



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

ΑΝΟΙΚΤΑ ακαδημαϊκά
μαθήματα ΠΠ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ Ι

Ενότητα 2 Αδυναμίες της Κλασικής Μηχανικής

Δημήτρης Κονταρίδης
Αναπληρωτής Καθηγητής

Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Ενδεικτική βιβλιογραφία

1. **ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ**
P.W. Atkins, J. De Paula
(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014
2. **ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΦΥΣΙΚΗ**
Στέφανος Τραχανάς
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2012
3. **PHYSICAL CHEMISTRY: A Molecular Approach**
D.A. McQuarrie, J.D. Simon
University Science Books, Sausalito, California, 1997
4. **PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY**, 2nd Edition
H. Kuhn, H.-D. Forsterling, D.H. Waldeck
John Wiley & Sons, Inc., 2000

Αδυναμίες της Κλασικής Μηχανικής

Αδυναμίες της Κλασικής Μηχανικής

Σύμφωνα με τις αρχές της Κλασικής Μηχανικής,

- Είναι δυνατή η **πρόβλεψη** της ακριβούς **τροχιάς** ενός σωματιδίου (θέση και ορμή) σε κάθε χρονική στιγμή.
- Η μεταφορική, περιστροφική και δονητική **ενέργεια** μπορούν να λάβουν **οποιαδήποτε τιμή**, με κατάλληλη επιλογή των δυνάμεων που επενεργούν στο σωματίδιο.

Τα συμπεράσματα αυτά συμφωνούν με την καθημερινή εμπειρία. Δεν μπορούν όμως να επεκταθούν σε μικροσκοπικό (ατομικό) επίπεδο, όπως αποδεικνύεται από μια σειρά πειραματικών αποτελεσμάτων:

- Ακτινοβολία μέλανος σώματος
- Φαινόμενο Compton
- Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο
- Θερμοχωρητικότητα
- Φάσματα των ατόμων και των μορίων

Τα αποτελέσματα δείχνουν πως τα μικροσκοπικά συστήματα δεν μπορούν να ανταλλάξουν ενέργεια με το περιβάλλον με συνεχή τρόπο, αλλά μόνο σε καλά καθορισμένες, **διακριτές** ποσότητες.

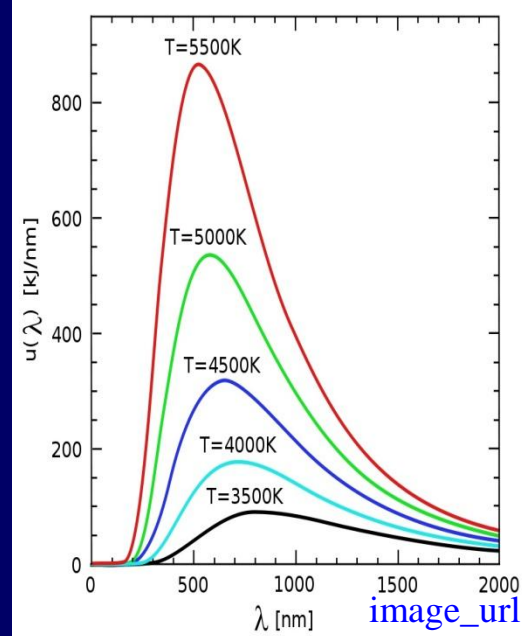
Ακτινοβολία μέλανος σώματος

Κάθε θερμό σώμα ($T > 0$) εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

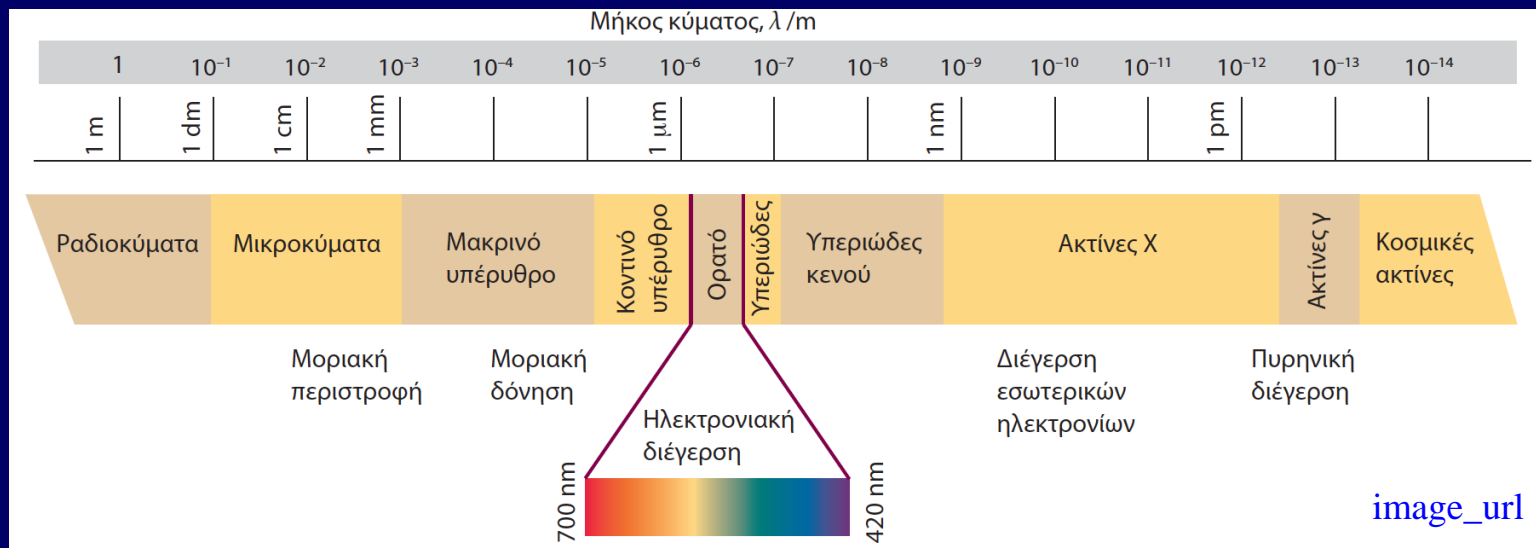
Σε υψηλές θερμοκρασίες, ένα σημαντικό μέρος της ακτινοβολίας αυτής βρίσκεται στην **ορατή** περιοχή.

Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού της ακτινοβολίας στην **υψηλότερης** ενέργειας περιοχή του **υπεριώδους**.

Οι καμπύλες προσιδιάζουν σε ένα ιδανικό υλικό εκπομπής, που ονομάζεται **μέλαν σώμα**.

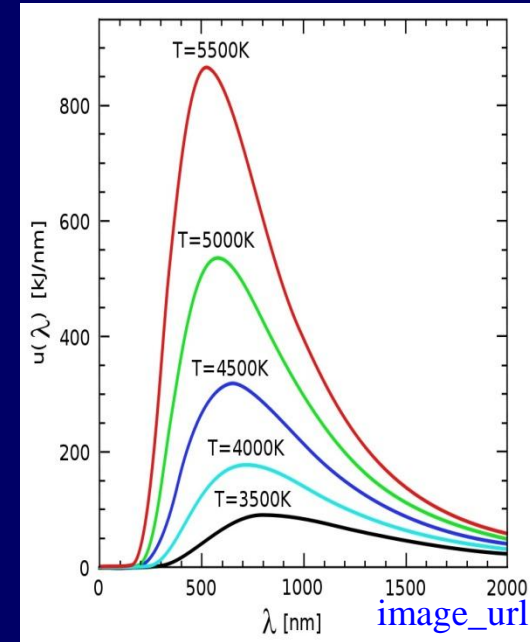
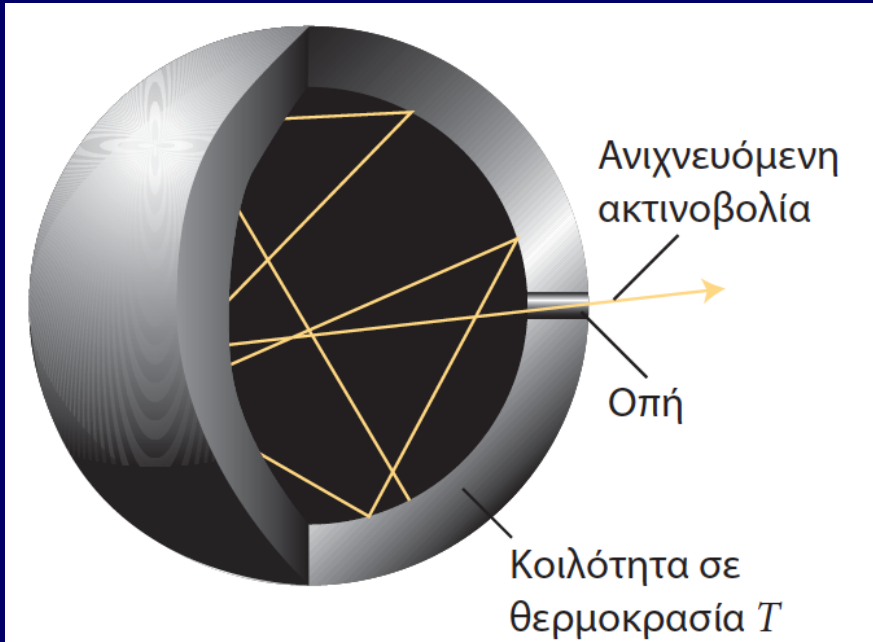


image_url



image_url

Ακτινοβολία μέλανος σώματος



Ως **μέλαν σώμα** θεωρείται εκείνο το οποίο απορροφά το σύνολο της ακτινοβολίας που προσπίπτει σε αυτό και εκπέμπει στο μέγιστο δυνατό ρυθμό από κάθε άλλο σώμα των ίδιων διαστάσεων στην ίδια θερμοκρασία.

Ένα καλό μοντέλο μέλανος σώματος είναι μια μικρή οπή σε κενό δοχείο, το οποίο διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία.

Αυτό γιατί κάθε ακτινοβολία που διαφεύγει από την οπή έχει απορροφηθεί και εκπεμφθεί τόσες φορές, ώστε να βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με τα τοιχώματα.

