overset{\leftarrow}{k}_1 \cdot C_{A^*} \\ R = r_2 &= \vec{k}_2 \cdot C_{A^*} - \overset{\leftarrow}{k}_2 \cdot C_{B^*} \\ r_1 &= \vec{k}_3 \cdot C_{B^*} - \overset{\leftarrow}{k}_3 \cdot C_B \cdot C_\sigma \end{aligned} \quad (1.53)$$

Essendo all'equilibrio $r_1 = r_3 = 0$ (siamo all'equilibrio per queste due reazioni), quindi:

$$K_{eq}^1 = \frac{C_{A^*}}{C_A \cdot C_\sigma} \quad K_{eq}^3 = \frac{C_B \cdot C_\sigma}{C_{B^*}} \quad (1.54)$$

Ricordando anche che:

$$\Gamma^0 = C_\sigma + C_{B^*} + C_{A^*} \quad (1.55)$$

Se ricaviamo dalle costanti di equilibrio (equazioni 1.54) C_{A^*} e C_{B^*} , e le inseriamo nell'ultima equazione scritta (1.55) ed esplicitandola rispetto a C_σ otteniamo:

$$C_\sigma = \frac{\Gamma^0}{1 + K_{eq}^1 \cdot C_A + \frac{C_B}{K_{eq}^3}} \quad (1.56)$$

Inserendo questa nelle equazioni di C_{A^*} e C_{B^*} , ricavate dall'equazione 1.54, otteniamo:

$$C_{A^*} = \frac{K_{eq}^1 \cdot C_A \cdot \Gamma^0}{1 + K_{eq}^1 \cdot C_A + \frac{C_B}{K_{eq}^3}} \quad (1.57)$$

⁶Rate Determining Step

$$C_{B^*} = \frac{\frac{C_B}{K_{eq^3}} \cdot \Gamma^0}{1 + K_{eq^1} \cdot C_A + \frac{C_B}{K_{eq^3}}} \quad (1.58)$$

Infine si ottiene, essendo $R = r_2$:

$$R = r_2 = \overset{\rightarrow}{k_2} \cdot C_{A^*} - \overset{\leftarrow}{k_2} \cdot C_{B^*} = \frac{\overset{\rightarrow}{k_2} \cdot \frac{C_B}{K_{eq^3}} - \overset{\leftarrow}{k_2} \cdot K_{eq^1} \cdot C_A}{1 + K_{eq^1} \cdot C_A + \frac{C_B}{K_{eq^3}}} \cdot \Gamma^0 \quad (1.59)$$

Nel caso di reazioni del tipo



La reazione superficiale può avvenire in due modi differenti:



oppure:



In base al meccanismo seguito la velocità di reazione sarà differente, in particolare avremmo un meccanismo *single-site* per la reazione 1.61 mentre *dual-site* per la 1.62. L'andamento risulterà simile a quanto rappresentato in Figura 1.2

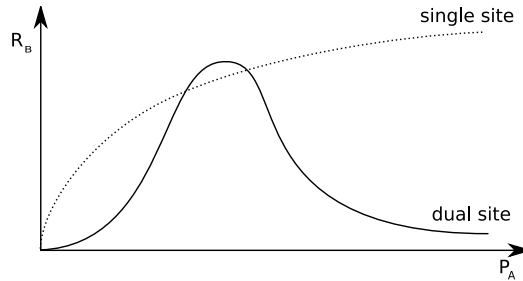


Figura 1.2: Andamento della reazione secondo meccanismo *single site* e *dual site*.

Capitolo 2

Teoria cinetica dei gas

2.1 Ipotesi

La teoria cinetica dei gas si basa sulle seguenti ipotesi:

- Elevata densità molecolare
- Elevata distanza intermolecolare rispetto le dimensioni delle molecole
- Molecole non interagenti tra di loro
- Distribuzione molecolare uniforme
- Tutte le direzioni di moto egualmente probabili

2.2 Energia cinetica del gas

Consideriamo una superficie A contro cui avvengono gli urti delle molecole di gas, come raffigurato in Figura 2.1. si possono determinare, per ogni particella, la distanza della parte:

$$x = v_x \cdot \Delta t \quad (2.1)$$

e il numero di urti che subisce la partete:

$$n_{urti} = \frac{1}{2} v_x \cdot \Delta t \cdot A \cdot N \quad (2.2)$$

dove N è la densità di molecole ($\frac{n}{V}$), mentre il fattore moltiplicativo $\frac{1}{2}$ è dovuto al fatto che le molecole si muovono nelle due direzioni di ogni asse, quindi solo la metà di esse avrà direzione utile per colpire la parte A .

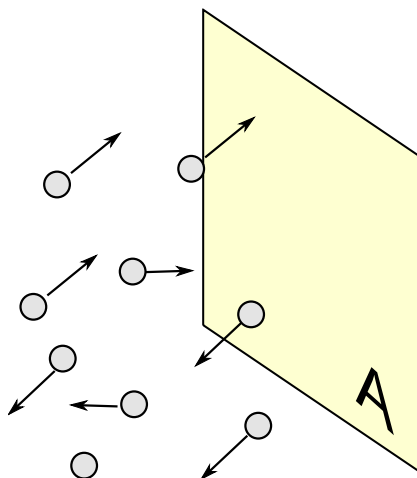


Figura 2.1: Rappresentazione schematica del meccanismo di base su cui si basa la Teoria Cinetica del Gas

La variazione di quantità di moto a seguito di un urto è pari a:

$$\Delta q = q_1 - q_2 = m \cdot v_x - (-v_x \cdot m) = 2m \cdot v_x \quad (2.3)$$

dove la velocità a seguito dell'urto ha direzione inversa, mentre, essendo l'urto elastico, ha lo stesso modulo.

La variazione della quantità di moto totale sarà pari a:

$$\Delta q_{TOT} = \left(\frac{1}{2}v_x \cdot \Delta t \cdot A \cdot N\right) \cdot (2m \cdot v_x) = m \cdot v_x^2 \cdot \Delta t \cdot A \cdot N \quad (2.4)$$

che riarrangiata porta a

$$\frac{\Delta q_{TOT}}{A \cdot \Delta t} = m \cdot v_x^2 \cdot N \quad (2.5)$$

Essendo $q = m \cdot v$, $a = \frac{v}{\Delta t}$, $F = m \cdot a$ e anche $P = \frac{F}{A}$ otteniamo:

$$\frac{\Delta q_{TOT}}{A \cdot \Delta t} = \frac{F}{A} = P = m \cdot v_x^2 \cdot \frac{n}{V} \quad (2.6)$$

da cui ricaviamo anche:

$$\frac{PV}{n} = m \cdot v_x^2 \quad (2.7)$$

Essendo per le ipotesi iniziali tutte le direzioni di moto egualmente probabili, si ha:

$$\langle v \rangle^2 = \langle v_x \rangle^2 + \langle v_y \rangle^2 + \langle v_z \rangle^2 = 3 \cdot \langle v_x \rangle^2 \quad (2.8)$$

quindi

$$\frac{PV}{n} = RT = m \cdot v_x^2 = m \cdot \left(\frac{1}{3} \langle v \rangle^2\right) \quad (2.9)$$

da cui si ricava il valore dell'energia cinetica media di un gas, che risulta essere pari a:

$$\frac{1}{2}m \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2}R \cdot T \quad (2.10)$$

2.3 Frequenza d'urto tra due particelle

Determiniamo ora la frequenza d'urto tra due particelle gassose, ipotizzando che abbiano una struttura sferica, come rappresentato in Figura 2.2.

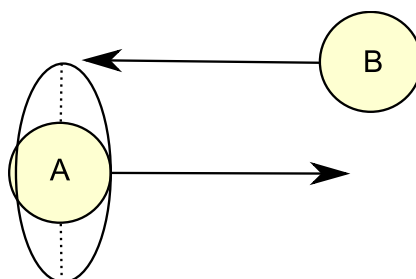


Figura 2.2: Rappresentazione schematica di un urto tra due particelle gassose.

Il numero di urti di una particella è dato da

$$n_{urti} = \pi \cdot D^2 \cdot \langle v \rangle \cdot \Delta t \cdot N \quad (2.11)$$

mentre la frequenza di urti totali è data da:

$$\frac{n_{urtiTOT}}{\Delta t} = (\pi \cdot D^2 \cdot \langle v \rangle \cdot N) \cdot N \quad (2.12)$$

Poichè se la particella A urta la particella B anche B urta A bisogna moltiplicare questo valore per $\frac{1}{2}$ per ottenere il numero reale di urti, inoltre poichè le particelle si muovono bisogna moltiplicare per un fattore statistico pari a $\sqrt{2}$, quindi abbiamo:

$$z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi D^2 \cdot \langle v \rangle \cdot N^2 \quad (2.13)$$

Se ogni urto tra due molecole è reattivo z è anche la velocità di reazione, quindi per la generica reazione



e la relativa velocità di reazione sarà:

$$r = z = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi D^2 \cdot \langle v \rangle \cdot N^2 = k_{RXN} \cdot C_A^2 \quad (2.15)$$

da cui si evince che la costante cinetica è:

$$k_{RXN} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi D^2 \cdot \langle v \rangle \quad (2.16)$$

2.4 Distribuzione della velocità secondo Boltzman

Affrontiamo ora la distribuzione delle velocità molecolari come è stato fatto da Boltzman¹ nel 1869.

Indichiamo con $f(v)$ la funzione di distribuzione delle velocità, possiamo scomporla rispetto ai tre assi cartesiani, avendo così:

$$f(v) = f(v_x) + f(v_y) + f(v_z) \quad (2.17)$$

Le molecole con velocità \vec{v} compresa tra v_x e $v_x + dv_x$ saranno:

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = f(v_x)dv_x \quad (2.18)$$

mentre le velocità medie diventeranno:

$$\langle v_x \rangle = \frac{\int v_x dN_{v_x}}{\int dN_{v_x}} = \frac{\int v_x f(v_x) dv_x}{\int f(v_x) dv_x} = \quad (2.19)$$

essendo la velocità data da:

$$\vec{v} = \vec{i} \cdot v_x + \vec{j} \cdot v_y + \vec{k} \cdot v_z \quad (2.20)$$

consideriamo una corona sferica di spessore dv e l'ipotesi di Maxwell² applicata alla distribuzione di una popolazione si ha:

$$dN_{v_x} \cdot dN_{v_y} \cdot dN_{v_z} = N \cdot f(v_x)dv_x \cdot f(v_y)dv_y \cdot f(v_z)dv_z \quad (2.21)$$

e quindi

$$d^3 N_{v_x, v_y, v_z} = N \cdot f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (2.22)$$

e ancora:

$$\frac{d^3 N_{v_x, v_y, v_z}}{dv_x dv_y dv_z} = N \cdot f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) = \sigma_{(v_x, v_y, v_z)} \quad (2.23)$$

Poichè la v è isotropa e la densità σ non è funzione di \vec{v} ma è costante, abbiamo:

$$d\sigma = 0 = N \cdot (f'_{(v_x)} \cdot f(v_y) \cdot f(v_z)) dv_x + N \cdot (f(v_x) \cdot f'_{(v_y)} \cdot f(v_z)) dv_y + N \cdot (f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f'_{(v_z)}) dv_z \quad (2.24)$$

$$dv = 0 = v_x dv_x + v_y dv_y + v_z dv_z \quad (2.25)$$

¹Boltzmann, Ludwig (Vienna 1844 - Duino 1906), fisico austriaco.

