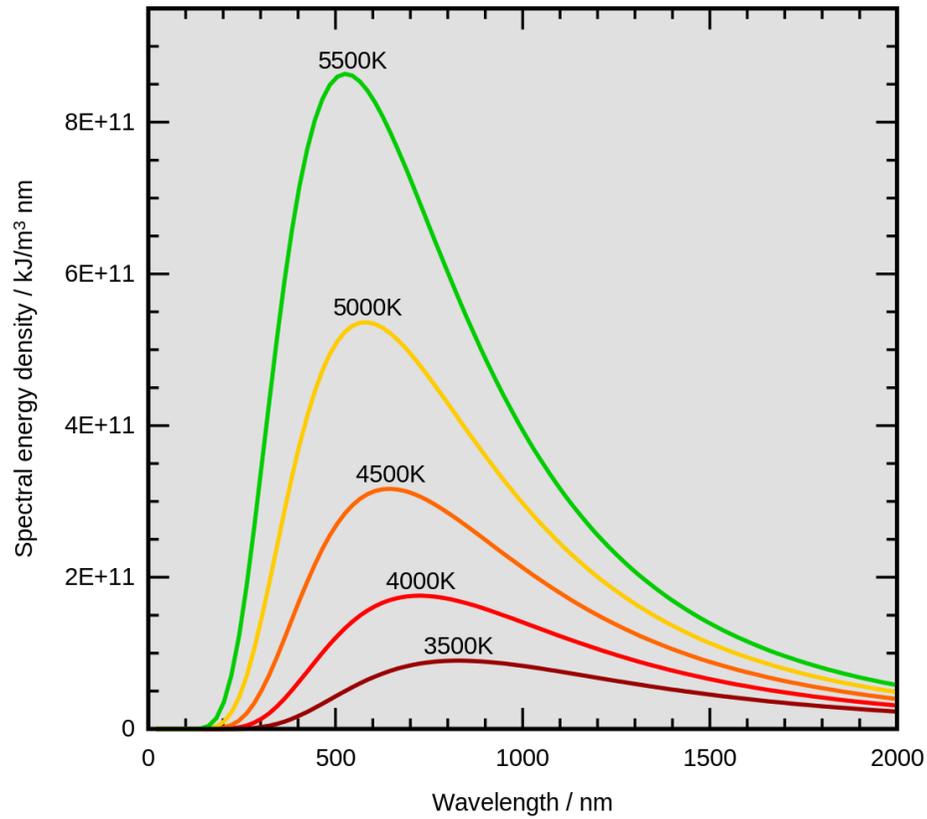


TERMODINAMICA CLASSICA E LE ORIGINI DELLA TEORIA QUANTISTICA

(SISTEMI IN EQUILIBRIO TERMICO)

