

# Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

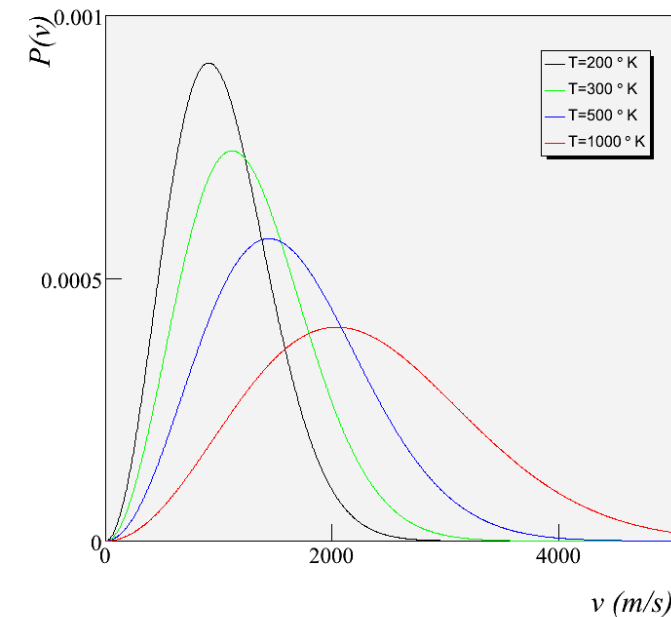
- Prendiamo un gas di peso molare  $M = N_A m$  all'equilibrio termodinamico con temperatura  $T$ . Ricordiamo inoltre che il valore della costante dei gas  $R = N_A k \approx 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .
- Abbiamo una relazione che lega la velocità quadratica media delle molecole di un gas con la sua temperatura:

$$v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

- In realtà le singole molecole hanno una velocità che si discosta da quella media.
- Maxwell nel 1859 trovò la legge di distribuzione di queste velocità: [  $f(v)$ -densità di probabilità]:

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left[ -\frac{Mv^2}{2RT} \right] = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left[ -\frac{mv^2}{2kT} \right]$$

- All'aumentare della temperatura il picco (valore più probabile della velocità) si sposta verso velocità più elevate.
- Le curve sono normalizzate in modo tale che l'integrale della probabilità sia sempre uguale a 1.
- **La distribuzione fu derivata da Maxwell con un ragionamento ingegnoso...**



# Funzione di distribuzione

---

- Ricaviamo la funzione di distribuzione di Maxwell. Introduciamo dapprima alcune definizioni:

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= (dm/dV) && - \text{densita' del gas} \\ \eta(\vec{r}) &= (\rho(\vec{r})/m) && - \text{densita' di particelle} \\ dn &= \eta(\vec{r}) dV && - \# \text{ di particelle in } dV\end{aligned}$$

- Possiamo ricavare la funzione di distribuzione delle particelle nello spazio stimando:

$$p(\vec{r}) = \frac{\eta(\vec{r})}{n_T}$$

- La probabilità di trovare una particella nell'elemento di volume  $dV$  vale  $p(\vec{r})dV$
- Vale condizione di normalizzazione che l'integrale della probabilità esteso al volume unitario sia uguale a uno:

$$\int_{V=1} p(\vec{r})dV = 1$$

- Le molecole si muovono in uno spazio delle fasi a 6 dimensioni: 3 dimensioni spaziali e 3 dimensioni per la velocità. In questo contesto non siamo interessati alla distribuzione delle molecole nello spazio, in quanto per ipotesi esse sono distribuite in maniera omogenea, ma ci interessa la loro distribuzione nello spazio delle velocità

- 
- Introduciamo quindi una densità di particelle nello spazio delle velocità  $\eta(v)$ , **in modo analogo a allo spazio tridimensionale**. Di conseguenza il numero di particelle  $dn$  che hanno velocità compresa tra  $v$  e  $v + dv$  **nello spazio tridimensionale delle velocità**, vale:

$$dn(\vec{v}) = \eta(\vec{v})d^3v$$

- Introduciamo ora la funzione di distribuzione delle velocità  $p(\vec{v})$  definita nel modo seguente e con la normalizzazione indicata:

$$p(\vec{v}) = \frac{\eta(\vec{v})}{n_T} \qquad \int_{V=1} p(\vec{v})d\vec{v} = 1$$

dove  $V$  è il volume unitario in quanto  $n_T$  rappresenta il numero di particelle per unità di volume.