²Maxwell, James Clerk (Edimburgo 1831 - Cambridge 1879), fisico britannico

2.4. DISTRIBUZIONE DELLA VELOCITÀ SECONDO BOLTZMAN 13

Dividendo tutti i membri dell'equazione 2.24 per $(f_{(v_x)} \cdot f_{(v_y)} \cdot f_{(v_z)})$ e semplificando N otteniamo:

$$\begin{aligned} \frac{f'_{(v_x)} \cdot f_{(v_y)} \cdot f_{(v_z)}}{f_{(v_x)} \cdot f_{(v_y)} \cdot f_{(v_z)}} dv_x + \frac{f_{(v_x)} \cdot f'_{(v_y)} \cdot f_{(v_z)}}{f_{(v_x)} \cdot f_{(v_y)} \cdot f_{(v_z)}} dv_y + \frac{f_{(v_x)} \cdot f_{(v_y)} \cdot f'_{(v_z)}}{f_{(v_x)} \cdot f_{(v_y)} \cdot f_{(v_z)}} dv_z = \\ \frac{f'_{(v_x)}}{f_{(v_x)}} dv_x + \frac{f'_{(v_y)}}{f_{(v_y)}} dv_y + \frac{f'_{(v_z)}}{f_{(v_z)}} dv_z = 0 \end{aligned} \quad (2.26)$$

essendo:

$$f'_{(v_x)} = \frac{\partial f_{(v_x)}}{\partial v_x} \quad f'_{(v_y)} = \frac{\partial f_{(v_y)}}{\partial v_y} \quad f'_{(v_z)} = \frac{\partial f_{(v_z)}}{\partial v_z} \quad (2.27)$$

abbiamo:

$$\frac{1}{f_{(v_x)}} \frac{\partial f_{(v_x)}}{\partial v_x} dv_x + \frac{1}{f_{(v_y)}} \frac{\partial f_{(v_y)}}{\partial v_y} dv_y + \frac{1}{f_{(v_z)}} \frac{\partial f_{(v_z)}}{\partial v_z} dv_z = 0 \quad (2.28)$$

Per risolvere l'equazione così ottenuta si utilizza il metodo dei moltiplicatori indeterminati di Lagrange³. Moltiplichiamo le equazione 2.25 per λ

$$dv = 0 = v_x \cdot \lambda dv_x + v_y \cdot \lambda dv_y + v_z \cdot \lambda dv_z \quad (2.29)$$

sommiamola l'equazione appena ottenuta alla 2.30 ricavando, così:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{f_{(v_x)}} \frac{\partial f_{(v_x)}}{\partial v_x} + v_x \cdot \lambda \right) dv_x + \left(\frac{1}{f_{(v_y)}} \frac{\partial f_{(v_y)}}{\partial v_y} + v_y \cdot \lambda \right) dv_y + \\ \left(\frac{1}{f_{(v_z)}} \frac{\partial f_{(v_z)}}{\partial v_z} + v_z \cdot \lambda \right) dv_z = 0 \end{aligned} \quad (2.30)$$

L'equazione così ottenuta risulta soddisfatta se tutti i tre membri nelle parentesi risultano nulli:

$$\begin{aligned} \frac{1}{f_{(v_x)}} \frac{\partial f_{(v_x)}}{\partial v_x} + v_x \cdot \lambda = 0 \\ \frac{1}{f_{(v_x)}} \frac{\partial f_{(v_x)}}{\partial v_x} = -v_x \cdot \lambda \\ \frac{1}{f_{(v_x)}} df_{(v_x)} = -v_x \cdot dv_x \lambda \\ \ln(f_{(v_x)}) = -\frac{\lambda}{2} \cdot v_x^2 + C \\ f_{(v_x)} = e^{-\frac{\lambda}{2} \cdot v_x^2 + C} = \alpha \cdot e^{-\frac{\lambda}{2} \cdot v_x^2} \end{aligned} \quad (2.31)$$

³Lagrange, Giuseppe Luigi (Torino 1736 - Parigi 1813), matematico e astronomo italiano di origine francese.

Bisogna ora determinare le due costanti α e λ ; ricordando l'equazione 2.18, integrata risulta:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dN_{v_x} = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha \cdot e^{-\frac{\lambda}{2} \cdot v_x^2} dv_x \quad (2.32)$$

la cui soluzione porta a determinare $\alpha = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}$

Come seconda condizione al contorno si ricorda l'equazione dell'energia cinetica di un gas (equazione 2.10) dove la $\langle v_x^2 \rangle$ deriva dall'equazione 2.19:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x}{\int_0^{\infty} f(v_x) dv_x} = \frac{\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi^2 3}{\lambda^3}}}{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi^2}{\lambda}}} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.33)$$

Poichè la velocità media quadratica è pari a:

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda} = \frac{3}{\lambda} \quad (2.34)$$

Considerando un'unica molecola, per l'equazione 2.10 abbiamo:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3 \cdot K_B \cdot T}{m} \quad (2.35)$$

che inserita nell'equazione 2.34 ci porta a ricavare λ

$$\frac{3}{\lambda} = \langle v^2 \rangle = \frac{3 \cdot K_B \cdot T}{m} \Rightarrow \lambda = \frac{m}{K_B \cdot T} \quad (2.36)$$

che ci permette di determinare α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} = \sqrt{\frac{m}{K_B \cdot T} \frac{1}{\pi}} \quad (2.37)$$

Tornando alla funzione di distribuzione delle velocità abbiamo:

$$f(v_x) = \alpha \cdot e^{-\frac{\lambda}{2} \cdot v_x^2} = \sqrt{\frac{m}{K_B \cdot T} \frac{1}{\pi}} \cdot e^{-\frac{m}{2K_B \cdot T} \cdot v_x^2} \quad (2.38)$$

e, considerando le tre dimensioni:

$$\begin{aligned} f(v_x, v_y, v_z) &= f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) = \\ &= \left(\frac{m}{\pi \cdot K_B \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m}{2K_B \cdot T} \cdot (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \\ &= \left(\frac{m}{\pi \cdot K_B \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m}{2K_B \cdot T} \cdot v^2} \end{aligned} \quad (2.39)$$

2.4. DISTRIBUZIONE DELLA VELOCITÀ SECONDO BOLTZMAN 15

Essendo per definizione

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^\infty v dN_v}{\int_0^\infty dN_v} = \frac{\int_0^\infty v f(v) dv}{\int_0^\infty f(v) dv} = \sqrt{\frac{8 \cdot K_B \cdot T}{\pi \cdot m}} \quad (2.40)$$

Per quanto visto precedentemente (equazione 2.12) la frequenza d'urto tra due particelle uguali risulterà

$$z_{A-A} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi D_A^2 \cdot \langle v \rangle \cdot N^2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi D_A^2 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot K_B \cdot T}{\pi \cdot m}} \cdot N^2 = \sqrt{\frac{4 K_B T \pi}{m}} D_A^2 \cdot N^2 \quad (2.41)$$

e la costante cinetica è quindi:

$$K_{cin} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi D_A^2 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot K_B \cdot T}{\pi \cdot m}} \quad (2.42)$$

Se la reazione avviene tra due particelle differenti avremo:

$$K_{cin} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi \left(\frac{D_A + D_B}{2} \right)^2 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot K_B \cdot T}{\pi \cdot m_{eff}}} \quad (2.43)$$

dove D_A è il diametro della particella A , D_B è il diametro della particella B e $m_{eff} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$

Capitolo 3

Meccanica quantistica

Dallo studio della radiazione emessa dal corpo nero Stefan¹ e Boltzman² deducono la legge che prende il loro nome, secondo cui:

$$M = \sigma \cdot T^4 \quad (3.1)$$

dove M è la potenza emessa rispetto l'area che la emette, mentre σ è la costante di Stefan-Boltzman.

Non tutte le lunghezze d'onda sono emesse nello stesso modo, e la λ_{MAX} può essere dedotta dalla legge di Wien³ dove:

$$\lambda_{MAX} \cdot T = cost \approx 2.9[mmK] \quad (3.2)$$

La fisica classica cerca di spiegare l'emissione di radiazione come se il corpo nero fosse composto da un gran numero di oscillatori, ognuno dotato di frequenza propria, che sono messi vibrazione dalla temperatura, emettendo ognuno la propria frequenza caratteristica. Questa radiazione essendo ripartita tra tutte le radiazioni caratteristiche porta ad uno spettro continuo. Per la fisica classica la densità della radiazione viene espressa dall'equazione di Rayleigh⁴-Jeans⁵:

$$\rho = \frac{d\epsilon}{d\lambda} = \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4} \quad (3.3)$$

Questa legge, però, non approssima bene i dati sperimentali e soprattutto da luogo alla *catastrofe ultravioletta*, ovvero:

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \rho = \infty \quad (3.4)$$

¹Stefan, Joseph (Sankt Peter 1835 - Vienna 1893), fisico austriaco.

²Boltzmann, Ludwig (Vienna 1844 - Duino 1906), fisico austriaco.

³Wien, Wilhelm Carl (Gaffken, Prussia 1864 - Monaco 1928), fisico tedesco.

⁴Chi era...

⁵Chi era...

Plank⁶ spiega le emissioni del corpo nero con una nuova teoria: gli oscillatori non possono variare in modo continuo la quantità di energia emessa, ma la emettono in maniera discreta e più esattamente, l'energia dipende dalla frequenza di vibrazione ν secondo la legge: secondo la legge:

$$E = h \cdot \nu \cdot n \quad (3.5)$$

dove h è la costante di Plank e $n = 1, 2, 3, \dots$

Da queste premesse vengono ricalcolate le emissioni del corpo nero, da cui risulta che:

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{e^{-\frac{hc}{\lambda k_B T}}}{1 - e^{-\frac{hc}{\lambda k_B T}}} \quad (3.6)$$

Nel 1929, grazie alla critica che Haisenberg⁷ muove nei confronti della meccanica classica viene formulato il principio di indeterminazione di Heisenberg secondo cui:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2} \quad (3.7)$$

Dove con Δp si è indicata la variazione della quantità di moto della particella, mentre con Δx la variazione della sua posizione.

