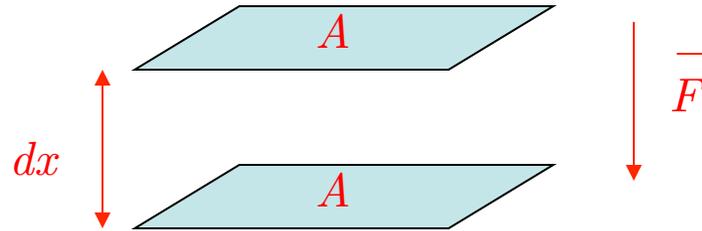


# Distribuzione di densità

*Distribuzione di densità in presenza di forze conservative.*



*La forza conservativa esterna agisce su ciascuno degli  $N$  componenti del gas all'interno del volume  $A dx$ .*

*La pressione generata dalla forza esterna all'interno del volume  $A dx$  è:*

$$\frac{F n_c A dx}{A} = F n_c dx \quad \text{con: } n_c = \frac{N}{V} \text{ componenti per unità di volume}$$

*Questa pressione equivale alla differenza nelle pressioni del gas alle due superfici:*

$$F n_c dx = P(x + dx) - P(x) = dP$$

Ma:

$$dP = d\left(\frac{N}{V}kT\right) = d(n_c kT) = kT dn_c \text{ (con } T = \text{costante)}$$

Quindi:

$$F n_c dx = kT dn_c \Rightarrow F dx = kT \frac{dn_c}{n_c} = \underline{-dU}$$

differenza di potenziale  
tra le due superfici



$$\frac{dn_c}{n_c} = -\frac{1}{kT} dU$$

Integrando:

$$n_c = n_{c0} e^{-\frac{U}{kT}}$$

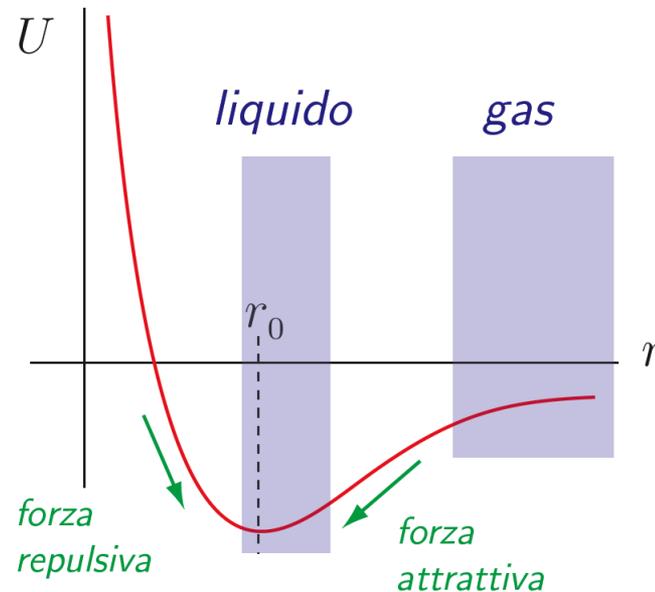
Esempio: forza di gravità

$$n_c = n_{c0} e^{-\frac{mgh}{kT}} \Rightarrow \text{la densità dell'atmosfera cala con l'altezza dal suolo}$$

il calo è più importante per le molecole pesanti: per questo i gas leggeri ( $H_2$ , He) non sono presenti in atmosfera

# Forze tra molecole di un gas

In un gas reale le forze tra i componenti (conservative) producono un potenziale attrattivo:



Quindi:

$$n_c(\bar{r}) = n_{c0} e^{-\frac{\sum_{ij} U_{ij}(\bar{r})}{kT}}$$

Nota:

la distribuzione di densità dipende dal rapporto tra l'energia dei componenti e l'energia immagazzinata sotto forma di calore

Se:  $kT \gg U_{ij}(\bar{r}) \Rightarrow n(\bar{r}) \simeq n_{c0}$  cioè la densità è costante in tutto lo spazio occupato dal gas.

Se  $T$  diminuisce, la densità aumenta nelle vicinanze dei componenti  $\Rightarrow$  condensazione.

# Distribuzione di velocità dei componenti di un gas

**Obiettivo:**

trovare una funzione che descriva la densità di probabilità di avere componenti con una velocità compresa tra  $v$  e  $v+dv$  data una temperatura  $T$  del gas.

