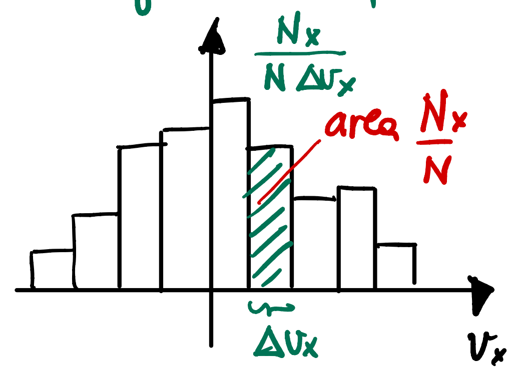
Possiamo tornare al problema di come le velocità degli atomi sono distribuite, ovvero della determinazione della probabilità che un atomo abbia una velocità in un dato intervallo di valori: questa sarà l'unico modo di descrivere la distribuzione della velocità atomica, intesa come variabile continua.

Importante ricordare che la probabilità che una variabile casuale continua assuma esattamente un valore è nulla.

Inoltre, la probabilità che un atomo a caso abbia velocità compresa tra due valori è uguale numericamente alla frazione di atomi sul totale le cui velocità sono comprese tra gli stessi due valori.

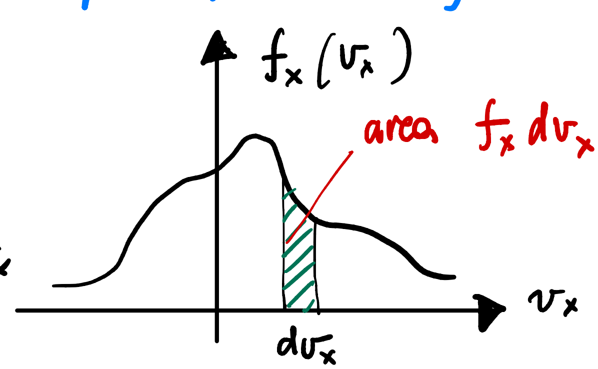
Si può partire dalle distribuzioni discrete delle componenti $v_{x_i}, v_{y_i}, v_{z_i}$ delle velocità di un atomo riportate su un istogramma (per ciascuna componente.



Conviene adottare una normalizzazione ben precisa delle coordinate: se N_x è il numero di atomi (sul totale di N) con velocità nell'intervallo $[v_x, v_x+\Delta v_x]$, riportiamo sul grafico $\frac{N_x}{N}\cdot\frac{1}{\Delta v_x}$: in questo modo l'area misurata dall'istogramma è la frazione di atomi sul totale che associamo subito alla probabilità (discreta o continua se $\Delta v_x \to dv_x$) di avere velocità nell'intervallo infinitesimo dv_x.

Chiamiamo questa frazione DENSITÀ di probabilità che, nel limite continuo, è dunque tale che $f_x \Delta v_x = \frac{N_x}{N} \to f_x dv_x = \frac{dN_x}{N}$

e $\int_{-\infty}^{+\infty} f_x dv_x = 1$, $P(v_{1x} \leq v_x \leq v_{2x}) = \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} f_x dv_x$



Queste proprietà si capiscono bene anche pensandole nel caso discreto:

$$\sum \frac{N_x}{N} = 1 = \sum f_x \Delta v_x \longrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} f_x \, dv_x$$

e, anche $\langle v_x \rangle = \sum \frac{N_x v_x}{N} = \sum f_x \cdot v_x \Delta v_x \longrightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} v_x f_x \, dv_x$

[cioè il valore medio di v_x è il "I momento" di f_x].

Più in generale ancora

$$\langle g(v_x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) f_x(v_x) \, dv_x .$$

Siamo adesso interessati alla distribuzione (e densità) di probabilità del modulo della velocità: si parte dalle tre densità cartesiane $f_x(v_x)$, $f_y(v_y)$, $f_z(v_z)$. Le distribuzioni di velocità sono isotrope nel modello di gas ideale e dunque le forme funzionali devono essere le stesse, $f_x = f_y = f_z \equiv h$