Come conseguenza se ne deduce che non è possibile determinare la posizione e la velocità di una particella in un certo istante a meno di commettere un errore su una di esse tanto maggiore quanto più precisa è l'altra misura.

Un'altro aspetto che la fisica classica non era in grado di spiegare è l'osservazione delle righe spettrali degli atomi, che non sono continue, ma assumono valori ben definiti e interpretabili secondo l'equazione di Rydlberg⁸:

$$\bar{\nu} = R_h \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.8)$$

Con $\bar{\nu} = \nu/c$ mentre R_h è la costante di Rydlberg e $n = 1, 2, 3, \dots$

Questa equazione suggerisce che le energie che un atomo può assumere sono ben determinate e quantizzate.

Partendo da questo presupposto Bohr⁹ propone il modello atomico in cui il momento angolare degli elettroni intorno al nucleo è confinato in determinati valori e permette soltanto alcune energie, paria a:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2 n^2} \quad (3.9)$$

⁶Chi era...

⁷Heisenberg, Werner (Würzburg 1901 - Monaco 1976), fisico tedesco.

⁸Rydberg, Robert Johannes, fisico svedese.

⁹Bohr, Niels Henrik David (Copenaghen 1885-1962), fisico danese.

in cui indichiamo con μ la massa ridotta, pari a:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_n} \quad (3.10)$$

Dove m_e indica la massa degli elettroni e m_n la massa del nucleo.

3.1 Operatori e le loro proprietà

L'operatore matematico è il simbolo di un procedimento che produce un cambiamento (fusione) in un certo oggetto.

Dato un operatore Ω e una funzione $f(x)$ si dice che $f(x)$ è autofunzione di Ω con autovalore λ se è vero:

$$\Omega(f(x)) = \lambda \cdot f(x) \quad (3.11)$$

Per esempio consideriamo:

$$\Omega = \left(\frac{d}{dx} \right) \quad (3.12)$$

$$f(x) = e^{\alpha x} \quad (3.13)$$

da cui si evince:

$$\Omega(f(x)) = \frac{d}{dx}(e^{\alpha x}) = \alpha e^{\alpha x} \quad (3.14)$$

Dove l'autovalore λ è pari a α .

Tra i principali operatori ricordiamo:

- Operatore di moltiplicazione per una costante c .
- Operatore di elevazione al quadrato $()^2$
- Operatore di derivazione $\frac{d}{dx}$
- Operatore di commutazione $[A, B]$ con A e B operatori.
Questo operatore indica il grado di simmetria tra gli operatori A e B e viene determinato come

$$[A, B] = AB - BA \quad (3.15)$$

Un operatore è lineare se è verificato:

$$\Omega(f(x) \cdot g(x)) = \Omega(f(x)) + \Omega(g(x)) \quad (3.16)$$

e anche

$$\Omega(k \cdot f(x)) = k \cdot \Omega(f(x)) \quad (3.17)$$

3.2 Assiomi della quantomeccanica

3.2.1 La funzione d'onda

Lo stato di un sistema è completamente descritto da una funzione detta funzione d'onda, descritta come:

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n, t) \quad (3.18)$$

dove

$x_n, y_n, z_n =$ Posizione della particella n

$\sigma_n =$ Spin della particella n

$t =$ tempo

La risoluzione della funzione d'onda porta a determinare i numeri quantici.

3.2.2 Gli osservabili

Gli osservabili sono rappresentati da operatori che soddisfano le seguenti operazioni di commutazione:

$$[q, p_{q^I}] = i\hbar\delta_{qq^I} \begin{cases} \delta_{qq^I} = 0 & \forall q \neq q^I \\ \delta_{qq^I} = 1 & \forall q = q^I \end{cases} \quad (3.19)$$

$$[q, q^I] = 0 \quad (3.20)$$

$$[p_q, p_{q^I}] = 0 \quad (3.21)$$

Dove q e q^I indicano una delle coordinate spaziali mentre p_q e p_{q^I} i corrispondenti momenti.

Questa proprietà non è dimostrabile né derivabile dagli altri assiomi, e tra gli osservabili è escluso lo spin.

3.2.3 Il valore medio

Il valore medio dell'osservabile Ω è definito come:

$$\langle \Omega \rangle = \frac{\int \Psi^* \Omega^{OP} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (3.22)$$

3.2.4 La probabilità

La probabilità che una particella si trovi in un elemento di volume $d\tau$ è proporzionale a $|\Psi_{(r)}|^2 d\tau$

3.2.5 L'equazione di Schrödinger

La funzione d'onda evolve nel tempo in accordo con l'equazione

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (3.23)$$

chiamata equazione di Schrödinger¹⁰ dipendente dal tempo. L'operatore H è l'hamiltoniano e rappresenta l'energia totale del sistema. Viene espresso come la somma dell'energia cinetica (T) e potenziale (V) delle particelle considerate.

$$H = T + V \quad (3.24)$$

3.3 L'equazione di Schrödinger

Per una particella di massa m l'energia cinetica è

$$T = \frac{1}{2m} p^2 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (3.25)$$

essendo, per definizione

$$p_x = \frac{\hbar}{i} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \quad (3.26)$$

la sua elevazione al quadrato

$$p_x^2 = -\hbar^2 \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (3.27)$$

e anche

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (3.28)$$

da cui, estendendo sulle tre dimensioni:

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = -\hbar^2 \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\hbar^2 \cdot \nabla^2 \quad (3.29)$$

Quindi l'equazione 3.25 risulta essere:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \nabla^2 \quad (3.30)$$

E l'equazione di Schrödinger (3.23) considerando l'equazione 3.24 e 3.30 diventa:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi \quad (3.31)$$

¹⁰Schrödinger, Erwin (Vienna 1887-1961), fisico teorico austriaco.

3.4 L'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

Se l'energia potenziale è indipendente dal tempo è possibile semplificare l'equazione di Schrödinger ponendo:

$$\Psi_{(\vec{r},\vec{\sigma},t)} = \Phi_{(\vec{r},\vec{\sigma})} \cdot g(t) \quad (3.32)$$

quindi

$$H(\Phi \cdot g) = i\hbar \frac{\partial \Phi g}{\partial t} = i\hbar \Phi \frac{\partial g}{\partial t} \quad (3.33)$$

e anche, ricordando l'equazione 3.30 dell'energia cinetica:

$$i\hbar \Phi \frac{\partial g}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (\Psi \cdot g) + V (\Psi \cdot g) = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot g \nabla^2 \Psi + V (\Psi \cdot g) \quad (3.34)$$

Dividendo ambo i membri per $\Phi \cdot g$ otterremmo:

$$i\hbar \frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\Psi} \nabla^2 \Psi + V \quad (3.35)$$

Poichè il membro di sinistra dipende solo dal tempo t , mentre quello di destra dipende dalla posizione entrambi i membri devono essere uguali ad una costante (E). Si ottengono così due equazioni, una dipendente dalla posizione e l'altra dipendente dal tempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\Phi} \cdot \nabla^2 \Phi + V = E \quad (3.36)$$

$$i\hbar \frac{\partial g}{\partial t} = E \cdot g \quad (3.37)$$

Dove si è indicato con E la costante. Dall'equazione 3.37, separando le variabili, otteniamo:

$$\frac{i\hbar}{g} dg = E dt \quad (3.38)$$

che integrata permette di avere

$$g(t) = g(0) \cdot e^{\frac{E}{i\hbar} t} \quad (3.39)$$

mentre l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo (equazione 3.36) risulta essere:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi + V \Phi = H \Phi = E \Phi \quad (3.40)$$

Poichè consideriamo l'equazione indipendente dal tempo possiamo scriverla anche come:

$$H \Psi = E \Psi \quad (3.41)$$

3.5. PARTICELLA IN UNA SCATOLA DI POTENZIALE MONODIMENSIONALE 23

Applicandola al caso di atomo di idrogeno e ponendo l'origine delle coordinate spaziali del centro del nucleo otterremo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Phi - \frac{e_-^2}{4\pi\epsilon_0\vec{r}}\Phi = E\Phi \quad (3.42)$$

Essendo l'energia potenziale:

$$V = -\frac{e_-^2}{4\pi\epsilon_0\vec{r}} \quad (3.43)$$

Dove \vec{r} indica la distanza dal centro del nucleo, mentre e_- la carica dell'elettrone.

3.5 Particella in una scatola di potenziale monodimensionale

Consideriamo una particella il cui movimento sull'asse x è compresa tra 0 e L . All'interno della scatola l'energia potenziale (V) assume valore nullo, mentre all'esterno assume ∞ , come rappresentato in Figura 3.1.

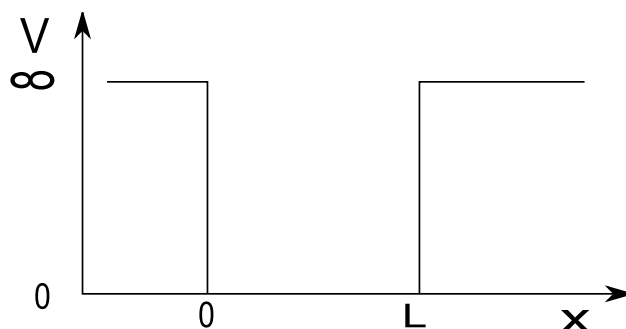


Figura 3.1: Andamento dell'energia potenziale lungo l'asse x

L'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo (3.41) diventa, essendo l'energia potenziale nulla:

$$H\Phi = E\Phi = T\Phi + V\Phi = T\Phi \quad (3.44)$$

quindi per quanto visto precedentemente (equazione 3.28) potremmo scrivere l'equazione 3.44 come:

$$E\Phi = T\Phi = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} \quad (3.45)$$

e anche:

$$\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\Phi = 0 = \frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} + k^2\Phi \quad (3.46)$$

dove si è posto

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3.47)$$

L'equazione 3.46 può essere risolta ponendo

$$\Phi = A\cos(kx) + B\sin(kx) \quad (3.48)$$

e considerando le condizioni ai limiti della scatola, ovvero:

$$\Phi_{(0)} = 0 = A\cos(0) + B\sin(0) \quad (3.49)$$

$$\Phi_{(L)} = 0 = A\cos(kL) + B\sin(kL) \quad (3.50)$$

si nota che poichè la prima equazione è verificata se $A = 0$ la seconda si riduce a

$$\Phi_{(L)} = 0 = B\sin(kL) \quad (3.51)$$

Essendo $B \neq 0$ l'equazione 3.51 è verificata se $kL = n\pi$ da cui si evince, ricordando il significato di k riportato nell'equazione 3.47:

$$\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}L = n\pi \quad (3.52)$$

che risolta rispetto a E porta a:

$$\frac{2mE}{\hbar^2}L^2 = n^2\pi^2 \quad (3.53)$$

$$E = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{L^22m} \quad (3.54)$$

Da cui si evidenzia che l'energia è quantizzata.

