$$\sum_i N_i = N$$

$$\sum_{urti} v_x \longrightarrow \sum_i N_i v_{xi}$$

numero di urti che "conta"

Quanti urti contribuiscono a N_i? Solo quelle che vanno a destra $\left(\frac{N_i}{2}\right)$ possono colpire la parete, e di queste solo quelle che distano meno di $v_{xi}\Delta t$ dalla parete

$$A v_{xi} \Delta t \, \frac{1}{2} \frac{N_i}{V}$$

densità di particelle con velocità v_{xi}

densità di particelle con velocità v_{xi} che vanno verso destra

~~densità di particelle~~ numero di particelle con velocità v_{xi} che vanno verso destra e si trovano nel prisma di area A e altezza $v_{xi}\Delta t$ e che quindi possono urtare la parete tra $t=0$ e $t=\Delta t$

$$\Rightarrow P = \frac{2m}{A\Delta t}\sum_{urti} v_{xi} = \frac{2m}{A\Delta t}\sum_i v_{xi} A v_{xi}\Delta t \frac{N_i}{2V} = \frac{\cancel{2}m}{\cancel{A\Delta t}}\frac{\cancel{A\Delta t}}{\cancel{2}V}\sum N_i v_{xi}^2 =$$

$$= \frac{m}{V}\sum N_i v_{xi}^2$$

$$\boxed{P = \frac{m}{V}\sum_i N_i v_{xi}^2}$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\sum_i N_i v_{xi}^2}{\sum N_i} = \frac{1}{N}\sum_i N_i v_{xi}^2$$ media statistica di v_x^2 su tutte le particelle della scatola

Ovviamente si ha che $\underbrace{\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle}_{\text{per isotropia!}}$

~~$\sum$~~

Definiamo: $v^2 \equiv v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \quad \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \boxed{P = \frac{m}{V}\sum_i N_i v_{xi}^2 = \frac{mN}{V}\langle v_x^2 \rangle = \frac{mN}{3V}\langle v^2 \rangle = \frac{2N}{3V}\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{2N}{3V}\langle E_k \rangle}$$

$\langle E_k \rangle$: energia cinetica media delle particelle

Questa relazione lega la pressione del gas all'energia cinetica media dei suoi costituenti atomici (macro-micro)

$$P = \frac{2N}{3V}\langle E_k \rangle = \frac{2}{3}\frac{nN_A}{V}\langle E_k \rangle \qquad \text{Meccanica}$$

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} \qquad \text{Termodinamica}$$

Mettendo insieme meccanica e termodinamica

$$\frac{2}{3}\frac{\cancel{n}N_A}{\cancel{V}}\langle E_k \rangle = \frac{\cancel{n}RT}{\cancel{V}} \Longrightarrow \boxed{\langle E_k \rangle = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T = \frac{3}{2}k_B T}$$

$$K_B \equiv \frac{R}{N_A} \simeq 1.38 \times 10^{-23}\ \frac{J}{K}$$ Costante di Boltzmann

energia cinetica media dei costituenti atomici legata alla temperatura del gas stesso (macro-micro)

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2\langle E_k \rangle}{m} = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{mN_A} = \frac{3RT}{M_m}$$ $M_m = mN_A$, massa molare

Interpretazione microscopica di pressione e temperatura: entrambe legate all'energia cinetica media dei costituenti atomici, con una costante di proporzionalità universale

↳ teoria cinetica dei gas

Se vogliamo alzare la temperatura di un gas dobbiamo aumentare l'energia cinetica media delle molecole

trasferimento di

Calore (pareti del contenitore senza muoversi possono trasferire energia cinetica durante gli urti)

Lavoro (movimento delle pareti in direzione opposta rispetto all'urto)

$\rightarrow$ molecole emergono con $v_\perp' > v_\perp$

$$\boxed{v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}}}$$

rms $\rightarrow$ root mean square

"velocità media"

Esempi:

- azoto N_2 a 300K $\quad M_m \sim 28g \quad v_{rms} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 300}{28 \times 10^{-3}}}\ \frac{m}{s} \simeq 520\ \frac{m}{s}$ (supersonico)
- ossigeno molecolare O_2 a 300K $\quad M_m \sim 32g \quad v_{rms} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 300}{32 \times 10^{-3}}}\ \frac{m}{s} \simeq 480\ \frac{m}{s}$

