LA TERMODINAMICA CLASSICA E LE ORIGINI DELLA TEORIA QUANTISTICA

(SISTEMI IN EQUILIBRIO TERMICO)

Luigi Palumbo a.a. 2017-18

TERMODINAMICA CLASSICA : EQUAZIONE DI JOULE-CLAUSIUS - EQUILIBRIO TERMICO

Atomo **gas monoatomico**, energia media di ciascun atomo per grado di libertà

$$\boxed{\langle E \rangle_{g.l.} = \frac{1}{2} k_B T}$$

Atomo gas monoatomico, 3 gradi di libertà, energia media di ciascun atomo

$$\boxed{\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T}$$

Oscillatore intorno alla posizione di equilibrio, energia immagazzinata cinetica e potenziale, per ciascun asse di oscillazione

$$\boxed{\langle E \rangle = k_B T}$$

Atomo di un solido cristallino – 3 assi di oscillazione - energia immagazzinata cinetica e potenziale:

$$\boxed{\langle E \rangle = 3 k_B T}$$

TERMODINAMICA CLASSICA : DISTRIBUZIONE ENERGIA DI BOLTZMANN (1)

Energia di un oscillatore: cinetica e potenziale. Chiamiamo b la costante elastica di richiamo:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}bx^2$$

Che esprimiamo mediante la quantità di moto $q = mv$

$$E = \frac{1}{2m}q^2 + \frac{1}{2}bx^2$$

La frequenza di oscillazione è pari a:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{b}{m}}$$

TERMODINAMICA CLASSICA : DISTRIBUZIONE ENERGIA DI BOLTZMANN (2)

Quando un numero elevato di oscillatori N sono in Equilibrio termico alla temperatura T, la distribuzione di energia segue la legge di Maxwell -Boltzmann

$$\frac{dN(E)}{N} = \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}}}{k_B T}\, dE$$

Dove $k_B T$ è la costante di Boltzmann = …

Possiamo verificare che :

$$\int_0^\infty \frac{dN(E)}{N} = \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{E}{k_B T}}}{k_B T}\, dE = 1$$

TERMODINAMICA CLASSICA : DISTRIBUZIONE ENERGIA DI BOLTZMANN (3)

Il valore medio dell'energia associato a ciascun oscillatore è pari a:

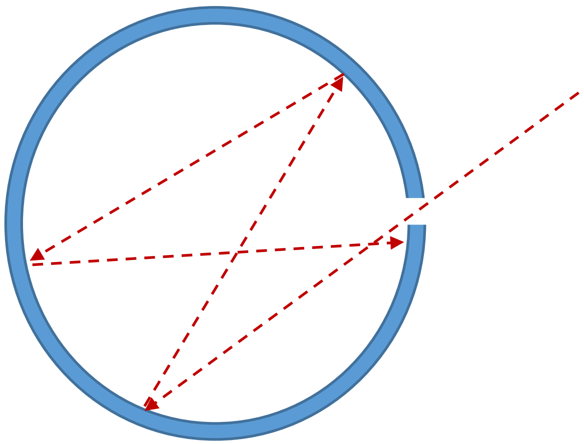
$$\int_0^{\infty} \frac{E\, dN(E)}{N} dE = \int_0^{\infty} \frac{E\, e^{-\frac{E}{k_B T}}}{k_B T} \, dE = k_B T$$

Secondo la termodinamica classica tutti gli oscillatori possono variare la propria energia con Continuità, e a ciascun oscillatore è attribuita una energia media pari a $k_B T$

PRINCIPIO DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA

TERMODINAMICA CLASSICA : RADIAZIONE DEL CORPO NERO

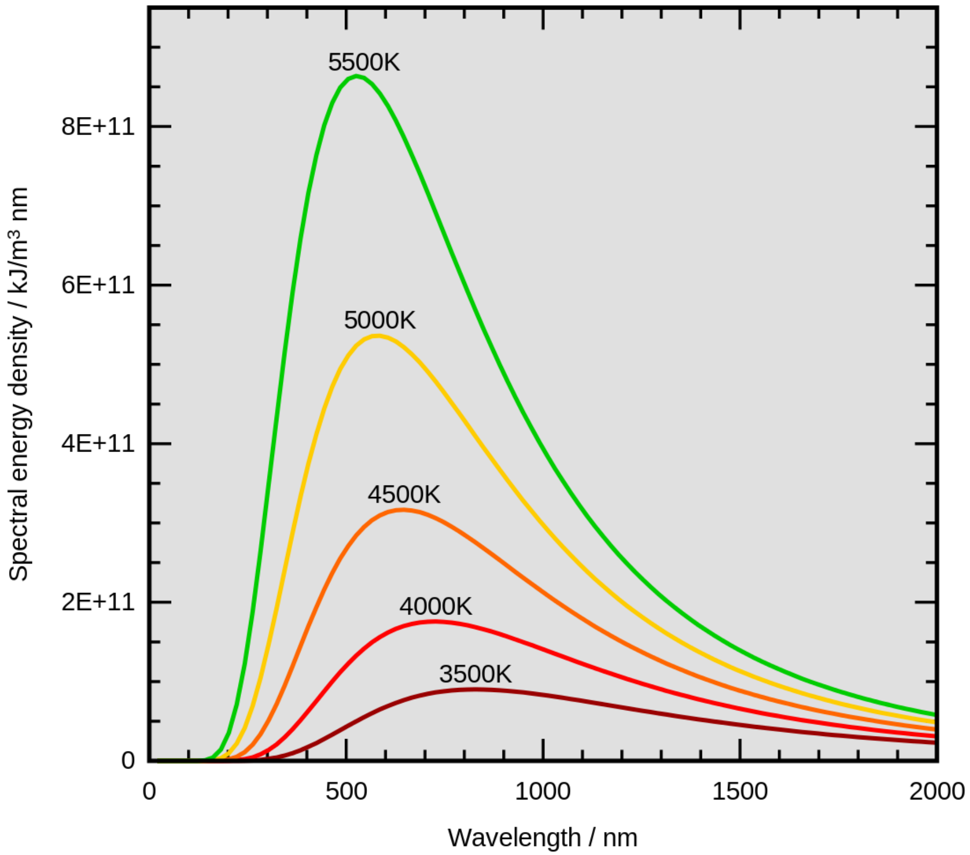
Fenomeno di grande interesse sperimentale e teorico dato che le sue proprietà sono universali, essendo indipendenti dalle proprietà del materiale che costituisce la cavità.



