

Sintesi - Capitolo 11

Le energie molecolari

Distribuzione delle energie

Un aspetto fondamentale del comportamento di particelle molto piccole, quali atomi e molecole, è la quantizzazione dell'energia: ciascuna di esse può assumere solo valori energetici discontinui (**livelli energetici**).

Così, possiamo considerare l'energia di una particella come la somma dell'**energia al punto zero** (e_0), relativa al più basso livello energetico, detto **livello fondamentale**, e dell'energia termica e_i , relativa a traslazioni, rotazioni e vibrazioni, posseduta dalla particella che si trova al livello i -esimo.

Tabella 11.1 Ordine di grandezza degli intervalli energetici per le diverse forme di energia di una particella.

| Tipo di energia | J/molecola |
|-----------------|------------|
| traslazionale | 10^{-35} |
| rotazionale | 10^{-23} |
| vibrazionale | 10^{-20} |
| elettronica | 10^{-18} |

Il numero di particelle che si trovano su quest'ultimo livello, rispetto al numero di quelle presenti al livello fondamentale, viene dato dalla **distribuzione di Boltzmann**:

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-\frac{e_i - e_0}{kT}}$$

dove $K = R/N_A$ è la **costante di Boltzmann**.

Inoltre, poiché la stessa energia totale può essere ottenuta distribuendo le molecole sui vari livelli in modi diversi (**stati degeneri**), quello effettivo determina la massima dispersione delle energie tra le particelle, ossia ha il massimo numero di modi W con cui poter realizzare tale disposizione:

$$W_{N_1 N_2 N_3 \dots} = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (11.2)$$

dove N è il numero totale di particelle, e N_1, N_2, \dots sono i numeri di particelle nel primo livello, nel secondo,...

Energie delle particelle

La differenza fra i livelli delle varie energie ha valori abbastanza tipici, cosa che consente di trattare le stesse separatamente:

- **Energia traslazionale:** le differenze tra i livelli risultano minime; esistono moltissimi stati degeneri, e l'energia complessiva di 1 mol di sostanza è quella prevista dal teorema di equipartizione: $E_{tr} = 3/2 RT$.

La distribuzione delle energie si basa sulla **legge di distribuzione di Maxwell-Boltzmann**, molto complessa, la cui rappresentazione grafica è riportata in figura;

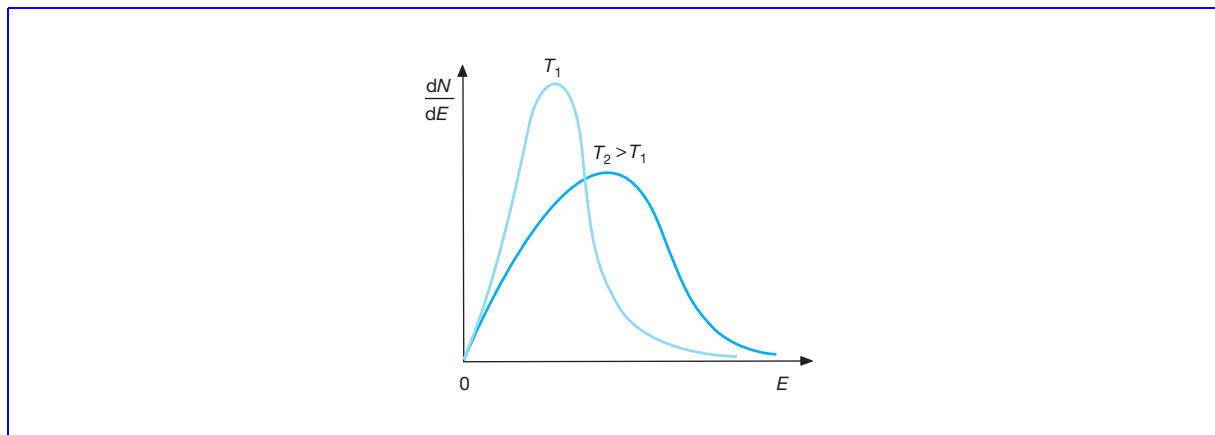


Figura 11.11 Distribuzione di Maxwell-Boltzmann a due diverse temperature ($T_2 > T_1$).

- **Energia rotazionale:** le differenze tra i livelli sono piccole, esistono molti stati degeneri, e l'energia di 1 mol di sostanza è data dal teorema di equipartizione: $E_{\text{rot}} = RT$, per molecole biatomiche e poliatomiche lineari, o $E_{\text{rot}} = 3/2RT$, per molecole poliatomiche non lineari. Ricordando l'equazione di Planck, $\Delta\varepsilon = h\nu$, si nota che l'energia necessaria per una transizione rotazionale corrisponde a una radiazione la cui frequenza cade nelle microonde; quindi, dalla differenza tra due frequenze assorbite – ma solo se la molecola è polare – si può risalire al **momento di inerzia** (I) della molecola, e, da questo, conoscendo le masse degli atomi legati, alla distanza di legame, secondo la formula:

$$\Delta\nu = \frac{2b}{8\pi^2 I},$$

con $I = \mu r^2$, dove $\mu = m_1 \times m_2 / m_1 + m_2$ è la **massa ridotta** del sistema e r è la distanza di legame;

- **Energia vibrazionale:** le differenze tra i livelli non sono più trascurabili e l'energia è descritta da una legge più complicata:

$$E_{\text{vib}} = RT \frac{x}{e^x - 1},$$

con:

$$\frac{h\nu}{KT} = x$$

che si riduce alla consueta $E_{\text{vib}} = RT$ per valori elevati di T .

In questo caso le differenze energetiche tra i livelli corrispondono a radiazioni infrarosse, e, analizzando l'analisi delle frequenze assorbite, è possibile ricavare le costanti di forza k dei legami partendo dalla relazione:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- **Energia elettronica:** le differenze tra i livelli sono molto grandi, tanto che a temperatura ambiente tutte le molecole si trovano al livello fondamentale; le energie delle transizioni corrispondono a radiazioni nel visibile-ultravioletto.

Tabella 11.3 I contributi al calore specifico molare C_V per un gas biatomico.

| Tipo di energia | Contributo al calore specifico |
|-----------------|--|
| traslazionale | $(C_V)_{tr} = \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2} RT \right) = \frac{3}{2} R$ |
| rotazionale | $(C_V)_{rot} = \frac{d}{dT} (RT) = R$ |
| vibrazionale | $(C_V)_{vib} = \frac{d}{dT} \left(RT \frac{x}{e^x - 1} \right) = R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}; \quad \left(x = \frac{h\nu}{kT} \right)$ |
| elettronico | $(C_V)_{el} = 0$ |

Calori specifici dei gas

Quanto detto può essere ricollegato alla termodinamica considerando il calore specifico (C_V) come somma dei contributi delle varie energie:

$$C_V = (C_V)_{tr} + (C_V)_{rot} + (C_V)_{vib} + (C_V)_{el},$$

che, per un gas biatomico, sono riassunti in tabella. Questi possono poi essere corretti da opportuni termini aggiuntivi per gas poliatomici.

Calori specifici dei solidi

Nel caso dei solidi, l'unico movimento possibile è la vibrazione nelle tre direzioni; così

$$E_{vib} = 3RT \quad \text{e} \quad C_V = 3R$$

che spiega la **legge empirica di Dulong e Petit** ($C_V = 6 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

In realtà, per atomi piccoli o per basse temperature, risultano occupati solo pochi livelli, e il teorema di equipartizione non è più applicabile. Di conseguenza, C_V , come si verifica sperimentalmente, diminuisce con la temperatura fino ad annullarsi a 0 K.