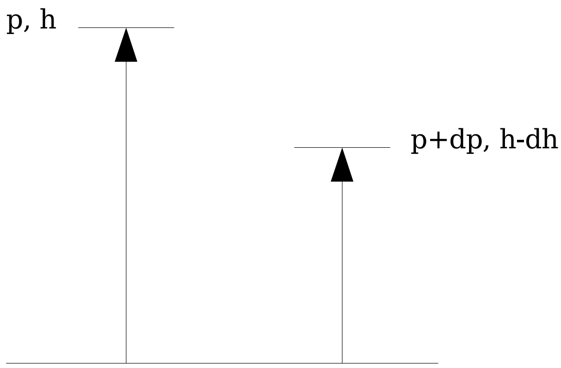
LICEO SCIENTIFICO “P. Ruggieri””

LO SPETTRO DEL CORPO NERO

L'energia media molecolare quantistica

1. La formula barometrica

La variazione della pressione atmosferica passando da un'altezza h ad un'altezza h-dh è:



$$(p+dp)-p=\rho g(h-dh)-\rho g h$$

(1) $$dp=-\rho g\, dh$$

Dalla definizione di densità:

(2) $$\rho=M/V=\frac{Nm}{V}$$

con N il numero di molecole totale e m la massa della singola molecola.

Dalla legge dei gas perfetti: V = nRT/p. Sostituendo nella (2):

(3) $$\rho=\frac{Nm}{\left(\frac{nRT}{p}\right)}=\frac{N_A mp}{RT}=\frac{m}{k_B T}p$$

Sostituendo la (3) nella (1):

$$dp=\frac{-mg}{k_B T}p\, dh$$

Applicando,il metodo di separazione delle variabili:

$$\frac{dp}{p}=\frac{-mg}{k_B T}dh$$

$$\ln(p)=\frac{-mg}{k_B T}h+\ln(C)$$

$$p=C\,\mathrm{e}^{\frac{-mg}{k_B T}h}$$

Posta p(0) = p_o= C si ricava infine:

(4) $$p=p_o\mathrm{e}^{\frac{-mg}{k_B T}h}$$

che fornisce la dipendenza della pressione dell'altezza di un'atmosfera isoterma in un campo gravitazionale.

2. La distribuzione di Boltzmann

Ricordando la legge dei gas perfetti: PV = nRT da questa si ricava il numero di moli per unità di volume n/V = P/RT e, considerando un'atmosfera isoterma, si può osservare che il numero di moli per unità di volume è direttamente proporzionale alla pressione. Ricordando la (4) si può scrivere:

$$\bar{n}=n/V=\bar{n}_0 e^{\frac{-mgh}{k_B T}}$$

Le molecole dell'atmosfera soggette al campo gravitazionale hanno una certa energia E_p = mgh. Fissando l'attenzione su un certo volume isotermico che contiene del gas le cui molecole hanno una energia potenziale E_p è ragionevole supporre che, in quel volume, il numero di molecole che hanno l'energia E_p è dato dalla formula:

$$n=n_0 e^{\frac{-E}{k_B T}}$$

con n_0 il numero di molecole che hanno l'energia potenziale più bassa, E_{p0}.
La somma: $\sum n_i$ cioè la somma di tutti i gruppi i di molecole ci fornisce il numero totale N di molecole. Questa osservazione ci consente di calcolare n_0:

$$N=\sum n_i=\sum n_0 e^{\frac{-E_i}{K_B T}}=n_0\sum e^{\frac{-E_i}{K_B T}}$$

da cui:

$$n_0=\frac{N}{\sum e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}$$

e, sostituendo, si trova l'espressione finale della distribuzione di Boltzmann nel caso di una distribuzione discreta dei valori dell'energia:

(5)
$$n_i=N\cdot\frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

Questa espressione ci fornisce il numero di molecole che hanno energia E_i.