Ακτινοβολία μέλανος σώματος

Η καμπύλη εκπομπής ενός μέλανος σώματος είναι **ανεξάρτητη** από τη χημική σύσταση του εκπέμποντος υλικού.

Αυτό εξηγεί την **ομοιοχρωμία** των αντικειμένων που πυρακτώνονται στην ίδια θερμοκρασία.

Το μέγιστο της εκπεμπόμενης ενέργειας **μετατοπίζεται** προς μικρότερα μήκη κύματος με αύξηση της θερμοκρασίας.

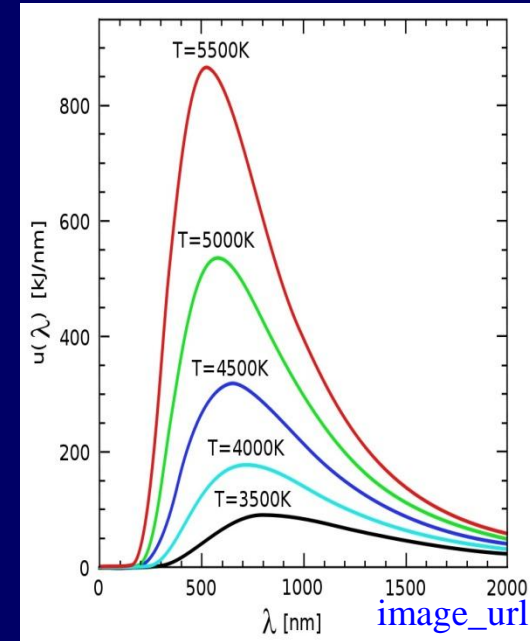
Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων οδήγησε στη διατύπωση του Νόμου του **Wien** (το 1893):

$$T \lambda_{\max} = \frac{1}{5} c_2$$

Νόμος μετατόπισης
του Wien

$$c_2 = 1,44 \text{ cm K}$$

(Δεύτερη σταθερά ακτινοβολίας)

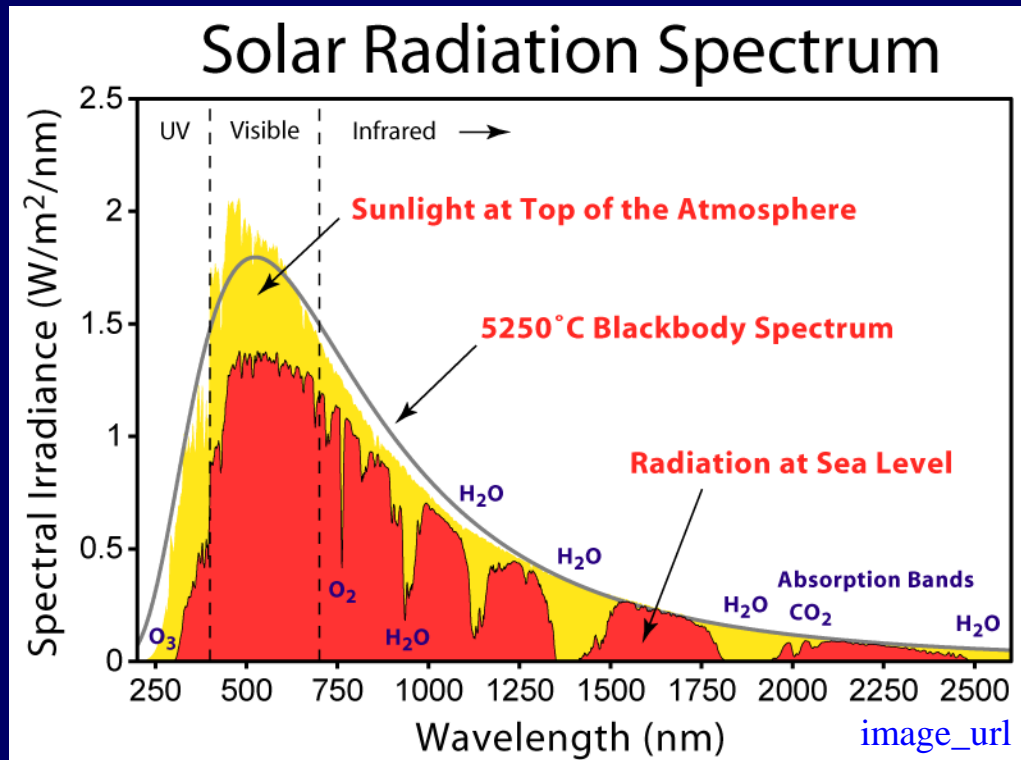


Λάβα pahoehoe
(είδος βαλσατικής λάβας)

Ακτινοβολία μέλανος σώματος - Σχόλιο

Εφόσον τα άστρα δεν έχουν επιφάνεια (με τη συνήθη έννοια του όρου) η ακτινοβολία που προσπίπτει σε αυτά μπορεί να απορροφηθεί σχεδόν πλήρως.

Υπό την έννοια αυτή, τα άστρα συμπεριφέρονται ως μέλανα σώματα, τουλάχιστον όσον αφορά στην ικανότητά τους για απορρόφηση ακτινοβολίας (ένα μαύρο σώμα απορροφά κάθε ακτινοβολία που προσπίπτει σε αυτό).



Το φάσμα της ηλιακής ακτινοβολίας ταιριάζει πολύ καλά με εκείνο ενός μέλανος σώματος, το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία **5250 °C**.

Το μέγιστο της καμπύλης εμφανίζεται στην περιοχή του **ορατού**, δηλαδή στην περιοχή του φάσματος όπου “βλέπουν” όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί του πλανήτη (**φυσική επιλογή**).

Ακτινοβολία μέλανος σώματος

Ο Josef Stefan μελέτησε την **πυκνότητα ολικής ενέργειας**, \mathcal{E} , του μέλανος σώματος, δηλαδή την ολική ενέργεια του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου ανά μονάδα όγκου, και κατέληξε στη σχέση:

$$\mathcal{E} = aT^4$$

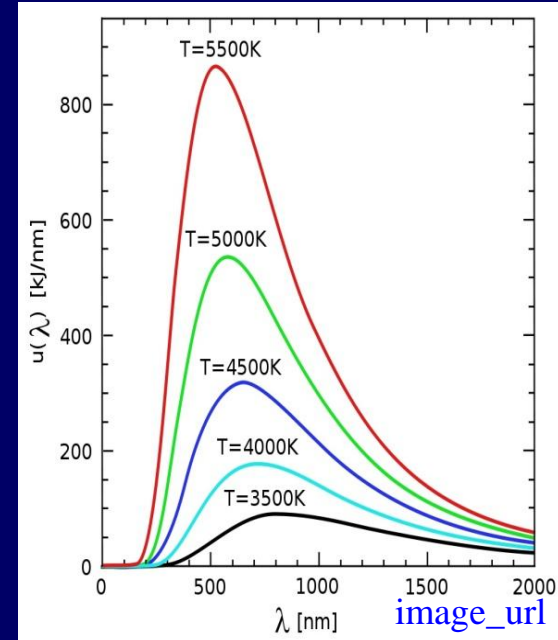
Νόμος
Stefan-Boltzmann

Μια εναλλακτική μορφή του νόμου δίνεται βάσει της **αφεκτικής ικανότητας**, M , δηλαδή της ισχύος που εκπέμπεται από το μέλαν σώμα ανά μονάδα επιφάνειας (W / m^2).

$$M = \sigma T^4$$

$$\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

(σταθερά των Stefan-Boltzmann)



Ακτινοβολία μέλανος σώματος

Στη θεωρητική του μελέτη, ο Λόρδος Rayleigh πρότεινε ότι η παρουσία ακτινοβολίας με συχνότητα ν ($\lambda = c/\nu$) είναι το αποτέλεσμα της ταλάντωσης των ηλεκτρονίων του σώματος σε αυτή τη συχνότητα.

Η μελέτη βασίστηκε στην υπόθεση ότι η ενέργεια των “ηλεκτρονιακών ταλαντωτών” που ευθύνονται για την εκπομπή ακτινοβολίας μπορεί να πάρει **οποιαδήποτε τιμή**.

Με μια μικρή συνεισφορά από τον **James Jeans**, κατέληξε σε μια σχέση, η οποία συνδέει την ενεργειακή πυκνότητα, dE , με το μήκος κύματος στην περιοχή μεταξύ λ και $\lambda+d\lambda$.

$$dE = \rho d\lambda$$

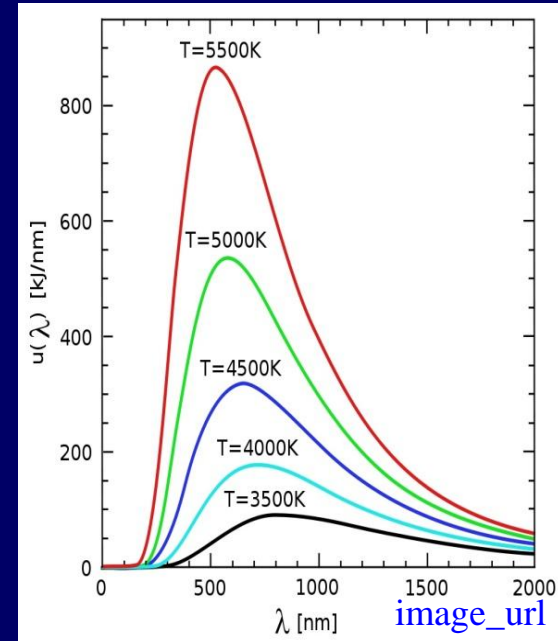
$$\rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}$$