Ci si chiede qual è la densità di probabilità per la velocità vettoriale $\vec{v}$ di avere le componenti cartesiane nei tre intervalli di ampiezza dv_x, dv_y, dv_z. La relazione è la

$$\frac{dN}{N} = [h(v_x) \, dv_x][h(v_y) \, dv_y][h(v_z) \, dv_z]$$

per indipendenza dei conti nelle tre direzioni, o anche

$$\frac{dN}{N} = h(v_x) h(v_y) h(v_z) \underbrace{d^3 v}_{\substack{\text{volumetto} \\ \text{nello spazio } [v_x, v_y, v_z]}} \equiv F(v) \, d^3 v$$

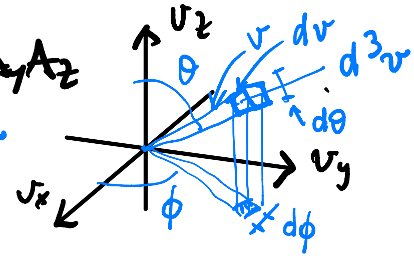
dove $F(v) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = h(v_x) h(v_y) h(v_z)$

Si dimostra che l'unica funzione f che realizza questa relazione è

$h(v_x) = A_x e^{-b_x v_x^2}$ [anche y e z].

Quindi: $F(v) = A_x A_y A_z e^{-b_x v_x^2 - b_y v_y^2 - b_z v_z^2} = A e^{-bv^2}$

dove si pone $b_x = b_y = b_z = b$ per isotropia e $A = A_x A_y A_z$



Arriviamo alla $F(v)\, \underbrace{d^3v}_{\text{volume}} = A e^{-bv^2} d^3v \equiv f(v)\, \underbrace{dv}_{\text{modulo}}$

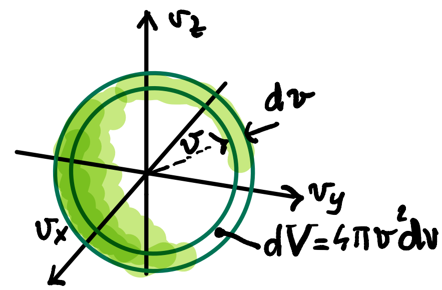
L'elemento infinitesimo di volume si esprime convenientemente in coordinate sferiche nello spazio (v_x, v_y, v_z):

$d^3v = dv \cdot v\, d\theta \cdot v\, d\phi \sin\theta = v^2 dv \cdot \sin\theta\, d\theta\, d\phi$

C'è simmetria sferica (per isotropia, di nuovo) e quindi si possono integrare sulla sfera gli angoli $\Rightarrow \int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \cdot \int_0^{2\pi} d\phi = 2 \cdot 2\pi = 4\pi \Rightarrow d^3v = 4\pi v^2 dv$

In definitiva $f(v)\, dv = \underbrace{(4\pi)}_{\text{assorbito in } A} A e^{-bv^2} v^2 dv$: $\boxed{f(v) = A v^2 e^{-bv^2}}$

NB: si può ottenere subito lo stesso risultato osservando che la simmetria sferica richiede di considerare come elemento di volume rilevante lo strato sferico infinitesimo di raggio v e spessore dv.



Bisogna solo fissare A e b e poi il conto è terminato. Basta richiedere che $f(v)$ sia normalizzata,

$$\int_0^{\infty} f(v)\, dv = 1$$

e ricordare il risultato fisico : $\langle v^2 \rangle = \frac{2}{m} \langle E_k \rangle = \frac{3 k_B T}{m}$:

$$\int_0^{\infty} v^2 f(v)\, dv = 3 k_B T / m.$$

Si tratta di sapere due integrali gaussiani (funzioni "gamma"),

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \; ; \quad \int_0^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \frac{3}{8}\sqrt{\pi} \quad \Rightarrow$$

$$A = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \quad ; \quad b = \frac{m}{2k_B T}$$

dimensioni: $[\text{velocità}]^{-3}$; $[\text{velocità}]^{-2}$

e in definitiva

$$\boxed{f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}}$$

che è la distribuzione (densità di probabilità) delle velocità nel gas ideale secondo Maxwell-Boltzmann in equilibrio dinamico (cinetico) alla temperatura T: le velocità dei singoli atomi continuano a variare per le collisioni tra di essi e con le pareti ma la loro distribuzione statistica è fissata dalla densità di Maxwell-Boltzmann.