Il valore della costante B viene determinato ricordandosi che la probabilità della particella di trovarsi nella scatola è unitaria, quindi:

$$\int_0^L |\Phi|^2 dx = B^2 \int_0^L \sin^2(kx) dx = B^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = \left[\frac{x}{2} - \frac{\sin(2kx)}{4k} \right]_0^L \cdot B^2 = 1 \quad (3.55)$$

che risolta

$$\left(\frac{L}{2} - \frac{\sin(2n\pi)}{4\frac{n\pi}{L}} \right) - \left(\frac{0}{2} - \frac{\sin(0)}{4\frac{n\pi}{L}} \right) = \frac{1}{B^2} = \frac{L}{2} \quad (3.56)$$

e quindi è evidente che:

$$B = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (3.57)$$

Da cui si ottiene che

$$\Phi_{(x)} = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (3.58)$$

e la probabilità della particella di trovarsi nella posizione x della scatola diventa

$$|\Phi_{(x)}|^2 = \frac{2}{L} \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (3.59)$$

3.5.1 Particella in una buca di potenziale tridimensionale

Nel caso di una scatola tridimensionale con dimensioni $a \times b \times c$ essendo:

$$H\Phi = E\Phi = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} \right) \quad (3.60)$$

e per simetria si ha:

$$\Phi_{(x,y,z)} = \Phi_{(x)} \cdot \Phi_{(y)} \cdot \Phi_{(z)} = \Phi_1 \cdot \Phi_2 \cdot \Phi_3 \quad (3.61)$$

Che sostituite nell'equazione 3.60 porta a

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\Phi_2 \cdot \Phi_3 \cdot \frac{\partial^2\Phi_1}{\partial x^2} + \Phi_1 \cdot \Phi_3 \cdot \frac{\partial^2\Phi_2}{\partial y^2} + \Phi_1 \cdot \Phi_2 \cdot \frac{\partial^2\Phi_3}{\partial z^2} \right) = E \cdot \Phi_1 \cdot \Phi_2 \cdot \Phi_3 \quad (3.62)$$

Dividendo ambo i membri dell'equazione per $\Phi_1 \cdot \Phi_2 \cdot \Phi_3$ otteniamo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{1}{\Phi_1} \cdot \frac{\partial^2\Phi_1}{\partial x^2} + \frac{1}{\Phi_2} \cdot \frac{\partial^2\Phi_2}{\partial y^2} + \frac{1}{\Phi_3} \cdot \frac{\partial^2\Phi_3}{\partial z^2} \right) = E \quad (3.63)$$

Ponendo $\frac{2mE}{\hbar^2} = k_1 + k_2 + k_3$ e sostituendolo nell'equazione appena vista si ottiene:

$$\left(\frac{1}{\Phi_1} \cdot \frac{\partial^2\Phi_1}{\partial x^2} + k_1^2 \right) + \left(\frac{1}{\Phi_2} \cdot \frac{\partial^2\Phi_2}{\partial y^2} + k_2^2 \right) + \left(\frac{1}{\Phi_3} \cdot \frac{\partial^2\Phi_3}{\partial z^2} + k_3^2 \right) = 0 \quad (3.64)$$

Dovendo essere ogni elemento dell'equazione 3.64 nullo si ricava, come per il caso monodimensionale:

$$\Phi_1 = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right) \quad (3.65)$$

$$\Phi_2 = \sqrt{\frac{2}{b}} \sin\left(\frac{n_2\pi}{b}y\right) \quad (3.66)$$

$$\Phi_3 = \sqrt{\frac{2}{c}} \sin\left(\frac{n_3\pi}{c}z\right) \quad (3.67)$$

e quindi:

$$\Phi_{(x,y,z)} = \Phi_1 \cdot \Phi_2 \cdot \Phi_3 = 2 \cdot \sqrt{\frac{2}{abc}} \sin\left(\frac{n_1\pi}{a}x\right) \cdot \sin\left(\frac{n_2\pi}{b}y\right) \cdot \sin\left(\frac{n_3\pi}{c}z\right) \quad (3.68)$$

mentre l'energia risulta essere:

$$E^{3D} = \frac{n_1^2\pi^2}{a^2} \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{n_2^2\pi^2}{b^2} \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{n_3^2\pi^2}{c^2} \frac{\hbar^2}{2m} \quad (3.69)$$

3.6 Oscillatore armonico monodimensionale

Analizziamo una particella che si muove lungo l'asse x sottoposta a una forza di richiamo nell'origine pari a $F = -Kx$; di conseguenza l'energia potenziale è:

$$V = \frac{K}{2}x^2 \quad (3.70)$$

per cui l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo (equazione 3.41) diventa:

$$H\Psi = E\Psi = T\Psi + V\Psi = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{K}{2}x^2\Psi \quad (3.71)$$

Questa equazione può essere riarrangiata, per essere risolta più agevolmente, nel seguente modo:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \left(E - \frac{K}{2}x^2\right)\Psi = 0 \quad (3.72)$$

Dividendo il tutto per $\frac{\hbar^2}{2m}$ otteniamo:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{Km}{\hbar^2}x^2\right)\Psi = 0 \quad (3.73)$$

Ponendo $\alpha = \frac{2mE}{\hbar^2}$, $\beta = \sqrt{\frac{Km}{\hbar^2}}$ e $z = \beta^{\frac{1}{2}}x$ otteniamo:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + (\alpha - \beta z^2)\Psi = 0 \quad (3.74)$$

Dividendo ambo i membri per β otteniamo:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial \beta x^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - z^2\right)\Psi = \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - z^2\right)\Psi = 0 \quad (3.75)$$

Questa equazione, nel caso di $z^2 \gg \frac{\alpha}{\beta}$ porterebbe come soluzione a

$$\Psi = A \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} \quad (3.76)$$

Per far sì che questa soluzione valga anche per valori di z bassi va trasformata moltiplicandola per un polinomio ($v_{(z)}$) detto polinomio modulante, quindi otteniamo:

$$\Psi = v_{(z)} \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} \quad (3.77)$$

determiniamo ora il polinomio.

Iniziamo a determinare, nota la funzione di Ψ dall'equazione 3.77, le sue derivate:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial z} = v'_{(z)} \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} + v_{(z)} \cdot \left[-\left(\frac{2}{2}z\right) e^{-\frac{z^2}{2}} \right] = v'_{(z)} \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} - v_{(z)} \cdot z \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} \quad (3.78)$$

mentre la derivata seconda risulterà essere

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} &= \\ v''_{(z)} \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} + \left(-z \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} \right) \cdot v'_{(z)} - v'_{(z)} \cdot z \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} - v_{(z)} \left[1 \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} - z \cdot \left(-z \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} \right) \right] \\ &= v''_{(z)} \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} - 2 \cdot v'_{(z)} \cdot z \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} - v_{(z)} \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} + v_{(z)} \cdot z^2 \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} \end{aligned} \quad (3.79)$$

Sostituendo le equazioni 3.78 e 3.79 nell'equazione di Schrödinger (3.75) otteniamo:

$$\begin{aligned} v''_{(z)} \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} - 2 \cdot v'_{(z)} \cdot z \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} - v_{(z)} \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} + \\ v_{(z)} \cdot z^2 \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - z^2 \right) \cdot v_{(z)} \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} = 0 \end{aligned} \quad (3.80)$$

che, effettuando le opportune semplificazioni, porta al seguente risultato:

$$v''_{(z)} - 2 \cdot v'_{(z)} \cdot z - \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) \cdot v_{(z)} = 0 \quad (3.81)$$

indichiamo ora il polinomio $v_{(z)}$ e le sue derivate come:

$$v_{(z)} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot z^n \quad (3.82)$$

$$v'_{(z)} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot n \cdot z^{n-1} \quad (3.83)$$

$$v''_{(z)} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot n \cdot (n-1) \cdot z^{n-2} \quad (3.84)$$

Inserendo le equazioni appena viste nella 3.81 otteniamo:

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot n \cdot (n-1) \cdot z^{n-2} - 2 \cdot \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot n \cdot z^{n-1} - \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot z^n = 0 \quad (3.85)$$

Raccogliendo i vari termini si ricava:

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot n \cdot (n-1) \cdot z^{n-2} - \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot \left(-\frac{\alpha}{\beta} + 1 + 2n \right) \cdot z^n = 0 \quad (3.86)$$

L'equazione scritta è verificata se i termini che moltiplicano z^n e z^{n-2} sono equivalenti, ed essendo le due sfalsate di 2 abbiamo:

$$a_{n+2} \cdot (n+2) \cdot ((n+2)-1) = a_n \cdot \left(-\frac{\alpha}{\beta} + 1 + 2n \right) \quad (3.87)$$

da cui si evidenzia:

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = \frac{1 - \frac{\alpha}{\beta} + 2n}{(n+2) \cdot (n+1)} \quad (3.88)$$

Determinando il limite per $n \rightarrow \infty$ otteniamo:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a_{n+2}}{a_n} = \frac{2}{n} \quad (3.89)$$

che è confrontabile con l'espansione in serie di potenze di:

$$e^{z^2} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \cdot z^n \quad (3.90)$$

con $b_n = \frac{1}{n!}$.

Essendo

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{b_{n+1}}{b_n} = \frac{1}{n} \quad (3.91)$$

da cui consegue che il polinomio $v(x)$ si comporta come e^{z^2} e, ricordando l'equazione 3.77 abbiamo:

$$\Psi = e^{z^2} \cdot e^{-\frac{z^2}{2}} = e^{\frac{z^2}{2}} \quad (3.92)$$

Questo significherebbe che la probabilità di trovare la particella aumenta all'aumentare della distanza, ma essendo ciò non possibile il polinomio $v(x)$ deve essere troncato.

É altresì evidente che se

$$1 + 2n - \frac{\alpha}{\beta} = 0 \quad (3.93)$$

allora il rapporto $\frac{a_{n+2}}{a_n}$ è nullo e quindi $v(x)$ è un polinomio accettabile. Ricordando le definizioni di α e β abbiamo:

$$\frac{\alpha}{\beta} = 2n + 1 = \frac{2mE}{\hbar^2} \cdot \sqrt{\frac{\hbar^2}{Km}} = \frac{2E}{\hbar} \cdot \sqrt{\frac{m}{K}} \quad (3.94)$$

da cui si vede che l'energia è quantizzata essendo:

$$E = \sqrt{\frac{K}{m}} \cdot \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) = \nu \cdot \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (3.95)$$

dove $\sqrt{\frac{K}{m}}$ è la frequenza di vibrazione ν .