Νόμος
Rayleigh-Jeans

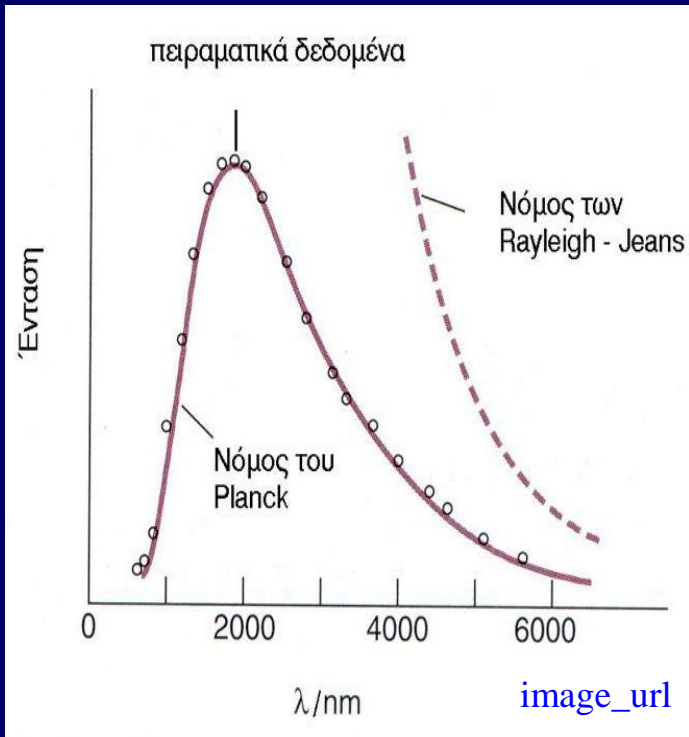
Η σταθερά αναλογίας, ρ , είναι η πυκνότητα καταστάσεων.

$$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

είναι η σταθερά του Boltzmann



Ακτινοβολία μέλανος σώματος



Η εξίσωση περιγράφει αρκετά καλά τη συμπεριφορά σε μεγάλα μήκη κύματος αλλά αποτυγχάνει πλήρως σε μικρά μήκη κύματος (**υπεριώδης καταστροφή**).

Σύμφωνα με την κλασική μηχανική, το μέλαν σώμα θα έπρεπε να ακτινοβολεί ισχυρά σε μικρά μήκη κύματος, ακόμα και σε **θερμοκρασία δωματίου**.

Αν ίσχυε αυτό, όλα τα σώματα θα έπρεπε να ακτινοβολούν στο σκοτάδι (πρακτικά, **δε θα υπήρχε σκοτάδι !!**).

Η προσέγγιση του Rayleigh ήταν λανθασμένη γιατί βασίστηκε στο ότι **όλοι** οι ταλαντωτές μοιράζονται **εξίσου** την ενέργεια που παρέχεται από τα τοιχώματα.

Επομένως, διεγείρονται ακόμα και οι πλέον υψηλές συχνότητες (μικρά μήκη κύματος), κάτι που δε συμφωνεί με το πείραμα.

$$dE = \rho d\lambda$$

$$\rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}$$

Η κατανομή Planck

Το 1900 ο **Max Planck** πρότεινε πως η ακτινοβολία του μέλανος σώματος θα μπορούσε να ερμηνευτεί θεωρώντας ότι η **ενέργεια** των ηλεκτρομαγνητικών ταλαντώσεων στο εσωτερικό του μπορεί να λάβει μόνο **ορισμένες τιμές**.

Ο Planck κατέληξε πως η παρατηρούμενη κατανομή ενέργειας μπορεί να εξηγηθεί αν υποτεθεί πως οι επιτρεπτές τιμές των ταλαντώσεων συχνότητας ν είναι ακέραια πολλαπλάσια της ποσότητας $h\nu$.

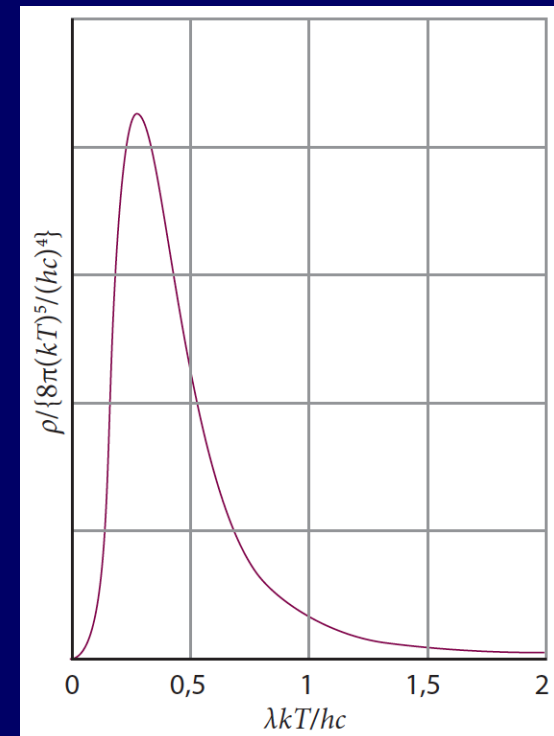
Με βάση την υπόθεση αυτή, ο Planck πρότεινε την ακόλουθη εξίσωση (**κατανομή Planck**):

$$dE = \rho d\lambda \quad \rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \right)$$

Η εξίσωση περιγράφει με πολύ καλή ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα σε όλη την περιοχή μηκών κύματος για $h=6,626 \times 10^{-34}$ J·s.

$$E = nh\nu$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$



Η κατανομή Planck

Το φαινόμενο της κβάντωσης **αποκλείει** τη συνεισφορά των ταλαντωτών υψηλής συχνότητας, αφού η διαθέσιμη ενέργεια δεν αρκεί για να τους διεγείρει.

Ο τύπος του Planck ανάγεται στο νόμο Rayleigh-Jeans στην περίπτωση της ακτινοβολίας μεγάλου μήκους κύματος.

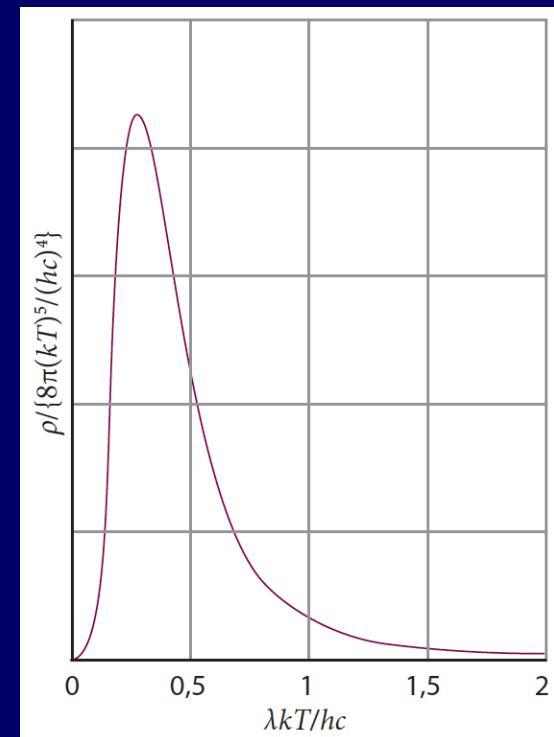
Ο κατανομή Planck τεκμηριώνει επίσης τους νόμους των **Stefan-Boltzmann** και **Wien**.

$$dE = \rho d\lambda \quad \rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \right)$$

Η εξίσωση περιγράφει με πολύ καλή ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα σε όλη την περιοχή μηκών κύματος για **$h=6,626 \times 10^{-34}$ J·s**.

$$E = nh\nu$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$



Σχόλιο – Η σταθερά του Planck

Όπως θα δούμε παρακάτω, η ενέργεια, E , ενός φωτονίου ορισμένου χρώματος μπορεί να υπολογιστεί μέσω πειραμάτων που στηρίζονται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.

Το μήκος κύματος, λ , του φωτός μπορεί να προσδιοριστεί από πειράματα περίθλασης.

Τα αποτελέσματα προσεκτικών πειραμάτων έδειξαν ότι το γινόμενο $E \cdot \lambda$ είναι πάντα το ίδιο, ανεξάρτητα από το χρώμα της ακτινοβολίας.

Επομένως, αν κάποιος γνωρίζει το μήκος κύματος ενός φωτονίου μπορεί να υπολογίσει την ενέργειά του, και το αντίθετο.

Χρώμα	E (10^{-19} J)	λ (nm)	$E \cdot \lambda$ (10^{-26} J m)
Ιώδες	4,965	400	19,86
Κίτρινο	3,310	600	19,86
Κόκκινο	2,837	700	19,86

$$E \lambda = 19,86 \times 10^{-26} \text{ J m}$$

Σχόλιο – Η σταθερά του Planck

Η διπλανή σχέση μπορεί να γραφτεί σε διαφορετική μορφή αν λάβουμε υπόψη ότι το γινόμενο της συχνότητας, ν , και του μήκους κύματος, λ , δίνει την ταχύτητα του κύματος, v .

$$E\lambda = 19,86 \times 10^{-26} \text{ J m}$$

$$\nu \lambda = v$$

Τα πειράματα μελέτης του φωτοηλεκτρικού φαινομένου πραγματοποιούνται σε συνθήκες κενού, όπου το φως κινείται με ταχύτητα $v=c_0$.

Από τα παραπάνω, εύκολα προκύπτει ότι:

$$E\lambda = E \left(\frac{c_0}{\nu} \right) = 19,86 \times 10^{-26} \text{ J m} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E = \frac{19,86 \times 10^{-26} \text{ J m}}{2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}} \times \nu \Rightarrow E = h\nu$$

$$h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Αρχή ισοκατανομής της ενέργειας

Ένα χρήσιμο συμπέρασμα της κλασικής μηχανικής σχετίζεται με τη μέση ενέργεια μιας συλλογής σωματιδίων, τα οποία βρίσκονται σε θερμική ισορροπία σε θερμοκρασία T .

Σε θερμοκρασία T , η μέση τιμή κάθε **τετραγωνικού όρου** στην έκφραση για την ολική ενέργεια του συστήματος είναι ίση με:

$$\frac{1}{2}kT$$

Η σταθερά $k=1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ είναι η **σταθερά Boltzmann**.

Ως “τετραγωνικοί όροι” νοούνται όροι της μορφής x^2 , p^2 , κ.λ.

