

Ottavio Serra
Calori specifici, Effetto fotoelettrico.

Calori specifici dei solidi

Secondo il principio di equipartizione dell'energia di Boltzman , ad ogni grado di libertà di un oscillatore corrisponde un'energia cinetica media pari a $1/2KT$, essendo $K = R/N$ la costante di Boltzman e T la temperatura assoluta. Per un atomo, che ha tre gradi di libertà (le tre coordinate spaziali), l'energia cinetica media è $3/2KT$. Un atomo in un solido monoatomico (metalli, etc) , essendo vincolato nel reticolo cristallino, avrà anche un'energia potenziale il cui valore medio è uguale all'energia cinetica media, pertanto l'atomo avrà un'energia totale media di $3KT$. Una mole di solido monoatomico è formata da N atomi, essendo N il numero di Avogadro, perciò l'energia totale di una mole è $U=3RT$. Il calore molare (a volume costante) è quindi

$$C_v = Ac = \frac{\Delta U}{\Delta T} = 3R.$$

Questa è la famosa legge di Dulong e Petit, che però fallisce completamente alle basse temperature e per solidi di piccolo peso atomico.

Einstein nel 1907 ebbe l'idea di applicare l'ipotesi dei quanti di Plank al problema dei calori specifici. Scritta la legge di Plank nella forma

$$E(\nu, T) = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} [h\nu / (e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1)],$$

si nota che l'energia media di un oscillatore lineare è l'espressione in parentesi quadra, che si riduce al valore classico KT per energia del quanto $h\nu$ piccola rispetto all'energia termica KT .

Seguendo Einstein risulta allora che l'energia di una mole di solido monoatomico sarà

$$U = 3N[h\nu / (e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1)] = 3(R / K)[h\nu / (e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1)].$$

N è il numero di Avogadro, il fattore 3 è dovuto al fatto che un atomo ha, globalmente, 3 gradi di libertà. (Per individuare un punto nello spazio occorrono tre coordinate).

Derivando rispetto a T , si trova

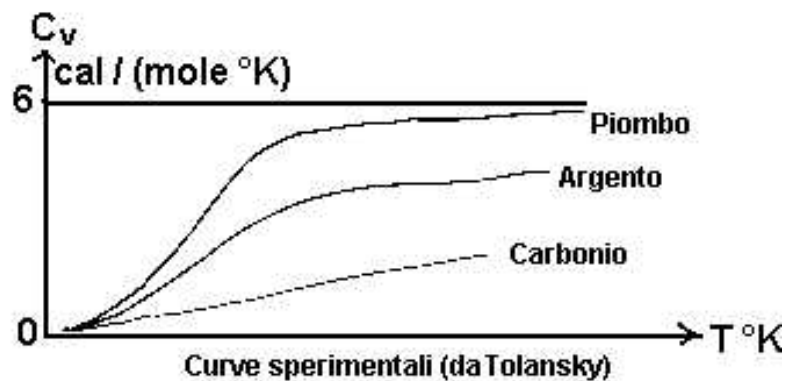
$$C_v = Ac = 3R.e^{\frac{h\nu}{KT}} (h\nu / KT)^2 / [e^{\frac{h\nu}{KT}} - 1].$$

Questa formula è abbastanza d'accordo con le curve sperimentali, ma fallisce alle bassissime temperature, che intanto il fisico Kamerling Onnes era riuscito a realizzare a Leida, in Olanda.

Verso il 1912 Debye, considerando che in un solido ci sono vibrazioni longitudinali e trasversali, e che le frequenze di vibrazione devono avere un massimo dipendente dalla natura del solido, migliorò la formula di Einstein e trovò una formula che si accorda dettagliatamente con i valori sperimentali. In particolare, per temperature prossime allo zero assoluto, la formula giustifica il risultato sperimentale, precedentemente stabilito dallo stesso Debye, che il calore molare (atomico) è proporzionale al cubo della temperatura assoluta. (Vedi grafici nella pagina successiva).

