Termodinamica della radiazione di corpo nero

L. P.

5 Dicembre 2007

La teoria termodinamica della radiazione di corpo nero, sviluppata da Stefan, Boltzmann e Wien negli ultimi decenni del 19° secolo, è di estrema importanza storica. Infatti l'esistenza di questa potente teoria motivò lo studio sperimentale dettagliato dello spettro della radiazione di corpo nero, da parte di Lummer e Pringsheim, e più tardi, con grande accuratezza, da Rubens e Kurlbaum. A loro volta, questi risultati motivarono la teoria di Planck della radiazione di corpo nero, che costituì l'occasione per l'entrata in scena dei quanti.

1. Leggi di Kirchhoff sull'emissione e l'assorbimento della radiazione

Supponiamo che della radiazione elettromagnetica di frequenza angolare ω colpisca un corpo alla temperatura T. Una parte di questa radiazione verrà riflessa e una parte verrà assorbita dal corpo. Detta $I(\omega)$ la potenza della radiazione incidente, la potenza assorbita dal corpo sarà pari a $\alpha(\omega,T)I(\omega)$, che definisce il **coefficiente di assorbimento** $\alpha(\omega,T)$. D'altra parte, trovandosi a temperatura T, il corpo emetterà della radiazione elettromagnetica. Indichiamo con $\mathrm{d}I^{\mathrm{out}}(\omega,T)$ la potenza emessa dall'unità di superficie del corpo in onde elettromagnetiche di frequenza compresa fra ω e $\omega+\mathrm{d}\omega$. Possiamo quindi definire l'emittività $\epsilon(\omega,T)$ del corpo mediante la relazione

$$\mathrm{d}I^{\mathrm{out}}(\omega,T)=\epsilon(\omega,T)\,\mathrm{d}\omega. \tag{1}$$

Kirchoff mostrò che, se il concetto di equilibrio termodinamico vale per l'energia radiante, il rapporto fra $\epsilon(\omega,T)$ e $\alpha(\omega,T)$ è una funzione universale, proporzionale alla **densità spettrale** $\Psi(\omega,T)$ dell'energia radiante all'equilibrio alla temperatura T, cioè alla densità di energia, per unità di volume e di frequenza, contenuta dalla radiazione elettromagnetica di frequenza angolare compresa fra ω e $\omega+\mathrm{d}\omega$.

In effetti, supponiamo che il nostro corpo si trovi contenuto entro una cavità contenente energia radiante, e che tutto il sistema sia in equilibrio alla temperatura T. Allora, istante per istante, il corpo verrà ad essere colpito da radiazione. Per fissare le idee, immaginiamo di ricoprire il corpo con uno schermo riflettente, che rifletta perfettamente la radiazione, tranne per una piccola superficie di area S, che lascia passare solo la radiazione di frequenza angolare compresa fra $\omega + \mathrm{d}\omega$. Quindi il corpo riceve una radiazione di intensità $\mathrm{d}I(\omega, T) = \kappa S \Psi(\omega, T)\,\mathrm{d}\omega$, dove κ è una costante che, come vedremo più avanti, vale $c/4$, dove c è la velocità della luce. Di questa radiazione, ne viene assorbita una frazione $\alpha(\omega, T)$. Quindi la temperatura del corpo cambierebbe, a meno che la potenza $\epsilon(\omega, T) S\,\mathrm{d}\omega$ emessa dal corpo non sia esattamente uguale a $\mathrm{d}I(\omega, T)$. Otteniamo così

$$\epsilon(\omega, T) = \kappa\alpha(\omega, T)\,\Psi(\omega, T). \tag{2}$$

In particolare, se il corpo è perfettamente nero (cioè assorbe totalmente tutte le frequenze che lo colpiscono), si ha $\alpha = 1$, per cui

$$\epsilon(\omega, T) = \kappa\,\Psi(\omega, T). \tag{3}$$

Lo spettro di emissione del corpo nero è quindi proporzionale alla densità spettrale dell'energia radiante alla temperatura T. Questa relazione ci insegna anche come realizzare un corpo perfettamente nero: basta considerare una cavità contenente energia radiante, che comunichi con l'esterno tramite un piccolo foro. In effetti in questo caso siamo perfettamente sicuri che il suo spettro d'emissione sia proprio uguale a $\Psi(\omega, T)$. In pratica, tutte le frequenze che entrano dal foro vengono riflesse un gran numero di volte dalle pareti della cavità fino ad essere prima o poi assorbite.

