→ Collegamento con l'energia cinetica media del gas.

$$P = \frac{2}{3}\,\frac{n N_A}{V}\langle E_K\rangle \;;$$ ($N_A$ è il numero di Avogadro, $n$ il numero di moli)

si usa ora l'equazione di stato dei gas ideali, $PV = nRT$, per confronto con il modello atomico:

$$\frac{2}{3} n N_A \langle E_K\rangle = nRT$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\langle E_K\rangle = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T = \frac{3}{2}k_B T}$$

$k_B = \frac{R}{N_A} \simeq 1{,}38\times 10^{-23}\,\frac{J}{K}$ è la costante di Boltzmann.

Questa è la relazione che collega la temperatura del gas con l'energia cinetica media dei suoi atomi (altro collegamento macro–micro).

Si può anche scrivere

$$\langle v^2\rangle = \frac{2\langle E_K\rangle}{m} = \frac{3k_BT}{m} = \frac{3RT}{mN_A} = \frac{3RT}{M}$$ $M = mN_A$ massa molare

si introduce la $v_{RMS} = \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{3RT/M}$, velocità media [root mean square]

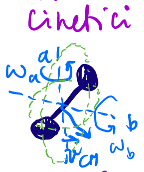
Calcolo di $v_{RMS}$ per l'azoto a 300 K: $v_{RMS}(N_2) = \sqrt{\frac{3\times 8{,}31\times 300}{28\times 10^{-3}}}\,\frac{m}{s} \simeq 520\ m/s$ [è supersonica]

Nel gas ideale si trascurano interazioni fra atomi, per cui l'energia interna è solo cinetica [quella gravitazionale è tipicamente molto minore di quella cinetica, $\sim mgh/m\langle v^2\rangle \sim gh/\langle v^2\rangle \sim Mgh/RT \sim 10^{-4}$]

$$U = \sum E_K = N\left(\sum E_K/N\right) = N\langle E_K\rangle = \frac{3}{2}Nk_BT = \frac{3}{2}\frac{NR}{N_A}T = \frac{3}{2}nRT$$

per cui $c_V = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R$ come anticipato nelle trasformazioni termodinamiche.

Il caso di molecole bi-atomiche ($c_V = \frac{5}{2}R$) si può giustificare classicamente aggiungendo all'energia (cinetica media) del sistema i contributi cinetici per 2 assi rotazionali secondo la $E_K = \frac{1}{2}mv_{CM}^2 + \frac{1}{2}I_a\omega_a^2 + \frac{1}{2}I_b\omega_b^2$



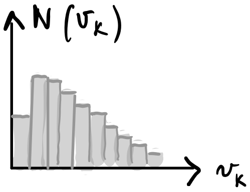

$$\Rightarrow U = N\langle E_K\rangle = N\Big[\underbrace{3\times\frac{k_BT}{2}}_{\text{traslazione}} + \underbrace{2\times\frac{k_BT}{2}}_{\text{rotazione}}\Big] = \frac{5}{2}nRT$$ : si associa a ogni grado di libertà la quantità $k_BT/2$ di energia cinetica media.

E' il principio di «equipartizione dell'energia» del sistema "statistico".

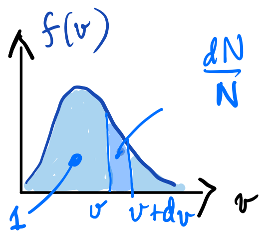
# La DISTRIBUZIONE di MAXWELL-BOLTZMANN

Per portare a termine il semplice modello atomico di gas ideale si è discusso la distribuzione delle velocità delle particelle in realtà senza avere bisogno di formalizzare e dettagliare un andamento di questa distribuzione. È stato sufficiente ipotizzare l'isotropia (e omogeneità) dei valori delle velocità.

La costruzione dell'istogramma – ovvero la «discretizzazione» delle velocità non è necessario e si può passare a una descrizione continua




$\Rightarrow$




$\frac{dN}{N} = f(v)\,dv$, $\int dN = N$

$\Rightarrow \int f(v)\,dv = 1$

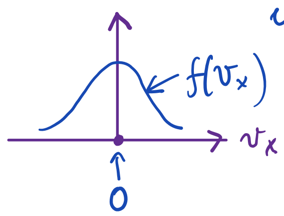
f(v) è la densità di probabilità (frazione di atomi con velocità compresa fra v e v+dv).