In realtà i problemi non erano finiti. Come mai gli elettroni atomici non contribuiscono con i loro gradi libertà al calore specifico? Per esempio, per la molecola di elio ai tre gradi di libertà traslatoria dell'atomo in blocco si dovrebbero aggiungere i 6 gradi di libertà dei due elettroni orbitali e quindi l'energia cinetica media dovrebbe essere $3/2KT+3KT$ da cui discende che, alle alte temperature alle quali è valida la fisica classica, il calore atomico dell'elio a volume costante dovrebbe essere non $3/2R$, bensì $9/2R$, il che è chiaramente falso. Lo stesso dicasi per le altre sostanze; le cose vanno come se gli elettroni avessero la loro energia *congelata* ai fini del calore specifico.

Solo la teoria quantistica completa di Heisenberg e di Fermi diede conto di questo comportamento.



Effetto fotoelettrico

La spiegazione dell'effetto fotoelettrico, secondo Einstein, è un'immediata conseguenza dell'esistenza dei quanti di luce o fotoni, come effettive particelle che portano energia e quantità di moto, anche se hanno massa zero.

Detta ν la frequenza dei fotoni, h la costante di Planck, si ha:

$$[1] \quad \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - W_e$$

cioè, l'energia cinetica (massima) degli elettroni emessi è uguale all'energia del fotone incidente meno il lavoro di estrazione. Dalla [1] ponendo uguale a zero l'energia cinetica dell'elettrone si ricava la frequenza di soglia:

$$\nu_0 = \frac{W_e}{h}$$

Si capisce come l'energia cinetica degli elettroni emessi dipenda solo dalla frequenza e non dall'intensità del fascio luminoso. Si capisce anche perché l'emissione è praticamente istantanea, per quanto piccola sia l'intensità luminosa. L'intensità luminosa è l'energia di un fotone per il numero di fotoni che in un secondo arrivano sull'unità di superficie del bersaglio e si spiega così come un aumento dell'intensità luminosa, a parità di frequenza, abbia il solo effetto di aumentare il numero di elettroni emessi nell'unità di tempo e quindi la corrente elettrica misurata.

L'atomo di idrogeno secondo Bohr

Dopo gli esperimenti conclusivi di Rutherford e dei suoi discepoli (1911 - 12), non c'era dubbio che l'atomo avesse quasi tutta la massa concentrata nel nucleo (di dimensioni da diecimila a centomila volte minori delle dimensioni atomiche) e che gli elettroni fossero disposti intorno al nucleo come pianeti intorno al Sole. Ma abbiamo visto che in tal caso l'atomo sarebbe stato instabile e, durante la sua brevissima vita, avrebbe dovuto irradiare uno spettro continuo.

Nel 1913 Bohr risolve il problema per l'atomo di idrogeno, mediante una teoria di compromesso tra la fisica classica e la nuova idea dei quanti di Planck.

I postulati avanzati da Bohr sono i seguenti:

- a) l'atomo può esistere in stati stazionari di energia nei quali non irradia (livelli energetici);
- b) l'atomo può passare da un livello energetico a uno più basso, emettendo l'eccesso di energia sotto forma di un fotone di frequenza pari alla differenza di energia dei livelli divisa per la costante di Planck; naturalmente, se assorbe un fotone della giusta energia, passa dal livello energetico inferiore a quello superiore;

c) l'orbita di un elettrone intorno al nucleo è *quantizzata*, cioè non può avere un raggio qualsiasi ma tale che il suo momento angolare sia un **multiplo intero di $h/(2\pi)$** :

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}. \text{ Siccome spesso } h \text{ compare divisa per } 2\pi, \text{ tale rapporto si suole indicare con il}$$

simbolo \hbar , che si legge "h tagliato".

Per il resto Bohr ammette le leggi della meccanica classica e dell'elettromagnetismo.

