Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Fabio Garufi

April 2023

1 La distribuzione delle velocità in una dimensione

L'equazione che descrive la pressione di un fluido in funzione della profondità in un riferimento in cui l'asse z punta in alto è:

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g \tag{1}$$

Dall'equazione di stato dei gas perfetti $P = nRT/V$ e $V = M/\rho$, dunque:

$$P = \frac{nRT\rho}{M} \Rightarrow \rho = \frac{MP}{nRT} \tag{2}$$

Ora, se M è la massa di una mole $M = N_a m$ dove m è la massa della molecola di gas e N_a il numero fi Avogadro. Detta $R/N_a = k_B$ la costante di Boltzmann, la (1) diventa:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{mgz}{k_B T} \tag{3}$$

da cui:

$$P(z) = P(0)e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \tag{4}$$

Adesso, mgz è l'energia potenziale di una particella di massa m all'altezza z. Visto che dalla (2), $P(z) \propto \rho(z)$, e ρ altro non è che il numero di particelle per unità di volume e le particelle che arrivano a z hanno una velocità tale che $1/2mv^2 = mgz$:

$$n(v_z) = n(0)e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \tag{5}$$

L'eq. (5) definisce la funzione di distribuzione delle velocità f(v) che ci dà la frazione di particelle con velocità compresa tra v e v+dv:

$$dn/n(0) = f(v)dv = f_0 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \tag{6}$$

La costante f_0 si calcola imponendo che integrando su tutte le velocità, la frazione sia uguale ad 1:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_0 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv = 1 \tag{7}$$

che è l'integrale di una funzione di distribuzione di Gauss, che vale $\sqrt{\pi}$, a patto di eseguire il cambio di variabili: $\xi^2 = m/2k_BTv^2$, dunque:

$$f_0 = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}$$

Quindi la distribzione delle velocità lungo z si scrive:

$$f(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}} \tag{8}$$

2 La distribuzione delle velocità in tre dimensioni

La velocità di una particella che si muove nello spazio tridimensionale è tale che:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

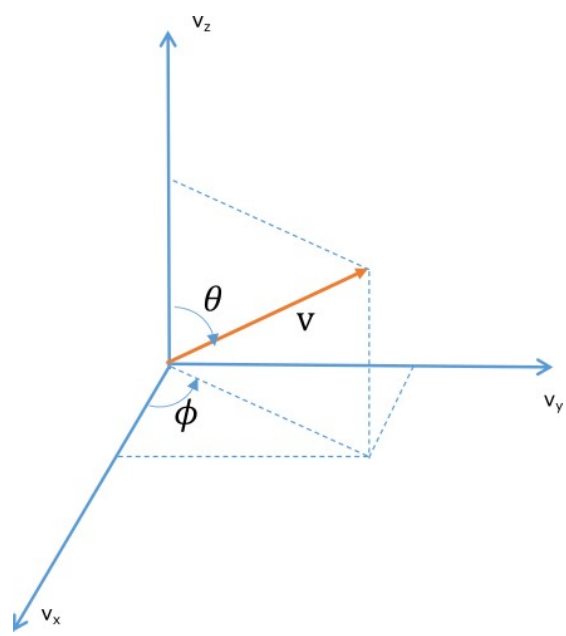

Figura 1: Definizione degli angoli in coordinate sferiche

dunque, la frazione di particelle con modulo della velocità compreso tra v e v+dv è (essendo le probabilità lungo i tre assi indipendenti) il prodotto delle funzioni di distribuzione delle velocità lungo ciascun asse:

$$f(v)d^3v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2k_BT}} dv_x dv_y dv_z \tag{9}$$

Passando in coordinate sferiche :

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 sin(\theta) dv d\phi d\theta \tag{10}$$

Dunque la (9) diventa:

$$f(v)d^3v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 sin\theta dv d\phi d\theta \tag{11}$$

Dunque integrando sugli angoli:

$$f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv \left[\int_0^{\pi} sin\theta \; d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\right] \tag{12}$$

ed, in definitiva:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \; e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 \tag{13}$$

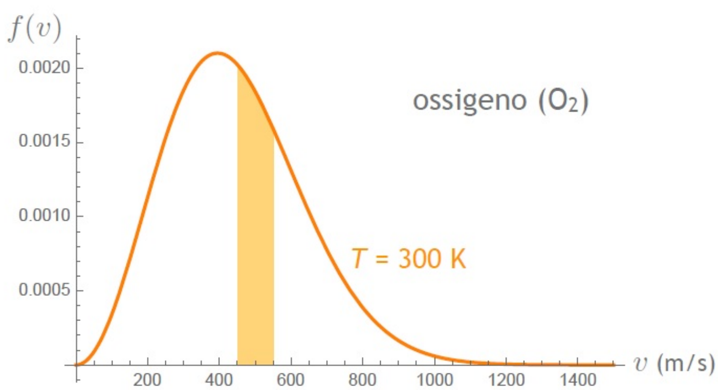

Figura 2: Grafico della funzione di distribuzione di Boltzmann del modulo della velocità per l'ossigeno molecolare a T=300K