Un **corpo nero** è un oggetto ideale che assorbe tutta la radiazione elettromagnetica incidente senza rifletterla, ed è perciò detto "nero" secondo l'interpretazione classica del colore dei corpi.

Negli esperimenti di laboratorio un corpo nero è costituito da un oggetto cavo mantenuto a temperatura costante (una sorta di forno) le cui pareti emettono e assorbono continuamente radiazioni su tutte le possibili lunghezze d'onda dello spettro elettromagnetico

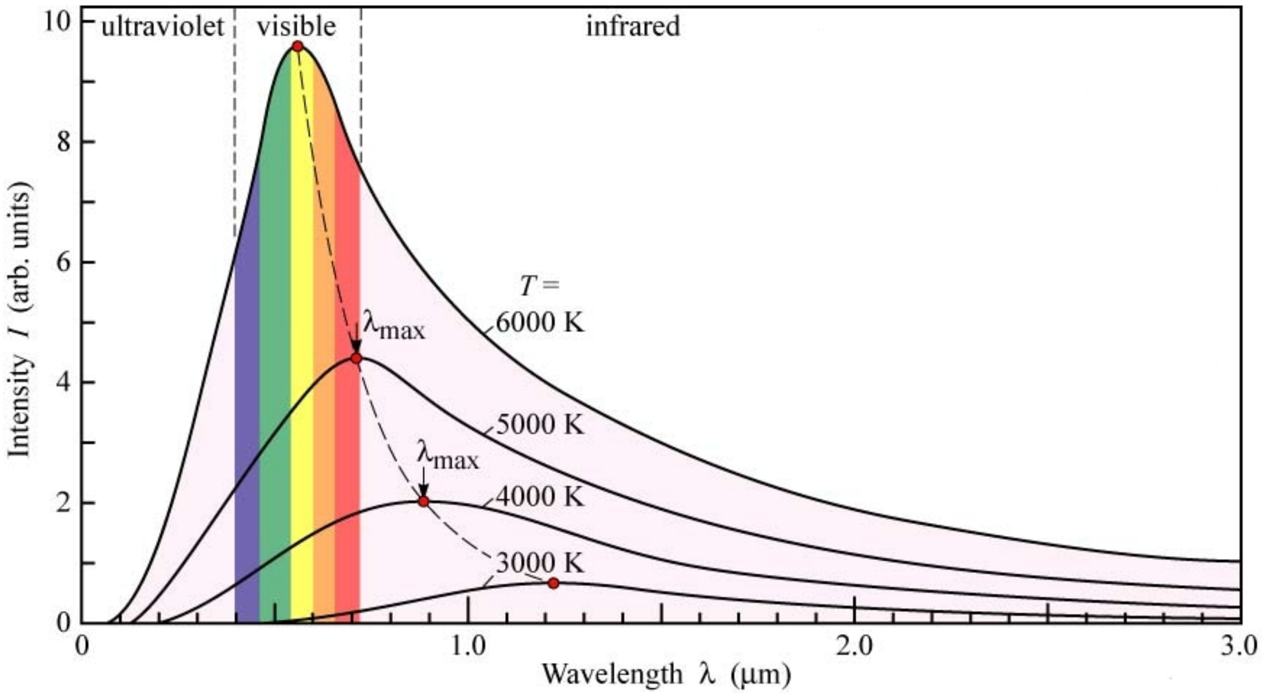
Legge di Stefan (1879)-Boltzmann



Intensità di potenza totale emessa per unità di superficie

$$I = \sigma T^4$$

Legge di Wien (1893) $T\,\lambda_M = b$

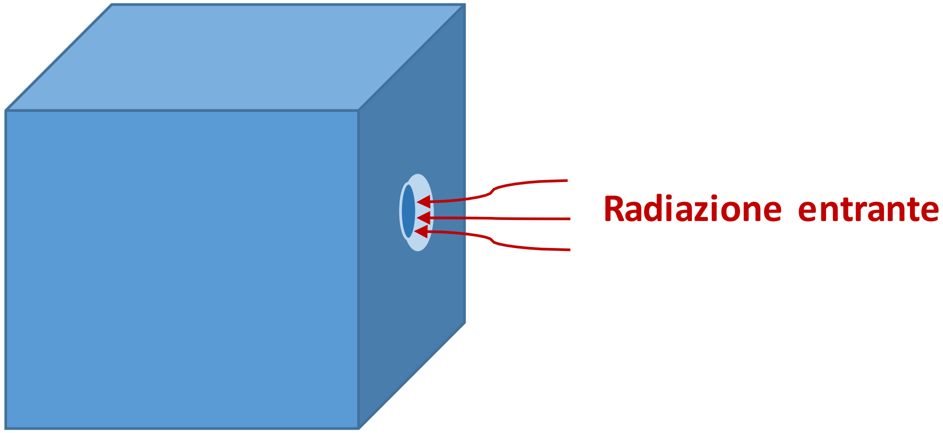


LEGGE di RAYLEIGH-JEANS

CATASTROFE ULTRAVIOLETTA

CUBO DI JEANS

- La radiazione penetra e riscalda le pareti
- Si raggiunge un equilibrio termico alla temp T
- Le pareti riemettono energia em su tutti I modi
- L'energia è associata alle onde e.m. stazionarie
- Principio di equipartizione come nei gas