Για σωματίδιο που κινείται ελεύθερα σε **μία διάσταση**:

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

$$E = \frac{1}{2}kT$$

Για σωματίδιο που κινείται ελεύθερα σε **τρεις διαστάσεις**:

$$E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$E = \frac{3}{2}kT$$

Θερμοχωρητικότητα

Στις αρχές του 19^{ου} αιώνα, οι Dulong και Petit μέτρησαν τη γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα ορισμένων στερεών και κατάληξαν στο συμπέρασμα πως αυτή θα είναι η ίδια για όλα τα **μονοατομικά** στερεά ($25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Σύμφωνα με την κλασική φυσική (**αρχή ισοκατανομής της ενέργειας**) η μέση ενέργεια ενός σωματιδίου που ταλαντώνεται γύρω από τη θέση ισορροπίας του είναι kT για κάθε μια από τις τρεις συντεταγμένες.

1 άτομο: $3kT$

N άτομα: $3NkT$

Συνεισφορά στη γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια:

$$U_m = 3N_A kT = 3RT$$

Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο προκύπτει πως είναι ίση με:

$$c_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = 3R = 24,9 \text{ J K}^{-1}$$

Η τιμή αυτή βρίσκεται σε εξαιρετική συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα των Dulong και Petit.

Θερμοχωρητικότητα

Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν αργότερα έδειξαν ότι η τιμή του c_V για τα μονοατομικά στερεά είναι μικρότερη από $3R$ σε χαμηλές θερμοκρασίες και **τείνει στο μηδέν όταν $T \rightarrow 0$** .

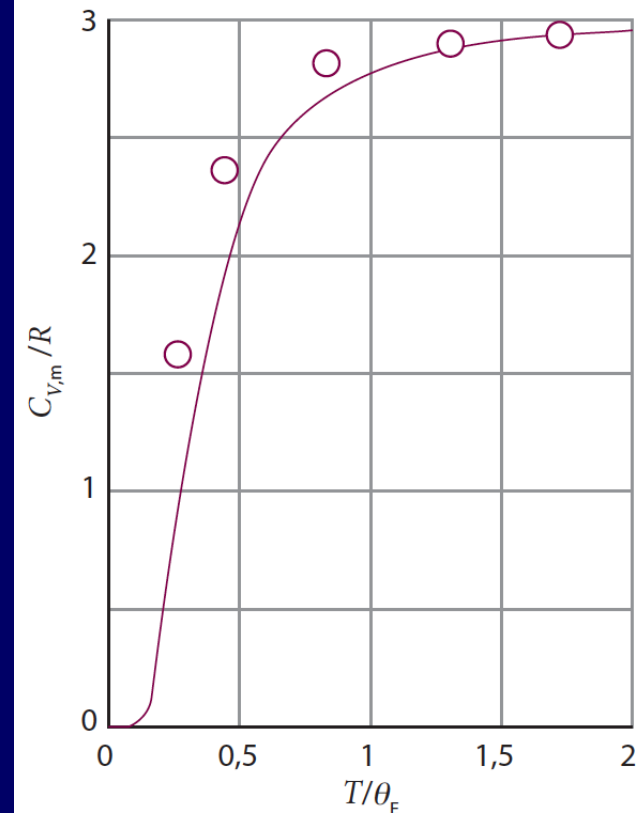
Για να εξηγήσει το φαινόμενο, ο **Einstein** (1905) υπέθεσε πως τα άτομα δονούνται γύρω από τη θέση ισορροπίας τους με **μια κοινή** συχνότητα ν .

Χρησιμοποιώντας μετά την υπόθεση Planck, ότι η ενέργεια δόνησης μπορεί να λάβει μόνο ορισμένες διακριτές τιμές ($n h \nu$), υπολόγισε τη συνεισφορά στη συνολική μοριακή ενέργεια:

$$U_m = \frac{3N_A h \nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{αντί του κλασσικού } 3RT)$$

Τύπος του Einstein

$$c_{V,m} = 3Rf^2 \quad f = \frac{h\nu}{kT} \left(\frac{e^{\frac{h\nu}{2kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right)$$



Θερμοχωρητικότητα

Η εξίσωση του Einstein περιγράφει ικανοποιητικά τη μείωση της θερμοχωρητικότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες (ο όρος στην παρένθεση τείνει στο μηδέν καθώς $T \rightarrow 0$).

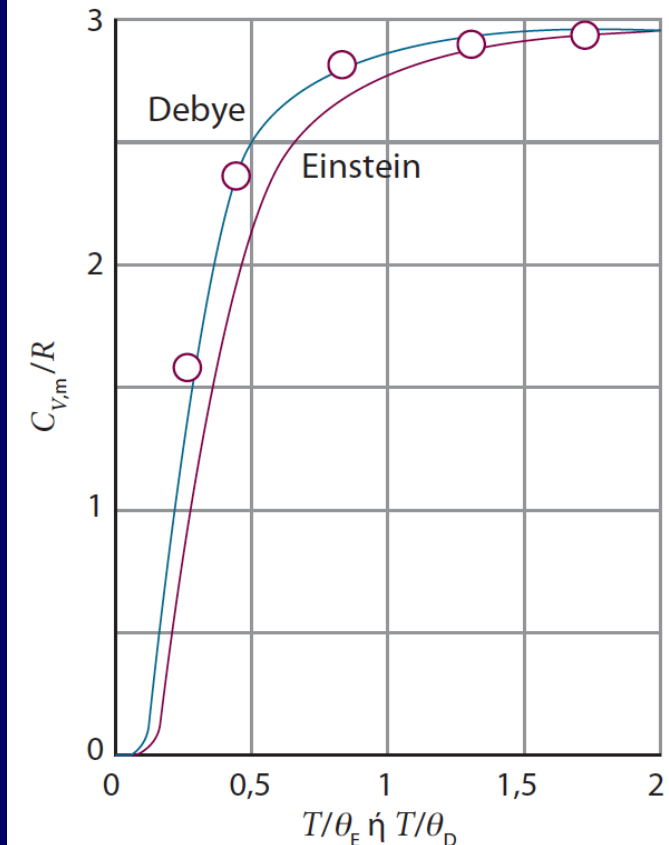
Η φυσική ερμηνεία συνίσταται στο ότι, στις χαμηλές θερμοκρασίες, μόνο λίγοι ταλαντωτές διαθέτουν αρκετή ενέργεια ώστε να ξεκινήσουν να ταλαντώνονται.

Η ανεπαρκής ποσοτική συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα διορθώθηκε από τον Debye, ο οποίος θεώρησε ότι οι ταλαντώσεις δε γίνονται σε μία συχνότητα αλλά καλύπτουν ένα εύρος συχνοτήτων.

$$U_m = \frac{3N_A h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{αντί του κλασσικού } 3RT)$$

Τύπος του Einstein

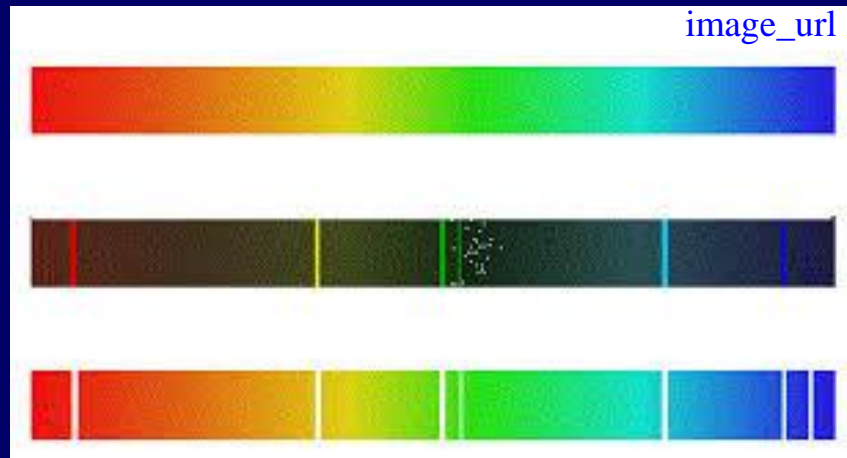
$$c_{V,m} = 3Rf^2 \quad f = \frac{h\nu}{kT} \left(\frac{e^{\frac{h\nu}{2kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right)$$



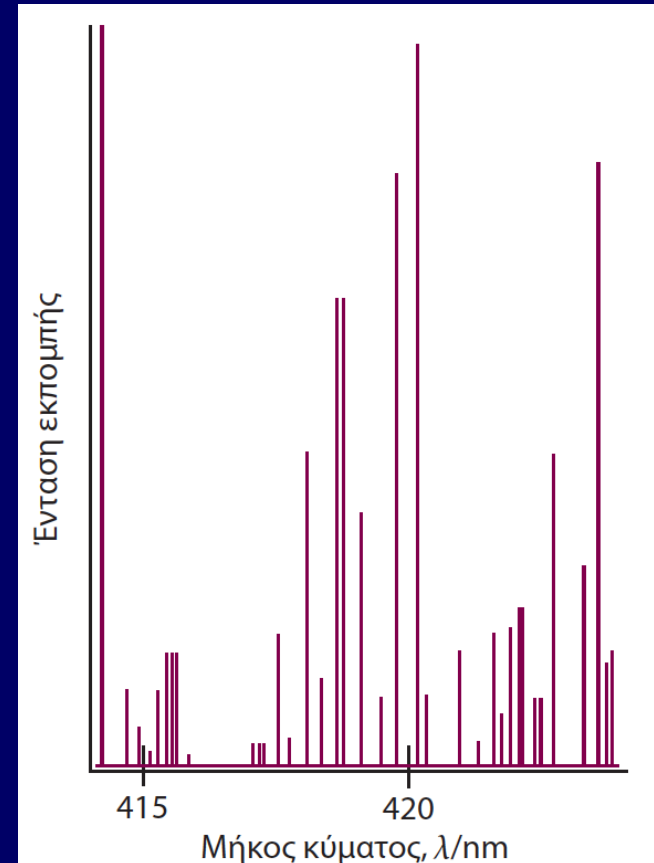
Ατομικά και μοριακά φάσματα

Η ισχυρότερη μαρτυρία για την κβάντωση της ενέργειας προέρχεται από τη **φασματοσκοπία**, την ανίχνευση και ανάλυση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που **απορροφάται**, **εκπέμπεται** ή **σκεδάζεται** από μια ουσία.

Κύριο χαρακτηριστικό των ατομικών φασμάτων είναι ότι η ακτινοβολία εκπέμπεται και απορροφάται σε **διακριτές συχνότητες**.