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dv} = f(v, T)$$

**Metodo:** generalizzazione delle equazioni precedenti.

Dato un qualsiasi grado di libertà di un gas, la distribuzione di probabilità degli stati energetici relativi a quel grado di libertà (cioè la probabilità di trovare i componenti in uno specifico stato energetico  $E_i$  di quel grado di libertà) è:

$$f(E_i) = \frac{N_i}{N} \propto e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

**Partition function o “Equazione di Boltzman”**

# Un pò di meccanica statistica ...

Ipotesi:

- tutti gli stati di una certa energia sono equiprobabili (ad es., gli stati vibrazionali di una certa energia sono egualmente probabili degli stati rotazionali con la stessa energia);
- tutte le molecole sono indipendenti (l'energia totale è la somma delle energie di tutte le molecole).

Ad ogni istante ci sono  $n_0$  molecole allo stato di energia  $E_0$ ,  $n_1$  ad  $E_1$ ,  $n_2$  ad  $E_2$ , e così via. L'insieme dei numeri  $\{n_0, n_1, n_2, \dots\}$  definisce la configurazione del sistema in ogni istante.

Il numero di possibili combinazioni senza ripetizione,  $W$ , di una configurazione specifica  $\{n_0, n_1, n_2, \dots\}$  è:

$$W = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\dots}$$

con  $N = n_0 + n_1 + n_2 + \dots$

Esempio: 4 particelle (p1, p2, p3, p4), 3 stati, 2 particelle nel primo stato, una nel secondo e una nel terzo:

$$W = \frac{4!}{2!1!1!} = \frac{4 \times 3 \times 2 \times 1}{(2 \times 1)(1)(1)} = 12$$

Stato	Combinazioni					
1	p1,p2	p1,p3	p2,p3	p4,p2	p4,p3	p4,p1
2	p3	p2	p1	p1	p1	p2
3	p4	p4	p4	p3	p2	p3
Stato	Combinazioni					
1	p1,p2	p1,p3	p2,p3	p4,p2	p4,p3	p4,p1
2	p4	p4	p4	p3	p2	p3
3	p3	p2	p1	p1	p1	p2

Quando si lavora con grandi numeri è più conveniente usare  $\ln(W)$  piuttosto che  $W$ :

$$\begin{aligned}\ln W &= \ln \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\dots} \\ &= \ln N! - \ln(n_0!n_1!n_2!\dots) \\ &= \ln N! - \sum_{i=0}^m \ln n_i!\end{aligned}$$

Applicando l'approximazione di Stirling:  $\ln n! \approx n \ln n - n$  e il fatto che  $N = \sum n_i$ :

$$\begin{aligned}\ln W &= N \ln N - N - \sum (n_i \ln n_i - n_i) \\ &= N \ln N - \sum (n_i \ln n_i)\end{aligned}$$

La configurazione che, tra tutte quelle possibili in un sistema, ha il valore di  $W$  più alto, è quella più probabile. Per trovarla si deve risolvere l'equazione:

$$\frac{\partial \ln(W)}{\partial n_i} = 0$$

con le condizioni:  $N = \sum n_i$  e  $E = \sum n_i E_i$ .

Da un punto di vista matematico, si procede come segue (metodo dei “moltiplicatori di Lagrange”).

Combiniamo la funzione di minimizzazione e le condizioni costruendo la funzione:

$$\begin{aligned}
 f(n_i) &= \ln(W) = \ln(W) - \alpha' \overbrace{\left(N - \sum n_i\right)}^{=0} + \beta \overbrace{\left(E - \sum n_i E_i\right)}^{=0} \\
 &= N \ln N - \sum n_i \ln n_i - \alpha' \left(N - \sum n_i\right) + \beta \left(E - \sum n_i E_i\right)
 \end{aligned}$$

Derivando e ponendo a zero il risultato:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial f(n_i)}{\partial n_i} &= \underbrace{\frac{\partial N \ln N}{\partial n_i}}_0 - \underbrace{\frac{\partial \sum n_i \ln n_i}{\partial n_i}}_{n_i \frac{1}{n_i} + 1 \ln n_i} - \underbrace{\frac{\partial \alpha' N}{\partial n_i}}_0 + \underbrace{\frac{\partial \alpha' \sum n_i}{\partial n_i}}_{\alpha'} + \underbrace{\frac{\partial \beta E}{\partial n_i}}_0 - \underbrace{\frac{\partial \beta \sum n_i E_i}{\partial n_i}}_{\beta E_i} \\
 &= -(1 + \ln(n_i)) + \alpha' - \beta E_i = 0
 \end{aligned}$$

da cui:  $n_i = e^{\alpha - \beta E_i}$ .