La probabilità che, scelta una molecola, questa abbia energia E_i è:

(6)
$$p(E_i)=\frac{n_i}{N}=\frac{e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}{\sum e^{\frac{-E_i}{k_B T}}}$$

3. L'energia media molecolare quantistica

Considerando l'energia come una variabile aleatoria discreta di cui si conosce la distribuzione (di Boltzmann), calcoliamo l'energia media:

(7) $$\langle E\rangle=\sum p(E_i)\cdot E_i$$

Ora entra in gioco l'ipotesi di Planck. Supponiamo che l'energia venga emessa o assorbita dalle molecole in forma discreta e che valga: $E_i= i\hbar\omega$ con i un intero. Secondo la distribuzione di Boltzmann più è grande i meno numerose sono le molecole che possono assorbire o emettere tutti quei quanti di energia.
Sostituendo la (6) nella (7) con l'ipotesi di Planck:

$$\langle E\rangle=\frac{\sum i\hbar\,\omega\cdot e^{\frac{-i\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum e^{\frac{-i\hbar\omega}{k_B}}}$$

Poniamo, per semplicità, $x= \hbar\omega/k_BT$ e assumiamo che x possa essere considerata una variabile continua. Sostituendo si ottiene:

$$\langle E\rangle=h\,\omega\cdot\frac{\sum ie^{-ix}}{\sum e^{-ix}}$$

Osservando che:

$$\frac{d}{dx}\cdot\ln(\sum e^{-ix})=\frac{1}{\sum e^{-ix}}\cdot\frac{d}{dx}\sum e^{-ix}=\frac{1}{\sum e^{-ix}}\cdot\sum\frac{d}{dx}e^{-ix}=\frac{-\sum ie^{-ix}}{\sum e^{-ix}}$$

si ricava:

$$\langle E\rangle=-h\,\omega\,\frac{d}{dx}\ln\sum e^{-ix}$$

Ora $\sum e^{-ix}$ è una serie geometrica di ragione e^{-x} e la cui somma infinita è:

$$\sum e^{-ix}=\frac{1}{1-e^{-x}}$$

Sostituendo:

$$\langle E\rangle=-h\,\omega\cdot\frac{d}{dx}\ln\frac{1}{1-e^{-x}}=h\,\omega\cdot\frac{d}{dx}\ln(1-e^{-x})=h\,\omega\cdot\frac{e^{-x}}{1-e^{-x}}=\frac{h\,\omega}{e^{x}\cdot(1-e^{-x})}=\frac{h\,\omega}{e^{x}-1}$$

Ricordando che $x= \hbar\omega/k_BT$ si trova l'energia media posseduta da una molecola che può assorbire od emettere quanti di energia $\hbar\omega$ di un insieme di molecole la cui energia totale si distribuisce secondo la distribuzione di Boltzmann:

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

Occorre notare che quando $\hbar$ tende a zero si ottiene $\langle E\rangle = k_BT$ che è l'espressione classica dell'energia media totale (sia potenziale che cinetica) per grado di libertà posseduta da una singola molecola.
Infatti considerando lo sviluppo in serie di MacLaurin di e^x si ha che, se x è piccolo,: $e^x \approx 1 + x$.
Quindi se in precedenza non si è rilevato lo scambio quantistico dell'energia è solo per la piccolezza della costante di Planck (in relatività il discorso è invertito: è la piccolezza delle velocità trattate dall'uomo che non ha reso possibile osservare gli effetti relativistici tra sistemi di riferimento in moto).
Con questa espressione dell'energia media molecolare quantistica è stato possibile

spiegare lo spettro del corpo nero.