LEZIONE N.2

SPETTRO CORPO NERO

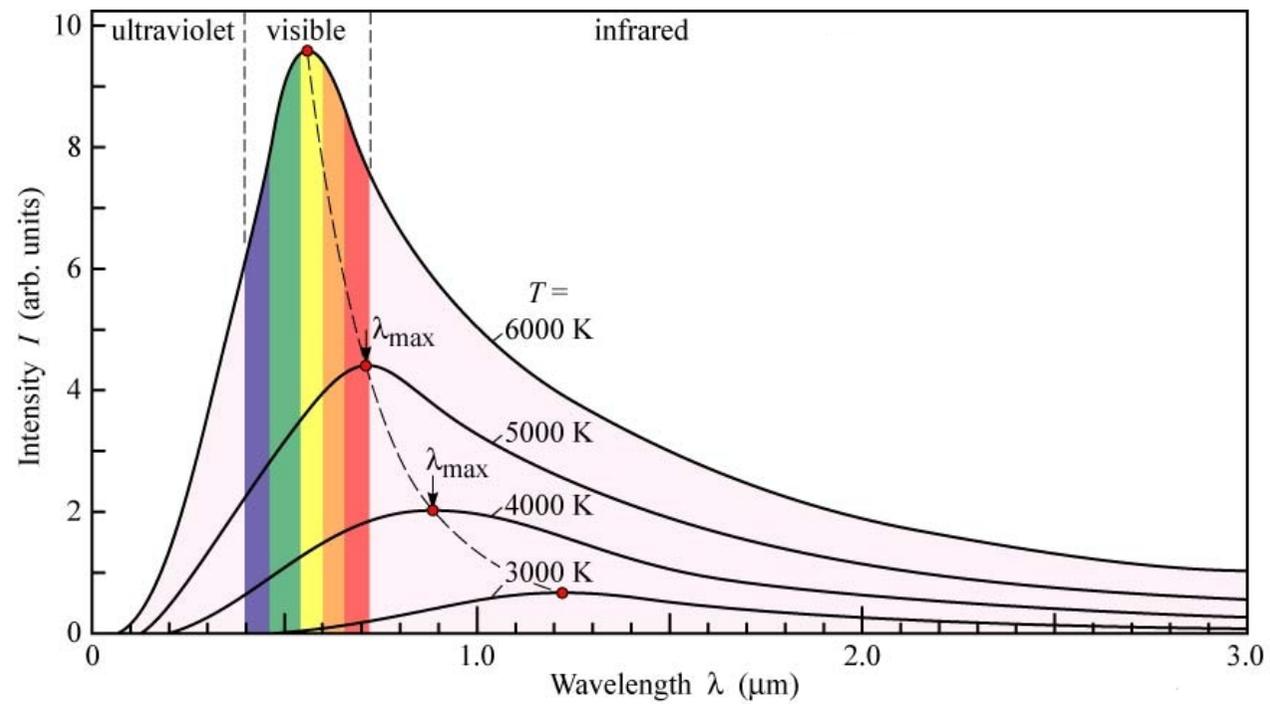


Legge di Stefan (1879)-Boltzmann

Intensità di potenza totale emessa per
unità di superficie

$$I = \sigma T^4$$

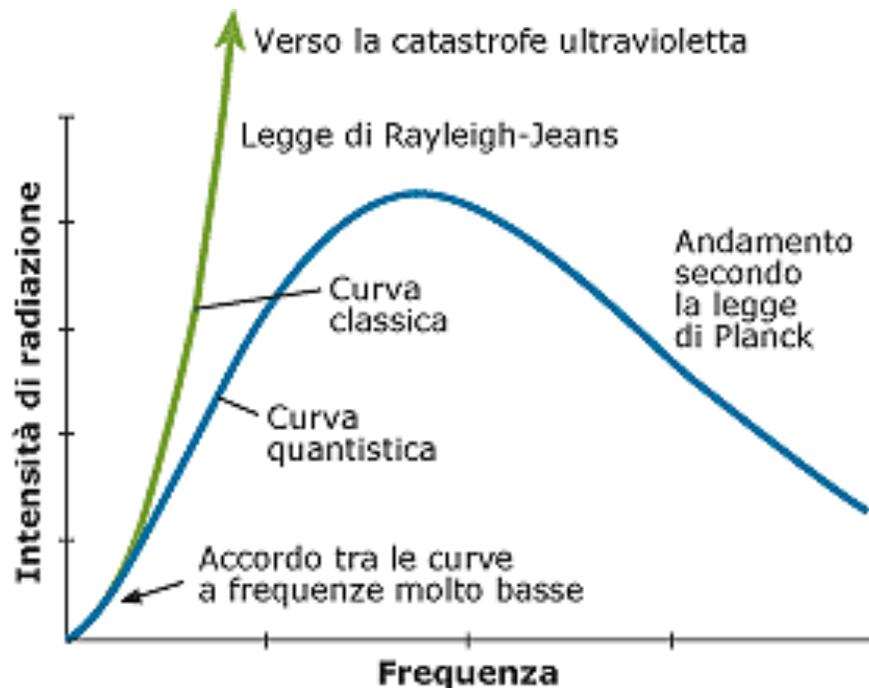
Legge di Wien (1893) $T \lambda_M = b$



POSTULATO DI PLANCK (1900)

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

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



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

Energia media

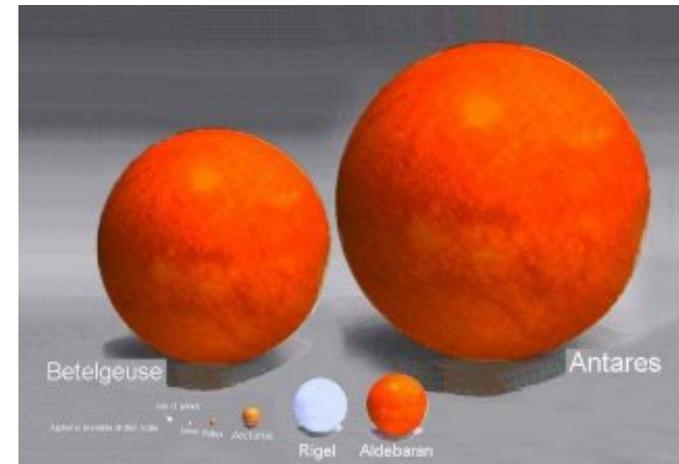
$$f(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

Spettro intensità

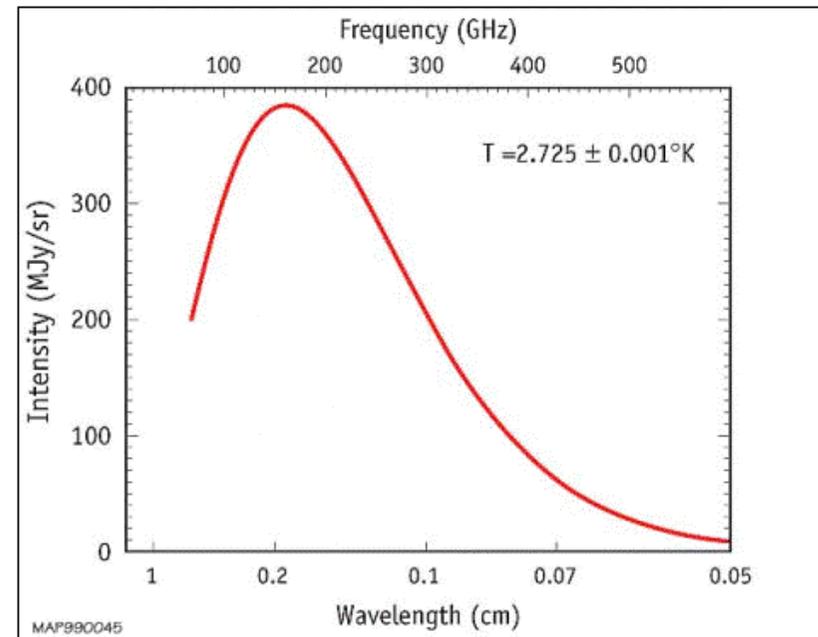
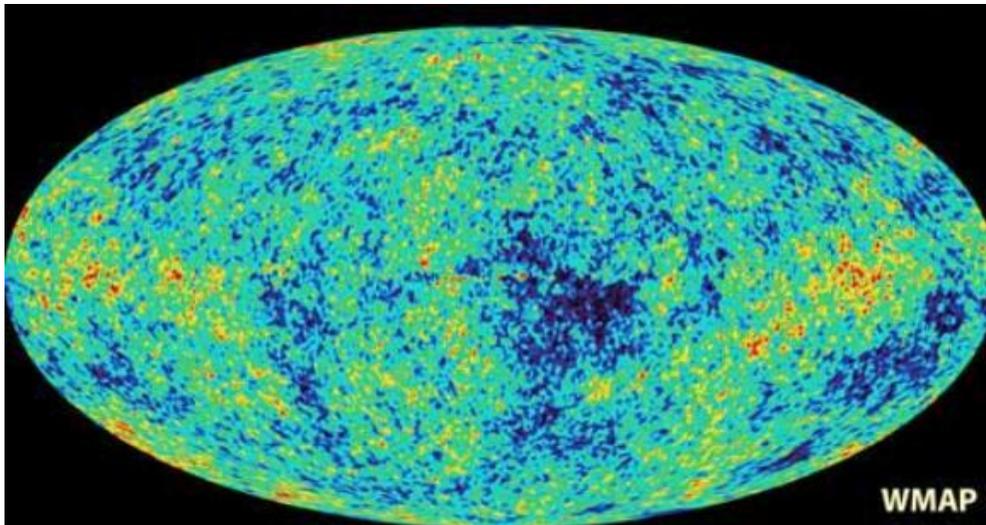
Spettro di corpo nero di Planck che riproduce perfettamente i dati sperimentali