Per calcolare  $\alpha$ :  $N = \sum n_i = e^\alpha \sum e^{-\beta E_i} \Rightarrow e^\alpha = \frac{N}{\sum e^{-\beta E_i}}$ , da cui:

$$n_i = \frac{N}{\sum e^{-\beta E_j}} e^{-\beta E_i} \Rightarrow \frac{n_i}{N} = \frac{1}{\sum e^{-\beta E_j}} e^{-\beta E_i} = C e^{-\beta E_i}$$

L'intuizione e la scoperta di Boltzmann è stata di capire e dimostrare che  $\beta$  è uguale a  $kT$ :

$$\frac{n_i}{N} = C e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

La costante  $1/C$  dà il numero totale di stati energetici accessibili ad una data temperatura:

$$\frac{1}{C} = \sum e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

ed è quindi una misura dell'entropia:

$$S = k \ln \frac{1}{C}$$

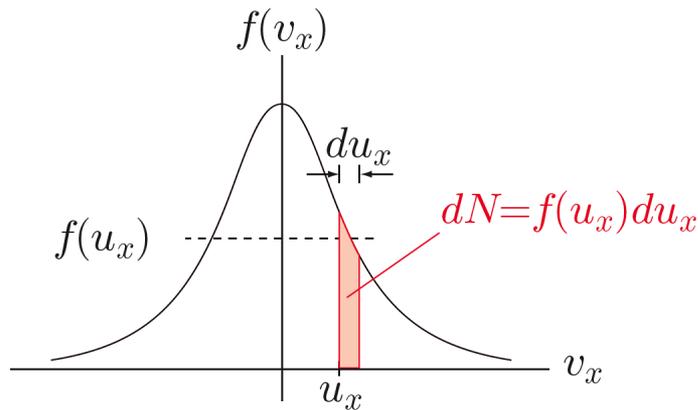
dove  $k$  è ancora la costante di Boltzmann.

# ritornando al discorso principale ...

In particolare, per una componente della velocità (es.:  $v_x$ ):

$$f(v_x) = C e^{-\frac{\frac{1}{2} m v_x^2}{kT}}$$

➔ la distribuzione di ognuna delle componenti della velocità è gaussiana con varianza  $kT/m$ .



$dN =$  numero di particelle con velocità  $v_x$  compresa tra  $u_x$  e  $u_x + du_x$

Poichè deve essere:  $\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = N \quad \rightarrow \quad \left( \frac{dN}{N} \right)_x = \frac{f(v_x) dv_x}{N} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}} dv_x$

Nota: l'equazione di una gaussiana normalizzata a 1 e con media 0 è:  $f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$

$$\left(\frac{dN}{N}\right)_x = \frac{f(v_x)dv_x}{N} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \quad \text{per qualsiasi valore di } v_y \text{ e } v_z$$

Quindi:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dN}{N}\right) &= \underbrace{\left(\frac{dN}{N}\right)_x \left(\frac{dN}{N}\right)_y \left(\frac{dN}{N}\right)_z}_{\text{prodotto perchè si tratta di probabilità}} = \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\right)^3 e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\right)^3 e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\right)^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

probabilità di avere velocità:  
 $v_x$  compresa tra  $v_x$  e  $v_x+dv_x$   
 $v_y$  compresa tra  $v_y$  e  $v_y+dv_y$   
 $v_z$  compresa tra  $v_z$  e  $v_z+dv_z$

Passando dalle componenti al modulo della velocità:

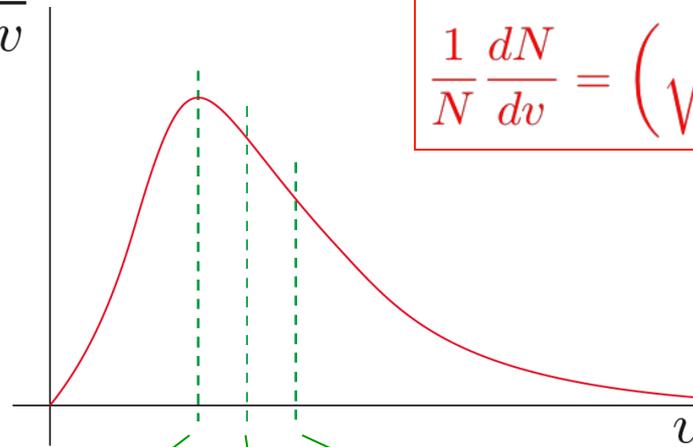
dalle proprietà delle coordinate polari:

$$\underbrace{dxdydz}_{\text{componenti}} = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \Rightarrow \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \underbrace{4\pi r^2 dr}_{\text{modulo}}$$

$$\left(\frac{dN}{N}\right)_v = \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\right)^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv \quad \text{probabilità di avere velocità } v \text{ compresa tra } v \text{ e } v+dv$$

# Distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzman

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dv}$$



$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dv} = \left( \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \right)^3 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

velocità più probabile

velocità media

velocità quadratica media

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

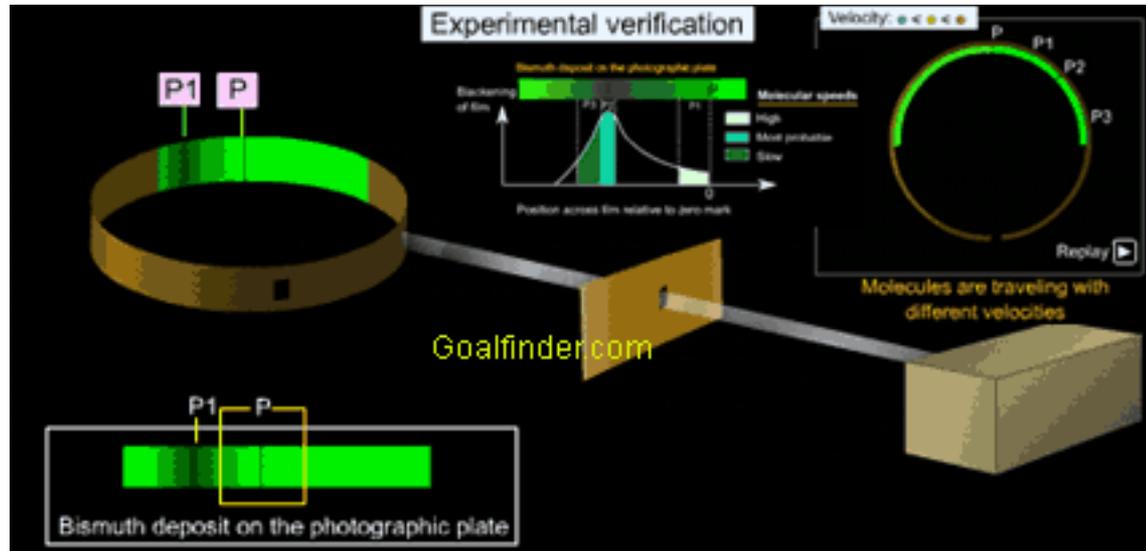
$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\left( = \int_0^{\infty} v \left( \frac{1}{N} \frac{dN}{dv} \right) dv \right)$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$\left( = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 \left( \frac{1}{N} \frac{dN}{dv} \right) dv} \right)$$

# Verifica sperimentale



# Importanza della “coda” ad alte velocità

Esempio: Una reazione chimica avviene se i componenti hanno energia relativa sufficientemente alta.