Ovviamente gas composto da molecole più leggere ha velocità media più alta

Verifichiamo a posteriori che potevamo trascurare forze esterne come la gravità

$$\frac{\Delta E_p}{\langle E_k \rangle} = \frac{\cancel{m}gh}{\frac{1}{2}\cancel{m}\langle v^2 \rangle} = \frac{2gh}{\langle v^2 \rangle} \ll 1 \quad \text{per } h \gtrsim 1m$$

Per osservare effetti significativi servono volumi molto grandi (atmosfera?) $\longrightarrow$ profilo di pressione

Energia totale (trascurando energia potenziale date distanze intermolecolari grandi)

$$U=\sum_i E_{k_i} = N\left(\frac{1}{N}\sum_i E_{k_i}\right) = N\langle E_k\rangle = \frac{3}{2}Nk_BT = \frac{3}{2}\frac{NR}{N_A}T = \frac{3}{2}nRT$$

$$\boxed{U=\frac{3}{2}nRT}$$

$U=U(T)$ senza dipendenza da pressione e volume come volevamo

Calore specifico a volume costante

$$c_V=\frac{1}{n}\frac{dU}{dT}=\frac{1}{\cancel{n}}\left(\frac{3}{2}\cancel{n}R\right)=\frac{3}{2}R$$

$c_V=\frac{3}{2}R$ come volevamo

... almeno per i gas monoatomici!

Per i gas biatomici $c_V=\frac{5}{2}R$. Qual è l'origine microscopica?

Es. O_2

corpo rigido
$\hookrightarrow$ però traslare e ruotare

traslazione: moto del centro di massa
(già visto per il gas monoatomico!)

rotazione: attorno ai due assi principali d'inerzia (non c'è un terzo asse dato che le molecole sono puntiformi)

$$E_i=(E_i)_{traslaz}+(E_i)_{rotazione}=\frac{1}{2}m\left(v_{xi}^2+v_{yi}^2+v_{zi}^2\right)+\frac{1}{2}I_1\omega_{1i}^2+\frac{1}{2}I_2\omega_{2i}^2$$

$$U=N\Big[\underbrace{\langle\tfrac{1}{2}mv_x^2\rangle+\langle\tfrac{1}{2}mv_y^2\rangle+\langle\tfrac{1}{2}mv_z^2\rangle}_{\frac{3}{2}k_BT \text{ come già visto}}+\underbrace{\langle\tfrac{1}{2}I_1\omega_1^2\rangle+\langle\tfrac{1}{2}I_2\omega_2^2\rangle}_{\text{empiricamente } \frac{1}{2}k_BT \text{ ciascuno}}\Big]$$

$$\Longrightarrow U=\frac{5}{2}Nk_BT=\frac{5}{2}nRT \longrightarrow c_V=\frac{1}{n}\frac{dU}{dT}=\frac{5}{2}R$$

"Principio di equipartizione": $\frac{1}{2}k_BT$ ad ogni termine quadratico in U

$\frac{1}{2}k_BT$ per ogni grado di libertà rotazionale o traslazionale (per mole).

Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Finora non abbiamo fatto assunzioni sulla distribuzione statistica dei **moduli** delle velocità, purché fosse isotropica.

Invece di "discretizzare" le velocità ovviamente avremmo potuto lavorare con differenziali e integrali $\longrightarrow$ descrizione continua

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N}\sum_i N_i v_i^2 \longrightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{1}{N}\int \underbrace{dN_v}_{\text{numero di particelle con } v\in[v,v+dv]} v^2$$

$$\int dN_v = N$$

Probabilità di una data particella di avere $v\in[v,v+dv]$: $\frac{dN_v}{N} = f(v)\,dv$

$\longrightarrow dN_v = N f(v)\,dv$

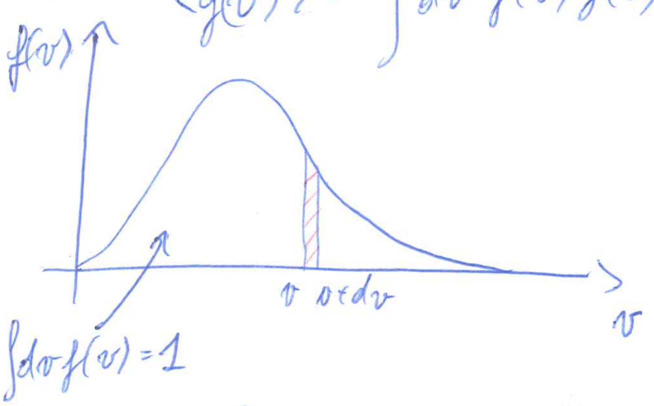
$f(v)$: densità di probabilità nello spazio dei valori di v