Spettro delle stelle

Classe spettrale	Temperatura di superficie (gradi Kelvin)	Colore	Esempi di stelle
O	30.000		10 Lacerta (O9)
B	20.000		Rigel (B8)
A	10.000		Sirio (A1)
F	7000		Canopo (F0)
G	6000		Sole (G2)
K	4000		Aldebaran (K5)
M	3000		Betelgeuse (M2)



Spettro della radiazione di fondo (fossile del Big Bang)



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

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

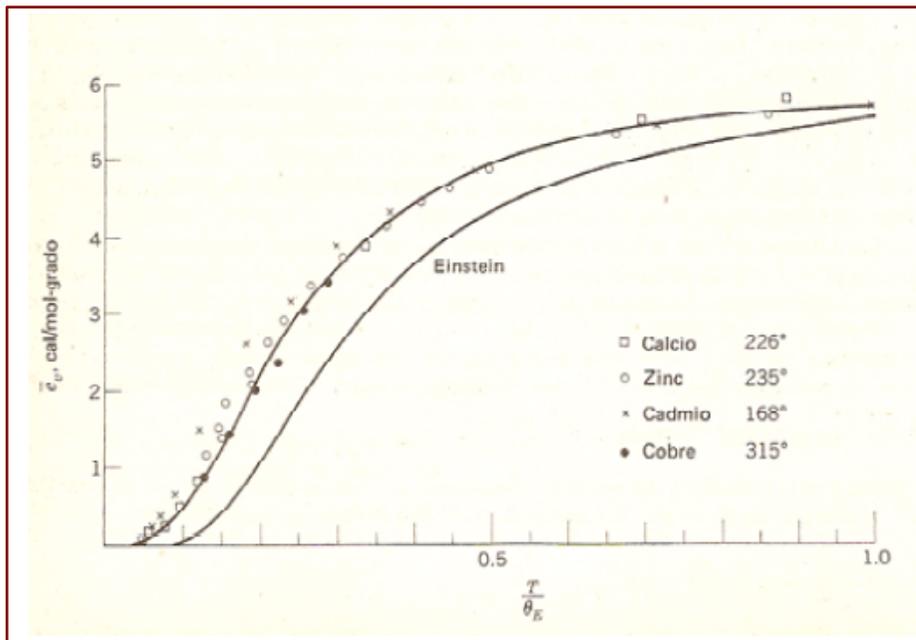
$$C_V = \frac{nN_A}{n} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$$

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

($R=8,314 \text{ J/mol K}$)

CALORE SPECIFICO SOLIDI ELEMENTARIMODELLO DI EINSTEIN

Ciascun atomo è un oscillatore in 3 direzioni a cui attribuisce l'energia media di Planck per I modi di radiazione.



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

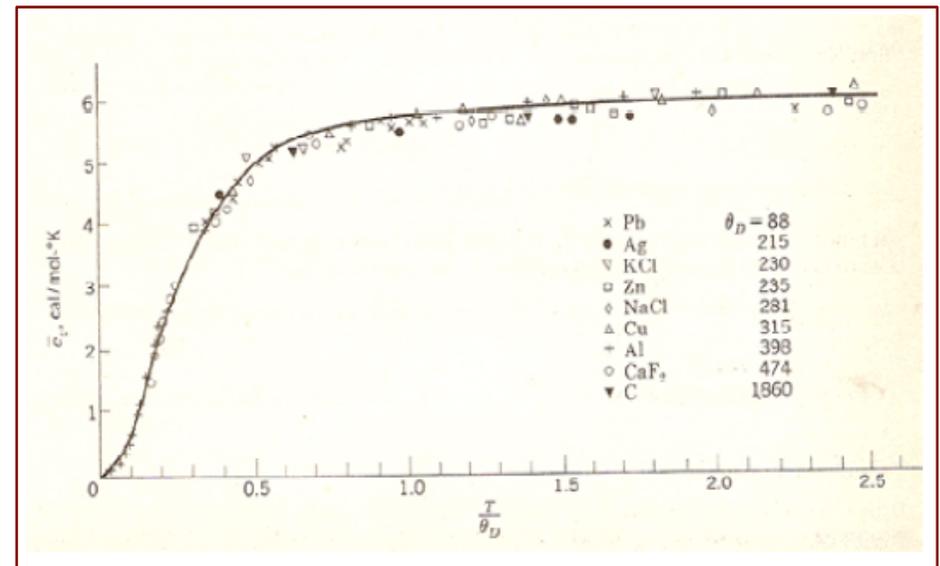
$$E = 3N_A \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{dE}{dT}$$

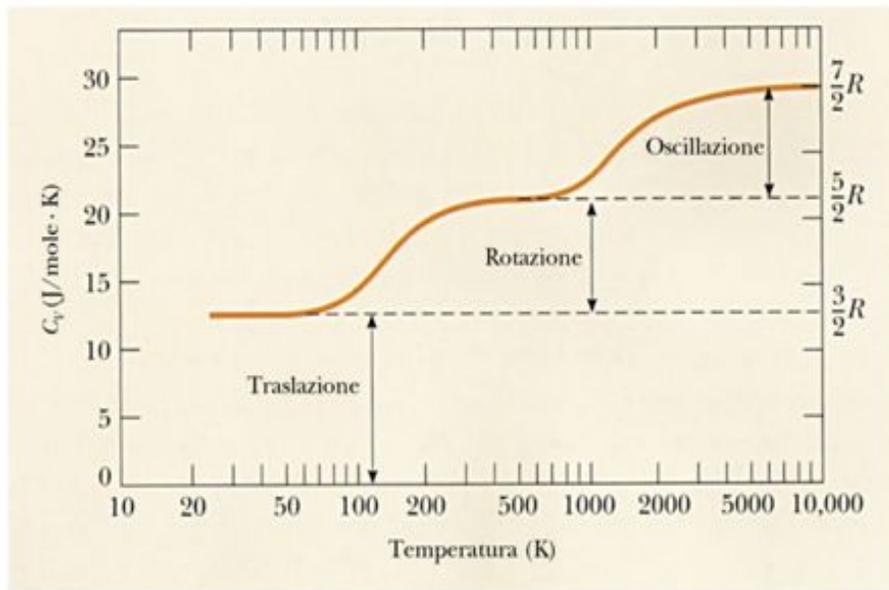
$$c_V = 3R \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