2. Relazione fra pressione ed energia interna

Consideriamo ora un treno d'onde elettromagnetiche caratterizzato dal vettore $\boldsymbol{k}$ che si muove nella direzione determinata da $\boldsymbol{k}$ alla velocità della luce c. Indichiamo con $\mathcal{E}$ la densità di energia per unità di volume associata a questo treno d'onde. Allora la quantità d'energia trasportata dall'onda, che passa per una superficie di area S normale ad $\boldsymbol{n}$ nell'unità di tempo è data da $\Delta E = \mathcal{E} S c$. Inoltre l'onda elettromagnetica trasporta anche quantità di moto. La quantità di moto trasportata dall'onda attraverso la superficie di area S normale a $\boldsymbol{k}$ è data da $\Delta E\,\boldsymbol{k}/(ck)$. Più in generale, indicando con $\boldsymbol{n}$ il vettore normale alla superficie considerata, la quantità di moto trasportata dall'onda che passa attraverso questa superficie è data da $\Delta E\,\boldsymbol{k} S\cos\theta/ck = \mathcal{E}\,S\cos\theta\,\boldsymbol{k}/k$, dove θ è l'angolo compreso fra $\boldsymbol{k}$ e $\boldsymbol{n}$.

Supponiamo adesso che la radiazione sia contenuta in una cavità cubica dalle parati riflettenti, poste in $x = \pm L/2$, $y = \pm L/2$, $z = \pm L/2$. A un'onda di vettore d'onda $\boldsymbol{k} = (k_x, k_y, k_z)$, con $k_x > 0$, che si dirige verso la parete posta in $x = L/2$, è associata l'onda riflessa di vettore d'onda $\boldsymbol{k}' = (-k_x, k_y, k_z)$ che se ne allontana. Quindi la quantità di moto dell'onda è variata, e questo è dovuto al fatto che la parete esercita una forza sull'energia radiante. Questa forza è pari alla variazione della quantità di moto subita dall'onda nell'unità di tempo. Usando la relazione appena ottenuta, si ha $\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{k}} = -2\mathcal{E}\,S\cos^2\theta\,\boldsymbol{i}$, dove $\boldsymbol{i}$ è il versore dell'asse x.

La pressione esercitata dalla parete sulla radiazione si ottiene sommando questo contributo su tutti i valori di $\boldsymbol{k}$ relativi alla radiazione che colpisce la parete considerata (in cui cioè $k_x > 0$), e dividendo per l'area L^2 della parete. Supponendo una distribuzione isotropa della radiazione, questo corrisponde a $-2\mathcal{E}\,\langle\cos^2\theta\rangle\,\boldsymbol{i}$, dove $\langle\cos^2\theta\rangle$ è dato da

$$\left\langle \cos^2\theta \right\rangle = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi/2} \mathrm{d}\theta\,\sin\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi\ \cos^2\theta = \frac{1}{6}. \tag{4}$$

Questo risultato si può ottenere mediante un calcolo esplicito, o tenendo presente che esso corrisponde alla metà del valor medio di k_x^2 diviso per k^2, valutato a k fisso su tutte le direzioni: e questo valor medio è evidentemente pari a $k^2/3$.

Da questo ragionamento, otteniamo la relazione fra la pressione p esercitata dalla radiazione e la densità E/V della radiazione stessa:

$$p = \frac{1}{3}\frac{E}{V}. \tag{5}$$

3. Teorema del viriale

È istruttivo derivare questa relazione con un altro procedimento, che fa uso del teorema del viriale. Deriviamolo dapprima per un sistema di particelle libere di massa m, contenute entro un recipiente cubico di volume V. Consideriamo la quantità

$$K = \sum_i \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{p}_i. \tag{6}$$

Calcoliamone la derivata rispetto al tempo. Si ha

$$\begin{aligned} \dot{K} &= \sum_i \dot{\boldsymbol{r}}_i \cdot \boldsymbol{p}_i + \sum_i \boldsymbol{r}_i \cdot \dot{\boldsymbol{p}}_i \\ &= \sum_i \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i + \sum_i \frac{p_i^2}{m}. \end{aligned} \tag{7}$$

Calcoliamo adesso la media temporale di questa relazione su un tempo molto lungo, per un gas all'equilibrio. Poiché il sistema è all'equilibrio, $K \simeq$ const., e quindi $\overline{\mathrm{d}K/\mathrm{d}t} \to 0$. Quindi all'equilibrio si ha

$$\overline{E_{\mathrm{kin}}} = \overline{\sum_i \frac{p_i^2}{2m}} = -\frac{1}{2}\overline{\sum_i \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i}. \tag{8}$$