- Se il gas non è sottoposto a sollecitazioni esterne, la distribuzione delle velocità deve essere isotropa, vale a dire che la funzione di distribuzione delle velocità  $p(\vec{v})$  deve essere **funzione solo del modulo della velocità** ma non della sua direzione.
- Dato che l'energia cinetica di una molecola vale  $mv^2/2$ , cioè è anch'essa una funzione del modulo della velocità, allora ne consegue che la funzione di distribuzione delle velocità si può esprimere come una **funzione dell'energia cinetica  $K$**  delle molecole.
- Il numero di particelle  $dn$  comprese nell'elemento  $d\vec{v} = d^3v$  dello spazio delle velocità vale:

$$dn(v) = n_T p(K) dv_x dv_y dv_z$$

che in coordinate polari si può scrivere:

$$dn(v) = n_T p(K) v^2 dv d\Omega = n_T p(K) v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi$$

- Dato che la  $p(K)$  non dipende dalle variabili angolari  $\theta$  e  $\varphi$ , queste due variabili si possono integrare:

$$dn(v) = n_T p(K) v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi = 4\pi n_T p(K) v^2 dv$$

- Consideriamo un singolo urto tra due molecole aventi inizialmente energie  $K_1$  e  $K_2$  e successivamente  $K_1'$  e  $K_2'$ . La probabilità che ciò accada è proporzionale alla densità  $p(K_1)$  e alla densità  $p(K_2)$

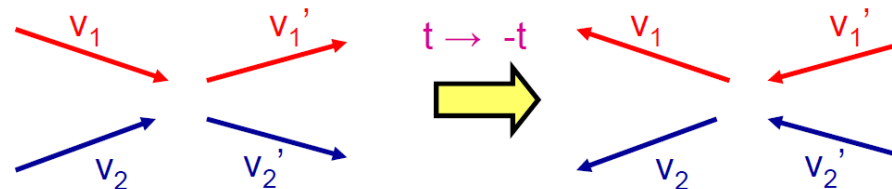
$$P = C p(K_1)p(K_2)$$

dove  $C$  è una costante di proporzionalità che dipende dal tipo di interazione che consideriamo. Nel caso di un urto puramente meccanico, essa dipende ad esempio dalle dimensioni delle molecole (sezione d'urto e/o parametro d'impatto).

- In maniera analoga si possono considerare due molecole aventi energie  $K_1'$  e  $K_2'$  che abbiano dopo l'urto energie  $K_1$  e  $K_2$ . La probabilità che ciò accada è:

$$P' = C' p(K_1')p(K_2')$$

- L'urto elementare tra le due molecole è invariante per inversione temporale.



Ne consegue che le proprietà “dinamiche” dei due urti devono essere le stesse, ovvero le due costanti  $C$  e  $C'$  devono essere identiche. Se così non fosse i due processi sarebbero distinguibili tra di loro.

- 
- Il gas è in equilibrio termodinamico. Ovvero non può aumentare il numero di molecole di energia  $K'_1$  e  $K'_2$  a scapito di quelle di energie  $K_1$  e  $K_2$  e viceversa. Ne consegue quindi che le due probabilità  $P$  e  $P'$  devono essere le stesse. Poiché anche  $C$  e  $C'$  sono anche uguali, si ha:

$$p(K_1)p(K_2) = p(K'_1)p(K'_2)$$

- Nell'urto elastico l'energia cinetica delle due molecole si conserva:

$$K_1 + K_2 = K'_1 + K'_2 = \text{Const.}$$

- Se la particella acquista energia  $x$  nell'urto, ovvero:  $K'_1 = K_1 + x$ , la conservazione impone  $K'_2 = K_2 - x$ , per cui:

$$p(K_1)p(K_2) = p(K_1 + x)p(K_2 - x)$$

- L'unica funzione che soddisfi questa condizione è:

$$p(K) = A \exp[-\beta K] = A \exp\left[-\beta \frac{mv^2}{2}\right]$$

Con  $\beta > 0$ .

- Quindi:

$$dn(v) = n_T 4\pi p(K) v^2 dv = n_T 4\pi A \exp\left[-\beta \frac{mv^2}{2}\right] v^2 dv$$

# Parametri della distribuzione

---

- Le costanti  $A$  e  $\beta$  vanno determinate imponendo delle condizioni al contorno:
  - A) normalizzazione (dove  $n$  è il numero di particelle per unità di volume)

$$\int_V dn(v) = \int_0^{\infty} n_T 4\pi A \exp\left[-\beta \frac{mv^2}{2}\right] v^2 dv = n_T$$

- Energia totale del gas (per unità di volume):

$$\int_V K dn(v) = \int_0^{\infty} n_T 4\pi A \frac{mv^2}{2} \exp\left[-\beta \frac{mv^2}{2}\right] v^2 dv = \frac{3}{2} n_T kT$$

# Maxwell (...segue...)

---

- Il risultato delle due condizioni al contorno dà per la densità di probabilità  $p(v)$  l'espressione seguente:

$$p(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] dv$$

questa è la funzione di distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann.