ANOMALIA A BASSE TEMPERATURE : DEBY

Considera i modi di vibrazione dell'intero cristallo il quale può eseguire oscillazioni infinite in base alla teoria dell'elasticità (In realtà $6N$ se si tiene conto della struttura atomica). A ciascun modo è associata una energia media di Planck. Riproduce perfettamente I risultati sperimentali



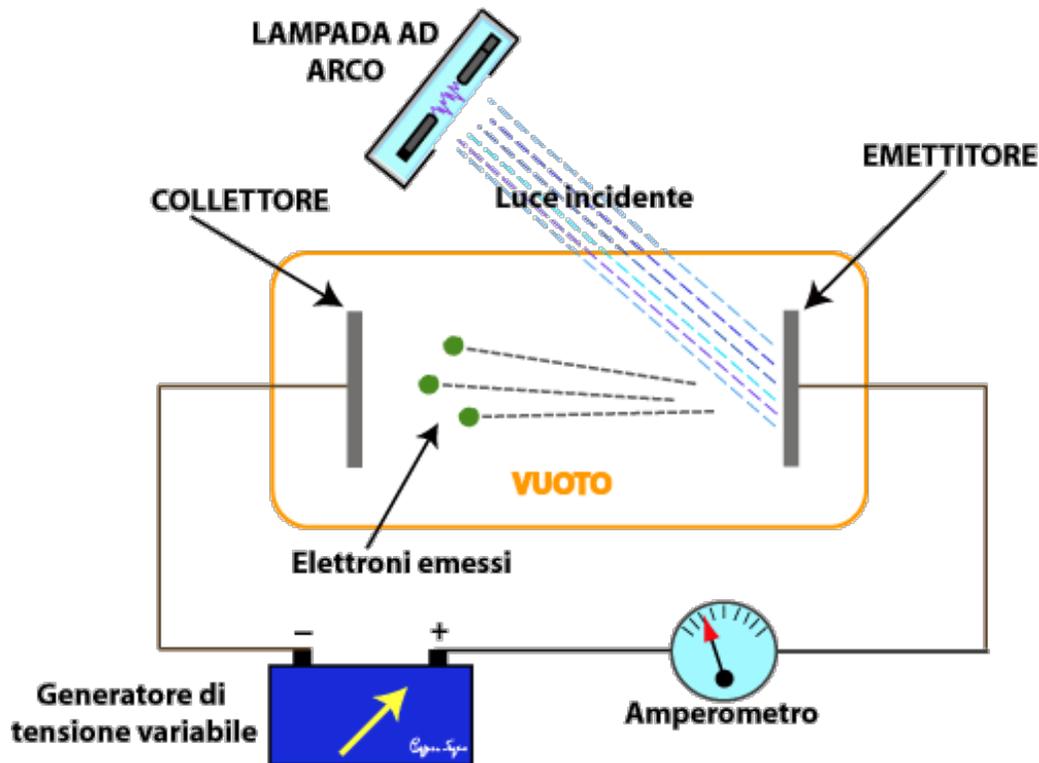
TERMODINAMICA CLASSICA : ANOMALIA GAS IDEALE BIATOMICO



LA CURVA SI DISCOSTA DAL VALORE FORNITO DAL PRINCIPIO DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA $7R/2$ E COMPIE DUE SALTII DOVUTI ALLA QUANTIZZAZIONE DELL'ENERGIA

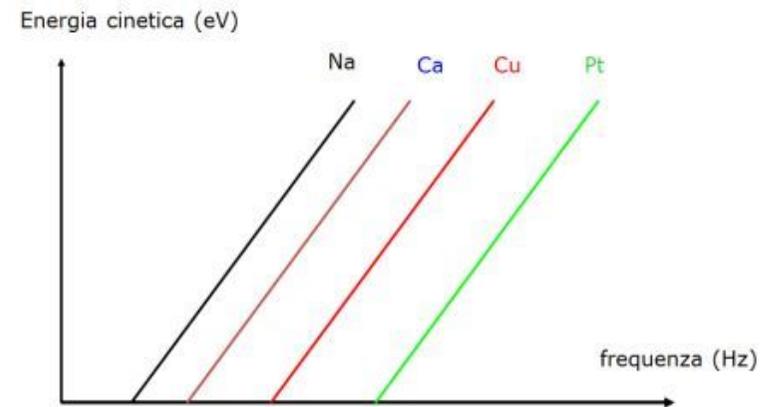
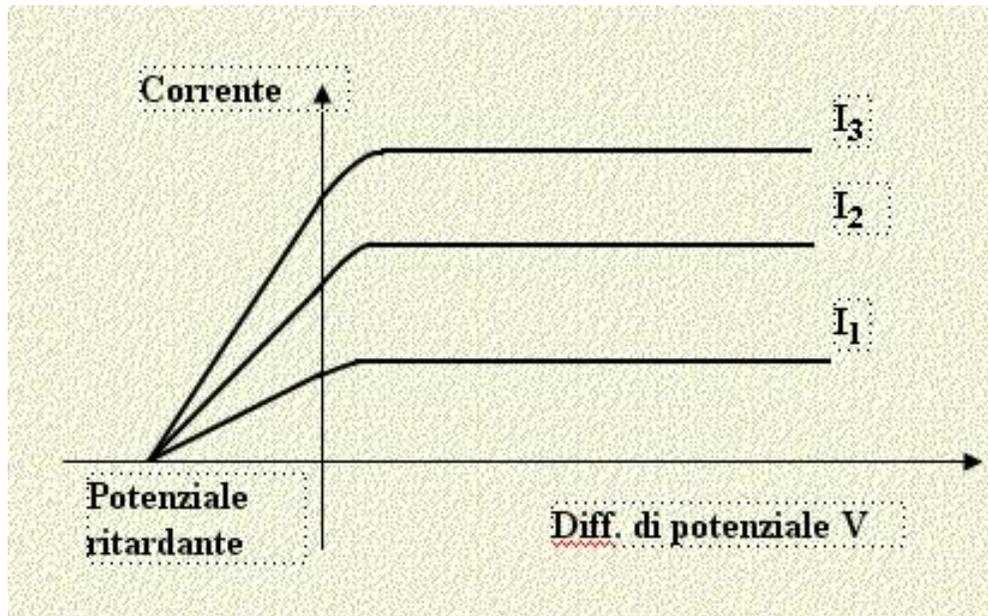
EFFETTO FOTOELETTRICO

ESPERIMENTO DI LENARD (1902)



L'effetto Fotoelettrico fu per la prima volta osservato da Hertz prima del 1880.