Si possono ottenere dei valori caratteristici di interesse statistico per questa distribuzione:

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v\, f(v)\, dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} dv = \dots = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

← dimensione v

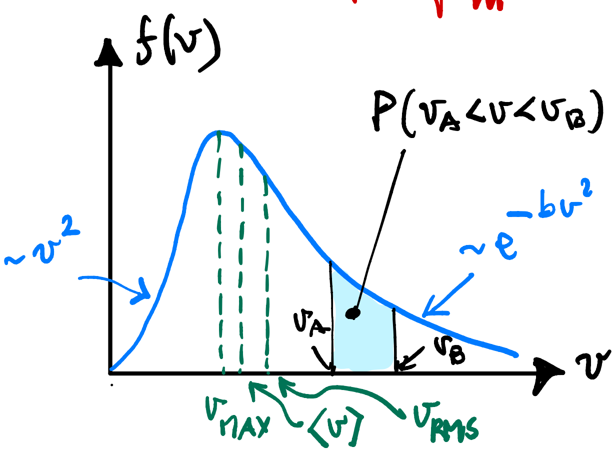
$$v_{RMS} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 f(v)\, dv} = \dots = \sqrt{3}\sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

(come già ricavato).

v_{MAX}: la velocità che massimizza la densità, ovvero tale che $\frac{df}{dv}(v_{MAX}) = 0$

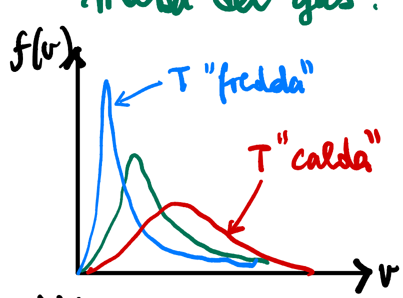
$$\Rightarrow \quad v_{MAX} = \sqrt{2}\sqrt{\frac{k_B T}{m}} .$$

Vanno collocati sul grafico di $f(v)$:

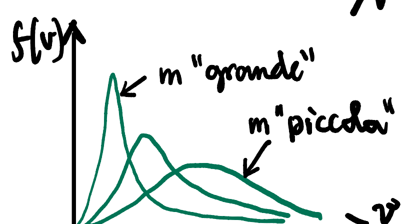


Il grafico va sempre interpretato in senso statistico: è una densità di probabilità.

Sono importanti anche le dipendenze della curva dalla temperatura e dalla massa del gas:



Con T crescente ci sono in media più atomi a velocità elevate (e più "sparpagliate").



Atomi pesanti sono in media più lenti (e meno "sparpagliati") di atomi leggeri.

Per comprendere intuitivamente il motivo fisico per il quale a temperature elevate e/o con atomi leggeri la distribuzione dei valori delle velocità è più sparpagliata, si deve ricordare che la natura statistica di questo comportamento ha origine dagli urti casuali tra gli atomi: lo sparpagliamento (differenze tra velocità) cresce quando le collisioni sono energeticamente più "attive", ovvero con atomi più veloci in media (alta temperatura) e più leggeri (a parità di quantità di moto, le variazioni di velocità sono inversamente proporzionali alla massa).

Si osserva infatti matematicamente che la larghezza della distribuzione delle v_x, v_y, v_z (e poi della v) è proporzionale a $\sqrt{T/m}$.

Si può infine ottenere anche la distribuzione dei valori di energia (cinetica) del gas ideale nel modello cinetico, ovvero determinare che frazione di atomi ha energia nell'intervallo $[E, E+dE]$, che deve risultare numericamente uguale alla frazione di atomi con velocità in $[v, v+dv]$. Matematicamente

$$dg(E) = g(E)\,dE \;;\quad df(v) = f(v)\,dv \quad \text{con } dg = df$$

$$\Rightarrow \quad g(E)\,dE = f(v)\,dv \Leftrightarrow g(E) = f(v)\frac{dv}{dE} \quad \text{con } E = \frac{mv^2}{2}, \; v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

$$\Rightarrow \frac{dv}{dE} = \frac{1}{\sqrt{2mE}} \Rightarrow g(E) = f\left(\sqrt{\frac{2E}{m}}\right)\cdot\frac{1}{\sqrt{2mE}} = \frac{1}{\sqrt{2mE}}\cdot 4\pi\cdot\frac{2E}{m}\cdot\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-E/k_BT}$$

$$\Rightarrow \boxed{g(E) = 2\sqrt{\frac{E}{\pi k_B^3 T^3}}\cdot e^{-E/k_BT}}$$

Indipendente dalla massa del gas!

e^{-E/k_BT} è il fattore di Boltzmann, $\sqrt{E}$ "conta" gli stati.