La media che appare a secondo membro è chiamata **viriale**. Nel caso di particelle indipendenti contenute entro un recipiente, essa può essere calcolata come segue. Consideriamo le pareti parallele al piano yz, una posta in x, l'altra in $x - L$. In corrispondenza della prima, si ha $\sum_i \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{F}_i = -pL^2\,x$, e l'altra dà $pL^2(x - L)$. La somma dei due contributi è quindi $-pL^3 = -pV$. Sommando sulle altre facce otteniamo finalmente $-3pV$. Quindi

$$\overline{E_{\mathrm{kin}}} = \frac{3}{2}pV. \tag{9}$$

Nel caso dell'energia radiante, dobbiamo tenere conto del fatto che $\dot{\boldsymbol{r}}_i \cdot \boldsymbol{p}_i = cp_i = \varepsilon_i$, per cui il secondo termine della (7) è uguale all'energia totale. Quindi, invece della (9) abbiamo

$$E = 3pV, \tag{10}$$

come volevamo dimostrare.

4. Legge di Stefan-Boltzmann

Sulla base di questo risultato, possiamo ottenere la relazione fra la densità di energia per unità di volume e la temperatura assoluta. Sappiamo infatti che la pressione esercitata dalla radiazione è indipendente dal volume, per cui

$$E = 3p(T)\,V.$$

D'altra parte, si ha in generale‡

$$\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \tag{11}$$

Quindi

$$T\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 4p,$$

ovvero

$$p \propto T^4, \tag{12}$$

che equivale a $E \propto T^4$ per una cavità di volume fissato. Questa relazione è nota come **legge di Stefan-Boltzmann**. Si può scriverla facendo intervenire la costante universale σ_S che esprime l'energia irradiata per unità di superficie e di tempo da un corpo nero alla temperatura T. Poiché l'intensità dell'energia irradiata I è espressa in funzione della densità E/V dell'energia radiante mediante la§

$$I = \frac{c}{4}\frac{E}{V}. \tag{13}$$

Abbiamo così ottenuto il valore della costante κ che esprime la potenza emessa in funzione della densità spettrale. Otteniamo così

$$I = \frac{3}{4}cp = \sigma_\mathrm{S}T^4, \tag{14}$$

dove la **costante di Stefan** σ_S vale

$$\sigma_\mathrm{S} = 5.670\ 10^{-8}\ \mathrm{W/m^2K^4}. \tag{15}$$

‡ Per ottenere questa relazione, si consideri un piccolo ciclo di Carnot, operante fra le temperature T e $T + \mathrm{d}T$, e fra i volumi V e $V + \mathrm{d}V$. Il lavoro compiuto nel ciclo è pari a $\not{d}W = (p + \mathrm{d}p)\,\mathrm{d}V - p\,\mathrm{d}V = \partial p/\partial T)_V\,\mathrm{d}T\,\mathrm{d}V$. D'altra parte, per il principio di Carnot, esso è anche uguale al calore $\not{d}Q$ assorbito alla temperatura più elevata per il rendimento $\eta = \mathrm{d}T/T$. Utilizzando il primo principio, si ha $\not{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}W = \partial E/\partial V)_T\,\mathrm{d}V + p\,\mathrm{d}V$. Quindi $T\ \not{d}W = T\partial p/\partial T)_V\,\mathrm{d}V\,\mathrm{d}T = (\partial E/\partial V)_T + p)\,\mathrm{d}V\,\mathrm{d}T$.

§ Il fattore $1/4$ in questa espressione deriva dal fatto che l'energia irradiata da una superficie di area S è diretta in tutte le direzioni. Un'onda di vettore d'onda $\boldsymbol{k}$ passa attraverso una superficie di sezione apparente pari a $S\cos\theta$, dove θ è l'angolo fra $\boldsymbol{k}$ e la normale alla superficie. Mediando $\cos\theta$ su tutte le direzioni possibili dell'onda uscente si ottiene $1/4$.