Nel caso di $n = 0$ abbiamo:

$$E_0 = \frac{\hbar\nu}{2} \quad (3.96)$$

chiamata energia di punto zero (ZPE), quindi la particella non è mai ferma ma in costante movimento.

Capitolo 4

Termodinamica statistica

La termodinamica statistica si occupa di collegare le proprietà macroscopiche della materia a quelle delle particelle che la compongono. Dal punto di vista microscopico un sistema termodinamico è definito quando sono note le caratteristiche dinamiche delle particelle di cui è costituito.

Secondo la meccanica quantistica una particella può assumere solo una serie di valori discreti di energia, essendo queste quantizzate, e questa sarà data da:

$$E = N_1\epsilon_1 + N_2\epsilon_2 + \cdots + N_n\epsilon_n = \sum_{i=1}^n N_i\epsilon_i \quad (4.1)$$

dove N_i indica il numero di particelle nello stato i -esimo, mentre ϵ_i le energie dello stato considerato.

Se si variano gli N_i , mantenendo costante la loro somma, si ottiene una serie di stati del sistema, chiamati *microstati*, la cui energia, per il microstato E_r , risulterà essere:

$$E_r = \sum_{i=1}^n N_{i,r} \cdot \epsilon_i \quad (4.2)$$

Poichè il numero di particelle è molto elevato e le differenze di energia sono molto basse dal punto di vista macroscopico, l'energia si comporta come una grandezza continua.

Riassumendo, indichiamo con il termine *microstato* di un sistema termodinamico un particolare sistema caratterizzato da una particolare struttura energetica microscopica.

Indicheremo con $\Omega_{(E)}$ il numero di microstati che un sistema di energia E può assumere; questa funzione assume un andamento caratteristico per ogni sistema, ma in generale è possibile dire che è equiparabile a:

$$\Omega_{(E)} \propto E^n \quad (4.3)$$

dove n è il numero di particelle del sistema.

L'insieme di microstati che il sistema può assumere è chiamato *insieme statistico* ed è rappresentativo del sistema in esame.

4.1 Postulati della termodinamica statistica

Preso un insieme di \aleph eventi, con \aleph molto elevato, che si verificano in sistemi simili, la probabilità che un particolare evento \aleph_R si verifichi è espresso da:

$$\omega_R = \lim_{\aleph \rightarrow \infty} \frac{\aleph_R}{\aleph} \quad (4.4)$$

Consideriamo ora un sistema chiuso in condizioni di equilibrio (quindi in uno dei micristati compatibili con l'energia posseduta); osservandolo per un tempo τ e presa una particolare grandezza Y , il suo valore medio è dato da:

$$\langle Y \rangle = \lim_{\aleph \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau Y_{(t)} dt = \sum_R \omega_R \cdot Y_R \quad (4.5)$$

da cui si ricava il primo postulato, che enuncia:

Il valore medio di una proprietà di un sistema termodinamico è equivalente al valore osservato mediato nel tempo.

Questo enunciato correla i risultati ottenuti con i metodi statistici a quelli ottenuti con metodi sperimentali, mentre il secondo enunciato, afferma:

In un sistema termodinamico isolato e in equilibrio tutti i suoi stati accessibili hanno la stessa probabilità.

L'insieme dei microstati accessibili a un sistema isolato viene chiamato *micro-canonical* e, in accordo con il postulato precedente, la loro probabilità è espressa da:

$$\omega = \frac{1}{\Omega(E)} \quad (4.6)$$

4.2 Sistema a contatto con bagno termico

Consideriamo un sistema chiuso a contatto con un bagno termico. All'equilibrio l'energia totale del sistema e ambiente è macroscopicamente costante, mentre il suo valore microscopico fluttuerà nell'intorno del suo valore medio E_R .

Per rappresentare il sistema si ricorre ad un insieme statistico rappresentativo, detto *canonico*, formato da un elevato numero di sistemi uguali al sistema indagato, ma che possono assumere un qualsiasi suo stato, indipendentemente dal valore energetico.

Fissiamo uno dei suoi microstati R la cui energia risulta essere E_R ; l'ambiente si troverà in uno dei suoi microstati la cui energia è $(E - E_R)$ per cui:

$$\Omega(E) = \sum_r \Omega_A(E - E_R) \quad (4.7)$$

ma anche, ricordando l'equazione 4.4:

$$\omega_R = \frac{\Omega_A(E - E_R)}{\Omega(E)} \quad (4.8)$$

Essendo, per l'equazione 4.4, $\Omega(E) = C \cdot E^n$ avremo:

$$\omega_R = \frac{C_1 \cdot (E - E_R)^{n_A}}{C_2 \cdot (E)^{n_{TOT}}} \quad (4.9)$$

Essendo l'ambiente molto più grande del sistema in esame è anche vero che $n_R \ll n_A$ e di conseguenza $n_A = n_{TOT} - n_R \approx n_{TOT}$ e quindi:

$$\omega_R = \frac{C_1 \cdot (E - E_R)^{n_{TOT}}}{C_2 \cdot (E)^{n_{TOT}}} = C \cdot \left(\frac{E - E_R}{E} \right)^{n_{TOT}} = C \cdot \left(1 - \frac{E_R}{E} \right)^{n_{TOT}} \quad (4.10)$$

poichè $E_R \ll E$ e per x che tende a 0 è valida l'approssimazione¹ $1 - x = e^{-x}$ abbiamo:

$$\omega_R = C \cdot \left(e^{-\frac{E_R}{E}} \right)^{n_{TOT}} = C \cdot e^{-\beta E_R} \quad (4.11)$$

nota come *funzione di distribuzione canonica*. Questa equazione esprime la probabilità del sistema di trovarsi in un particolare microstato R .

Essendo $\sum_R \omega_R = 1$ possiamo anche scrivere:

$$\omega_R = \frac{\omega_R}{\sum_R \omega_R} = \frac{C \cdot e^{-\beta E_R}}{\sum_R C \cdot e^{-\beta E_R}} = \frac{e^{-\beta E_R}}{\sum_R e^{-\beta E_R}} \quad (4.12)$$

4.3 Applicazione alla termodinamica

Essendo l'energia totale del sistema U pari alla energia media del sistema, abbiamo:

$$U = \sum_R \omega_R \cdot E_R = \sum_R E_R \cdot \frac{e^{-\beta E_R}}{\sum_R e^{-\beta E_R}} \quad (4.13)$$

Differenziando l'energia del sistema è evidente che:

$$dU = \sum_R \omega_R dE_R + \sum_R E_R d\omega_R \quad (4.14)$$

¹Infatti espandendo in serie di Taylor $e^{-x} = 1 - x - \dots$ che quindi si può approssimare come $e^{-x} \approx 1 - x$.

dove il primo termine esprime la variazione dell'energia degli stati per mezzo di variazioni esterne (quale il volume), mentre il secondo dipende dalla redistribuzione dell'energia nei vari stati.

Ricordando il primo principio della termodinamica

$$dU = dQ + dW \quad (4.15)$$

è evidente che:

$$dQ = \sum_R E_R d\omega_R \quad (4.16)$$

$$dW = \sum_R \omega_R dE_R \quad (4.17)$$

Introduciamo la funzione S definita come

$$S = -k \sum_R \omega_R \ln \omega_R \quad (4.18)$$

con $k = \text{cost}$ e, per l'equazione 4.5 che definisce il valore medio di una variabile, $\sum_R \omega_R \ln \omega_R = \langle \ln \omega_R \rangle$.

Ricordando l'equazione 4.12, e indicando con $z = \sum_R e^{-\beta E_R}$ otteniamo:

$$\omega_R = \frac{e^{-\beta E_R}}{\sum_R e^{-\beta E_R}} = \frac{e^{-\beta E_R}}{z} \quad (4.19)$$

Logaritmando l'equazione sopra riportata ricaviamo:

$$\ln \omega_R = \ln \frac{e^{-\beta E_R}}{z} = \ln e^{-\beta E_R} - \ln z = -\beta E_R - \ln z \quad (4.20)$$

ed inserendola nella 4.18 abbiamo:

$$S = -k \sum_R \omega_R \ln \omega_R = -k \left[\sum_R \omega_R (-\beta E_R - \ln z) \right] = k (\ln z + \beta \cdot U) \quad (4.21)$$

poichè:

$$-\sum_R \omega_R \ln z = -\ln z \sum_R \omega_R = -\ln z \quad (4.22)$$

$$-\beta \sum_R \omega_R \cdot E_R = -\beta \cdot U \quad (4.23)$$

Differenziando l'espressione di S così ottenuta, abbiamo:

$$\begin{aligned} dS &= k \left[\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \right)_{E_R} d\beta + \sum_R \left(\frac{\partial \ln z}{\partial E_R} \right)_{\beta} dE_R + \beta dU + U d\beta \right] = \\ &= k \left[-\frac{\sum_R E_R e^{-\beta E_R}}{z} d\beta - \frac{\beta \sum_R e^{-\beta E_R}}{z} dE_R + \beta dU + U d\beta \right] \end{aligned} \quad (4.24)$$

essendo, come ricavato precedentemente (equazione 4.13)

$$U = \sum_R E_R \cdot \frac{e^{-\beta E_R}}{\sum_R e^{-\beta E_R}} = \sum_R E_R \cdot \frac{e^{-\beta E_R}}{z} = \frac{\sum_R E_R \cdot e^{-\beta E_R}}{z} \quad (4.25)$$

l'equazione di dS si semplifica, diventando:

$$dS = k \left[- \sum_R \left(\frac{\partial \ln z}{\partial E_R} \right) dE_R + \beta dU \right] = k\beta \left[dU - \sum_R \frac{e^{\beta E_R}}{z} dE_R \right] \quad (4.26)$$

e per l'equazione 4.19 anche:

$$dS = k \cdot \beta \left[dU - \sum_R \omega_R dE_R \right] \quad (4.27)$$

Considerando anche l'equazione 4.17 otteniamo:

$$dS = k \cdot \beta [dU - dW] \quad (4.28)$$

Per quanto noto dalla termodinamica classica:

$$dS = k \cdot \beta [dU - dW] = k \cdot \beta dQ \quad (4.29)$$

Essendo noto, dal secondo principio della termodinamica, che:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (4.30)$$

di conseguenza:

$$\frac{dQ}{T} = k \cdot \beta dQ \quad (4.31)$$

e anche

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (4.32)$$

La costante k viene ricavata analizzando un sistema di gas perfetto e vale k_B , ovvero la costante di Boltzman. Noto ciò è possibile scrivere:

$$\omega_R = \frac{e^{-\frac{E_R}{k_B T}}}{\sum_R e^{-\frac{E_R}{k_B T}}} \quad (4.33)$$

$$z = \sum_R e^{-\frac{E_R}{k_B T}} \quad (4.34)$$

$$S = k_B \ln z + \frac{U}{T} \quad (4.35)$$

da cui si ricava l'energia libera di Helmutz:

$$F = U - TS = -k_B \cdot T \cdot \ln z \quad (4.36)$$

4.4 Funzione di partizione molecolare

Definiamo ora il significato di funzione di partizione molecolare come:

$$Q = \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \quad (4.37)$$

avendo posto l'energia di una sola molecola come ϵ_i ; questo rappresenta le proprietà di una sola molecola.

