

LE MOLECOLE SCAMBIANO ENERGIA PER QUANTI

L'unica forma di trasferimento dell'energia si realizza attraverso gli urti molecolari (1m^3 di gas a c.n. realizzano 10^{35} urti al secondo e l'energia scambiata in ogni urto molecolare a 298K è pari a $kT \sim 10^{-21}\text{J}$). Se ogni molecola potesse scambiare quantità anche infinitesime di energia e nessun tipo di moto fosse privilegiato rispetto a agli altri, l'Energia sarebbe ripartita ugualmente tra i diversi gradi di libertà.

Ma dal calcolo di $C_{V,m}$ applicando il principio di equipartizione il valore ottenuto (ad es. per il Cl_2 è $C_{V,m} = 29,11\text{JK}^{-1}\text{m}^{-1}$) è quasi il 12% in più rispetto al valore ottenuto basandosi su determinazioni di natura spettroscopica in cui si ricava un valore di $C_{V,m} = 25,53\text{JK}^{-1}\text{m}^{-1}$ (Cl_2). Lo scarto è eccessivo perché si possa giustificarlo con errori di misura, si deve concludere che una parte della molecola di Cl_2 non è in grado di assumere tutta l'energia prevista dai principi classici. Bisogna dunque pensare che una molecola non possa scambiare ENERGIA in quantità comunque piccole cioè in maniera continua ma deve esistere una soglia di energia al di sotto della quale la molecola non assume ne cede energia.

Nel definire la struttura atomica ci eravamo imbattuti in alcuni fenomeni di soglia es:

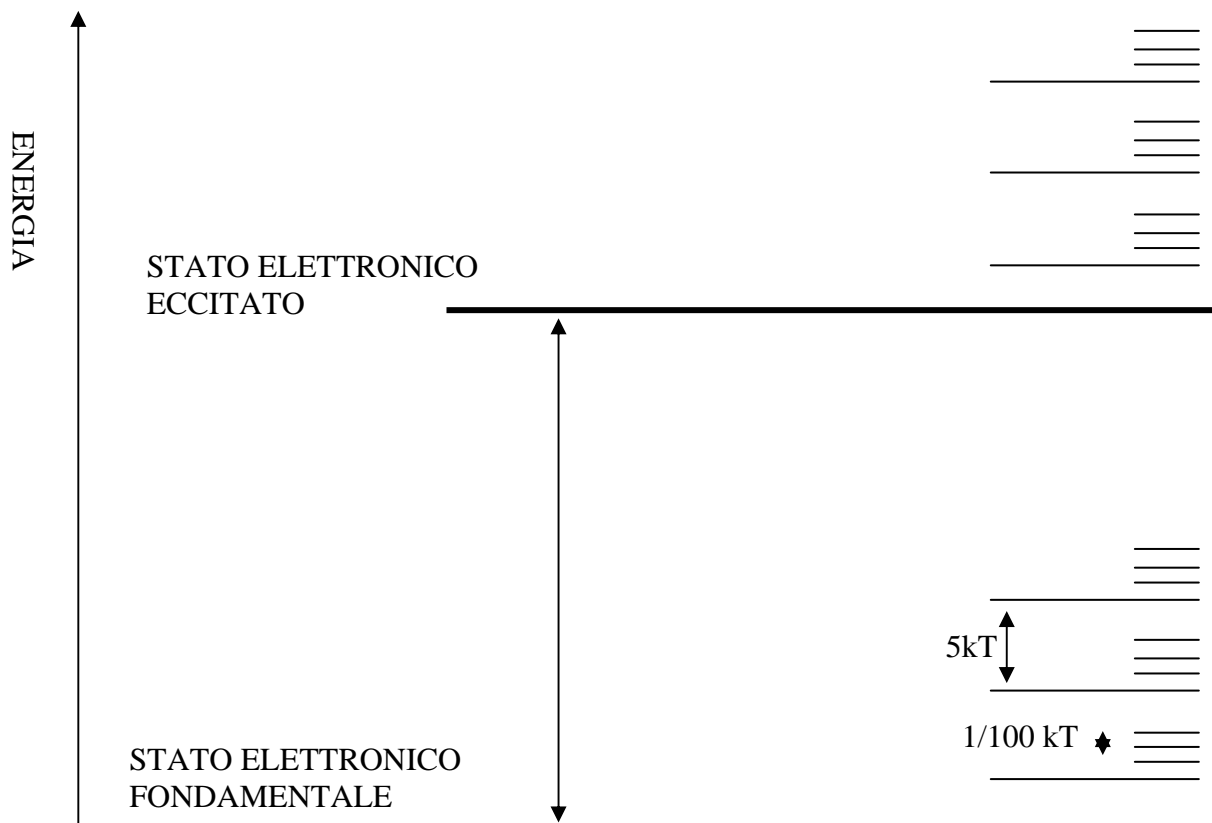
- la ionizzazione per bombardamento o per effetto fotoelettrico
- l'emissione spettrale.