5. Espansione adiabatica e legge di spostamento di Wien

Supponiamo adesso che il volume della cavità in cui si trova l'energia radiante venga aumentatato adiabaticamente da V a $V + \mathrm{d}V$. In questa situazione, il primo principio della termodinamica implica che l'energia interna E diminuisca di una quantità pari al lavoro infinitesimo $\not{d}W$ compiuto dal sistema: si ha così

$$\mathrm{d}E = -p\,\mathrm{d}V.$$

In conseguenza di questa diminuzione, anche la pressione diminuirà. Dato che $E = 3pV$, avremo

$$\mathrm{d}E = 3\mathrm{d}\,(pV) = 3p\,\mathrm{d}V + 3V\,\mathrm{d}p.$$

Quindi

$$V\,\mathrm{d}p = -\frac{4}{3}p\,\mathrm{d}V,$$

ovvero

$$p^{3/4}V = \mathrm{const.} \tag{16}$$

Poiché $p \propto T^4$, questa equazione implica anche

$$T^3V = \mathrm{const.} \tag{17}$$

Indichiamo con $\Psi(\omega, T)$ la **densità spettrale** della radiazione, cioè l'energia, per unità di volume e unità di frequenza angolare, delle onde elettromagnetiche di frequenza angolare compresa fra ω e $\omega + \mathrm{d}\omega$. L'energia totale contenuta nella cavità può essere espressa in termini di $\Psi(\omega, T)$, mediante la

$$E = V \int \mathrm{d}\omega\ \Psi(\omega, T). \tag{18}$$

Wien fece l'ipotesi che l'espansione adiabatica dell'energia radiante agisse allo stesso modo su tutte le frequenze. In questo modo la densità spettrale $\Psi(\omega', T')$ nella cavità dopo l'espansione deve poter essere espressa semplicemente in funzione della densità spettrale $\Psi(\omega, T)$ prima dell'espansione, se le frequenze ω' e ω si corrispondono. Ora, dato che $\omega = ck$, e che k è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda, ci aspettiamo che $\omega' = \omega/\eta$, dove $\eta = (1 + \mathrm{d}V/3V)$ è il fattore di cui si sono dilatate le lunghezze. D'altra parte, la (17) dice che, in corrispondenza di questa dilatazione, la temperatura passa da T a $T' = T/\eta$. Inoltre, per la legge di Stefan-Boltzmann, si ha

$$\int \mathrm{d}\omega'\ \Psi(\omega', T') = \left(\frac{T'^4}{T^4}\right) \int \mathrm{d}\omega\ \Psi(\omega, T).$$

Quindi, se è possibile fare corrispondere le frequenze in questa espressione, secondo l'ipotesi di Wien, si deve avere

$$\Psi\left(\frac{\omega}{\eta}, \frac{T}{\eta}\right) = \frac{1}{\eta^3}\,\Psi(\omega, T). \tag{19}$$

Ponendo $\eta = T$ in questa espressione, e risolvendo rispetto a $\Psi(\omega, T)$, otteniamo

$$\Psi(\omega, T) = T^3\Psi\left(\frac{\omega}{T}, 1\right) = T^3\psi\left(\frac{\omega}{T}\right). \tag{20}$$

Questo risultato è noto come **legge di spostamento di Wien**. La densità spettrale della radiazione di corpo nero è quindi espressa da una funzione universale di una sola variabile. Inoltre le frequenze caratteristiche, in particolare la frequenza cui corrisponde la radiazione più intensa, sono proporzionali alla temperatura assoluta T. Questi risultati seguono dalle leggi della termodinamica, dell'ipotesi di isotropia, e dalla **legge di dispersione** $\omega = ck$, associata alla relazione $\boldsymbol{P} = \mathcal{E}\,\boldsymbol{k}/ck$.

Dalle prime misure della densità spettrale della radiazione di corpo nero si osservò che essa decresce esponenzialmente alle grandi frequenze. Per la legge di spostamento di Wien, il coefficiente che moltiplica ω all'esponente deve essere inversamente proporzionale a T. Si ottiene così una legge della forma

$$\Psi(\omega, T) \approx \mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_{\mathrm{B}}T}, \tag{21}$$

dove la costante di Boltzmann k_{B} è stata introdotta per comodità. In questa espressione appare la costante universale $\hbar$, di dimensioni energia $\times$ tempo, che è chiamata **costante di Planck**. Le misure più recenti danno per essa il valore

$$\hbar = 1.054527\;10^{-34}\ \mathrm{Js}. \tag{22}$$

Notiamo che, se la termodinamica classica ci permette di concludere che esiste una densità spettrale universale $\Psi(\omega, T)$ che soddisfa la legge di spostamento di Wien, essa non ci dice nulla della sua forma. Tuttavia la legge di spostamento di Wien implica l'esistenza di una costante universale delle dimensioni di $\hbar$, almeno fin tanto che $\psi(x)$ non è una semplice potenza.