É possibile esprimere anche:

$$z = \sum_i \left(e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} \right) \cdot g_R \quad (4.38)$$

dove g_R indica il grado di degenerazione del sistema, ovvero quante volte un sistema in un determinato microstato è degenere. Questo parametro è particolarmente importante se consideriamo le varie particelle indistinguibili tra di loro.

Nel caso di particelle indistinguibili e non interagenti potremmo anche indicare:

$$z_{indist} = \frac{Q^N}{N!} \quad (4.39)$$

mentre nel caso di particelle distinguibili avremmo:

$$z_{dist} = Q^N \quad (4.40)$$

L'energia di una singola particella ϵ_i può essere suddivisa in:

- ϵ_{EL} = energia elettronica
- ϵ_{VIB} = energia vibrazionale
- ϵ_{ROT} = energia rotazionale
- ϵ_{TRAS} = energia traslazionale

ed essendo $\epsilon_i = \epsilon_{EL} + \epsilon_{VIB} + \epsilon_{ROT} + \epsilon_{TRAS}$ sarà anche:

$$Q = \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}} = \sum e^{-\frac{\epsilon_{EL} + \epsilon_{VIB} + \epsilon_{ROT} + \epsilon_{TRAS}}{k_B T}} = Q_{EL} \cdot Q_{VIB} \cdot Q_{ROT} \cdot Q_{TRAS} \quad (4.41)$$

I vari contributi alla funzione di partizione molecolare vengono determinati in maniera separata.

4.4.1 Contributo elettronico

Il contributo elettronico viene determinato tramite:

$$Q_{EL} = \sum e^{-\frac{\epsilon_{EL}}{k_B T}} \quad (4.42)$$

dove ϵ_{EL} è l'energia elettronica che si può ricavare usando l'equazione di Schrödinger:

$$H \cdot \Psi = E_{EL} \cdot \Psi \quad (4.43)$$

4.4.2 Contributo traslazionale

In questo caso il contributo traslazionale è ovviamente dato da;

$$Q_{TRAS} = \sum e^{-\frac{\epsilon_{TRAS}}{k_B T}} \quad (4.44)$$

Poichè, per quanto visto precedentemente (equazione 3.69), possiamo scrivere:

$$\epsilon_{TRAS} = \frac{h^2}{8m} \cdot \left(\frac{n_1^2}{L^2} + \frac{n_2^2}{L^2} + \frac{n_3^2}{L^2} \right) \quad (4.45)$$

con n_1 , n_2 e n_3 che indicano i numeri quantici di moto nelle tre direzioni; si ha anche:

$$Q_{TRAS} = \sum e^{-\frac{h^2}{8mL^2} \cdot (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \frac{1}{k_B T}} = \sum e^{-\frac{h^2}{8mL^2} \cdot n_1^2 \frac{1}{k_B T}} \cdot \sum e^{-\frac{h^2}{8mL^2} \cdot n_2^2 \frac{1}{k_B T}} \cdot \sum e^{-\frac{h^2}{8mL^2} \cdot n_3^2 \frac{1}{k_B T}} \quad (4.46)$$

esprimendo:

$$\alpha = \left(\frac{h^2}{8k_B \cdot T \cdot m \cdot L^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.47)$$

Abbiamo quindi:

$$Q_{TRAS} = \sum e^{-\alpha^2 \cdot n_1^2} + \sum e^{-\alpha^2 \cdot n_2^2} + \sum e^{-\alpha^2 \cdot n_3^2} \quad (4.48)$$

Possiamo anche, per ogni singolo n_i scrivere:

$$\sum e^{-\alpha^2 \cdot n_i^2} = \sum e^{-\alpha^2 \cdot n_i^2} \cdot \Delta n \quad (4.49)$$

essendo $\Delta n = (n + 1) - n = 1$, ma anche:

$$\sum e^{-\alpha^2 \cdot n_i^2} = \sum e^{-\alpha^2 \cdot n_i^2} \cdot \Delta n \cdot \frac{\alpha}{\alpha} = \frac{1}{\alpha} \sum e^{-\alpha^2 \cdot n_i^2} \cdot \Delta n \cdot \alpha \quad (4.50)$$

Se α è sufficientemente piccola possiamo approssimare la sommatoria con un integrale e quindi:

$$\sum e^{-\alpha^2 \cdot n_i^2} = \frac{1}{\alpha} \int_0^\infty e^{-\alpha^2 \cdot n_i^2} \cdot \Delta n \cdot \alpha = \frac{1}{\alpha} \int_0^\infty e^{-x^2} dx = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (4.51)$$

Da cui tornando all'equazione 4.46 ricaviamo:

$$Q_{TRAS} = \left(\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right)^3 \quad (4.52)$$

ed esplicitando α abbiamo:

$$Q_{TRAS} = \left(\frac{8k_B \cdot T \cdot m \cdot L^2}{h^2} \cdot \frac{\pi}{4} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{2\pi \cdot k_B \cdot T \cdot m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot L^3 \quad (4.53)$$

dove $L^3 = V$ ovvero il volume.

4.4.3 Contributo vibrazionale

Come nei casi precedenti abbiamo:

$$Q_{VIB} = \sum e^{-\frac{\epsilon_{VIB}}{k_B T}} \quad (4.54)$$

Possiamo esprimere l'energia vibrazionale considerando l'oscillatore nell'intorno di un punto, quindi:

$$\epsilon_{VIB} = \left(\frac{1}{2} + n \right) \cdot h \cdot \nu \quad (4.55)$$

Da cui si ricava:

$$Q_{VIB} = \sum e^{-\left(\frac{1}{2}+n\right) \cdot \frac{h \cdot \nu}{k_B T}} = \sum e^{-\frac{1}{2} \cdot \frac{h \cdot \nu}{k_B T}} \cdot e^{-n \cdot \frac{h \cdot \nu}{k_B T}} = e^{-\frac{1}{2} \cdot \frac{h \cdot \nu}{k_B T}} \cdot \sum e^{-n \cdot \frac{h \cdot \nu}{k_B T}} \quad (4.56)$$

Dove l'ultimo passaggio è stato ottenuto essendo:

$$\frac{h \cdot \nu}{2k_B T} = \text{cost} \quad (4.57)$$

Sviluppando la somatoria abbiamo:

$$Q_{VIB} = e^{-\frac{1}{2} \cdot \frac{h \cdot \nu}{k_B T}} \cdot \left(1 + e^{-1 \cdot \frac{h \cdot \nu}{k_B T}} + e^{-2 \cdot \frac{h \cdot \nu}{k_B T}} + e^{-3 \cdot \frac{h \cdot \nu}{k_B T}} + \dots \right) \quad (4.58)$$

e di conseguenza² otteniamo:

$$Q_{VIB} = e^{-\frac{h \cdot \nu}{2k_B T}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \cdot \nu}{k_B T}}} = \frac{e^{-\frac{h \cdot \nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h \cdot \nu}{k_B T}}} \quad (4.59)$$

4.4.4 Contributo rotazionale

Per il calcolo dell'energia rotazionale si procede in modo analogo al caso vibrazionale e il risultato finale è dato da:

$$Q_{ROT} = \frac{8\pi^2(2\pi k_B T)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{I_x \cdot I_y \cdot I_z}}{\sigma \cdot h^3} \quad (4.60)$$

dove I_x , I_y e I_z rappresentano i tre momenti di inerzia della molecola nelle tre direzioni, mentre σ indica il grado di simmetria della molecola.

²Essendo $1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{1-x}$

Capitolo 5

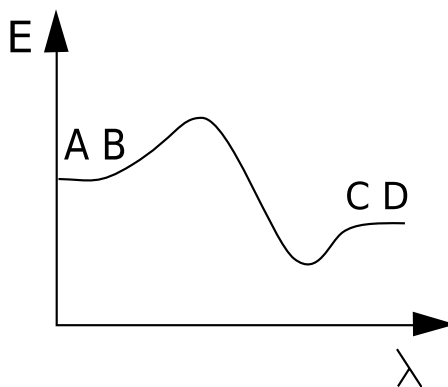
Teoria dello stato di transizione

5.1 Schema di una generica reazione

Data la generica reazione



Si può rappresentare il processo di reazione nel seguente modo:

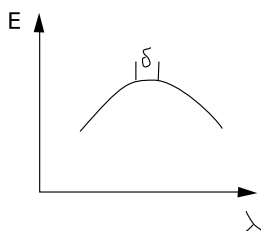


dove E indica l'energia, mentre λ la coordinata di reazione.

5.2 Ipotesi restrittive

I fondatori della teoria dello stato di transizione sono Eyring¹ e Polanyi² e basano le loro affermazioni sulle seguenti ipotesi:

- È valida l'approssimazione di Born³-Hopenheimer⁴, ovvero: i moti elettromolecolari sono all'equilibrio ($v_e \gg v_{nucleo}$)
- La distribuzione delle velocità segue la legge di Maxwell⁵-Boltzman⁶
- I sistemi che hanno superato lo stato di transizione non possono tornare indietro
- Vi è equilibrio tra reagenti e stato di transizione
- Nella prossimità dello stato di transizione il moto lungo la coordinata di reazione è assimilabile ad una traslazione



Mentre la prime due ipotesi sono sempre verificate le successive sono ipotesi più restrittive, in particolare la terza è la più limitante.

5.3 Velocità di reazione

Secondo quanto elencato qui sopra la reazione 5.1 può essere vista come:



Inoltre possiamo esprimere la velocità di reazione come:

$$R = C_{X^\ddagger} \cdot \frac{v^\ddagger}{\delta} \cdot \frac{1}{2} \quad (5.3)$$

¹Chi era

²Polanyi, John C. (Berlino 1929), chimico canadese.