$$\boxed{\langle E \rangle = k_B T}$$

Cavità cubica di lato L

Radiazione elettromagnetica : onde stazionarie

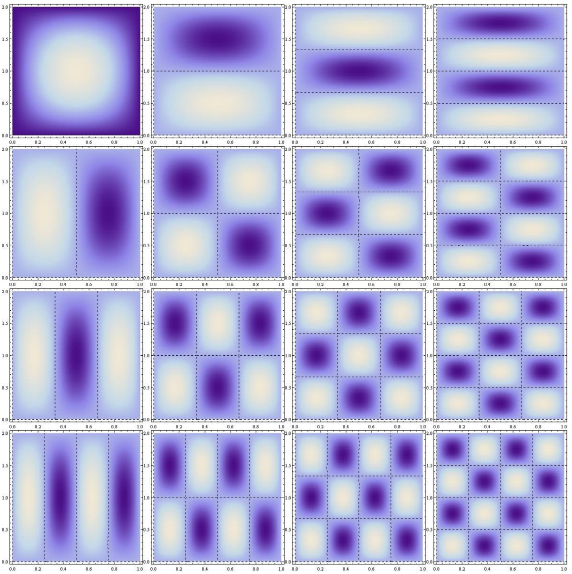
$$\boxed{k_x = k_y = k_z = \frac{n\pi}{L}}$$

$$\boxed{k_x = \frac{n_x \pi}{L}} \quad \boxed{k_y = \frac{n_y \pi}{L}} \quad \boxed{k_z = \frac{n_z \pi}{L}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{k = \frac{\pi}{L}\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}}$$

ESEMPIO CASO BIDIMENSIONALE

n_{11} n_{12} n_{13} n_{14}

n_{11} n_{15} n_{16} n_{17}



$$\boxed{k_{ij} = \frac{\pi}{L}\sqrt{n_i^2 + n_j^2}}$$

$$\boxed{k_{11} = \frac{\pi}{L}\sqrt{2}}$$

$$\boxed{k_{21} = \frac{\pi}{L}\sqrt{5}}$$

$$\boxed{k_{31} = \frac{\pi}{L}\sqrt{10}}$$

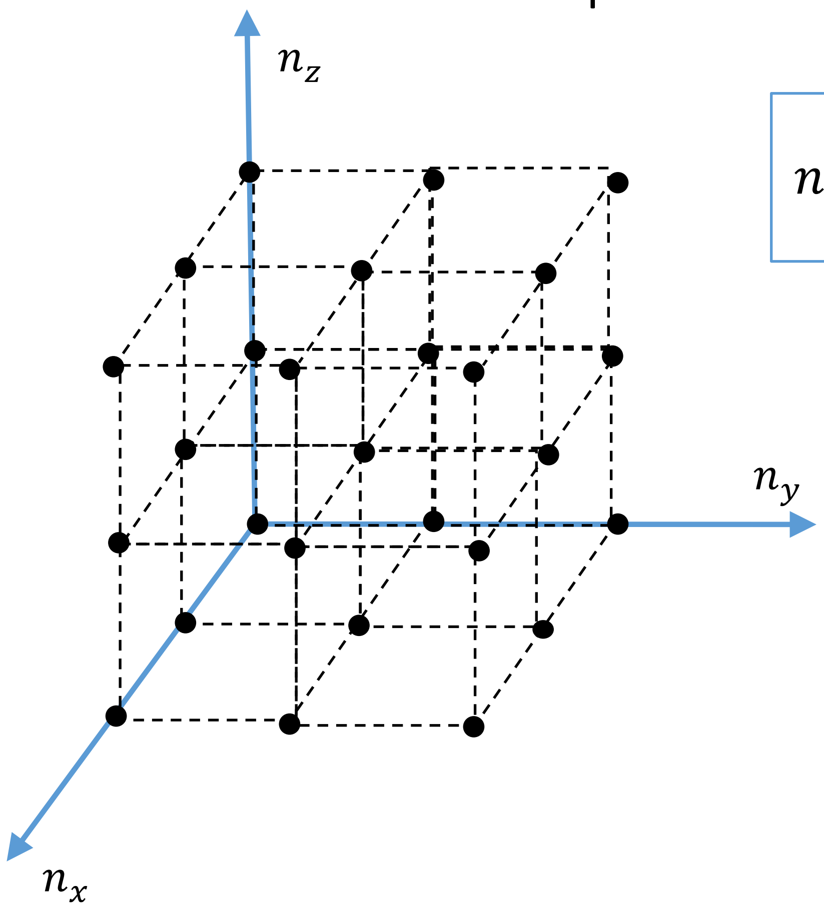
$$k_x = \frac{n_x \pi}{L}$$ $$k_y = \frac{n_y \pi}{L}$$ $$k_z = \frac{n_z \pi}{L}$$ $$\Rightarrow \quad k = \frac{\pi}{L}\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{4L^2}{\lambda^2}$$

Quanti modi di oscillazione (stazionaria) hanno una lunghezza d′onda maggiore di λ_{min}?