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.



RISULTATI NON SPIEGABILI DALLA TEORIA CLASSICA DELLA RADIAZIONE

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 per rallentare 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.

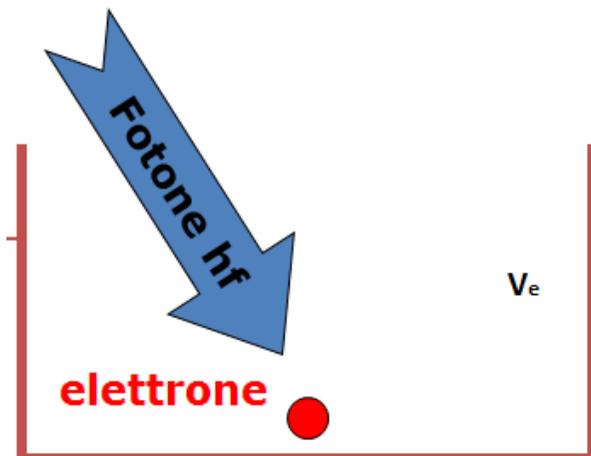
Aumentando quest'ultima si osservava un *aumento del numero* di elettroni emessi (quindi dell'intensità della corrente), *ma non della loro energia*, in evidente contraddizione con le previsioni classiche.

SINTESI DEI 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.

EFFETTO FOTOELETTRICO

RELAZIONE DI EINSTEIN



L'effetto fotoelettrico può essere interpretato come un *urto* tra un fotone e un elettrone (Einstein 1905).

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

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

L'effetto fotoelettrico può essere interpretato come un *urto* tra un fotone, quanto di radiazione, e un elettrone (Einstein 1905).

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

Le difficoltà nell'accettare questa teoria della luce sono molteplici. Infatti se noi consideriamo la luce come una "pioggia" di fotoni, qual'è il significato della "frequenza"? Per misurare la frequenza dobbiamo assumere che la luce sia un'onda e.m.

Appare una evidente contraddizione, ci basiamo sulla teoria ondulatoria per trovare l'energia $h\nu$ del fotone !!!

Inoltre c'era l'esperimento di Young sull'interferenza che aveva decretato la natura ondulatoria della luce.

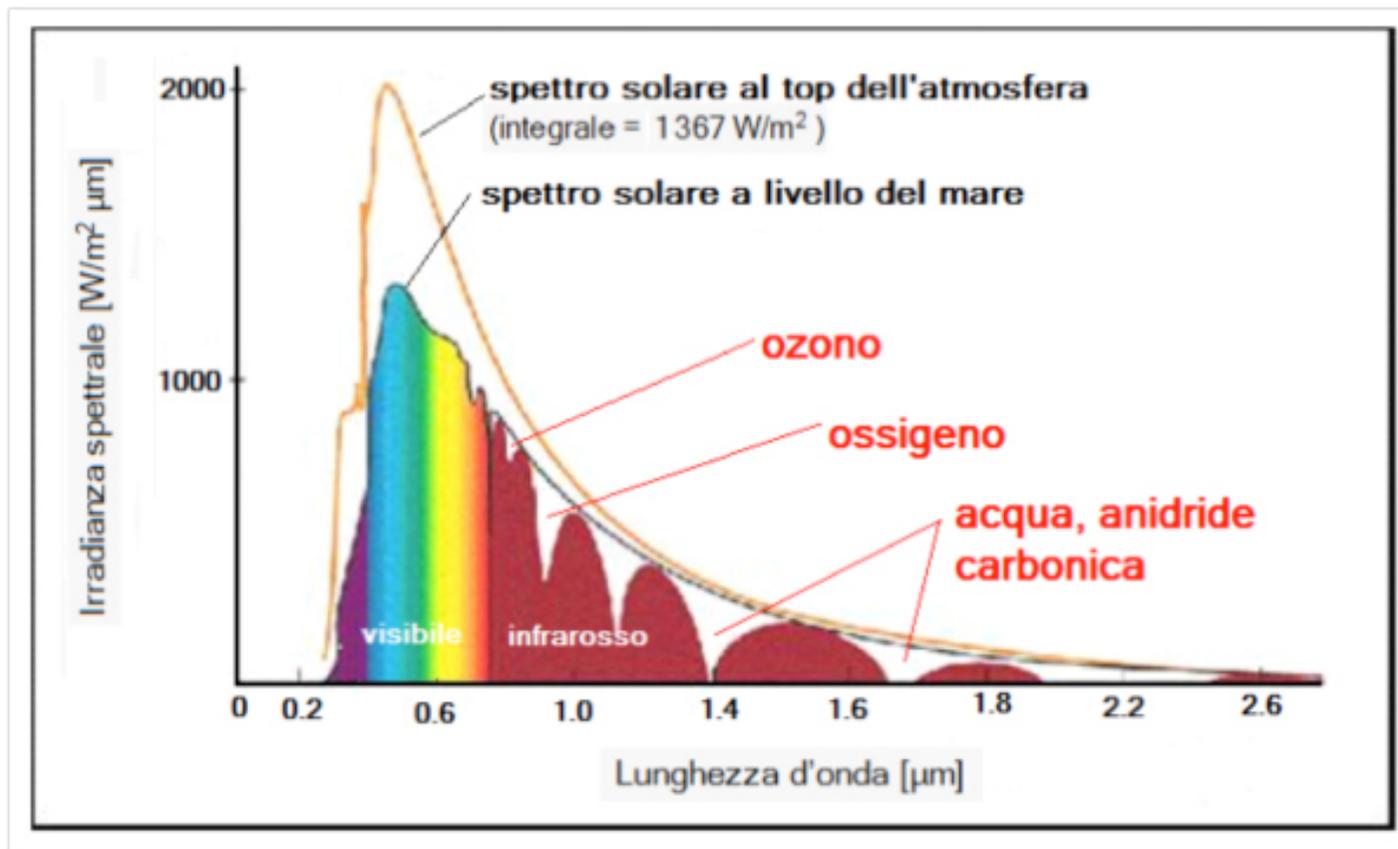
Il punto di vista moderno viene espresso nel seguente modo:

In natura non c'è nulla che in tutti i suoi aspetti possa essere visto solo come un'onda o come una particella. I due aspetti coesistono, sono complementari e non si manifestano contemporaneamente.