La teoria è svolta in ambito non relativistico, perché alla fine si trova che, almeno per gli atomi più leggeri, come l'atomo di idrogeno, le velocità orbitali dell'elettrone sono piccole rispetto a quella della luce. Inoltre Bohr si limita per semplicità ad orbite circolari. Siccome le formule sono analoghe per atomi *idrogenoidi*, cioè per atomi che hanno perduto tutti gli elettroni salvo uno (idrogeno neutro, elio ionizzato una volta, litio ionizzato due volte, ecc), noi tratteremo tale caso. Detto Z il numero atomico, la carica nucleare è $+Ze$, la carica dell'elettrone $-e$. Useremo le formule classiche della forza centripeta e dell'energia; ricaveremo invece la quantizzazione dell'orbita dalla legge di De Broglie. Indicheremo inoltre con k la costante di Coulomb $1/4\pi\epsilon_0$, per semplicità di scrittura. ($k \cong 9 \cdot 10^9$).

$$[1] \quad \frac{kZe^2}{r^2} = \frac{mV^2}{r} \quad (\text{Attrazione elettrica} = \text{forza centripeta}).$$

$$[2] \quad E = \frac{1}{2}mV^2 - \frac{kZe^2}{r} \quad (\text{Energia totale}).$$

$$[3] \quad 2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mV} \quad (\text{Perché si formi un'onda stazionaria, la circonferenza deve}$$

contenere un numero intero di lunghezze d'onda. Si noti l'analogia e la differenza con un tubo pieno d'aria chiuso agli estremi; perché si formino onde acustiche stazionarie, la lunghezza del tubo deve contenere un numero intero di *fusi*, cioè un numero intero di semi lunghezze d'onda. Nel caso di una linea chiusa come la circonferenza, le onde si devono raccordare non solo in ampiezza ma anche in fase, cioè per l'onda in ogni punto della circonferenza si richiede la continuità dell'onda e della sua tangente, la derivata).

Risolviendo il sistema delle tre equazioni [1], [2], [3] si ottengono i seguenti risultati:

$$[4] \quad r = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m k Z e^2}$$

$$[5] \quad V = \frac{2\pi k Z e^2}{h n}$$

$$[6] \quad E = -\frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{h^2} \frac{Z^2}{n^2}.$$

Se introduciamo la così detta costante di Rydberg $R = \frac{2\pi^2 m k^2 e^4}{h^2} = 13,6 \text{ eV}$, la [6] si scrive

$$[7] \quad E = -R \frac{Z^2}{n^2} \quad (Z = 1 \text{ per l'atomo di idrogeno}).$$

Dalla [5] si ricava che la massima velocità orbitale dell'elettrone si ha nel primo livello (n=1). Per

l'atomo di idrogeno $V_1 = \frac{2\pi ke^2}{h} = 2,186 \cdot 10^6 \text{ m/s} \approx \frac{1}{137} c$ e si giustifica l'approssimazione

non relativistica. Chiaramente per atomi più pesanti l'approssimazione classica è sempre meno buona e per un elettrone k dell'uranio è essenziale una trattazione relativistica. Ma in ogni caso ci sono buoni motivi per considerare la teoria di Bohr una descrizione provvisoria del comportamento interno degli atomi; solo per l'idrogeno, per l'elio ionizzato e in pochi altri casi la teoria dà risultati quantitativi vicini ai valori sperimentali; fallisce però completamente se l'atomo ha più di un elettrone, per esempio nel caso dell'elio neutro.

Dalla [7] si ricavano le lunghezze d'onda della radiazione emessa da un atomo idrogenoide eccitato, (per esempio con scariche elettriche in un tubo di Plucker) che ritorna allo stato fondamentale. Per l'idrogeno che ritorna a un livello inferiore n' da un livello eccitato n , si ha

$$V_{n,n'} = \frac{E_n - E_{n'}}{h} = R \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) / h \quad (n > n')$$

Per ottenere la lunghezza d'onda si usa la formula $\lambda = \frac{12375}{h\nu}$, λ in \AA , $h\nu$ in eV.

Per $n'=1$ si ha la serie di Lyman $h\nu_{n,1} = R \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)$

Per $n=2$ si ha la riga più intensa o di risonanza $\lambda = 1213 \text{ \AA}$;