4. La distribuzione spettrale dell'intensità di irraggiamento

L'irraggiamento E_e di una superficie da parte di un'onda e.m. è definita come:

$$E_e = \frac{E}{\Delta S \Delta t}$$

dove E è l'energia che, nell'intervallo di tempo Δt, attraversa una superficie piana di area ΔS perpendicolare alla direzione di propagazione dell'onda. Se l'onda e.m. fa un angolo ϑ con la normale alla superficie allora l'irraggiamento diventa:

$$E_e = \frac{E}{\Delta S \Delta t}\cos\vartheta$$

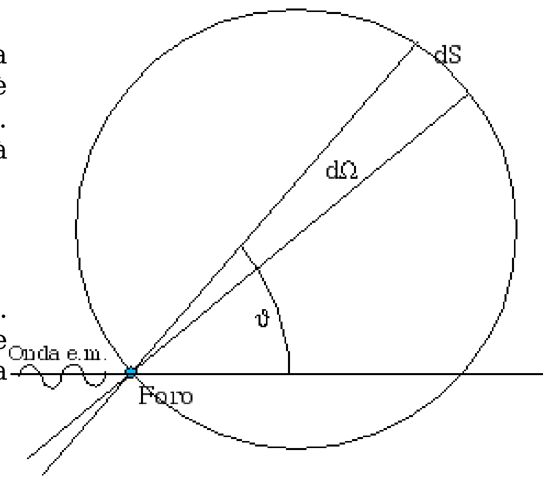
$$E_e = c\cdot\frac{E}{\Delta S \Delta x}\cos\vartheta$$

Nel tempo Δt, l'onda e.m fa uno spazio $\Delta x = c\,\Delta t$; sostituendo Δt si trova:

$$E_e = c\cdot w\cdot\cos\vartheta$$

La quantità $w = E/\Delta S\Delta x = \langle E\rangle/\Delta V$ è la densità di energia. Da cui:

Consideriamo una cavità (corpo nero) sferica con un foro da cui entra la radiazione e.m.



dS è l'elemento di superficie interna della cavità e $d\Omega$ è l'angolo solido sotto cui è visto l'elemento di superficie dal foro. Nella regione delimitata da $d\Omega$ la densità di energia è $w\cdot d\Omega/4\pi$, con w la densità di energia del campo e.m. presente nella cavità supponendo che l'energia nella cavità sia tutta distribuita in modo isotropo.

$$dE_e = c\cdot\frac{w\cdot d\Omega}{4\pi}\cdot\cos\vartheta$$

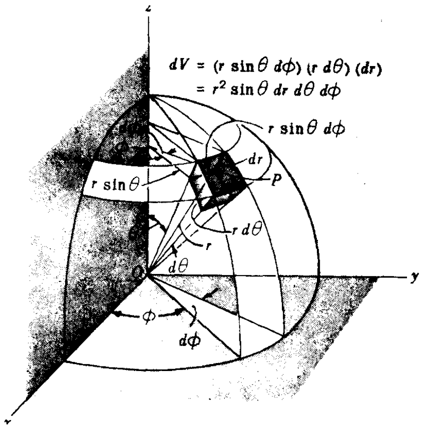
L'irraggiamento della superficie dS è:

$$dE_e = c\cdot\frac{w}{4\pi}\cdot\cos\vartheta\cdot\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\phi$$

L'angolo solido in sistema di coordinate sferiche è:

sostituendo: $d\,\Omega=\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\phi$

$$E_e=c\cdot\frac{w}{4}$$



Si integra ora su φ da zero a 2π e su θ da zero a π/2 e si ha tutto l'irraggiamento ovvero tutta l'energia che arriva nell'unità di tempo sull'unità di area del foro:

(1)

Questa relazione, pur essendo stata dedotta per una cavità sferica, vale per cavità di qualsiasi forma, in quanto si è ragionato soltanto sull'angolo solido sotto cui sono visti i punti della cavità.
Supponiamo ora che la cavità sia di forma cubica e consideriamo un'onda piana che si propaga nella cavità e produca tre onde stazionarie i cui nodi soddisfano le condizioni:

$$k_1 l=n_1\pi \qquad\qquad k_2 l=n_2\pi \qquad\qquad k_3 l=n_3\pi$$

La sovrapposizione delle tre onde stazionarie produce una sola onda stazionaria di vettore d'onda:

$$k=\sqrt{k_1^2+k_2^2+k_3^2}=\frac{\pi}{l}\cdot\sqrt{n_1^2+n_2^2+n_3^2}$$

di lunghezza d'onda:

$$\frac{1}{\lambda}=\frac{k}{2\pi}=\sqrt{k_1^2+k_2^2+k_3^2}=\frac{1}{2l}\cdot\sqrt{n_1^2+n_2^2+n_3^2}$$

e di frequenza:

$$f=\frac{c}{\lambda}=\frac{c}{2l}\cdot\sqrt{n_1^2+n_2^2+n_3^2}$$

con n_1, n_2, n_3 = 1,2,3,4 .....