3 Velocità più probabile e velocità quadratica media

Dalla (13), possiamo ricavare la velocità più probabile derivando la (13) e ponendo la derivata a zero. Ponendo $A = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}$

$$\frac{df(v)}{dv} = A\left[\left(-\frac{m}{2k_B T}\right) 2v^3 + 2v\right] e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} = 0 \tag{14}$$

dunque

$$\frac{m}{2k_BT}v^2 = 1$$

Quindi la velocità più probabile è

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}} \tag{15}$$

La velocità media può essere calcolata come:

$$\langle v\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} vf\,(v)\,dv}{\int_{-\infty}^{\infty} f\,(v)\,dv} = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} v dv \tag{16}$$

dove si è fatto uso della proprietà che l'integrale su tutto lo spazio della funzione di distribuzione fa 1. L'integrale nella (16)è del tipo:

$$A\int_0^{\infty} v^2 e^{-\beta v^2}\frac{dv^2}{2} = \frac{A}{2\beta^2}\int_0^{\infty} we^{-w}dw \tag{17}$$

Integando per parti, con $e^{-w}dw$ fattore differenziale, si ha:

$$\frac{A}{2\beta^2}\left[(we^{-w})_0^{\infty} + e^{-w}|_0^{\infty}\right] = \frac{A}{2\beta} \tag{18}$$

con $\beta = \frac{m}{2k_BT}$ $A = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} = 4\pi\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}$ e, dunque:

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}} \tag{19}$$

4 Velocità quadratica media

La velocità quadratica media è il momento secondo della distribuzione di Maxwell Boltzmann: $E(v^2)$

$$\langle v^2\rangle = \int_0^{\infty} v^2 f\,(v)\,dv = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} dv \tag{20}$$

Per risolvere qust'integrale, potremmo procedere per parti come nel caso precedente, scindendo $v^4 dv$ in $v^2\ v^2 dv = v^2 \cdot d(v^3)/3$, oppure, più facilmente fare ricorso alla funzione Γ di Eulero.

4.1 La funzione Γ di Eulero

E' definita dall'equazione:

$$\Gamma(z) = \int_0^{+\infty} t^{z-1}\, e^{-t}\, dt \tag{21}$$

Si prova facilmente che

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z) \tag{22}$$

, e che $\Gamma(1) = 1$, dunque, per $z \equiv n \in \mathbb{N}$, $\Gamma(n+1) = n!$.

L'integrale di Gauss, può essere espresso in termini di questa funzione:

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2}} dx &= 2\int_0^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2}} dx \\
&= 2\int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{2}}{2} t^{-\frac{1}{2}} e^{-t} dt \\
&= \sqrt{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\
&= \sqrt{2\pi}
\end{aligned}$$

quindi $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$.

Per quanto detto, l'integrale nella definizione della velocità quadratica media (20):

$$\int_0^{\infty} v^3 e^{-\beta v^2} v dv$$

con la sostituzione $\beta v^2 = t$ e quindi $v dv = \frac{1}{2\beta} dt$ e $v^3 = \left(\frac{t}{\beta}\right)^{3/2}$, diventa:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\beta}\right)^{5/2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)$$

quindi

$$\langle v^2 \rangle = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} 2\pi \cdot \left(\frac{1}{\beta}\right)^{\frac{5}{2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}+1\right) = \pi^{-3/2}\left(\frac{1}{\beta}\right)\frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \cdot 2\pi$$

dove abbiamo applicato la proprietà (22) della funzione Γ. Per la stessa proprietà $\Gamma(3/2) = 1/2\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}/2$, quindi:

$$\langle v^2 \rangle = 2\pi^{-3/2}\sqrt{\pi} \cdot \left(\frac{1}{\beta}\right)\frac{3}{4}\pi = \frac{3k_B T}{m} \tag{23}$$

La (23) dà lo stesso valore che si trova con l'equipartizione dell'energia e la teoria cinetica dei gas.

I momenti di ordine superiore, possono essere trovati facendo uso della proprietà:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \zeta^n e^{-\zeta^2}\, \mathrm{d}\zeta = \frac{1}{2}\,\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \tag{24}$$

da cui risulta:

$$\langle v^n \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\,\left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{n/2}\,\Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right) \tag{25}$$

5 Distribuzione dell'energia

La frazione di particelle con energia compresa tra E e E+dE è uguale a quella delle particelle con velocità compresa tra v e v+dv:

$$f(E)dE = f(v)dv \Rightarrow f(E) = f(v)\frac{dv}{dE} \tag{26}$$

Siccome $E = 1/2mv^2$, allora $dE = mvdV$, $v = \sqrt{2E/m}$, dunque: $dv/dE = 1/(mv) = 1/m\sqrt{m/2E} = \sqrt{1/2mE}$. La distribuzione dell'energia cinetica, dunque è:

$$\begin{aligned} f(E)dE = & \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi\ e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 \cdot \sqrt{\frac{1}{2mE}} dE = \\ = & 2e^{-\frac{E}{k_B T}} \sqrt{\frac{E}{\pi k_B T}} \frac{dE}{k_B T} \end{aligned} \tag{27}$$