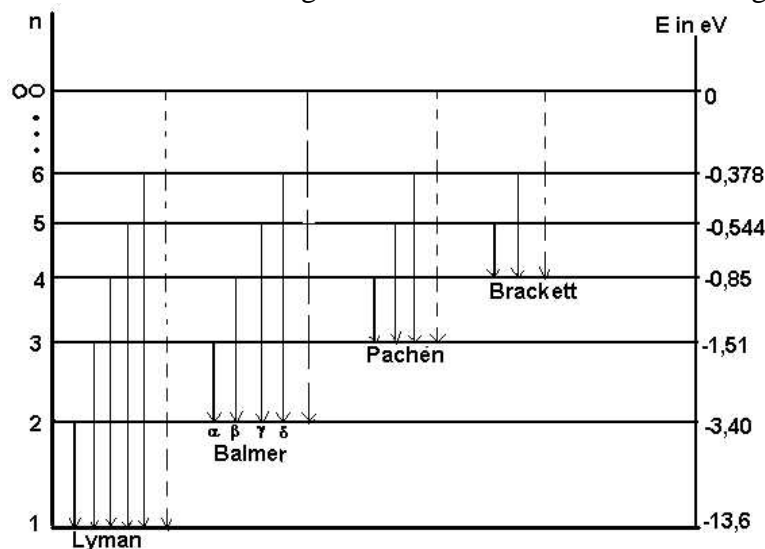
per $n \rightarrow \infty$ si ha la così detta testa di serie (massima frequenza) $\lambda = 910 \text{ \AA}$.

N.B. $n \rightarrow \infty$ significa $E_n \rightarrow 0$, cioè l'atomo è al limite della ionizzazione.

La serie di Balmer, le cui prime quattro righe cadono nel visibile, si ottiene quando l'elettrone cade sul 2° livello dai livelli superiori. Tale serie comprende la riga rossa di risonanza $H\alpha$ la cui lunghezza d'onda è $\lambda = 6550 \text{ \AA}$, la riga verde $H\beta$ di $\lambda = 4853 \text{ \AA}$, la prima riga violetta $H\gamma$ di $\lambda = 4333 \text{ \AA}$, la seconda riga violetta $H\delta$ di $\lambda = 4095 \text{ \AA}$; le altre righe cadono nell'ultravioletto fino alla testa di serie avente $\lambda = 3640 \text{ \AA}$.

L'idrogeno possiede altre serie spettrali, scoperte dopo che si raffinò la tecnica di rivelazione della radiazione infrarossa e delle microonde. La serie di Pachèn si ottiene quando l'elettrone cade sul 3° livello e così via, fino alle onde centimetriche.

Nel disegno è raffigurato lo schema delle righe di emissione dell'atomo di idrogeno



Domanda: in ciascuna serie la riga di risonanza è la più intensa: come mai?

Dal disegno si capisce che, se l'energia fornita all'elettrone è sufficiente a portarlo al limite di ionizzazione, questo ritorna allo stato fondamentale o per tappe successive o direttamente. Segue pertanto che su un gran numero di atomi la riga di risonanza si forma per la partecipazione di una percentuale elevata di atomi e perciò è la più intensa. Per un singolo atomo non si può parlare di percentuale, ma solo di probabilità di transizione; se, per esempio, l'elettrone si trova nel livello 3, esso può tornare al livello 1 con una probabilità $p(3,1)$ oppure con probabilità $p(3,2)$ al livello 2 e poi con probabilità $p(2,1)$ dal secondo al primo livello. Il calcolo di queste probabilità si può fare solo con la meccanica quantistica elaborata dal 1925 al 1930 da Heisenberg, Jordan, Born, Dirac, in base alla quale il calcolo delle probabilità entra nei fondamenti della fisica e non solo, come nella termodinamica statistica, per il calcolo di valori medi delle grandezze relative a una miriade di particelle governate peraltro da leggi deterministiche.

Il calcolo delle probabilità era già stato introdotto da Einstein nel 1917 nello studio dell'emissione di fotoni da un atomo eccitato, distinguendo due tipi di emissione: spontanea e stimolata. Il lavoro pionieristico di Einstein fu poi ripreso verso il 1950, quando i tempi erano tecnologicamente maturi, e portò all'invenzione del laser.

E' curioso il fatto che Einstein fu forse il primo a introdurre concetti probabilistici nei fondamenti della fisica, e poi invece si schierò decisamente contro la cosiddetta interpretazione di Kopenaghen della meccanica quantistica portata avanti da Born e Bohr, in termini essenzialmente probabilistici, anche alla luce del principio di indeterminazione di Heisenberg, cui accenneremo più avanti.