La frequenza fondamentale è f_0= √3 c/2l (posto n_1= n_2= n_3= 1). L'onda stazionaria che si instaura non è in generale armonica (cioè realizzata con una funzione goniometrica semplice) ma è data dalla sovrapposizione (teorema di Fourier) di numerose onde armoniche e una generica frequenza f si ottiene contando tutte le combinazioni possibili di numeri interi n_1, n_2 e n_3 tali che:

$$n_1^2+n_2^2+n_3^2\leq\frac{4l^2f^2}{c^2}=\frac{4l^2}{\lambda^2}$$

Con il segno di uguaglianza questa è l'equazione di una superficie sferica di raggio R= 2l/λ = 2lf/c in uno spazio tridimensionale di coordinate n_1, n_2 e n_3 che soddisfano alla disuguaglianza: questa ipotesi equivale a supporre λ << l il che è plausibile trattandosi di radiazioni emesse o assorbite da atomi. Le tre variabili discrete n_1, n_2 e n_3 possono allora essere trattate come continue: fissato un raggio r minore di R, il numero di combinazioni rappresentate da punti compresi nella corteccia sferica tra r e r + dr è semplicemente uguale al volume della corteccia sferica e pertanto il numero totale di combinazioni è dato da un ottavo del volume della sfera di raggio R (un ottavo perché n_1, n_2 e n_3 assumono solo valori positivi). In conclusione il numero di modi con frequenza minore o uguale a f è:

$$N_f = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi R^3 = \frac{4\pi f^3 l^3}{3c^3}$$

e, per unità di volume:

$$n_f = \frac{N_f}{l^3} = \frac{4\pi f^3}{3c^3}$$

Questo va moltiplicato per due in quanto, per ogni modo di oscillazione, sono possibili due stati indipendenti di polarizzazione dell'onda e.m.; siamo così arrivati al risultato che, in condizioni di equilibrio, il campo e.m. All'interno della cavità può essere rappresentato come un insieme di oscillatori (o di onde armoniche stazionarie) la cui densità di volume, in funzione della frequenza o della lunghezza d'onda, è:

$$n_f = \frac{8\pi f^3}{3c^3} = n_\lambda = \frac{8\pi}{3\lambda^3}$$

Nell'intervallo di frequenze tra f e f+df, ovvero di lunghezze d'onda tra λ e λ + dλ, gli oscillatori per unità di volume sono:

(2) $$dn_f = \frac{8\pi f^2}{c^3} df = dn_\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} d\lambda$$

e hanno densità di energia:

(1) $$dw = \langle E \rangle \cdot dn_\lambda$$

data dall'energia media per il numero di oscillatori per unità di volume.
Si definisce distribuzione spettrale dell'intensità di irraggiamento del corpo nero la grandezza R(λ,T) tale che R(λ,T)·dλ rappresenta l'irraggiamento del corpo nero nell'intervallo di lunghezze d'onda compreso tra λ e λ + dλ ed è (sostituendo la (1) e la (2)):

$$R(\lambda, t) = \frac{dE_e}{d\lambda} = \frac{c}{4} \cdot \frac{dw}{d\lambda} = \frac{c}{4} \cdot \langle E \rangle \cdot \frac{dn_\lambda}{d\lambda} = \frac{2\pi c}{\lambda^4} \cdot \langle E \rangle$$

sostituendo l'espressione dell'energia media si giunge alla formula di Planck per la densità spetrale dell'intensità di irraggiamento.

Prof. Vito Mario La Bella