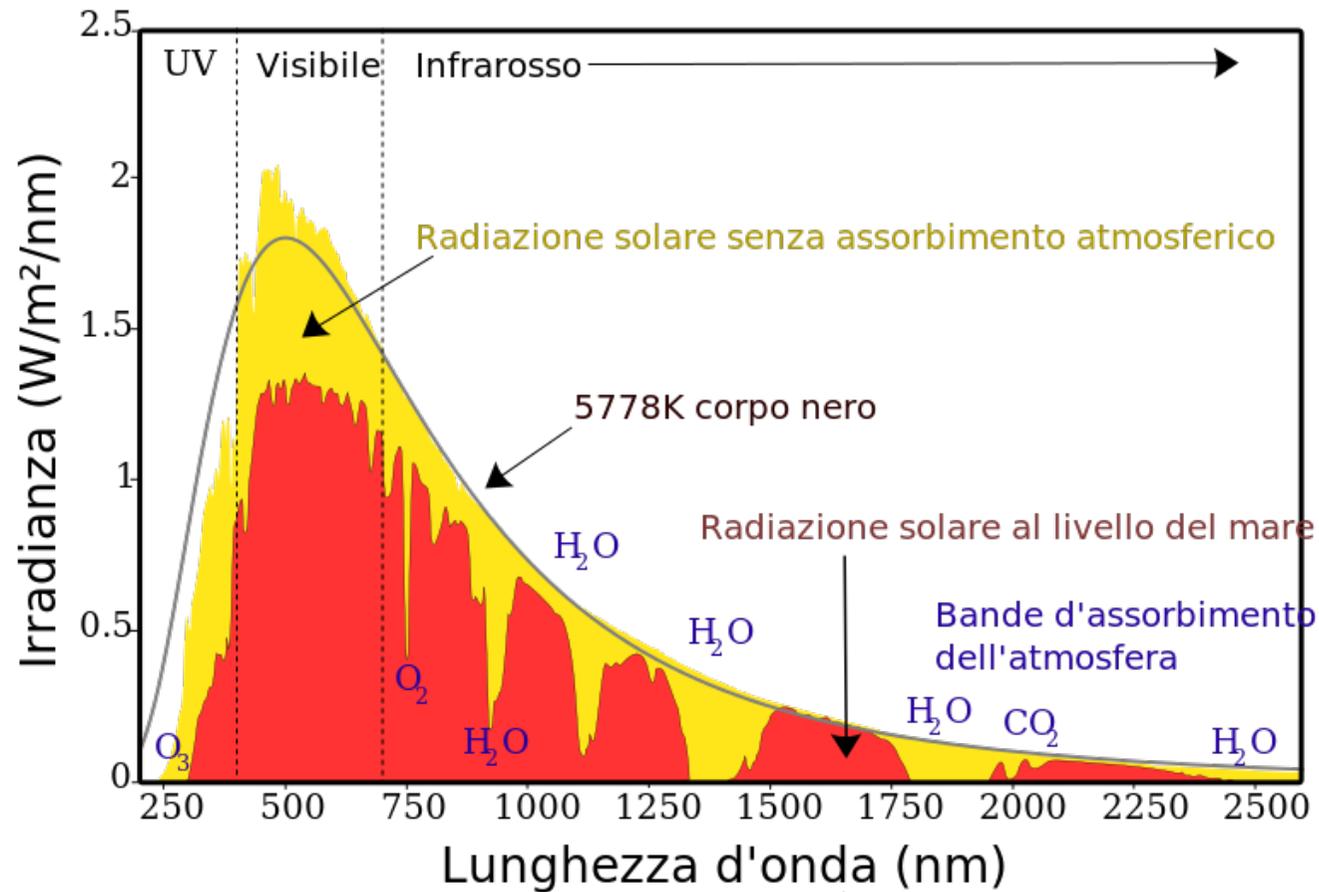
Principio di Complementarità di Bohr (1928)

Il dualismo onda-particella che si applica anche agli elettroni e altre particelle.

SPETTRI DI EMISSIONE E ASSORBIMENTO DEGLI ELEMENTI

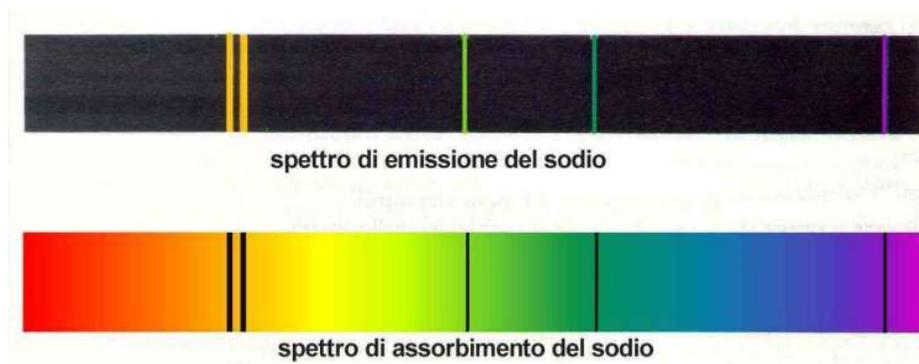


Spettro della radiazione solare (Terra)





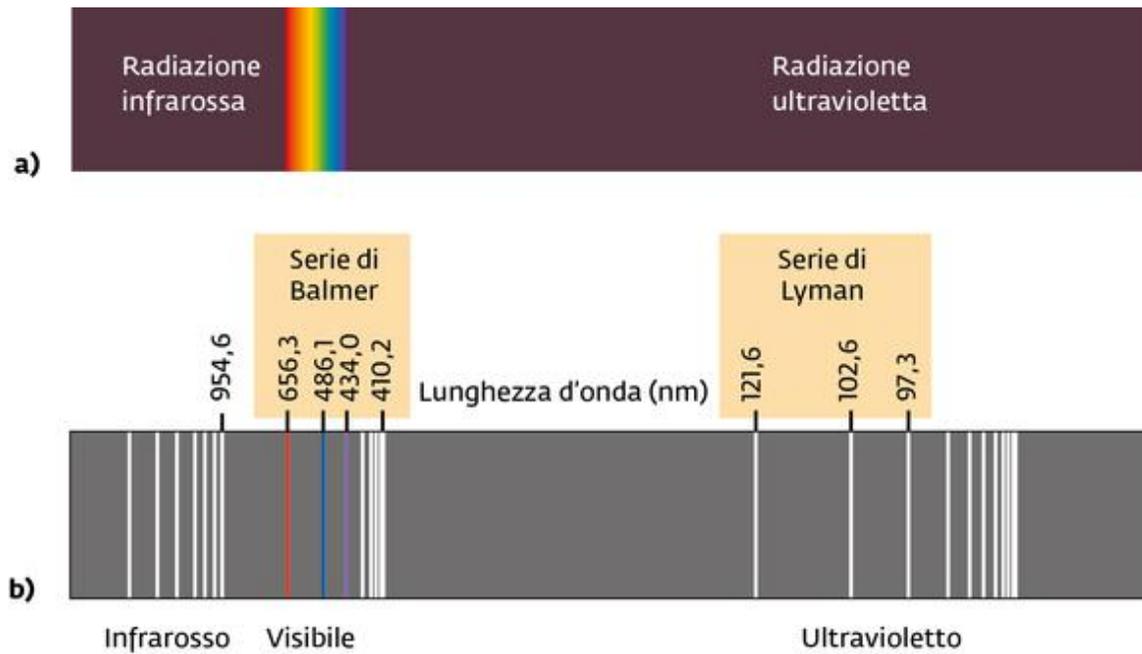
Un gas reso incandescente (in questo caso l'idrogeno), emette energia solo su alcune frequenze. Lo stesso gas esposto ad una luce assorbe le stesse frequenze che emette quando è riscaldato. Uno spettro di assorbimento (righe in alto) è quindi il negativo dello spettro di emissione (righe in basso).



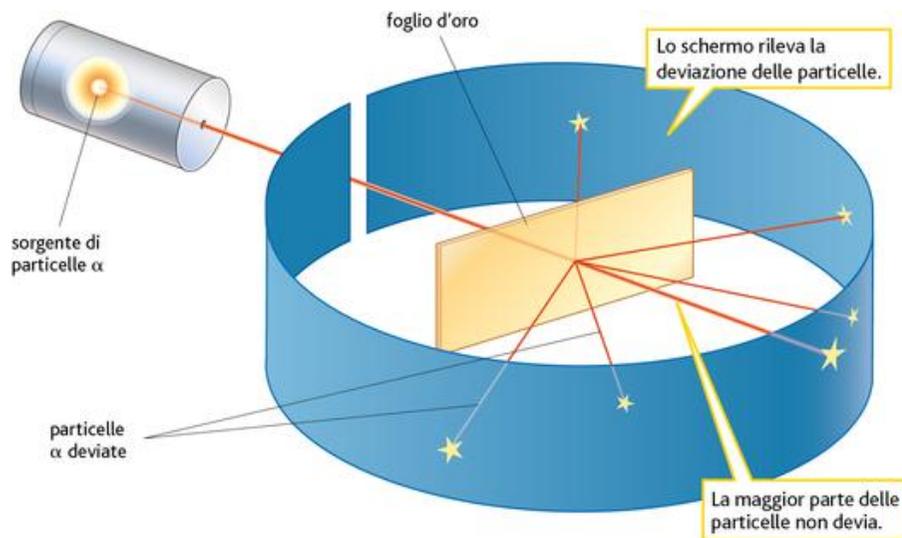
Balmer 1885

$$\lambda = b \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

$b = 3645,6$ Angstrom



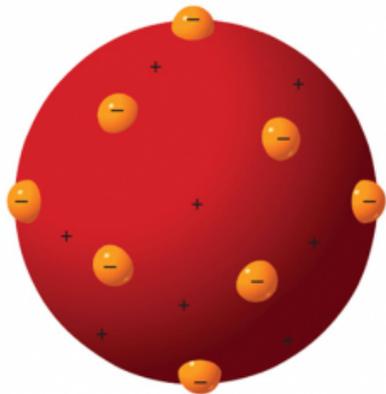
MODELLO ATOMICO RUTHERFORD - BOHR



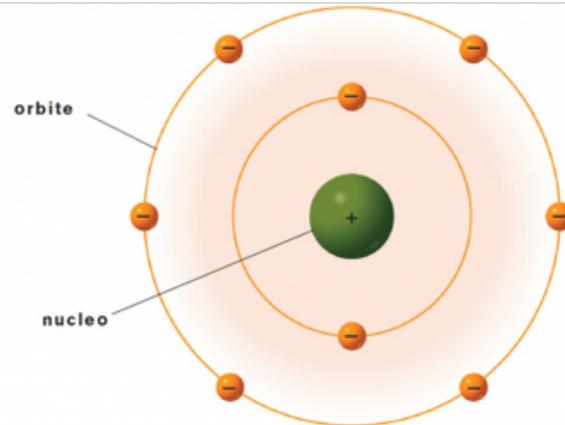
MODELLO ATOMICO DI RUTHERFORD

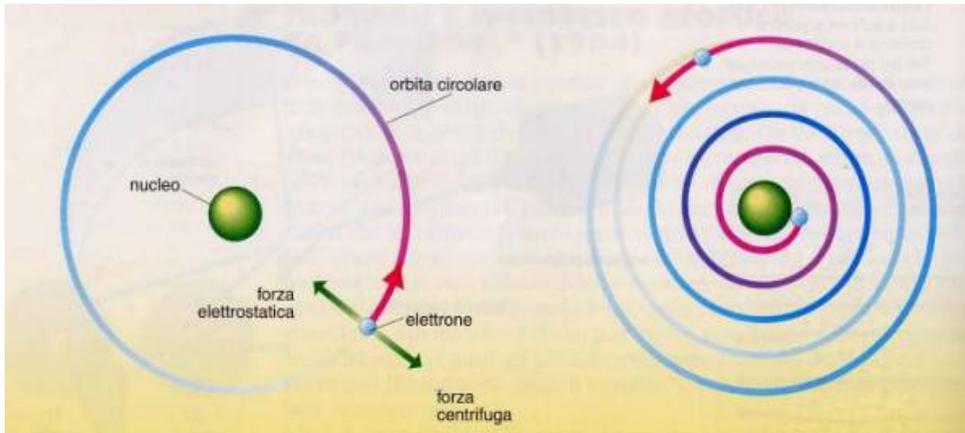
Al modello di Rutherford si pervenne attraverso una serie di esperimenti che portarono a escludere la validità del modello di Thomson. (1911) Dalla distribuzione angolare della riflessione delle particelle alfa, Rutherford concluse che la carica positiva era concentrata in una regione molto piccola al centro dell'atomo, dell'ordine di 10^{-14} , mentre era già noto che le dimensioni dell'atomo erano dell'ordine di 10^{-10} .