- La funzione presenta un massimo per il valore:  $v_M = \sqrt{2kT/m}$  che indica la velocità più probabile; la possiamo anche riscrivere come:

$$kT = \frac{1}{2}mv_M^2$$

- Utilizzando la velocità più probabile, la funzione di distribuzione di Maxwell si può riscrivere nel modo seguente:

$$p(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_M^3} \exp\left[-\frac{v^2}{v_M^2}\right] dv$$

# Maxwell (...segue...)

---

- Usando la funzione di distribuzione di Maxwell-Boltzmann, posso ricavare la velocità media (in modulo) delle molecole:

$$\mu_v = E[v] = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{v_M^3} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left[-\frac{v^2}{v_M^2}\right] dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_M = \sqrt{\frac{8kT}{m}}$$

- Mentre la velocità quadratica media introdotta in precedenza vale:

$$v_{qm} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 p(v) dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$



# Distribuzione di Maxwell-Boltzmann per $v$

- Si può osservare che nella funzione di distribuzione di probabilità si possono identificare tre termini:

$$p(v)dv = \left\{ 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \right\} \left\{ \exp \left[ -\frac{mv^2}{2kT} \right] \right\} \{v^2 dv\}$$

- La costante di normalizzazione assicura che l'integrale della  $p(v)$  esteso a tutte le velocità possibili sia uguale a 1.
- La statistica di Boltzmann tiene conto della probabilità di occupazione di uno stato avente una data energia in funzione della temperatura del sistema.
- Infine lo spazio delle fasi tiene conto della molteplicità del livello energetico, vale a dire in quanti "modi" è possibile ottenere una configurazione che abbia la stessa energia. Nel nostro caso questo corrisponde al volume di una cortecchia di sfera di raggio interno  $v$  e spessore  $dv$ . A tutti i punti di questo volume corrisponde la medesima energia  $K = mv^2/2$ .

# Distribuzione di Maxwell-Boltzmann per $K$

- Abbiamo visto la funzione di distribuzione relativa alle velocità; usando le conoscenze sulla trasformazione della funzione di distribuzione per grandezze derivate possiamo ricavare la distribuzione di Maxwell in funzione dell'energia cinetica  $K = mv^2/2$ ; da:

$$p(v)dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi RT} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{mv^2}{2RT} \right] v^2 dv$$

Usando la funzione inversa

$$v = \sqrt{\frac{2K}{m}} \quad \text{e} \quad \frac{1}{2} dv^2 = v dv = \frac{1}{m} dK$$

Ottengo:

$$p(K) = 4\pi \left( \frac{1}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{K}{kT} \right] \sqrt{K} dK = 2 \left( \frac{1}{kT} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{K}{\pi}} \exp \left[ -\frac{K}{kT} \right]$$

# Funzione di distribuzione di Maxwell-Boltzmann

---

- La funzione di Maxwell-Boltzmann dipende da un solo parametro  $a$ :

$$f(x; a) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{x^2}{a^3} e^{-\frac{x^2}{2a^2}}$$

- Il valore di aspettazione di  $x$  vale:

$$E[x] = \mu_x = 2a \sqrt{\frac{2}{\pi}}$$

- Mentre la varianza vale:

$$E[(x - \mu_x)^2] = \sigma^2 = \frac{a^2(2\pi - 8)}{\pi}$$

# Funzioni di distribuzione per più variabili casuali

Generalizzando quanto visto per una variabile casuale, nel caso in cui il fenomeno statistico sia caratterizzato da  $n$  variabili casuali, si introduce la “densità di probabilità composta” o “congiunta”  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  definita in modo che la probabilità che le variabili casuali assumano valori in determinati intervalli sia data da:

$$P(x_1 < X_1 < x_1 + dx_1, \dots, x_n < X_n < x_n + dx_n) = f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 \cdots dx_n$$

Come nel caso di una variabile casuale, la funzione  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  deve essere limitata e definita positiva in tutto il campo di definizione delle variabili casuali  $\Omega_{\vec{x}} = \{(a_1, b_1), \dots, (a_n, b_n)\}$  e deve essere normalizzata, ciò deve essere

$$\int_{\Omega_{\vec{x}}} f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 \cdots dx_n = 1$$

La funzione di distribuzione per la generica variabile casuale  $x_i$ , che da la densità di probabilità per  $x_i$  indipendentemente dal valore (o per ogni valore) delle altre variabili casuali è la funzione di distribuzione “marginale”

$$f_{X_i}(x_i) = \int_{a_1}^{b_1} \cdots \int_{a_n}^{b_n} f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 \cdots dx_{i-1} dx_{i+1} \cdots dx_n$$

dove l'integrazione è su tutte le variabili  $x_j \neq x_i$