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N}\int dN_v v^2 = \frac{1}{N}\int N f(v)\,dv\, v^2 = \int dv\, f(v)\, v^2$$

peso statistico nella media pesata

Generalizzando

$$\langle g(v) \rangle = \int dv\, f(v)\, g(v)$$



~~$f(v)$ frazione di costituenti con velocità compresa~~

$f(v)\,dv$: frazione di costituenti con velocità compresa fra v e $v+dv$

La teoria cinetica dei gas non specifica quale sia $f(v)$, né la richiede. Sappiamo:

- $\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$
- $\int dv\, f(v) = 1$

Usando meccanica statistica e ~~Mec~~ meccanica Newtoniana si può arrivare alla forma di $f(v)$

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

Campana distorta

Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Derivazione "euristica"

$\bar{v} = (v_x, v_y, v_z)$

$f(v_x) = A_x e^{-bv_x^2}$ e idem per v_y, v_z

a causa della natura caotica degli urti (teorema del limite centrale)

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

$$\Downarrow$$

$$f(v_x, v_y, v_z)\, d^3v = A e^{-bv^2} d^3v$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \longrightarrow \cancel{dV = d^3v = d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 3\frac{4}{3}\pi r^2 dr = 4\pi r^2 dr}$$

$\cancel{d^3v = 4\pi v^2 dv}$

sfera nello spazio v_x, v_y, v_z

$$dV = d^3v = d\left(\frac{4}{3}\pi v^3\right) = 3\frac{4}{3}\pi v^2 dv = 4\pi v^2 dv$$

$$d^3v = 4\pi v^2 dv$$

$$\longrightarrow f(v) = A v^2 e^{-bv^2}$$ sapendo che

- $\int_0^\infty dv\, f(v) = 1$
- $\int_0^\infty dv\, f(v) E_k = \langle E_k \rangle = \int_0^\infty dv\, \frac{1}{2} m v^2 f(v) = \frac{3}{2} k_B T$

(2 incognite, 2 "condizioni al contorno") Esercizio

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

[integrali utili $\int_0^\infty dx\, e^{-x^2} x^2 = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$ $\qquad \int_0^\infty dx\, x^4 e^{-x^2} = 3\frac{\sqrt{\pi}}{8}$]

Distribuzione di probabilità per l'energia cinetica che **NON** dipende dalla massa dei costituenti

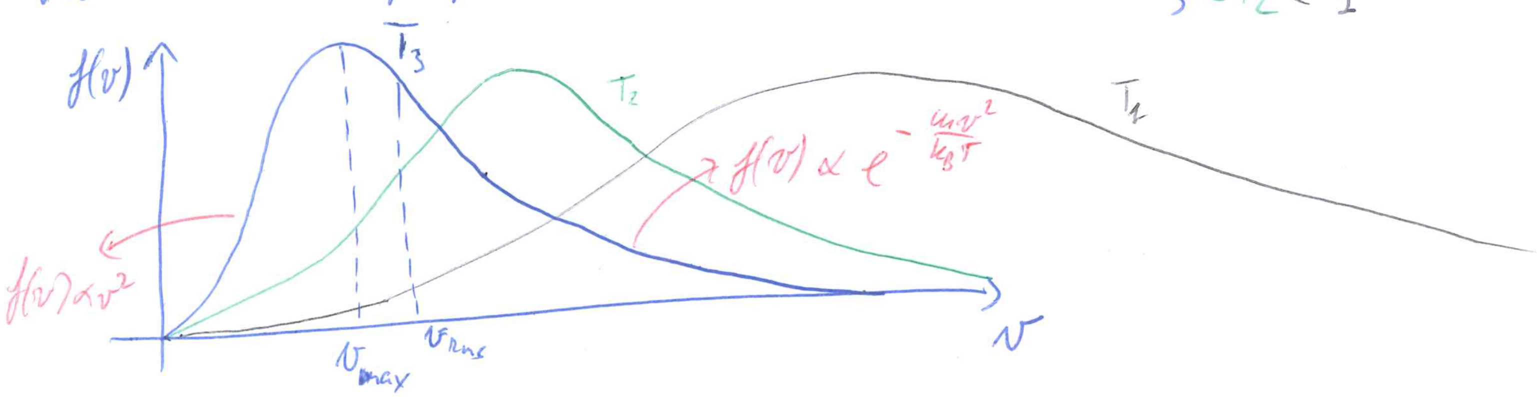
$$E = \frac{1}{2} m v^2 \Longrightarrow dE = m v\, dv \Longrightarrow dv = \frac{dE}{mv} = \frac{dE}{\sqrt{2mE}}$$

$$f(E)\,dE = f(v(E))\,dE \underset{v = \sqrt{\frac{2E}{m}}}{=} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \frac{2E}{m}\, e^{-\frac{E}{k_B T}} \frac{dE}{\sqrt{2mE}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{f(E) = 2\sqrt{\frac{E}{\pi k_B^3 T^3}}\, e^{-\frac{E}{k_B T}}}$$

Vediamo alcune proprietà di $f(v)$

$T_3 < T_2 < T_1$



$f(v) \propto v^2 e^{-\frac{1/2\, m v^2}{k_B T}} \longrightarrow k_B T$: scala di energia tipica per un gas all'equilibrio a temperatura T

$e^{-\frac{1/2\, m v^2}{k_B T}}$: fisicamente vuol dire che ci si aspetta che una molecola di gas si muova tipicamente con energia cinetica dell'ordine di $k_B T$ (energie cinetiche maggiori sono esponenzialmente soppresse), quindi quanto più è alto T tanto più sono probabili velocità alte (curva si "sposta a destra")

Questa è una distribuzione di equilibrio: in presenza di deviazioni da $f(v)$, urti "termalizzano" il sistema che torna verso $f(v)$

• Velocità più probabile

$$v_{max} \longrightarrow \left.\frac{df(v)}{dv}\right|_{v_{max}} = 0$$

$$\frac{df}{dv} = 0 \longrightarrow \frac{d}{dv}\left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}\right) = 0$$

$$\frac{d}{dv}\left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}\right) = 2v e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} - v^2 \frac{2mv}{2k_BT} e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} = v e^{-\frac{mv^2}{k_BT}}\left(2 - \frac{mv^2}{k_BT}\right) = 0$$

$$\Rightarrow 2 - \frac{mv^2}{k_BT} = 0 \longrightarrow \frac{mv^2}{k_BT} = 2 \longrightarrow \boxed{v_{max} = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}}$$

• Velocità quadratica media

$$v_{rms}^2 = \langle v^2 \rangle = \int dv\, f(v) v^2 = \int dv\, 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}$$

$$x^2 = \frac{mv^2}{2k_BT} \longrightarrow x = \sqrt{\frac{m}{2k_BT}}\, v \longrightarrow dx = \sqrt{\frac{m}{2k_BT}}\, dv \longrightarrow dv = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}\, dx$$

$$\Rightarrow v_{rms}^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} \int dv\, v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} \underbrace{\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{1/2}}_{\frac{dv}{dx}} \underbrace{\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{2}}_{\frac{v^4}{x^4}} \int_0^\infty dx\, x^4 e^{-x^2}$$

$$\longrightarrow 4\pi\, m^{-1} 2^1 k_B^1 T^1 \pi^{-3/2} = 4\pi \frac{2k_BT}{m\sqrt{\pi^3}} = \frac{8k_BT}{m\sqrt{\pi}}$$

$$= \frac{3\sqrt{\pi}}{8}$$

$$\Rightarrow v_{rms}^2 = \frac{\cancel{8}k_BT}{m\cancel{\sqrt{\pi}}} \frac{3\cancel{\sqrt{\pi}}}{\cancel{8}} = \frac{3k_BT}{m} \Rightarrow v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}} = \sqrt{\frac{3}{2}}\, v_{max} \Rightarrow v_{rms} > v_{max}$$

• Normalizzazione

$$\int dv\, f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} \int dv\, v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}$$

Come sopra $x = \sqrt{\frac{m}{k_BT}}\, v$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} \left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{1/2} \left(\frac{2k_BT}{m}\right) \int dx\, x^2 e^{-x^2} = 4\pi \frac{1}{\sqrt{\pi^3}} \frac{\sqrt{\pi}}{4} = 1$$

c.v.d.