Ricordo che la prima formulazione della meccanica quantistica fu opera di Heisenberg, che introdusse uno schema di matrici per determinare le probabilità di transizione da un livello energetico a un altro, per cui fu chiamata meccanica delle matrici. Subito dopo l'austriaco Erwin Schrodinger formulò la meccanica quantistica sviluppando l'idea di De Broglie di onda associata a una particella, per cui la meccanica quantistica acquistò una forma analoga a quella dell'ottica ondulatoria e fu detta meccanica ondulatoria. Ci si accorse però che la meccanica delle matrici e la meccanica ondulatoria erano due trascrizioni matematiche diverse della stessa teoria, che con Dirac assunse una forma quasi definitiva, mediante la teoria astratta degli operatori lineari e il principio di indeterminazione. In questa formulazione ad ogni grandezza fisica (osservabile) è associato un operatore lineare i cui autovettori (normalizzati) rappresentano i possibili stati fisici (autostati) e i valori che l'osservabile può assumere, ognuno con una opportuna probabilità, sono gli *autovalori* relativi agli autostati. In questa formulazione si possono affrontare in linea di principio tutti i problemi della fisica atomica e della chimica, per esempio il calcolo dei livelli energetici degli atomi a più elettroni, per il quale la teoria di Bohr e Sommerfeld era completamente inadeguata.

Spettri continui.

Se l'elettrone acquista un'energia maggiore o uguale a quella di ionizzazione, esso non è più vincolato al nucleo e la sua energia non è più soggetta a quantizzazione. Perciò al disopra dello spettro di righe si estende uno spettro continuo, anche nel caso dell'idrogeno. Siccome un metallo possiede elettroni liberi, esso emette uno spettro continuo quando è riscaldato; il suo spettro caratteristico di righe è emesso quando il metallo è vaporizzato, per esempio nel *cratere* dell'arco voltaico.

Spettri di emissione e spettri di assorbimento.

L'idrogeno assorbe essenzialmente nell'ultravioletto nell'atmosfera terrestre, essenzialmente nel visibile nell'atmosfera solare: come mai? Intanto diciamo che se un gas, per esempio l'idrogeno, che si trova nel primo livello, o stato fondamentale, è investito da un fascio di luce (monocromatica) i cui fotoni hanno energia insufficiente a portarlo in uno stato eccitato, la luce non viene assorbita, ma diffusa senza variazione di lunghezza d'onda (a meno che non si tratti di raggi X: vedi l'effetto Compton). Se invece ha energia sufficiente a portarlo, supponiamo, al terzo livello, la radiazione

viene assorbita e l'atomo va nel terzo livello. Se poi il fascio è di luce bianca (spettro continuo emesso da un corpo condensato come la luce di una lampada a incandescenza o della fotosfera solare), vengono assorbite le lunghezze d'onda corrispondenti alla differenza di energia tra il livello d'arrivo e quello di partenza. Sulla Terra un gas (in particolare l'atmosfera) si trova a temperature dell'ordine di qualche centinaio di gradi Kelvin, che corrisponde a un'energia termica KT di circa 0,25 eV, perciò l'elettrone periferico dell'atomo è nello stato fondamentale (1° livello dell'atomo di idrogeno) e il gas assorbe righe della serie di Lyman. Sulla Terra l'idrogeno è (parzialmente) opaco nell'ultravioletto e trasparente nel visibile. Nell'atmosfera solare, alla temperatura di circa 6000 °K l'energia termica, per la legge di distribuzione statistica di Boltzman, è sufficiente a portare una apprezzabile percentuale di atomi di idrogeno nel secondo livello, perciò la luce a spettro continuo emessa dalla fotosfera perde per assorbimento anche le righe della serie di Balmer e in particolare le quattro che cadono nel visibile. Perciò, osservando allo spettroscopio la luce solare, si vede lo spettro continuo di emissione solcato da righe nere di assorbimento e ciò permette l'analisi chimica degli elementi presenti nell'atmosfera solare mediante la spettroscopia. Tecniche di assorbimento si usano in laboratorio per l'analisi di sostanze non vaporizzabili, per esempio clorofilla o emoglobina, in soluzione acquosa, che si fa attraversare da luce a spettro continuo.