³Born, Max (Breslavia 1882 - Gottinga 1970), fisico britannico di origine tedesca.

⁴Dire chi era...

⁵Maxwell, James Clerk (Edimburgo 1831 - Cambridge 1879), fisico britannico.

⁶Boltzmann, Ludwig (Vienna 1844 - Duino 1906), fisico austriaco

Dove δ è uno spessore arbitrario e v^\ddagger è la velocità della specie intermedia, che può essere espressa tramite la distribuzione di Boltzmann

$$v^\ddagger = \sqrt{\frac{2k_B \cdot T}{\pi m}} \quad (5.4)$$

che inserita nella velocità di reazione (equazione 5.3) porta a:

$$R = C_{X^\ddagger} \cdot \frac{1}{2\delta} \cdot \sqrt{\frac{2k_B \cdot T}{\pi m}} \quad (5.5)$$

5.3.1 Concentrazione della specie intermedia

Cerchiamo ora di determinare C_{X^\ddagger} , sapendo che la reazione:



si trova all'equilibrio, quindi la sua costante può essere espressa come:

$$K_{eq} = \frac{C_{X^\ddagger}}{C_A \cdot C_B} \quad (5.7)$$

da cui si ottiene:

$$C_{X^\ddagger} = K_{eq} \cdot C_A \cdot C_B \quad (5.8)$$

ed infine, sostituendo il risultato ottenuto nella 5.5, otteniamo:

$$R = K_{eq} \cdot C_A \cdot C_B \cdot \frac{1}{2\delta} \cdot \sqrt{\frac{2k_B \cdot T}{\pi m}} \quad (5.9)$$

5.3.2 Costante di equilibrio in funzione della funzione di partizione molecolare

Cerchiamo ora di correlare la costante di equilibrio con una funzione della *funzione di partizione molecolare*.

Ricordando dalla termodinamica che:

$$G = F + P \cdot V \quad (5.10)$$

e anche

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T = n \cdot k_B \cdot N_A \cdot T = N \cdot k_B \cdot T \quad (5.11)$$

da questa otteniamo e dall'equazione precedente abbiamo:

$$G = F + N \cdot k_B \cdot T \quad (5.12)$$

ma dalla termodinamica statistica sappiamo che:

$$F = -k_B \cdot T \cdot \ln z \quad (5.13)$$

con z *funzione di partizione*, da cui tornando all'equazione 5.12, ricaviamo:

$$G = N \cdot k_B \cdot T - k_B \cdot T \cdot \ln z = k_B \cdot T(N - \ln z) \quad (5.14)$$

poichè, per quanto visto precedentemente, per i gas perfetti è anche vero che:

$$z = \frac{Q^N}{N!} \quad (5.15)$$

otteniamo:

$$\begin{aligned} G &= k_B \cdot T \left(N - \ln \frac{Q^N}{N!} \right) = \\ &= k_B \cdot T (N - \ln Q^N + \ln N!) = \\ &= k_B \cdot T (N - N \ln Q + N \ln N - N) \end{aligned} \quad (5.16)$$

dove nell'ultimo passaggio è stata utilizzata l'approssimazione di Stearling⁷. Raccolgendo gli elementi e semplificando (considerando una sola mole di molecole) si ottiene:

$$\begin{aligned} G &= k_B \cdot T (N \ln N - N \ln Q) = \\ &= -k_B \cdot T \cdot N (\ln Q - \ln N) = \\ &= -k_B \cdot T \cdot N \left(\ln \frac{Q}{N} \right) = \\ &= -k_B \cdot T \cdot N_A \left(\ln \frac{Q}{N_A} \right) = \\ &= -R \cdot T \ln \frac{Q}{N_A} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Dalla termodinamica sappiamo che:

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta \tilde{G}_R^0}{R \cdot T}} \quad (5.18)$$

dove

$$\Delta \tilde{G}_R^0 = \sum_i \nu_i \tilde{G}_i(P, T) \quad (5.19)$$

e dividendo ambo i membri per $R \cdot T$ ottengo:

$$\frac{\Delta \tilde{G}_R^0}{R \cdot T} = \sum_i \nu_i \frac{\tilde{G}_i(P, T)}{R \cdot T} \quad (5.20)$$

⁷l'approssimazione di stearling dimostra che per x elevati $\ln x! = x \ln x - x$

Ricordando la definizione di G ricavata prima (equazione 5.17) per una mole abbiamo:

$$\frac{\Delta \tilde{G}}{R \cdot T} = -\ln \frac{Q}{N_A} \quad (5.21)$$

da cui, inserendolo nell'equazione 5.18 e logaritmando:

$$\begin{aligned} \ln K_{eq} = -\frac{\Delta \tilde{G}_R^0}{R \cdot T} &= -\sum_i \nu_i \frac{\tilde{G}_i(P,T)}{R \cdot T} = \sum_i \nu_i \ln \frac{Q}{N_A} = \\ &= \sum_i \ln \left(\frac{Q}{N_A} \right)^{\nu_i} = \ln \prod_i \left(\frac{Q}{N_A} \right)^{\nu_i} \end{aligned} \quad (5.22)$$

ed elevando ad esponente

$$K_{eq} = \prod_i \left(\frac{Q}{N_A} \right)^{\nu_i} \quad (5.23)$$

Ricordando dalla termodinamica statistiche il valore di Q_{TRAS} , sappiamo che:

$$Q_i = Q' \cdot V \quad (5.24)$$

quindi la costante di equilibrio risulterà essere:

$$K_{eq} = \prod \left(\frac{Q' \cdot V}{N_A} \right)^{\nu} = \prod (Q' \cdot \tilde{v})^{\nu} \quad (5.25)$$

essendo anche:

$$C_{TOT} = \frac{1}{\tilde{v}} \quad (5.26)$$

abbiamo:

$$K_{eq} = \frac{1}{C_{TOT}^{\sum_i \nu_i}} \prod_i Q'^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{C_i}{C_0} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{\prod_i C_i^{\nu_i}}{C_0^{\sum_i \nu_i}} \right) \quad (5.27)$$

e semplificando:

$$\frac{\prod_i C_i^{\nu_i}}{C_0^{\sum_i \nu_i}} = \frac{\prod_i Q'^{\nu_i}}{C_{TOT}^{\sum_i \nu_i}} \quad (5.28)$$

da cui ottengo:

$$\prod_i C_i^{\nu_i} = \prod_i Q'^{\nu_i} \quad (5.29)$$

Ritornando all'equazione 5.9 ottengo:

$$R = C_A \cdot C_B \cdot \prod_i Q'^{\nu_i} \cdot \frac{1}{2\delta} \cdot \sqrt{\frac{2k_B \cdot T}{\pi m}} \quad (5.30)$$

Da cui si evidenzia che la costante cinetica risulterà essere paria a:

$$K_{CIN} = \prod_i Q'^{\nu_i} \cdot \frac{1}{2\delta} \cdot \sqrt{\frac{2k_B \cdot T}{\pi m}} = \frac{1}{2\delta} \cdot \sqrt{\frac{2k_B \cdot T}{\pi m}} \cdot \frac{Q'_{\ddagger}}{Q_A \cdot Q_B} \quad (5.31)$$

5.4 La costante cinetica

Come si può vedere la costante cinetica dipende ancora dal parametro δ che essendo un parametro arbitrario deve essere rimosso. Per fare questo esplicitiamo Q_{\ddagger}' ottenendo:

$$K_{CIN} = \frac{1}{2\delta} \cdot \sqrt{\frac{2k_B \cdot T}{\pi m}} \cdot \frac{Q_{ROT}^{\ddagger} \cdot Q_{VIB}^{\ddagger} \cdot Q_{TRAS}^{\ddagger} \cdot Q_{EL}^{\ddagger}}{Q_A \cdot Q_B} \quad (5.32)$$

Il moto vibrazionale lungo la direzione delle coordinate di reazione degenera in un moto traslatorio, quindi otteniamo:

$$K_{CIN} = \frac{1}{2\delta} \cdot \sqrt{\frac{2k_B \cdot T}{\pi m}} \cdot \frac{Q_{ROT}^{\ddagger} \cdot Q_{EL}^{\ddagger} \cdot Q_{TRAS}^{\ddagger} \cdot (Q_{VIB-1}^{\ddagger} \cdot Q_{TRAS}^{\ddagger 1D})}{Q_A \cdot Q_B} \quad (5.33)$$

ed essendo:

$$Q_{TRAS}^{\ddagger 1D} = \sqrt{\frac{2\pi m \cdot k_B \cdot T}{h^2}} \cdot L \quad (5.34)$$

ponendo $L = \delta$ e semplificando, otteniamo:

$$K_{CIN} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{2k_B \cdot T}{\pi m}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m \cdot k_B \cdot T}{h^2}} \cdot \frac{Q_{ROT}^{\ddagger} \cdot Q_{EL}^{\ddagger} \cdot Q_{TRAS}^{\ddagger} \cdot Q_{VIB-1}^{\ddagger}}{Q_A \cdot Q_B} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{Q_{ROT}^{\ddagger} \cdot Q_{EL}^{\ddagger} \cdot Q_{TRAS}^{\ddagger} \cdot Q_{VIB-1}^{\ddagger}}{Q_A \cdot Q_B} \quad (5.35)$$

La costante cinetica può anche essere esplicitata come:

$$K_{CIN} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{Q_{ROT}^{\ddagger} \cdot Q_{EL}^{\ddagger} \cdot Q_{TRAS}^{\ddagger} \cdot Q_{VIB-1}^{\ddagger}}{Q_{ROT}^A \cdot Q_{EL}^A \cdot Q_{TRAS}^A \cdot Q_{VIB}^A \cdot Q_{ROT}^B \cdot Q_{EL}^B \cdot Q_{TRAS}^B \cdot Q_{VIB}^B} \quad (5.36)$$

da cui raccogliendo i contributi elettronici:

$$K_{CIN} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{Q_{ROT}^{\ddagger} \cdot Q_{TRAS}^{\ddagger} \cdot Q_{VIB-1}^{\ddagger}}{Q_{ROT}^A \cdot Q_{TRAS}^A \cdot Q_{VIB}^A \cdot Q_{ROT}^B \cdot Q_{TRAS}^B \cdot Q_{VIB}^B} \cdot \frac{Q_{EL}^{\ddagger}}{Q_{EL}^A \cdot Q_{EL}^B} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{Q_{ROT}^{\ddagger} \cdot Q_{TRAS}^{\ddagger} \cdot Q_{VIB-1}^{\ddagger}}{Q_{ROT}^A \cdot Q_{TRAS}^A \cdot Q_{VIB}^A \cdot Q_{ROT}^B \cdot Q_{TRAS}^B \cdot Q_{VIB}^B} \cdot e^{-\frac{\epsilon_{EL}^{\ddagger} - \epsilon_{EL}^A - \epsilon_{EL}^B}{k_B \cdot T}} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{Q_{ROT}^{\ddagger} \cdot Q_{TRAS}^{\ddagger} \cdot Q_{VIB-1}^{\ddagger}}{Q_{ROT}^A \cdot Q_{TRAS}^A \cdot Q_{VIB}^A \cdot Q_{ROT}^B \cdot Q_{TRAS}^B \cdot Q_{VIB}^B} \cdot e^{-\frac{\Delta \epsilon_{EL}}{k_B \cdot T}} \quad (5.37)$$