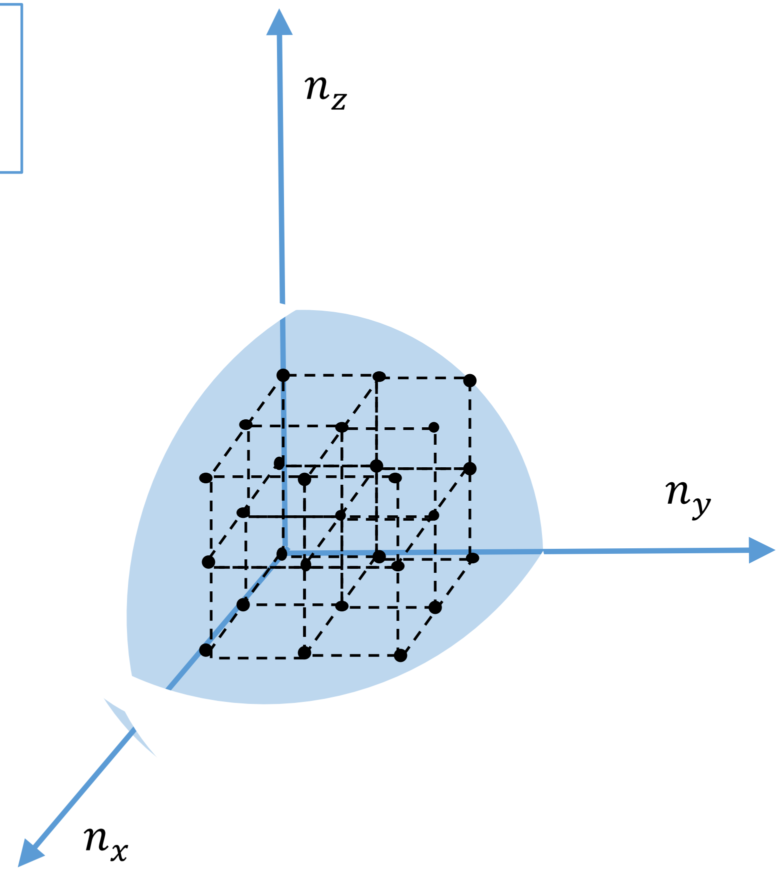
Tutti i punti interni all’ottante sferico tali che:



$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 < \frac{4L^2}{\lambda_{min}^2}$$

$$n = \frac{1}{8}\frac{4\pi}{3}\frac{8L^3}{\lambda_{min}^3}$$

$$n(\lambda) = \frac{4\pi}{3}\frac{L^3}{\lambda^3}$$



$$n(\lambda) = \frac{4\pi}{3}\frac{L^3}{\lambda^3}$$

Essendo $\lambda = \dfrac{c}{\nu}$

$$n(\nu) = \frac{8\pi}{3}\frac{L^3}{c^3}\nu^3$$

Densità di modi nell'intervallo di frequenza ν e ν+*dv*

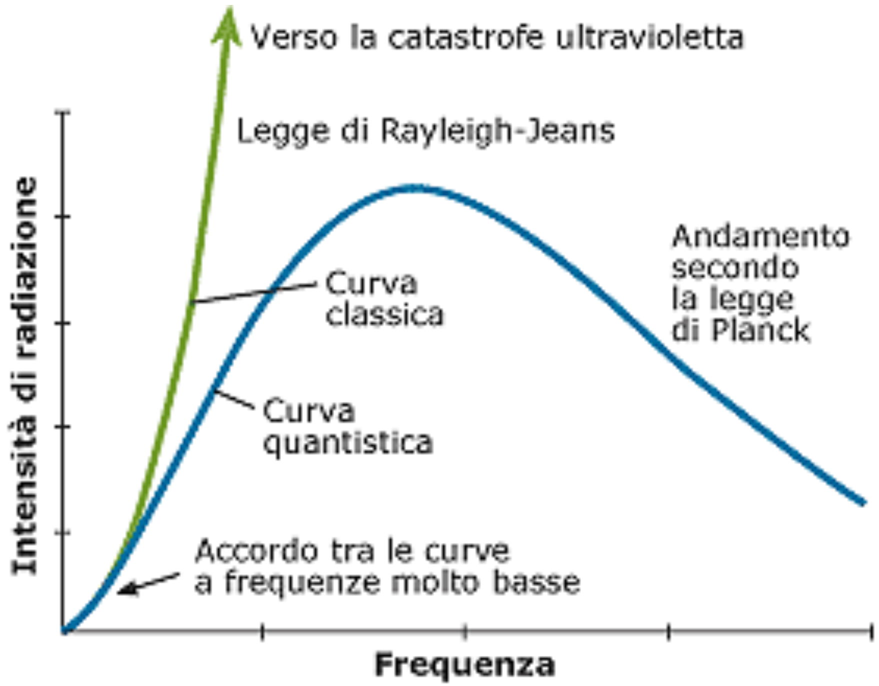
$$\frac{dn(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi L^3}{c^3}\nu^2$$

Dividiamo per il volume del cubo, otteniamo la densità di modi nell'intervallo di frequenza ν e ν+*dv* per metro cubo

$$\frac{1}{L^3}\frac{dn(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi}{c^3}\nu^2$$

Moltiplicando ora per l'energia media di ciascun modo $k_B T$ otteniamo lo spettro della radiazione di corpo nero in ***Js/m³***

$$f(\nu) = \frac{1}{L^3}\frac{dn(\nu)}{d\nu}k_B T = \frac{8\pi}{c^3}k_B T\nu^2$$



Otteniamo lo spettro dell'intensità della radiazione Js/m^3:

$$f(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2$$

Legge di Rayleigh-Jeans

CATASTROFE ULTRAVIOLETTA

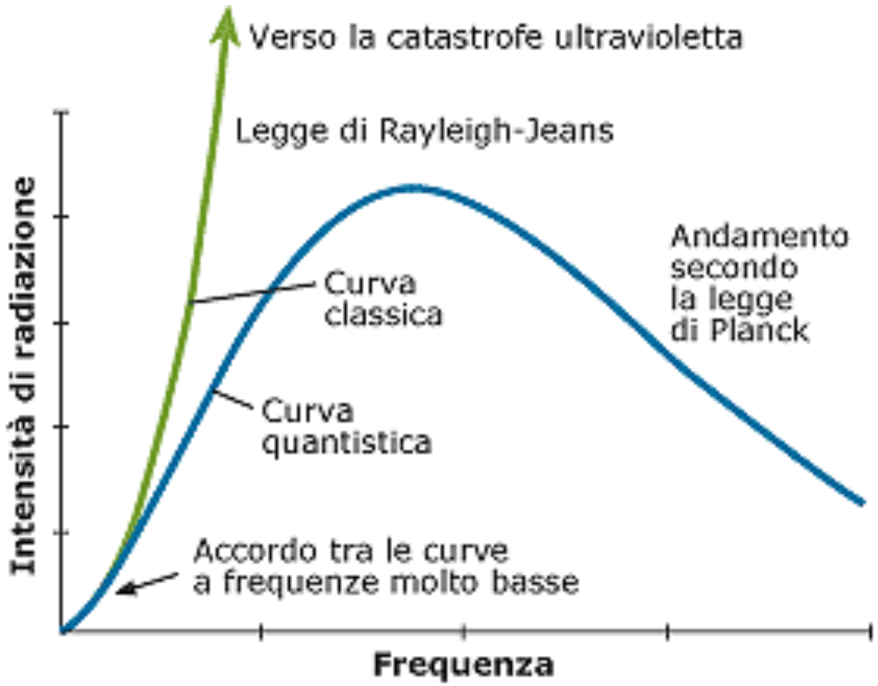
POSTULATO DI PLANCK

$$E_n(\nu) = nh\nu$$

POSTULATO DI PLANCK (1900) – (1)

L' Energia è quantizzata, con un contenuto proporzionale alla frequenza (n intero):

$$E_n(\nu) = nh\nu$$

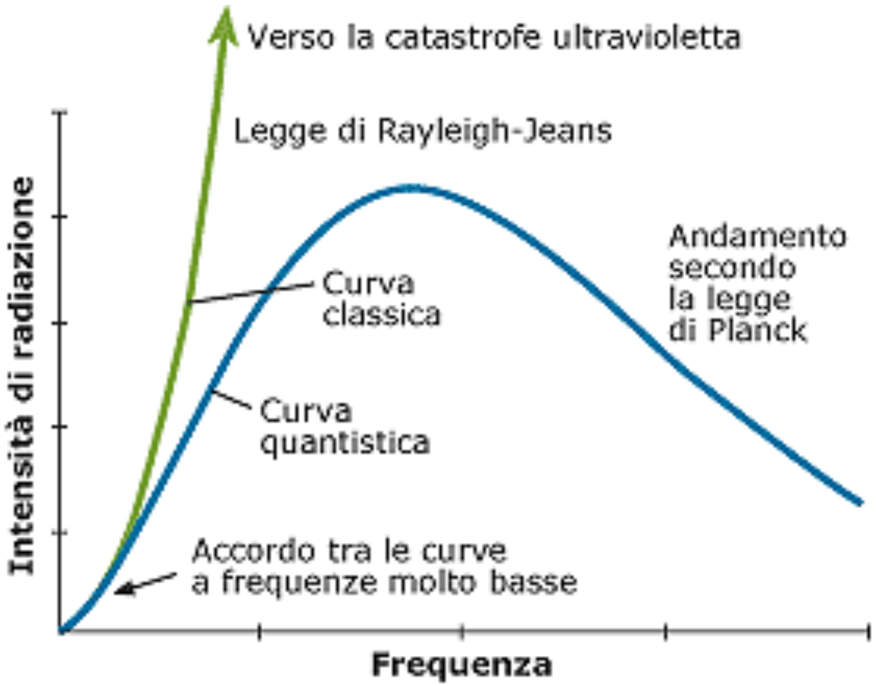


$$\frac{N_n}{N_o} = e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N_o} \sum E_n N_n$$

$$\langle E \rangle = \sum nh\nu \, e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}$$

POSTULATO DI PLANCK (1900) – (2)



$$\langle E \rangle = h\nu \sum n e^{-\frac{nh\nu}{k_B T}}$$

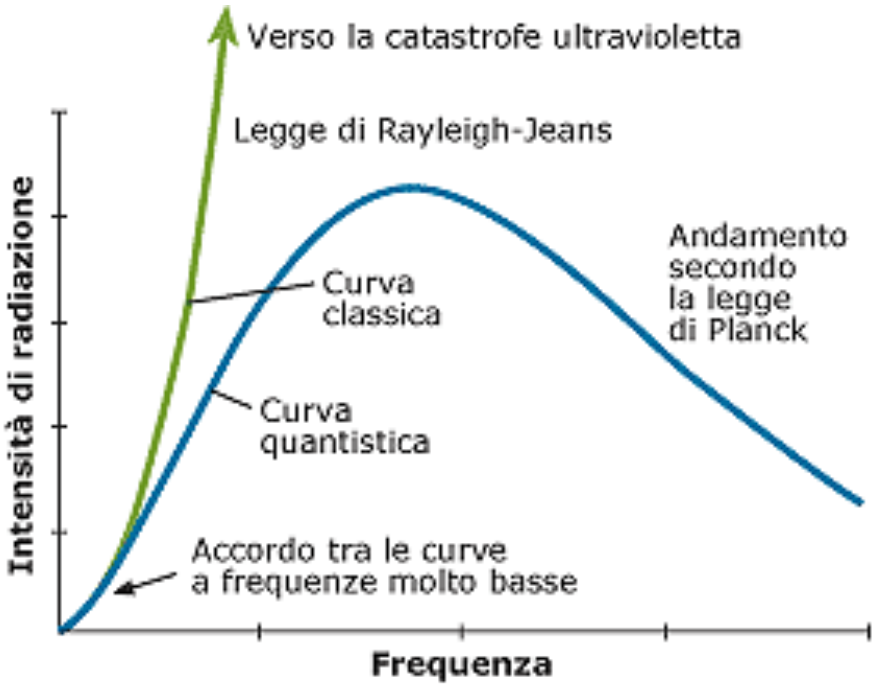
$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

Per $h\nu \ll k_B T$

$$\langle E \rangle = k_B T$$

POSTULATO DI PLANCK (1900) – (3)

Consideriamo la densità dei modi risonanti del cubo di Jeans:



$$\boxed{\frac{1}{L^3}\frac{dn(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi}{c^3}\nu^2}$$

Moltiplichiamo per $\langle E\rangle$, otteniamo:

$$\boxed{f(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}-1}}$$

Spettro di corpo nero di Planck che riproduce perfettamente i dati sperimentali

I CALORI MOLARI DI SOLIDI E GAS

TERMODINAMICA CLASSICA : CALORE MOLARE DEI SOLIDI CRISTALLINI

Solido	C_p	C_v
alluminio	24,4	23,4
bismuto	25,6	25,3
cadmio	26,0	24,6
carbonio diamante	6,1	6,1
rame	24,5	23,8
germanio	23,4	23,3
oro	25,4	24,5
piombo	26,8	24,8
platino	25,9	25,4
silicio	19,8	19,8
argento	25,5	24,4
sodio	28,2	25,6
stagno metallico	26,4	25,4
tungsteno	24,4	24,4

LEGGE DU LONG PETIT

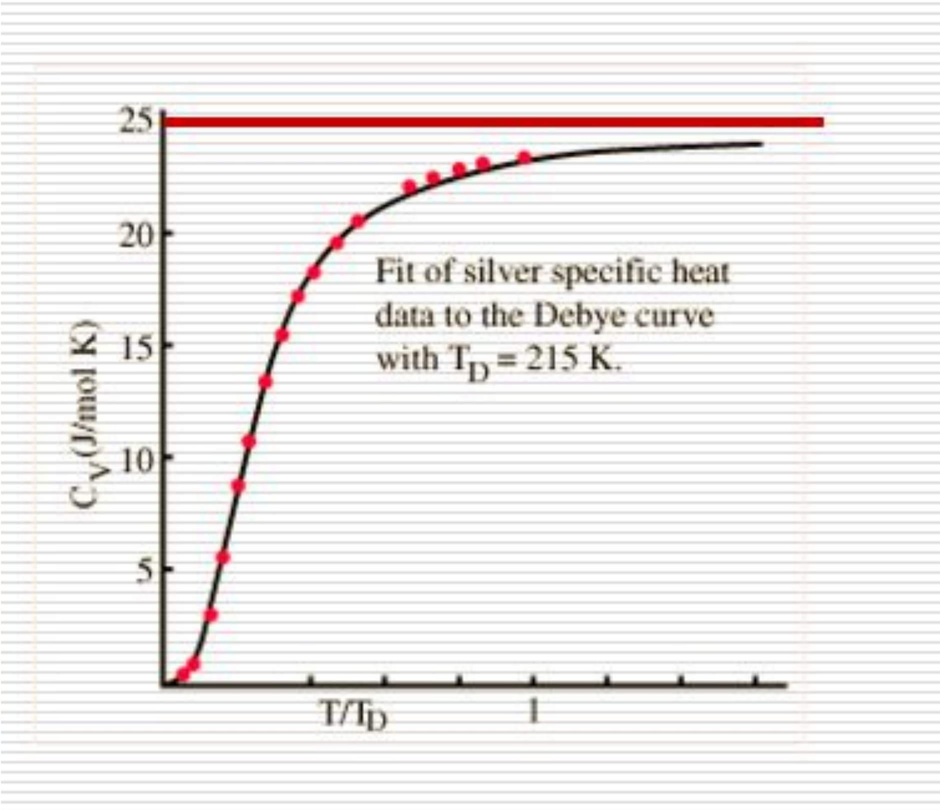
$$\langle E \rangle = 3k_B T$$

$$C_V = \frac{nN_A}{n}\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

$$C_V = 3R = 25\, J/\text{mol K}$$

(R=8,314 J/mol K)

TERMODINAMICA CLASSICA : ANOMALIA A BASSE TEMPERATURE

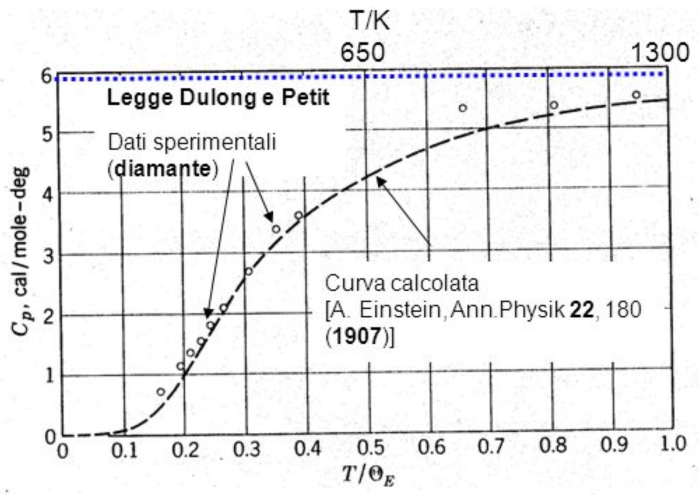


A BASSE TEMPERATURE LA CURVA SI DISCOSTA DALLA LEGGE DI DULONG PETIT

IL CALORE MOLARE TENDE A ZERO

NON SI APPLICA IL PRINCIPIO DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA

Calore specifico dei solidi elementari : il modello di Einstein (c)

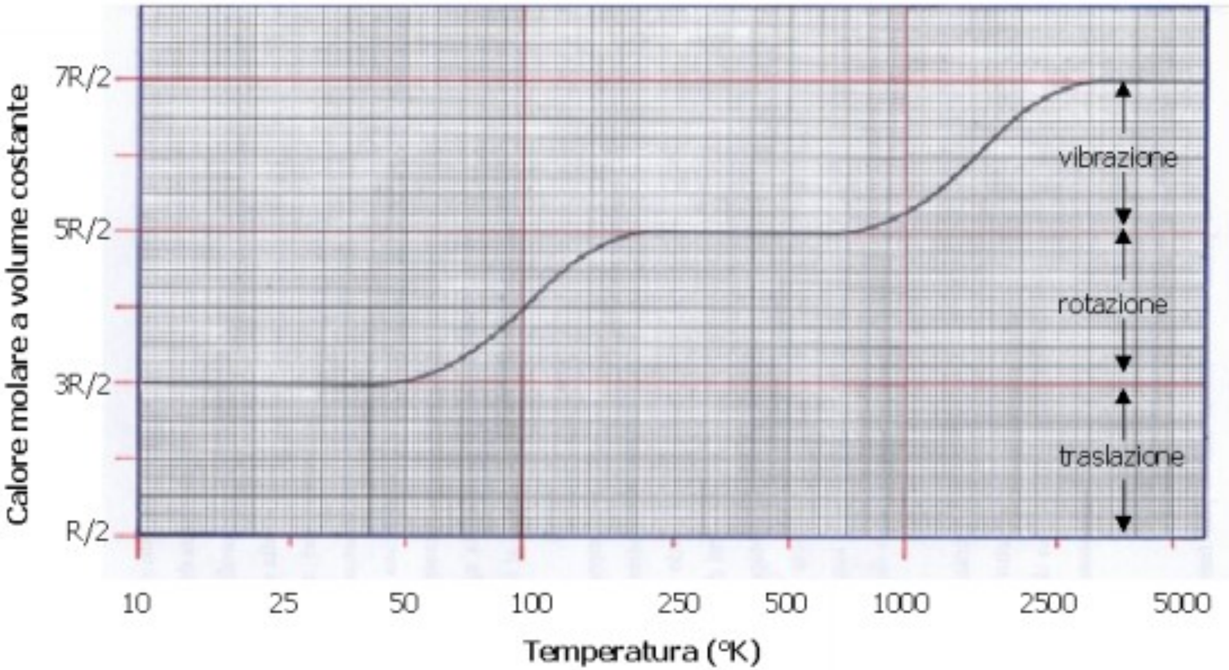


Einstein dimostrò così che gli oscillatori meccanici dovevano essere quantizzati proprio come Planck aveva quantizzato gli oscillatori della radiazione.

Il modello di Einstein diede un forte supporto alla nascente teoria dei quanti.

Ma il modello era solo *qualitativamente* soddisfacente alle temperature molto basse ($T/\Theta < 0.2$) ….

TERMODINAMICA CLASSICA : ANOMALIA GAS IDEALE BIATOMICO



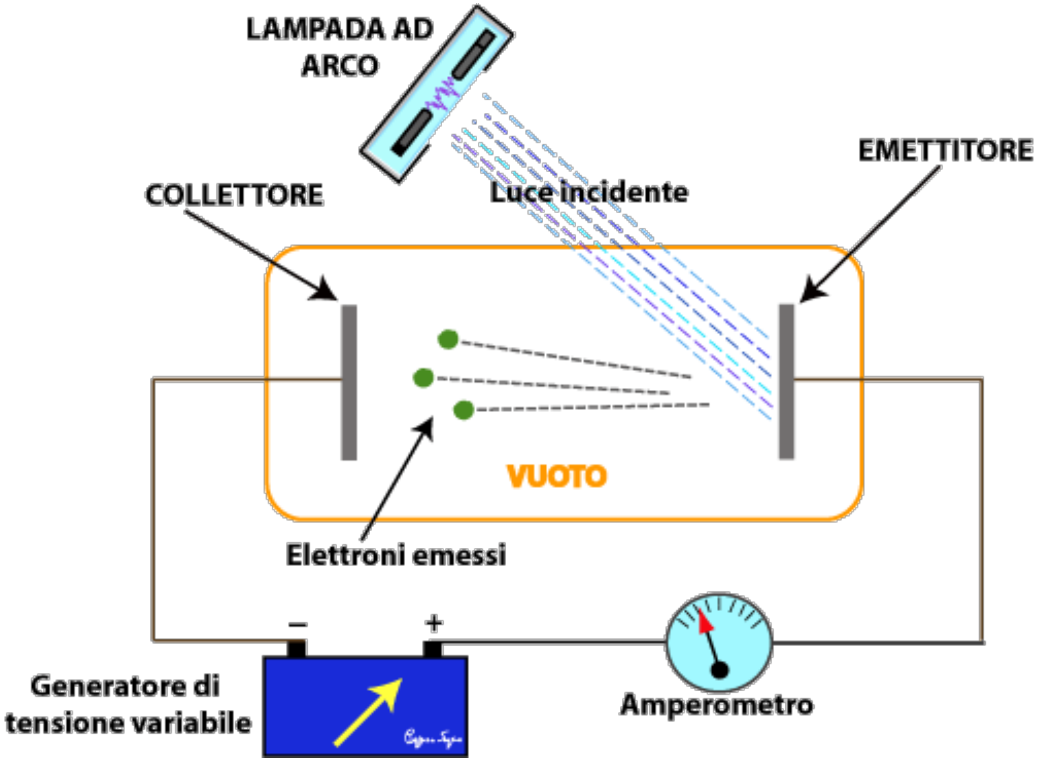
LA CURVA SI DISCOSTA DAL VALORE FORNITO DAL PRINCIPIO DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA

7R/2

E COMPIE DUE SALTI PARI ENTRAMBI A R

EFFETTO FOTOELETTRICO

ESPERIMENTO DI LENARD (1902)



L'effetto Fotoelettrodo fu per la prima volta osservato da Hertz.
Nel 1902 Philipp Lenard avviò una serie di esperimenti per determinare come l'energia dei fotoelettroni emessi dipendesse dall'intensità della luce. Come sorgente luminosa utilizzò una lampada ad arco di notevole potenza che gli permise una escursione in intensità di un fattore mille. Gli elettroni emessi dal fotocatodo finivano su una piastra metallica, il collettore, che era a sua volta collegato al primo mediante un filo conduttore attraverso un sensibile amperometro in tal modo era possibile misurare la corrente di elettroni prodotta dall'illuminazione.

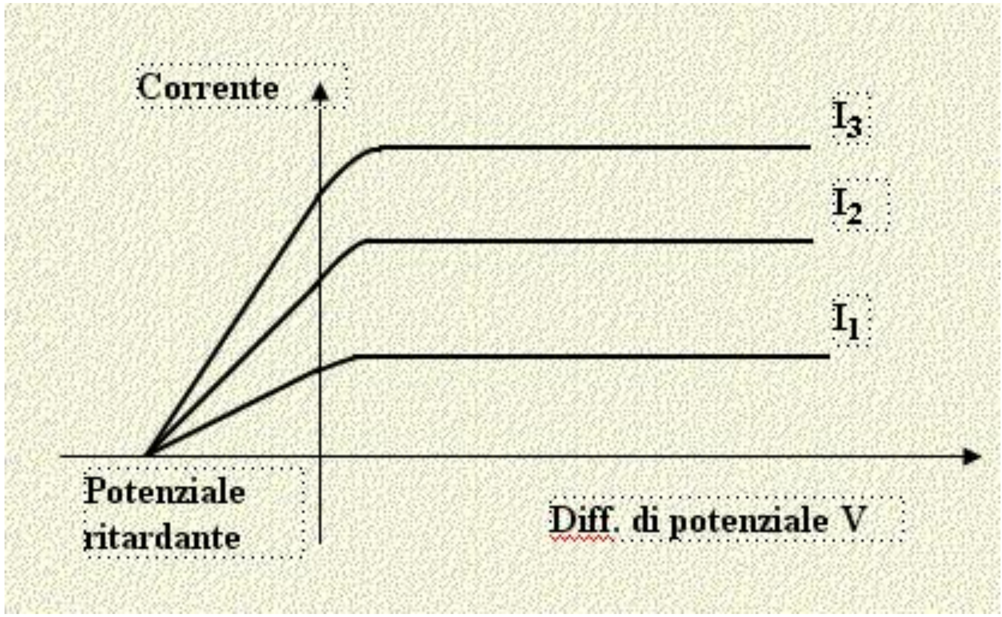
Per determinare l’energia degli elettroni emessi, Lenard pose il collettore ad un potenziale negativo rispetto al fotocatodo, in modo da creare un contro-campo elettrico che rallentasse gli elettroni stessi. In tal modo solo le particelle emesse con energia cinetica almeno uguale alla differenza di energia potenziale di un elettrone tra le due piastre avrebbero potuto giungere sul collettore dando luogo ad una corrente nel circuito.

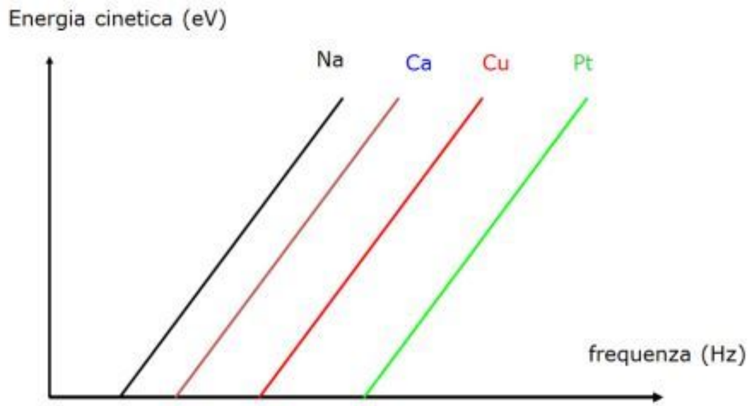
Il risultato abbastanza sorprendente delle misure così effettuate fu l’esistenza di una differenza di potenziale minima tra le piastre, in grado di arrestare completamente gli elettroni, del tutto indipendente dall’intensità della luce.

Aumentando quest’ultima si osservava un *aumento del numero* di elettroni emessi (quindi dell’intensità della corrente), *ma non della loro energia*, in evidente contraddizione con le previsioni sopra delineate. Ma le sorprese per Lenard non finivano qui.

RISULTATI SPERIMENTALI

- aumentando l’intensità della luce aumenta il numero, ma non l’energia, degli elettroni emessi;
- l’energia di emissione delle particelle dipende dalla lunghezza d’onda della luce usata, ed esiste una lunghezza d’onda limite al di sopra della quale la luce non è in grado di indurre fotoemissione, indipendentemente dalla sua intensità;
- per lunghezze d’onda al di sotto di quella limite si ha fotoemissione immediatamente anche con intensità luminose estremamente basse.

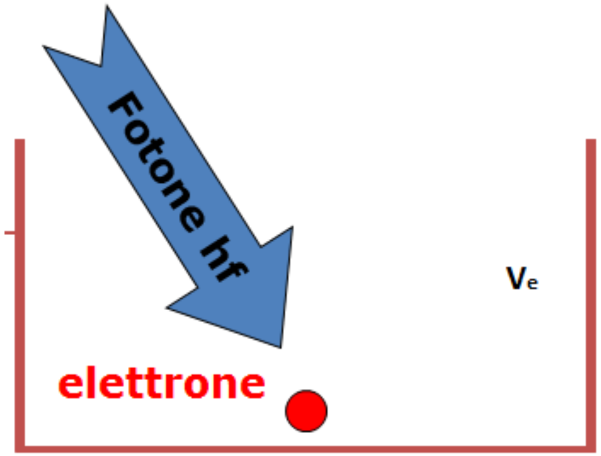




RISULTATI NON SPIEGABILI DALLA TEORIA CLASSICA DELLA RADIAZIONE

EFFETTO FOTOELETTRICO

RELAZIONE DI EINSTEIN



L’effetto fotoelettrico può essere interpretato come un *urto* tra un fotone e un elettrone.

Se l’energia del fotone è *maggiore* del lavoro di estrazione l’elettrone supera la barriera e fuoriesce con una certa energia cinetica

$$\boxed{E_{cm} = h\nu - L_e}$$