

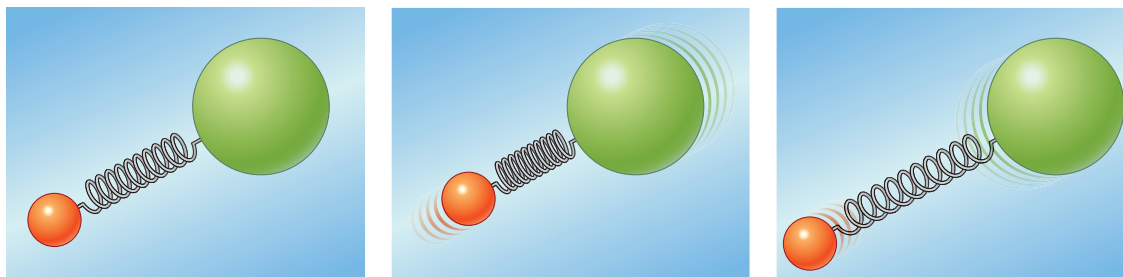
Distribuzione dell'energia e quantizzazione

La piena comprensione di quanto accade all'energia di un sistema durante una trasformazione può essere raggiunta soltanto se si tiene conto di un aspetto che assume rilevanza decisiva a livello particellare: la *quantizzazione dell'energia*.

Il principio di quantizzazione dell'energia afferma che le particelle non possono assumere e trasferire energia in modo continuo, ma soltanto per piccole quantità discrete dette quanti.

Sappiamo già che una parte dell'energia interna di un sistema è distribuita nei moti traslazionali e rotazionali delle molecole ed anche nei moti vibrazionali degli atomi costituenti le molecole. Vogliamo ora sottolineare che esistono prove sperimentali del fatto che l'energia associata ai moti molecolari e atomici è quantizzata.

Se per esempio consideriamo una molecola molto semplice, una molecola biatomica come HCl, sappiamo che l'unico moto vibrazionale consentito è quello di stiramento ed è il moto che corrisponde all'allontanamento e al successivo avvicinamento degli atomi di cloro e di idrogeno (figura ►1).



▲ **Figura 1** Nel moto vibrazionale di stiramento gli atomi della molecola di HCl si comportano come due sfere di massa diversa collegate tra loro con una molla-legame che alternativamente si comprime quando gli atomi si avvicinano e si stira quando gli atomi si allontanano rispetto alla «posizione di riposo» che corrisponde alla lunghezza di legame.

A questo moto è associata una certa energia che dipende dalle masse degli atomi e dalla velocità degli spostamenti. Dire che questa energia è quantizzata è come dire che alla molecola sono permessi soltanto alcuni modi di vibrare; al primo di questi modi, che chiamiamo «stato fondamentale» corrisponde il *livello quantico zero*, quello associato al più piccolo valore di energia.

Per vibrare in modo diverso la molecola deve «assorbire» una precisa quantità di energia, un quanto appunto, che le consente di «passare» sul *primo livello vibrazionale eccitato*. Il risultato è che ora la molecola vibra in un modo a cui corrispondono velocità e «stiramento» del legame maggiori di quelli che si avevano nel livello fondamentale.

Ovviamente per ogni quanto assorbito la molecola passa a un livello eccitato superiore: se i quanti sono due essa si colloca al secondo livello energetico, se sono tre va al terzo e così via.