Thomson



Rutherford





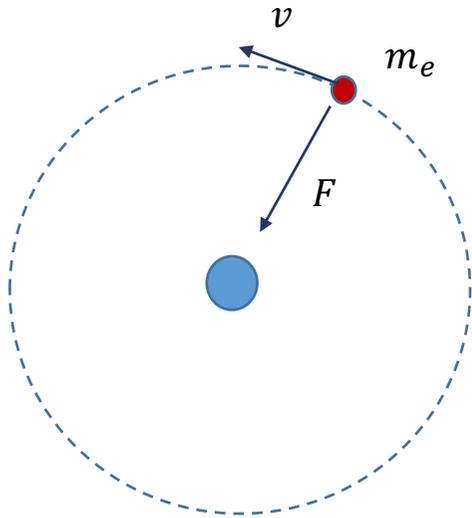
Per superare tali difficoltà Bohr propose un modello di atomo “quantistico”. Egli assume che un elettrone nel campo elettrico del nucleo non può muoversi lungo qualsiasi traiettoria, come prevede il modello planetario classico, ma è limitato solo ad alcune orbite, (stati stazionari), su cui non emette radiazione. L’emissione avviene solo quando un elettrone salta da un’orbita all’altra.

Il modello di Rutherford non risulta compatibile con la teoria classica secondo cui l’atomo non potrebbe essere stabile a causa della spiralizzazione degli elettroni sul nucleo. Inoltre non era in grado di spiegare l’emissione di radiazione strutturata a righe nei fenomeni di emissione.

Se il salto (quantico) avviene tra due stati stazionari di energia iniziale E_i e di energia finale E_f , l’elettrone emette un quanto di radiazione alla frequenza determinata dalla relazione

$$h\nu = E_i - E_f$$

Livelli Energetici nell'atomo di BOHR



$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

$$E_{cin} = \frac{1}{2} m_e v^2$$

$$U_{pot}(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$$

$$E_{cin} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} U_{pot}(r)$$

$$E_{tot} = E_{cin} + U_{pot}(r) = \frac{1}{2} U_{pot}(r)$$

Ad ogni variazione di energia totale corrisponde una variazione di energia potenziale e una variazione del raggio orbitale.

Ipotesi fondamentale di Bohr

Il momento angolare dell'elettrone nel moto orbitale è quantizzato

Il momento angolare è definito da: $l = rm_e v$

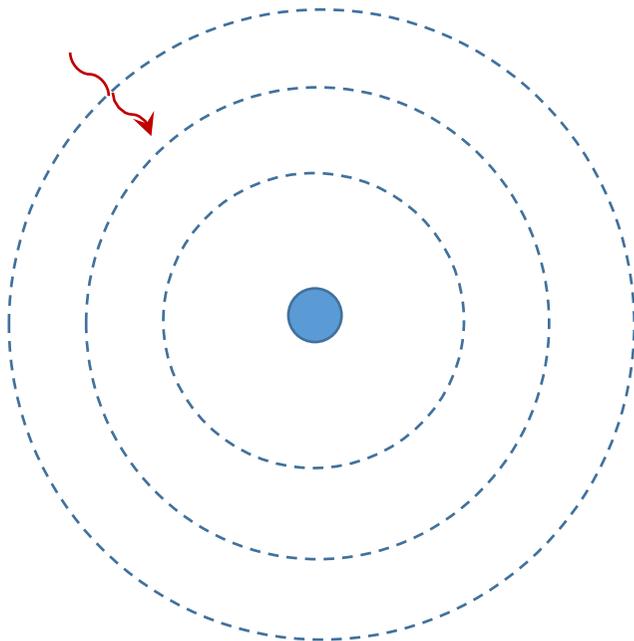
Ipotesi di quantizzazione di Bohr: $l = n \frac{h}{2\pi}$ \Rightarrow $rm_e v = n \frac{h}{2\pi}$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \quad \Rightarrow \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = m_e r v^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{(rm_e v)^2}{rm_e} \quad \Rightarrow \quad \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{l^2}{rm_e}$$

$$r_n = \frac{l^2}{m_e} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \quad \Rightarrow \quad r_n = \frac{n^2}{m_e} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2$$

Sono ammesse solo le orbite stazionarie, l'energia può essere assorbita o emessa mediante un salto da un'orbita all'altra

$$h\nu_{nm} = E_m - E_n$$



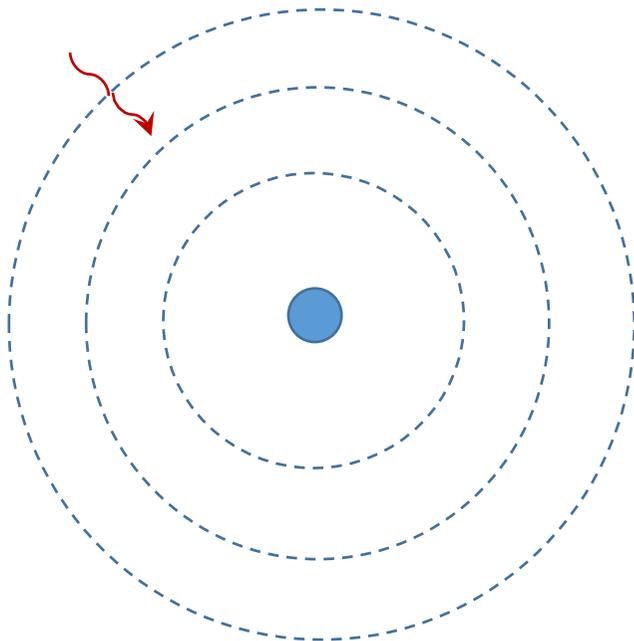
$$r_n = \frac{n^2}{m_e} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2$$

$$E_n = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_n}$$

$$E_n = -\frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{m_e}{\left(\frac{nh}{2\pi}\right)^2}$$

Sono ammesse solo le orbite stazionarie, l'energia può essere assorbita o emessa mediante un salto da un'orbita all'altra

Il raggio inferiore è detto primo raggio di Bohr dell'atomo di idrogeno



$$r_0 = \frac{1}{m_e} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 = 0,529 \text{ Angstrom}$$

$$r_n = n^2 r_0$$

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h} = \frac{1}{2h} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$