Raccogliendo anche le Q_{VIB} possiamo scrivere:

$$\frac{Q_{VIB}^{\ddagger}}{Q_{VIB}^A \cdot Q_{VIB}^B} = e^{-\frac{\sum \frac{h\nu^{\ddagger}}{2} - \sum \frac{h\nu^A}{2} - \sum \frac{h\nu^B}{2}}{k_B \cdot T}} \quad (5.38)$$

l'esponente viene chiamato ΔZPE ⁸ ovvero è l'energia che tutte le molecole possiedono allo stato 0. La costante cinetica può essere riscritta, quindi, come:

$$K_{CIN} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{Q_{ROT}^\ddagger \cdot Q_{TRAS}^\ddagger}{Q_{ROT}^A \cdot Q_{TRAS}^A \cdot Q_{ROT}^B \cdot Q_{TRAS}^B} \cdot e^{-\frac{\Delta(\epsilon_{EL} + ZPE)}{k_B \cdot T}} \quad (5.39)$$

Se confrontiamo l'equazione ottenuta con l'equazione di Arrhenus si nota che le due equazioni sono identiche se si pone:

$$\Delta E_{ATT} = \Delta(\epsilon_{EL} + ZPE) \quad (5.40)$$

$$A = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \frac{Q_{ROT}^\ddagger \cdot Q_{TRAS}^\ddagger}{Q_{ROT}^A \cdot Q_{TRAS}^A \cdot Q_{ROT}^B \cdot Q_{TRAS}^B} \quad (5.41)$$

ottenendo quindi:

$$K_{CIN} = A \cdot e^{-\frac{\Delta E_{ATT}}{k_B \cdot T}} \quad (5.42)$$

⁸Zero Point Energy

Capitolo 6

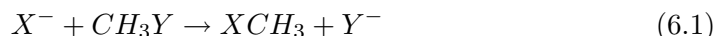
Reazioni in fase condensata

Le sostanze reagenti non si trovano sempre come le uniche specie presenti e, soprattutto nelle reazioni tra fasi condensate, è spesso presente una sostanza (*solvente*) che interagisce con esse.

Gli effetti del solvente possono essere raggruppati in:

- *Effetto cella*: il solvente si dispone in maniera ordinata intorno ai reagenti.
- *Effetto ionizzante*: si formano i cationi perchè stabilizzati dalla cella di solvente.
- *Solvatazione*: effetti di interazione tra solvente e soluto.

Consideriamo la generica reazione:



possiamo diagrammare l'andamento secondo le coordinate di reazione (Figura 6.1), nel quale si nota la formazione dei complessi $X : CH_3Y$ e $Y : CH_3X$.

Se la stessa reazione avvenisse in presenza di un solvente noteremmo l'andamento risontrato in Figura 6.2, dove la differenza energetica tra le specie reagenti e quelle in soluzione è definita come ΔH di solvatazione. Nell'intorno del complesso attivato si ha una diminuzione del ΔH_{solv} essendo la carica più delocalizzata, da cui l'effetto del solvente perde parte della sua importanza, quindi è anche vero che l'energia di attivazione per le reazioni in soluzione è maggiore che non per le specie pure.

Altro fattore importante all'interno delle reazioni in soluzione è il tipo di controllo che la reazione subisce, infatti:



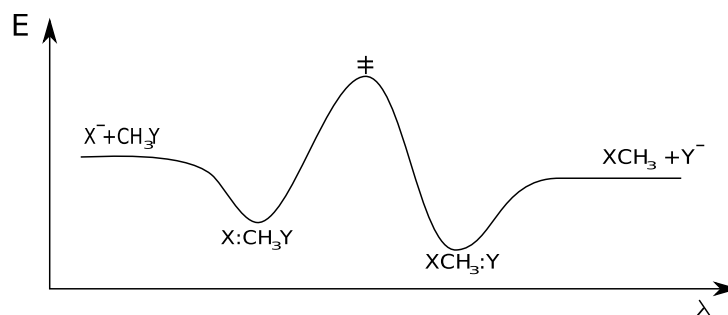


Figura 6.1: Andamento dell'energia (E) rispetto alla coordinata di reazione (λ).

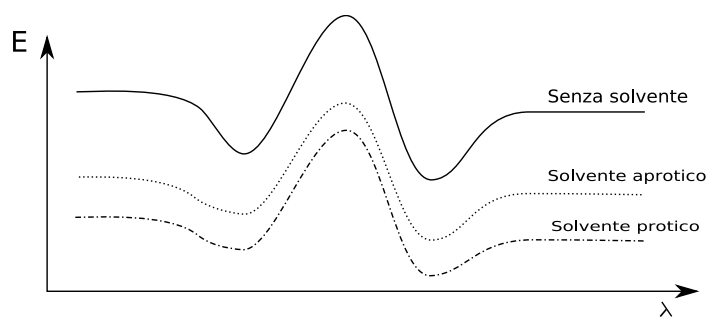


Figura 6.2: Andamento dell'energia (E) rispetto alla coordinata di reazione (λ) per la reazione in soluzione.

Il controllo è di tipo *cinetico* se la velocità di formazione del complesso attivato AB^\ddagger a determinare la velocità di reazione.

Il controllo è di tipo *diffusivo* se la velocità di formazione del complesso AB a determinare la velocità di reazione.

Consideriamo il caso di trovarci sotto controllo diffusivo abbiamo:

$$R = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot [AB^\ddagger] \quad (6.3)$$

essendo immediata la formazione del complesso attivato la sua reazione sarà all'equilibrio, quindi:

$$K_{eq}^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]}{[A] \cdot [B]} = \frac{a_{AB^\ddagger}}{a_A \cdot a_B} \quad (6.4)$$

essendo anche $a_i = C_i \cdot \gamma_i$ ricaviamo:

$$K_{eq}^\ddagger = \frac{C_{AB^\ddagger}}{C_A \cdot C_B} \cdot \frac{\gamma_{AB^\ddagger}}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \quad (6.5)$$

da cui si ricava:

$$R = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K_{eq}^\ddagger \cdot \frac{\gamma_{AB^\ddagger}}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \cdot C_A \cdot C_B \quad (6.6)$$

Essendo anche:

$$\frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K_{eq}^\ddagger = \text{cost} = K_{(T)}^0 \quad (6.7)$$

e riunendo

$$K_{(T)} = K_{(T)}^0 \cdot \frac{\gamma_{AB^\ddagger}}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \quad (6.8)$$

otterremo:

$$R = K_{(T)} \cdot C_A \cdot C_B \quad (6.9)$$

6.1 Teoria di Brønsted-Bjerron

La determinazione del coefficiente di attività delle specie in soluzione può essere ottenuta dalle teoria di Brønsted¹-Bjerron² che deriva della teoria di Debye³-Hückel⁴.

Queste teorie sono valide per le specie ioniche (in cui è importante l'effetto solvente) e i coefficienti di attività si possono ottenere da:

$$\ln \gamma_i = -0,509 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (6.10)$$

¹Brønsted, Johannes, chimico danese.

²Chi era...

³Debye, Peter Joseph Wilhelm (Maastricht 1884 - Ithaca, New York 1966), fisico-chimico statunitense di origine olandese.

⁴Hückel, Erich assistente di Debye.

dove indichiamo con:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_j m_j z_j^2 \quad (6.11)$$

dove m_j indica la molalità della specie j -esima in soluzione e z_j la carica dello ione.

Per quanto visto prima (equazione 6.8), logaritmando, abbiamo:

$$\log K_{(T)} = \log K_{(T)}^0 + \log \gamma_{AB^\ddagger} - \log \gamma_A - \log \gamma_B \quad (6.12)$$

e per la teoria di Debye-Hückel otteniamo:

$$\frac{\log K_{(T)}}{\log K_{(T)}^0} = -0,509 \cdot z_{AB^\ddagger}^2 \cdot \sqrt{I} + 0,509 \cdot z_A^2 \cdot \sqrt{I} + 0,509 \cdot z_B^2 \cdot \sqrt{I} \quad (6.13)$$

Per la legge della conservazione delle cariche $z_{AB^\ddagger} = z_A + z_B$ e quindi:

$$\frac{\log K_{(T)}}{\log K_{(T)}^0} = -0,509 \cdot \sqrt{I} \cdot [z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2] = -1,018 \cdot \sqrt{I} \cdot z_A \cdot z_B \quad (6.14)$$

Appendice A

Tabella degli integrali

Data la funzione $f_{(n)}$ definita come:

$$f_{(n)} = \int_0^{\infty} n^x \cdot e^{-\alpha \cdot x^2} dx \quad (\text{A.1})$$

con $\alpha > 0$ abbiamo:

n	$f_{(n)}$
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$
1	$\frac{1}{2\alpha}$
2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$
3	$\frac{1}{2\alpha^2}$
4	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}$
5	$\frac{1}{\alpha^3}$
6	$\frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^7}}$
7	$\frac{3}{\alpha^4}$

Si noti, anche, che per n pari vale la seguente regola:

$$\int_{-\infty}^{\infty} n^x \cdot e^{-\alpha \cdot x^2} dx = 2 \cdot f_{(n)} \quad (\text{A.2})$$

mentre per n dispari:

$$\int_{-\infty}^{\infty} n^x \cdot e^{-\alpha \cdot x^2} dx = 0 \quad (\text{A.3})$$

Elenco delle figure

1.1	Schema rappresentativo della teoria alla base dell' <i>isoterma B.E.T.</i>	1
1.2	Andamento della reazione secondo meccanismo <i>single site</i> e <i>dual site</i> .	8
2.1	Rappresenzatione schematica del meccanismo di base su cui si basa la Teoria Cinetica del Gas	10
2.2	Rappresenzatione schematica di un urto tra due particelle gassose.	11
3.1	Andamento dell'energia potenziale lungo l'asse x	23
6.1	Andamento dell'energia (E) rispetto alla coordinata di reazione (λ).	48
6.2	Andamento dell'energia (E) rispetto alla coordinata di reazione (λ) per la reazione in soluzione.	48