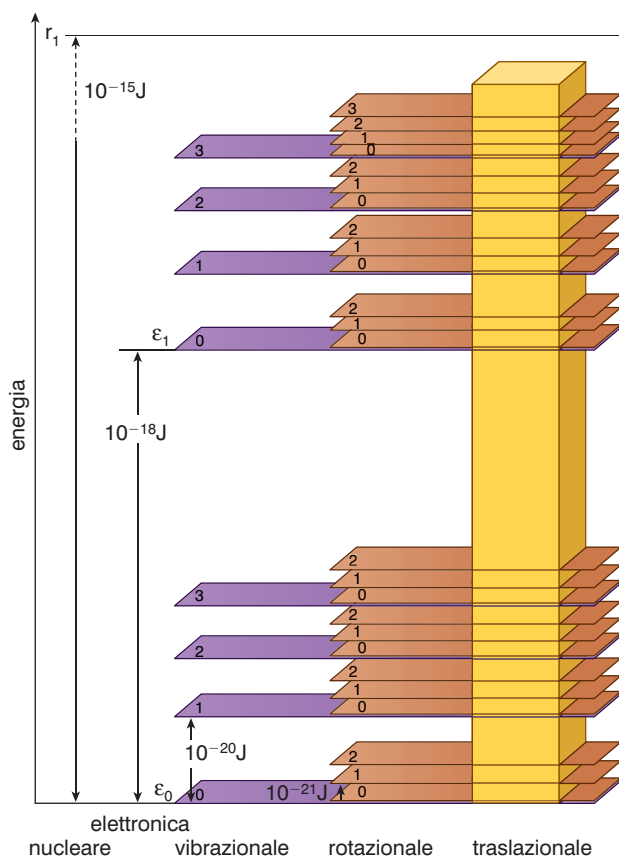
Occorre sottolineare che la «dimensione» del quanto è una proprietà del sistema, dipende cioè dalle caratteristiche della «molla-legame» e quindi, in ultima analisi, dal tipo di atomi che costituiscono la molecola.

Considerazioni analoghe si possono svolgere a proposito di tutti gli altri moti delle particelle.

Occorre inoltre sottolineare che tutte le forme di energia interna di un sistema seguono il principio di quantizzazione, ma per completare questa breve trattazione è indispensabile affrontare i seguenti problemi.

1. I livelli quantici della stessa molecola, corrispondenti ai diversi modi di immagazzinare energia sono ugualmente «spaziati»? In altre parole, un quanto vibrazionale di HCl vale come un quanto rotazionale della stessa molecola?
2. Secondo quali regole l'energia interna del sistema viene distribuita nei livelli quantici della molecola?

Per rispondere al primo interrogativo consideriamo il grafico di figura ►2.



◀ **Figura 2** Rappresentazione dei livelli quantizzati su cui si distribuisce l'energia interna di un sistema.

I dati in esso riportati non riguardano una molecola in particolare e hanno quindi il solo scopo di dare un'idea dell'ordine di grandezza delle energie in gioco. Leggendo le annotazioni in ascissa riusciamo a comprendere che il quanto di energia necessaria al nucleo per passare al primo livello eccitato (r_1) è 1000 volte maggiore del quanto richiesto per la transizione elettronica (ϵ_1); il quanto elettronico è 100 volte maggiore del quanto richiesto per la transizione vibrazionale, che a sua volta è 10 volte maggiore del quanto rotazionale. I livelli traslazionali sono così ravvicinati da non essere distinguibili nel grafico ed è per questo che sono indicati con una banda continua.

In base a questi dati possiamo anche dare una risposta al secondo interrogativo. Ricordiamo innanzitutto che le molecole urtandosi si scambiano energia e che l'energia mediamente interessata in ogni urto è tanto maggiore quanto maggiore è la temperatura. Ciò detto, si può dimostrare che a temperatura ambiente l'energia scambiata anche in un urto casuale «più energetico» della media non è assolutamente capace di conferire alla molecola l'energia necessaria per farne cambiare il livello nucleare e questo vale quasi sempre (fanno eccezione pochissime molecole) anche per i livelli quantici elettronici. Possiamo dire dunque che a temperatura ambiente l'energia nucleare ed elettronica delle molecole è tutta «localizzata» nel livello fondamentale. Soltanto pochi urti sono occasionalmente così energetici da portare qualche molecola (si è calcolato tra 0,7 e 0,9 % del totale) al primo livello vibrazionale eccitato.

In conclusione dobbiamo dire che a circa 300 K (cioè grosso modo a temperatura ambiente) gli unici livelli eccitati che una molecola può occupare sono quelli traslazionali e, in misura minore, quelli rotazionali proprio perché i piccoli quanti di energia rotazionale e i quanti ancora più piccoli di energia traslazionale sono più facilmente assorbiti dalle molecole che si urtano.