Παράδειγμα αποτελούν τα **γραμμικά φάσματα** εκπομπής που λαμβάνονται μετά από έκθεση των ατόμων σε υψηλές θερμοκρασίες ή σε ηλεκτρική εκκένωση.

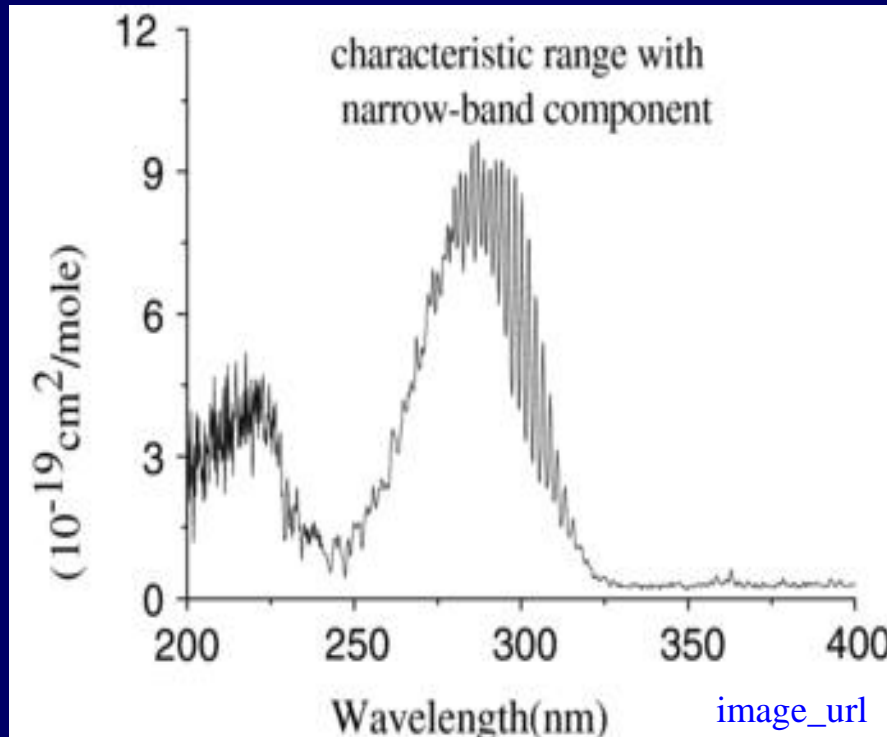


Φάσμα εκπομπής διεγερμένων ατόμων σιδήρου

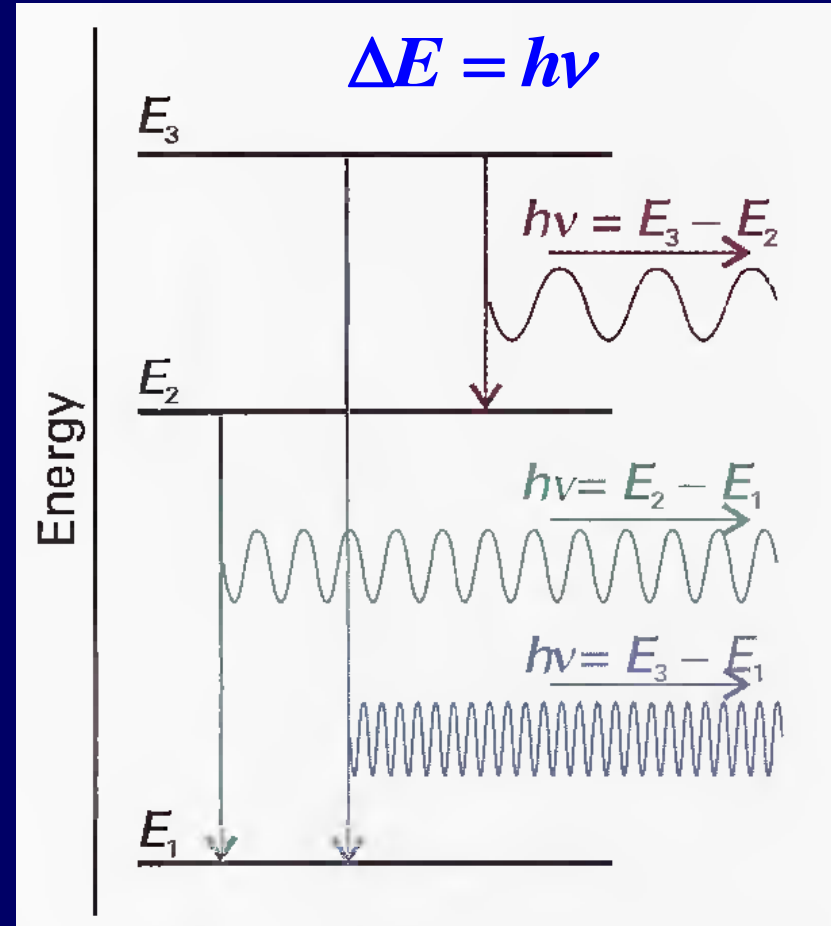
Ατομικά και μοριακά φάσματα

Η παρατήρηση αυτή μπορεί να κατανοηθεί θεωρώντας ότι η **ενέργεια** των ατόμων και μορίων μπορεί να λάβει μόνο ορισμένες **διακριτές τιμές**.

Επομένως, η ενέργεια θα μπορεί να εκπέμπεται ή να απορροφάται σε ορισμένες **διακριτές ποσότητες**.



Φάσμα απορρόφησης του μορίου SO₂



Διϊσμός σωματιδίου - κύματος

Πολλές από τις ιδιότητες της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας περιγράφονται εύκολα με το κλασικό **ημιτονικό μοντέλο**, όπου χρησιμοποιούνται παράμετροι όπως το μήκος κύματος, η συχνότητα, η ταχύτητα και η ένταση.

Σε αντίθεση με άλλα κυματικά φαινόμενα, όπως ο ήχος, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία δεν απαιτεί για τη διάδοσή της ένα υλικό μέσο, αλλά **μεταδίδεται εύκολα στο κενό**.

Για την κατανόηση φαινομένων όπως η απορρόφηση και η εκπομπή ακτινοβολίας, είναι απαραίτητη η εισαγωγή του **σωματιδιακού μοντέλου**, στο οποίο η ακτινοβολία θεωρείται ως ένα ρεύμα διακριτών σωματιδίων ή κυματικών πακέτων ενέργειας που ονομάζονται φωτόνια.

Η διπλή θεώρηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ως σωματιδιακής και ως κυματικής υπόστασης δεν είναι αμοιβαία αντιφατική αλλά **συμπληρωματική**. Η δισυπόστατη κατάσταση “κύμα-σωματίδιο” ερμηνεύει τα πειραματικά δεδομένα και εκλογικεύεται πλήρως με την κβαντομηχανική.

Σωματιδιακός χαρακτήρας ΗΜ ακτινοβολίας

Η παρατήρηση ότι η ΗΜ ακτινοβολία συχνότητας ν μπορεί να έχει ενέργειες $0, h\nu, 2h\nu, \dots$ μπορεί να εξηγηθεί θεωρώντας ότι αυτή αποτελείται από $0, 1, 2, \dots$ σωματίδια, καθένα από τα οποία έχει ενέργεια $h\nu$.

Τα σωματίδια αυτά της ΗΜ ακτινοβολίας ονομάζονται **φωτόνια**.

Τα ατομικά και μοριακά φάσματα εκπομπής μπορούν να εξηγηθούν θεωρώντας ότι ένα φωτόνιο ενέργειας $h\nu$ δημιουργείται όταν το σωματίδιο χάνει ενέργεια $\Delta E = h\nu$.

Πρόσθετες αποδείξεις που υποδεικνύουν τη σωματιδιακή φύση της ΗΜ ακτινοβολίας προέρχονται από την μελέτη φαινομένων όπως:

- Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο
- Φαινόμενο Compton

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Όταν ΗΜ ακτινοβολία προσπίπτει στην επιφάνεια ορισμένων μετάλλων (π.χ. **αλκάλια**) απελευθερώνονται ηλεκτρόνια, τα οποία μπορούμε να συλλέξουμε σε μια άνοδο και να ανιχνεύσουμε με χρήση αμπερομέτρου.

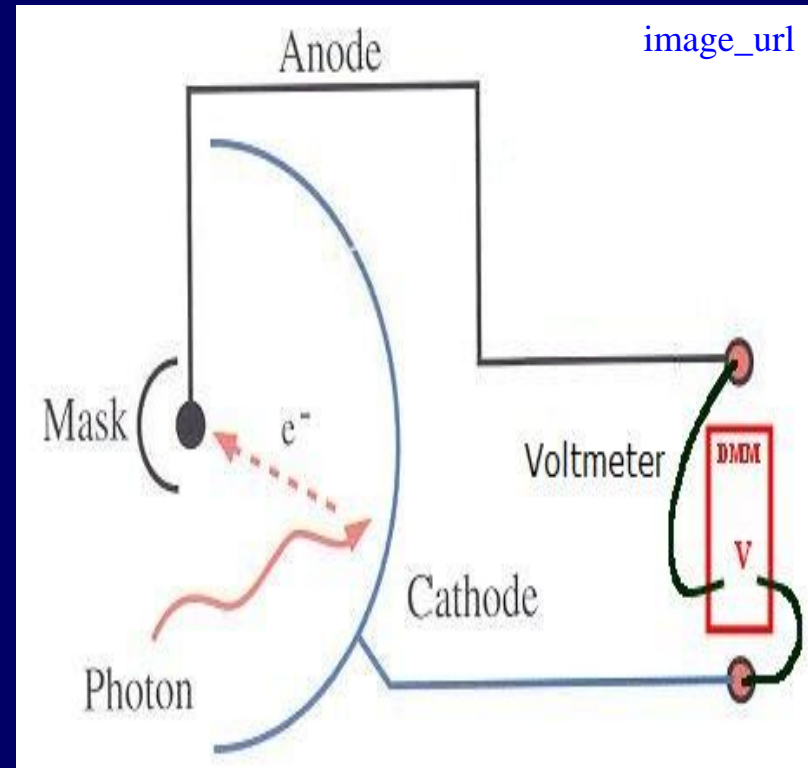
Η **κινητική ενέργεια** των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων μπορεί να υπολογιστεί με εφαρμογή αρνητικής τάσης, μέχρι να μηδενιστεί η ένδειξη του αμπερομέτρου.

Η αρνητική τάση V_s για την οποία το ρεύμα μηδενίζεται ονομάζεται **τάση ανάσχεσης** και αντιστοιχεί στο δυναμικό στο οποίο τα πλέον ενεργά ηλεκτρόνια απωθούνται από την άνοδο.

Τότε ισχύει:

$$\frac{1}{2} m_e u^2 = eV_s$$

Το V_s αποτελεί μέτρο της ταχύτητας των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων.



Διάταξη για τη μελέτη του φωτοηλεκτρικού φαινομένου

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

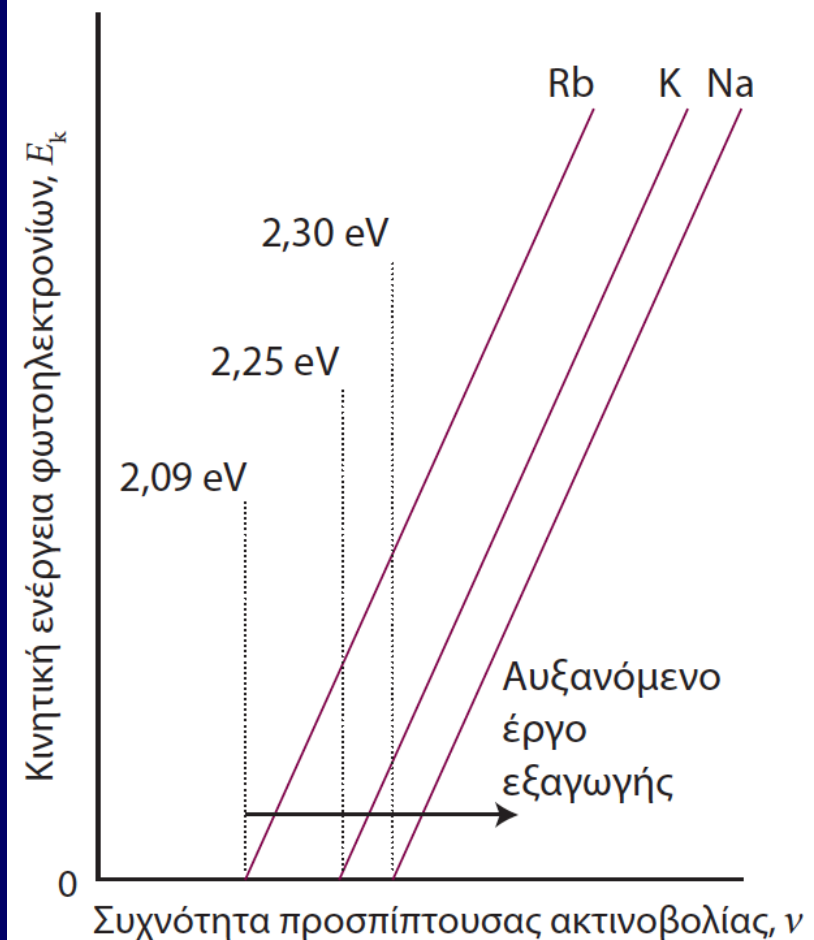
Τα σημαντικότερα πειραματικά αποτελέσματα από τη μελέτη του φαινομένου είναι τα ακόλουθα:

1. Ηλεκτρόνια εκπέμπονται μόνο όταν η συχνότητα της ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερη από κάποια τιμή, η οποία είναι χαρακτηριστική του μετάλλου.

Αυτό ισχύει ανεξαρτήτως της ισχύος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

2. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων αυξάνει γραμμικά με τη συχνότητα, αλλά είναι ανεξάρτητη της έντασης της ακτινοβολίας.

3. Ηλεκτρόνια εκπέμπονται ακόμα και σε πολύ μικρές εντάσεις ακτινοβολίας, αρκεί η συχνότητα να είναι μεγαλύτερη από το τη χαρακτηριστική τιμή του μετάλλου.



Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Το φαινόμενο μπορεί να ερμηνευθεί θεωρώντας ότι ένα ηλεκτρόνιο εξέρχεται από το μέταλλο μετά την **κρούση** του με κάποιου τύπου σωματίδιο, το οποίο έχει αρκετή ενέργεια ώστε να το εκδιώξει από το μέταλλο.

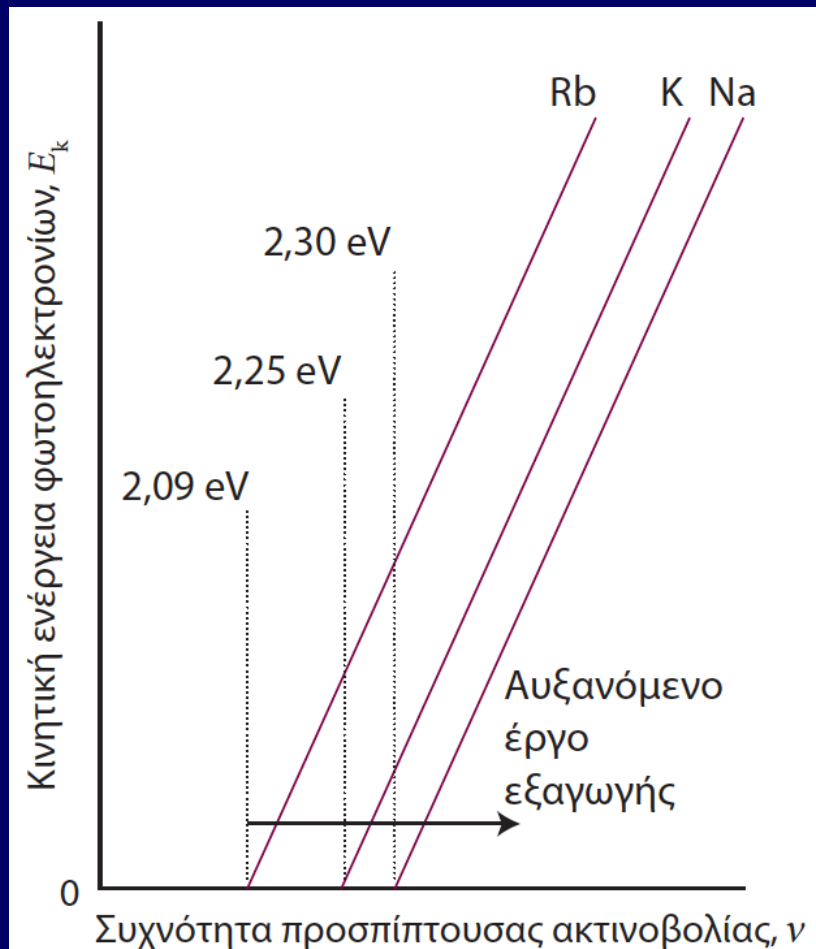
Αν υποθέσουμε πως το σωματίδιο αυτό είναι ένα φωτόνιο με ενέργεια $h\nu$, τότε η αρχή διατήρησης της ενέργειας προβλέπει ότι η κινητική ενέργεια του εξερχόμενου ηλεκτρονίου θα είναι:

$$\frac{1}{2}m_e u^2 = h\nu - \Phi$$

όπου Φ είναι το **έργο εξόδου** του μετάλλου.

Έργο εξόδου (ή έργο εξαγωγής) είναι η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου σε άπειρη απόσταση από το μέταλλο.

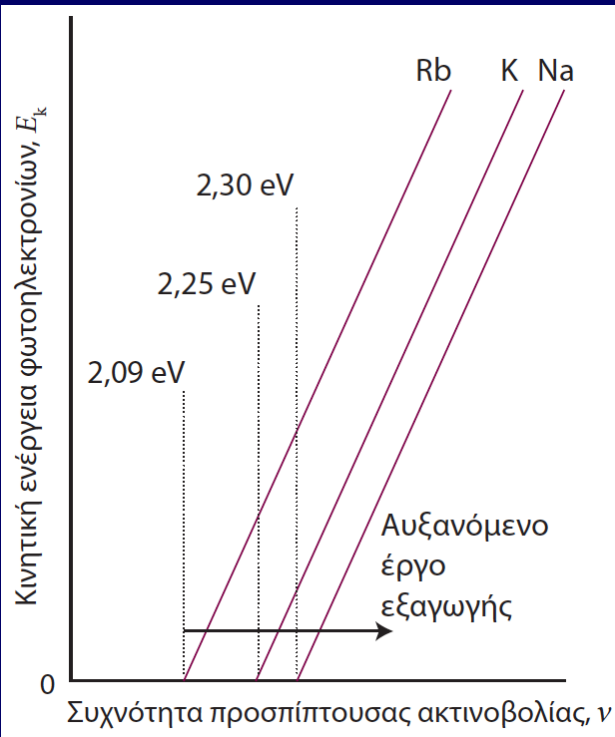
Το Φ είναι το ανάλογο της ενέργειας ιονισμού ενός ατόμου ή μορίου.



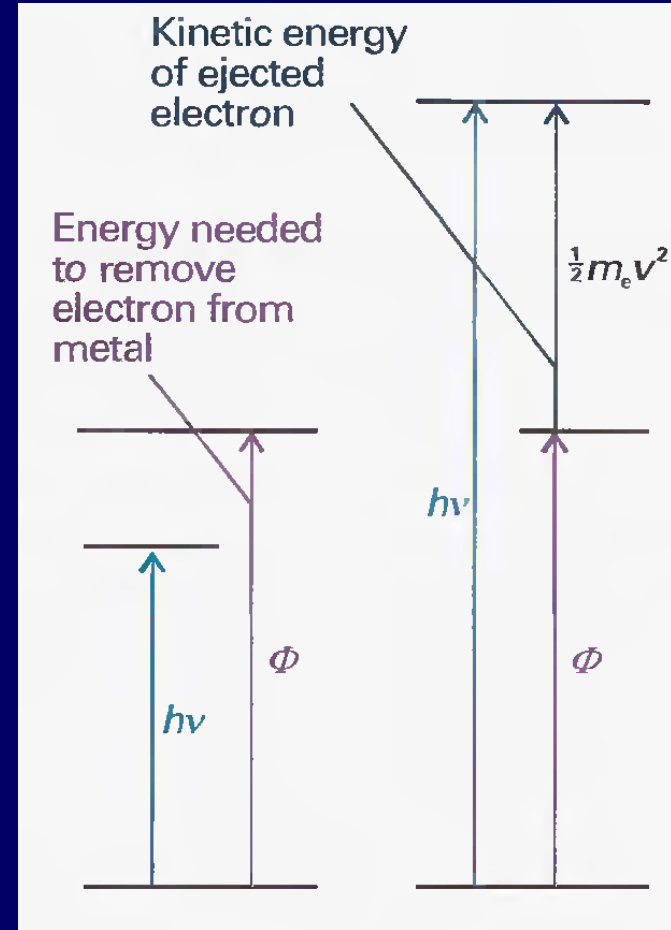
Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Όταν $h\nu < \Phi$, δεν παρατηρείται εκπομπή ηλεκτρονίων, γιατί η ενέργεια της ακτινοβολίας δεν είναι αρκετή.

Όταν $h\nu > \Phi$ υπάρχει εκπομπή, και η κινητική ενέργεια είναι αυξάνει με αύξηση της συχνότητας της ΗΜ ακτινοβολίας.



$$\frac{1}{2}m_e u^2 = h\nu - \Phi$$



Από την κλίση των ευθειών μπορεί να υπολογιστεί η **σταθερά του Planck**.

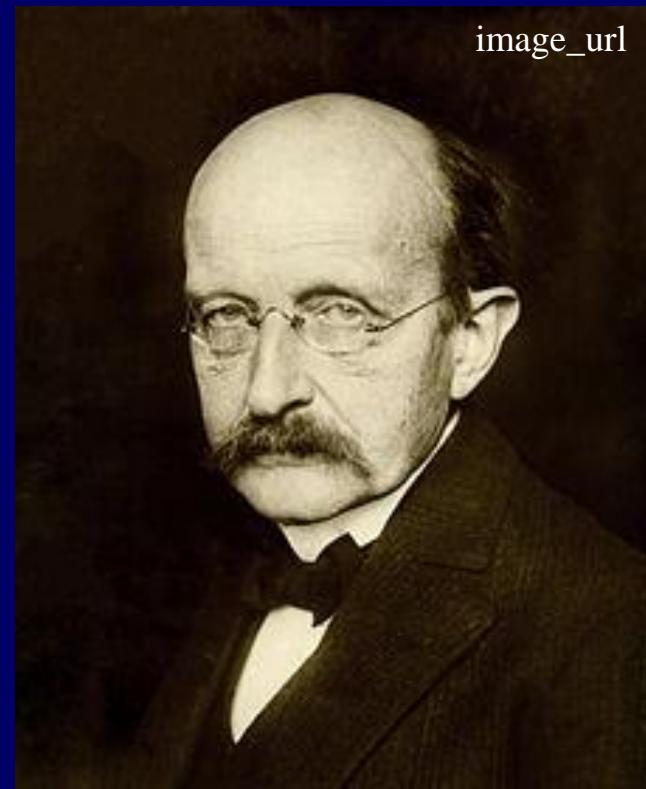
Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Αξίζει να σημειωθεί πως η τιμή της σταθεράς h που υπολόγισε ο **Einstein** με χρήση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου ήταν σε πολύ καλή συμφωνία με τη σταθερά που υπολόγισε ο **Planck** κατά τη μελέτη της ακτινοβολίας μέλανος σώματος.

Το γεγονός ότι δύο τελείως διαφορετικά μεταξύ τους πειράματα δίνουν την ίδια τιμή για αυτή τη “μυστηριώδη” σταθερά που σχετίζεται με την **κβάντωση της ενέργειας** έδειξε καθαρά ότι κάτι καινούργιο υπάρχει πίσω από όλα αυτά, το οποίο δε μπορεί να περιγραφεί από την κλασική φυσική.

Η **ανηγμένη** σταθερά του Planck, \hbar , αποτελεί το “κβάντο” της **στροφορμής** στην κβαντική μηχανική.

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$



image_url

Max Planck
(1858-1947)

Ο κυματικός χαρακτήρας των σωματιδίων

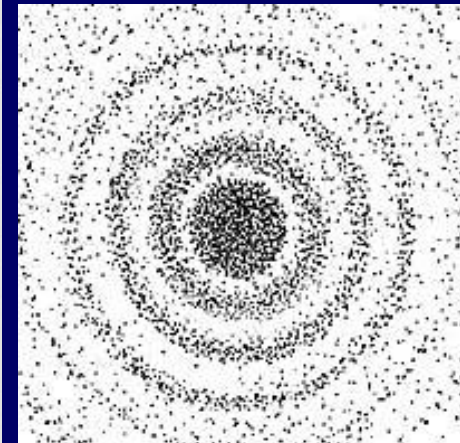
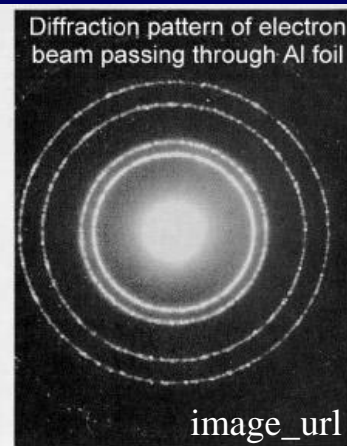
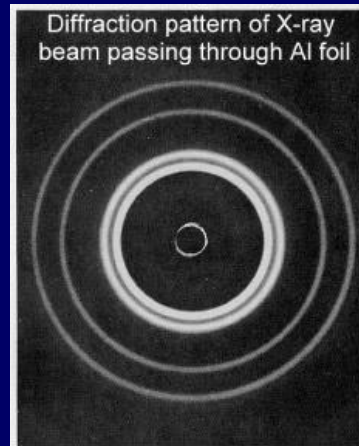
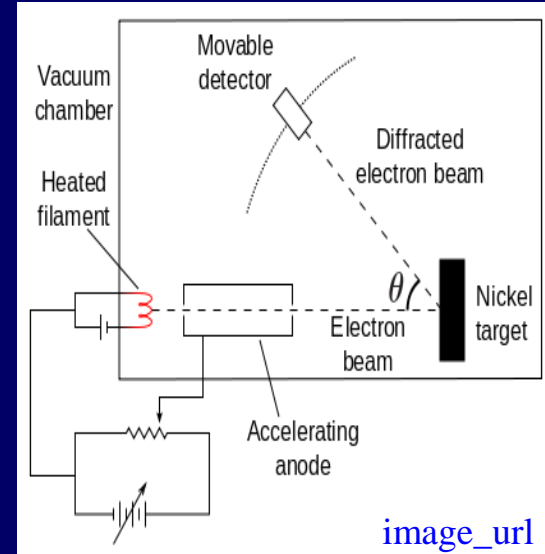
Όπως η ΗΜ ακτινοβολία έχει και σωματιδιακά χαρακτηριστικά, έτσι και **τα σωματίδια έχουν κυματικά χαρακτηριστικά.**

Η πρώτη πειραματική απόδειξη δόθηκε από τους Davisson και Germer, οι οποίοι παρατήρησαν **περίθλαση ηλεκτρονίων** σε κρυστάλλους.

Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν αργότερα για άλλα σωματίδια, όπως α -σωματίδια και το H_2 .

Επομένως, μελέτη της ύλης σε ατομικό επίπεδο φανερώνει πως **οι κλασικές έννοιες** του σωματιδίου και του κύματος **συγχωνεύονται.**

Στην κατεύθυνση αυτή, ήταν σημαντική η πρόοδος που συντελέστηκε από την εργασία του **de Broglie.**



Ο κυματικός χαρακτήρας των σωματιδίων

Το 1924 ο de Broglie υπέθεσε ότι σε **κάθε σωματίδιο** το οποίο κινείται με γραμμική ορμή p αντιστοιχεί ένα μήκος κύματος, λ .

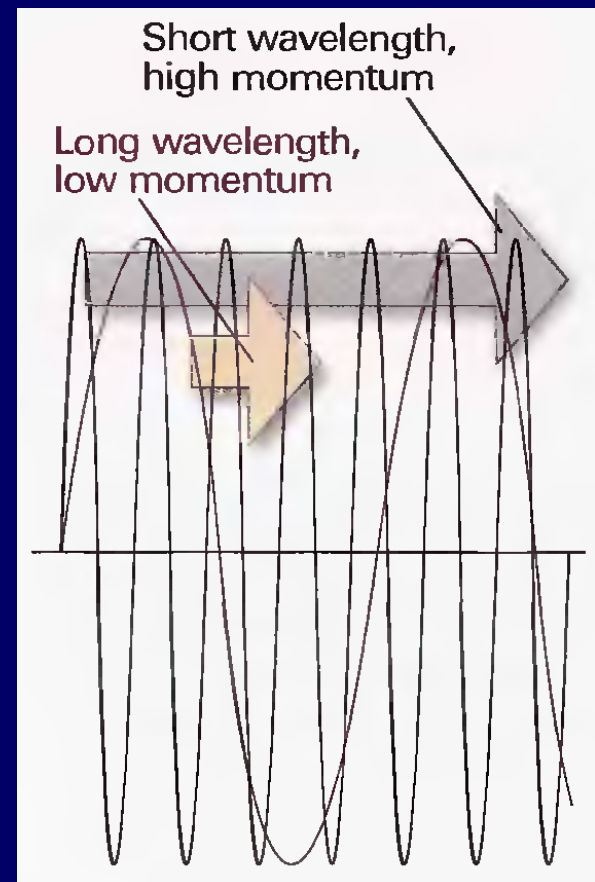
Επομένως, ένα σωματίδιο με μεγάλη ορμή χαρακτηρίζεται από μικρό μήκος κύματος.

Τα **μακροσκοπικά σώματα** έχουν πολύ μικρό μήκος κύματος ακόμα και όταν κινούνται πολύ αργά (επειδή έχουν πολύ μεγάλη μάζα).