Supponiamo che una certa reazione con l'ossigeno avvenga solo se le molecole di ossigeno hanno una velocità maggiore di 1880 m/s (= 5 volte la velocità di picco per  $T=0^\circ\text{C}$ )

$T$	$v_p$	Probabilità ( $v > v_0 = 1880 \text{ m/s}$ )
$0^\circ\text{C}$	376 m/s	$7.7 \times 10^{-11}$
$100^\circ\text{C}$	440 m/s	$5.6 \times 10^{-8}$
$300^\circ\text{C}$	545 m/s	$2.7 \times 10^{-5}$
$600^\circ\text{C}$	673 m/s	$1.3 \times 10^{-3}$
$1000^\circ\text{C}$	813 m/s	$1.3 \times 10^{-2}$

da  $0^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$  la velocità di picco aumenta solo di un fattore 2.2, mentre la probabilità aumenta di un fattore  $1.7 \times 10^8$

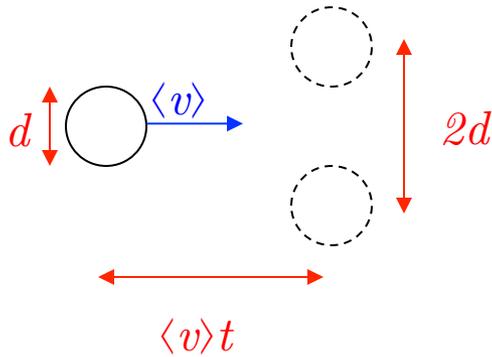
---

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$m(\text{O}_2) = 16 \times (\text{massa atomica unitaria}) = 16 \times (1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 5.31 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

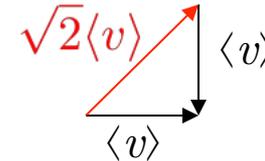
# Cammino libero medio

Se tutti i componenti escluso quello che si muove sono fermi: urti nel tempo  $t$  = numero di componenti il cui centro è contenuto in un cilindro di volume:



$$\pi d^2 \langle v \rangle$$

Se tutti i componenti si muovono, la velocità media di scontro è  $\sqrt{2} \langle v \rangle$ .



Se  $n_c$  = componenti per unità di volume, il numero di collisioni nel tempo  $t$  è:

$$n_c = n \pi d^2 \sqrt{2} \langle v \rangle t \quad \Rightarrow \quad \text{frequenza di collisione: } \nu_c = n \pi d^2 \sqrt{2} \langle v \rangle = \frac{\langle v \rangle}{\lambda}, \text{ dove:}$$

$$\lambda = \frac{1}{n \pi d^2 \sqrt{2}}$$

distanza media fra due collisioni o cammino libero medio

Esempio: He,  $P=1 \text{ atm}$ ,  $T=0^\circ \text{C}$

$$\left. \begin{aligned} n &= \frac{N_A}{V(n=1)} = \frac{6.02 \times 10^{23}}{22.4 \times 10^{-3}} = 2.7 \times 10^{25} \text{ comp./m}^3 \\ d &\simeq 10^{-10} \text{ m} \\ \langle v \rangle &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1200 \text{ m/s} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \lambda &= 0.21 \times 10^{-6} \text{ m} = 0.21 \mu\text{m} \\ \nu_c &= \frac{\langle v \rangle}{\lambda} = 5.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

# Coefficienti di trasporto

Dalla teoria cinetica dei gas si possono ricavare le relazioni tra alcuni coefficienti di trasporto macroscopici e quantità microscopiche:

- **viscosità: trasporto di quantità di moto**  $\frac{d(mv)}{dt} = F = \eta A \frac{dv}{dy}$  → direzione perpendicolare alla velocità del fluido

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \langle v \rangle \lambda = \frac{1}{3} \rho \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2} =$$

$$= \frac{1}{3} \frac{\rho}{n} \sqrt{\frac{4kT}{\pi m}} \frac{1}{\pi d^2} =$$

$$\frac{\rho}{n} = \frac{\frac{Nm}{V}}{\frac{N}{V}} = m \rightarrow = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{kTm}{\pi}} \frac{1}{\pi d^2}$$

dipende dalla temperatura ma non dalla pressione (almeno per pressioni tali che  $\lambda$  sia molto minore delle dimensioni del contenitore)

- **diffusione: trasporto di massa**  $\frac{dm}{dt} = DA \frac{d\rho}{dy}$  → direzione perpendicolare alla direzione di diffusione

$$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda$$

- **conduzione termica: trasporto di energia (calore)**  $\frac{dQ}{dt} = \mathcal{K} A \frac{dT}{dy}$  → direzione parallela al flusso di calore

$$\mathcal{K} = \frac{1}{3} n \langle v \rangle \lambda \frac{f}{2} k$$

gradi di libertà  
costante di Boltzman