Il valore medio della velocità è $\langle v \rangle = \int_0^\infty v\, f(v)\,dv$

e quello quadratico è $\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 f(v)\,dv$

La densità f(v) può essere determinata considerando la distribuzione delle velocità di particelle nell'ipotesi di isotropia spaziale:

$\vec{v} \equiv (v_x, v_y, v_z)$, le tre componenti cartesiane hanno le stesse distribuzioni e – se il contenitore del gas è fermo – si può immaginare un andamento di questo tipo:



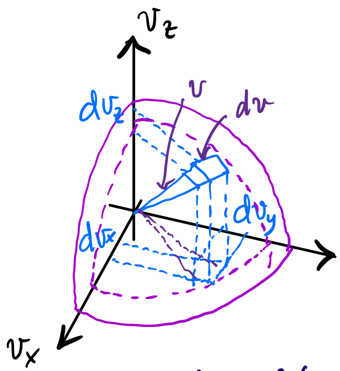

[Ci sono in media tante particelle con velocità verso «destra» e verso «sinistra»]. In media la velocità ha componente nulla in qualunque direzione.

La forma "esatta" della $f(v_x)$ – una campana simmetrica – si dimostra essere di tipo gaussiano o normale, $f(v_x) = A_x e^{-b v_x^2}$, a causa della natura caotica degli urti fra le particelle del gas.

Applicando la stessa distribuzione a $v_y$ e $v_x$ si può scrivere per la densità di probabilità tridimensionale

$$f(v_x)\cdot f(v_y)\cdot f(v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z = A_x A_y A_z\, e^{-b(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}\,dv_x\,dv_y\,dv_z$$

che è del tipo $f(v_x,v_y,v_z)\,d^3v = A\, e^{-bv^2} d^3v$ dove $d^3v$ è l'elemento (cartesiano) di volume da usare per delimitare la porzione infinitesima di riferimento per la velocità v delle particelle:




L'elemento di volume $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ si scrive in coordinate polari come volume del guscio sferico di raggio $v$ e spessore $dv$, $d^3v = 4\pi v^2 dv$, oppure come elemento di volume in coordinate sferiche,
$d^3v = dv \cdot v\,d\phi \cdot v\sin\theta\, d\theta = v^2 dv \sin\theta\, d\theta\, d\phi$.

per cui $\quad f(v)\,dv = 4\pi A v^2 e^{-bv^2} dv \rightarrow A v^2 e^{-bv^2} dv$

[$4\pi$ è inglobato in A]

Quindi $f(v) = A v^2 e^{-bv^2}$ con A e b da determinare.

Il calcolo esplicito si basa sulle due richieste:

$$\int_0^\infty f(v)\,dv = 1$$ (normalizzazione della densità di probabilità)

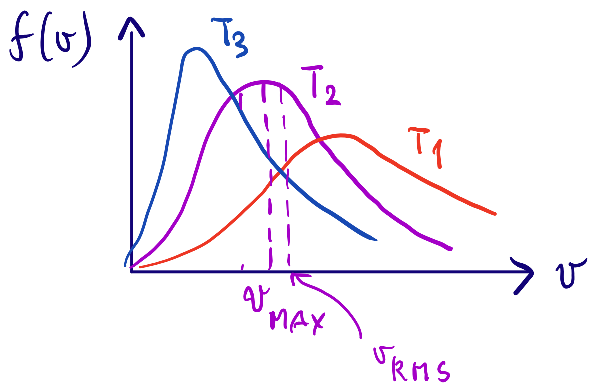
$$\langle E_K \rangle = \int_0^\infty E_K f(v)\,dv = \int_0^\infty \frac{1}{2} m v^2 f(v)\,dv = \frac{3}{2} k_B T$$ (calcolo dell'energia cinetica media della particella)

Quindi
$$A \int v^2 e^{-bv^2} dv = 1$$
$$m \cdot A \int v^4 e^{-bv^2} dv = 3 k_B T$$

Servono gli integrali
$$\int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}/4$$
$$\int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx = 3\sqrt{\pi}/8$$

e si arriva alla

$$\boxed{f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}}$$ $\leftarrow$ distribuzione di Maxwell-Boltzmann per le velocità.




qui $T_3 < T_2 < T_1$