Για το λόγο αυτό, το μήκος κύματος που αντιστοιχεί σε ένα μακροσκοπικό σώμα είναι **μη ανιχνεύσιμο** και δεν μπορούν να παρατηρηθούν τα κυματικά χαρακτηριστικά του.

Για παράδειγμα, ένα μπαλάκι του τένις μάζας **57 g** που κινείται με ταχύτητα **80 km/h** έχει μήκος κύματος **$5,2 \times 10^{-34}$ m**.

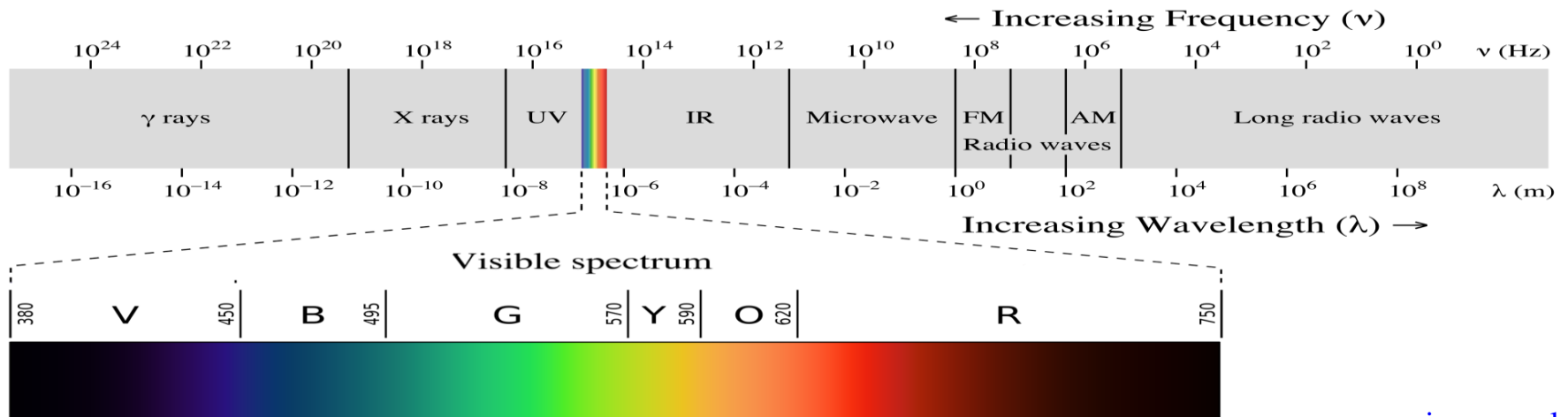
$$\lambda = \frac{h}{p}$$



Ηλεκτρονική μικροσκοπία

Η **ανάλυση** ενός μικροσκοπίου ορίζεται ως η μικρότερη απόσταση μεταξύ δύο αντικειμένων, η οποία μας δίνει διακριτά είδωλα.

Η ανάλυση είναι της τάξης του **μήκους κύματος** της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται.



[image_url](#)

Για το λόγο αυτό, τα συμβατικά μικροσκόπια που χρησιμοποιούν **ορατή ακτινοβολία** έχουν καλή ανάλυση στην κλίμακα των **μικρομέτρων** αλλά είναι “τυφλά” στην κλίμακα των νανομέτρων.

Υπάρχει μεγάλο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη νέων πειραματικών τεχνικών για τη μελέτη πολύ μικρών μορφωμάτων, τα οποία δε μπορούν να μελετηθούν με συμβατικά οπτικά μικροσκόπια.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία

Μια τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για την παρατήρηση αντικειμένων με μέγεθος στην κλίμακα νανομέτρων είναι η **ηλεκτρονική μικροσκοπία**.

Στην τεχνική αυτή, ο λαμπτήρας των οπτικών μικροσκοπίων αντικαθίσταται από μια **δέσμη ηλεκτρονίων** με καλά καθορισμένο μήκος κύματος de Broglie.

Η δέσμη εστιάζεται με χρήση μαγνητικών πεδίων αντί φακών.

Στην **ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης** (transmission electron microscopy, TEM), η δέσμη των ηλεκτρονίων διέρχεται μέσα από το δείγμα.

Στην **ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης** (scanning electron microscopy, SEM), τα ηλεκτρόνια οπισθοσκεδάζονται προς μια οθόνη.

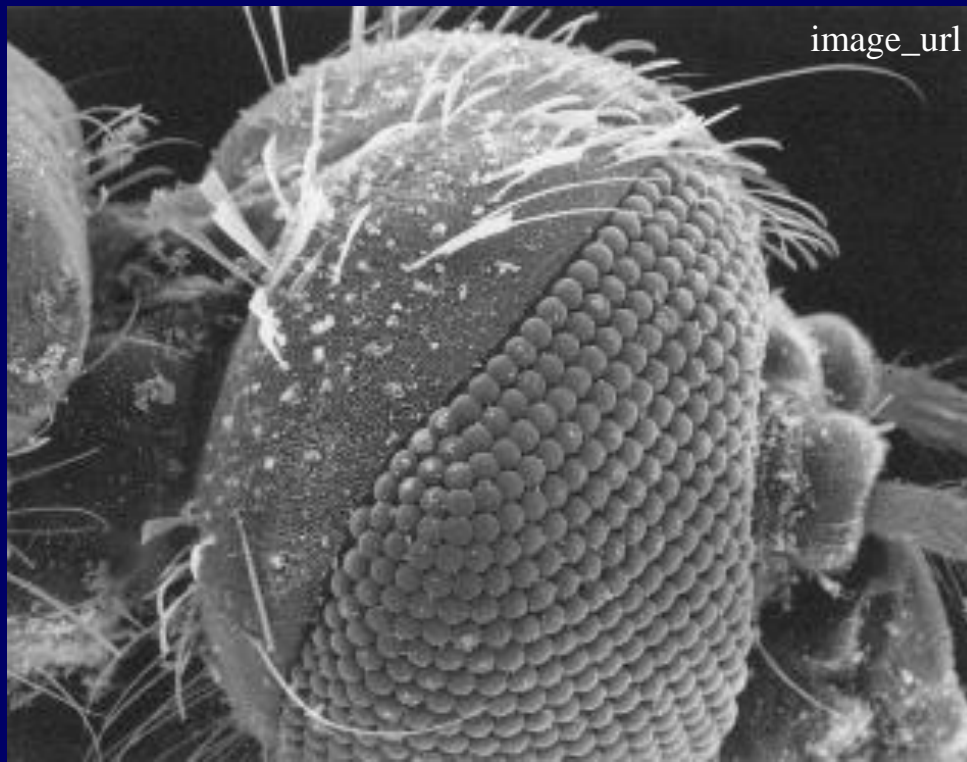
Τα ισοδύναμα μήκη κύματος των ηλεκτρονίων στα συνήθη ηλεκτρονικά μικροσκόπια μπορεί να είναι της τάξης των **10 pm**, αλλά δεν είναι δυνατόν να εστιαστούν καλά με μαγνητικούς φακούς.

Έτσι, η ανάλυση των οργάνων TEM και SEM είναι, τυπικά, περίπου 2 nm και 50 nm, αντίστοιχα.

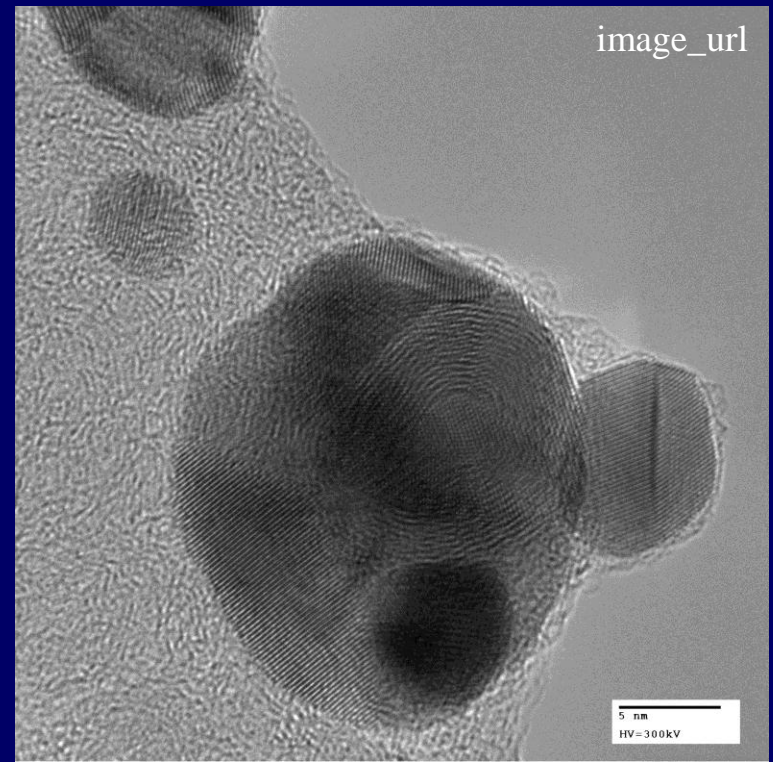
Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια δε μπορούν να διακρίνουν μεμονωμένα άτομα ($d \sim 0.2 \text{ nm}$)

Ηλεκτρονική μικροσκοπία

- Οι μετρήσεις πρέπει να γίνονται υπό συνθήκες υψηλού κενού.
- Για παρατηρήσεις TEM, τα δείγματα πρέπει να είναι πολύ λεπτά.
- Οι παρατηρήσεις SEM πρέπει να γίνονται σε ξηρά δείγματα



Κεφάλι κουνουπιού ($\times 200$)



Σωματίδιο χρυσού ($\times 2.500.000$)

Αναφορές

Σε όσες εικόνες δεν αναφέρεται η προέλευσή τους προέρχονται από το βιβλίο

ATKINS, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ

P.W. Atkins, J. De Paula

(Atkins' Physical Chemistry, 9th Edition, 2010)

Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014

Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «**Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση**» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημείωμα Ιστορικού εκδόσεων έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

Σημείωμα αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών. Αναπληρωτής Καθηγητής, Δημήτρης Κονταρίδης. «Φυσικοχημεία Ι». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2172/>

Σημείωμα αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.