Ne avevamo ricavato che un elettrone appartenente ad un atomo o molecola è in grado di possedere solo determinati valori dell'E e scambia, nel passare da un livello ad un altro, quanti di E:

$$h\nu = \Delta E$$

che corrispondono alla differenza di energia tra i due livelli energetici dell'elettrone coinvolto.

Dobbiamo pensare che le molecole possono manifestare solo determinati valori dell' E_{tr}, E_y, E_r e passano dall'uno all'altro:



Qualunque sia il tipo di moto l'energia ad esso associato è sempre quantizzata. Un atomo o una molecola liberi di muoversi possiedono energia traslazionale. e possono essere accelerati in modo da occupare uno qualsiasi dei livelli energetici. In questo caso l'energia fra due livelli energetici contigui è talmente piccolo che per la maggior parte dei casi, anche se si tratta di atomi, la quantizzazione dell'energia traslazionale si può trascurare del tutto. ($\epsilon_{\text{trasl}} = 10^{-35}$ J/molecola, $kT \sim 10^{-21}$ J/ molecola)

Una molecola può ruotare a velocità diverse e l'energia di rotazione è quantizzata. Anche qui l'intervallo fra due livelli contigui è piccolo ($\epsilon_{\text{rot}} \sim 10^{-23}$ J/molecola, a 298 in ogni urto si scambia energia paria a $kT \sim 10^{-21}$ J/ molecola), e a 298K può essere ignorato.

Le molecole sono suscettibili di vibrare, e ciò determina i livelli energetici vibrazionali. L'intervallo fra due livelli vibrazionali contigui ($\epsilon_{\text{vib}} \sim 10^{-20}$ J/molecola, $kT \sim 10^{-21}$ J/ molecola) e gli effetti della quantizzazione sono assai rilevanti.

Per cui a Temperatura ambiente il principio di equipartizione non è applicabile all'ENERGIA VIBRAZIONALE. Tuttavia è possibile calcolare l'energia posseduta dalle molecole vibrazionalmente eccitate. La spettroscopia fornisce i livelli energetici vibrazionali nonché quelli elettronici e quelli rotazionali. Il calcolo consiste nello stabilire la frazione di molecole che occupano ciascun livello vibrazionale; si determina così la distribuzione delle molecole sui livelli energetici disponibili ($N_i/N = \text{cost } e^{-\Delta\epsilon/kT}$ e si sommano i prodotti dell'energie di ciascun livello per il numero di molecole che lo occupano. Se ne ricava, per ogni grado di libertà vibrazionale, un'energia termica:

$$U_{\text{vib}} = RT \frac{x}{e^x - 1} \text{ con } x = \frac{h\nu_{\text{vib}}}{kT}$$

per ogni grado di libertà vibrazionale e per $C_{V,m}$:

$$C_{V,\text{vib}} = R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Studi spettroscopici mostrano, per la molecola SO_2 , che i tra gradi di libertà sono distanziati come mostrato in figura:

