

## APPENDICE 5

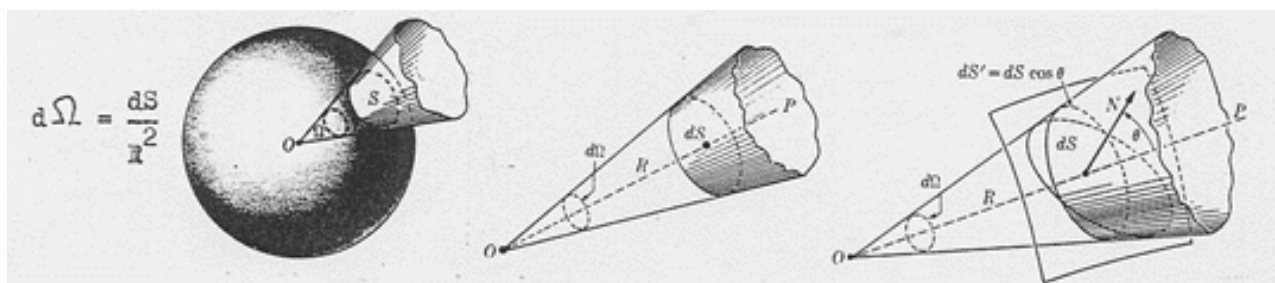
### Angolo solido

#### Passaggio da coordinate cartesiane a coordinate sferiche

#### Distribuzione delle velocità molecolari di Maxwell

### Angolo solido

Un angolo solido  $d\Omega$  è lo spazio compreso tra una superficie conica (o piramidale). Esso, riferendosi alle figure, è definito come:



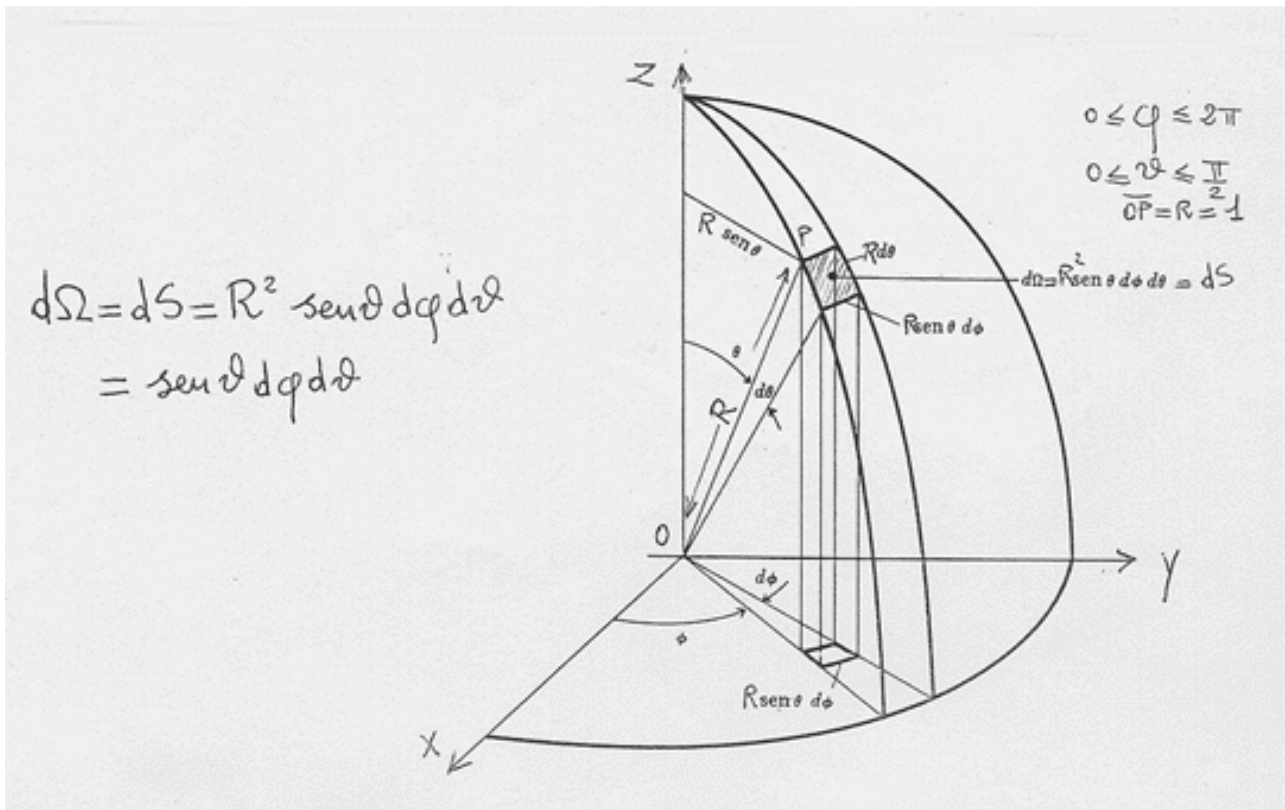
con  $dS$  elemento di superficie piana perpendicolare ad.  $OP$ . Se  $dS$  non è perpendicolare ad  $OP$  e forma con questa retta un angolo  $\theta$ , allora sarà:

$$d\Omega = \frac{dS'}{R^2} = \frac{dS \cos \theta}{R^2}.$$

La misura dell'angolo solido  $d\Omega$  sotto cui da un punto  $O$  si vede un elemento di superficie  $d\sigma$  è dato dall'area dell'elemento di sfera  $dS$  che il cono, che da  $O$  proietta  $d\sigma$ , intercetta sulla sfera di raggio unitario. Considerando  $dS$  perpendicolare al raggio della sfera unitaria ( $R = 1$ ), per  $d\Omega$  si trova  $d\Omega = dS$ .

### Coordinate sferiche

Per il calcolo di  $dS$  in coordinate sferiche e riferendosi alla figura, si trova poi:



### La legge di distribuzione delle velocità molecolari ai Maxwell.

Iniziamo con il ricordare che dalla teoria cinetica dei gas, sviluppata prima da Bemouilli quindi da Joule, si ricava in modo semplice che l'energia cinetica media delle molecole è proporzionale alla sola temperatura:

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

dove  $m$  è la massa di una molecola,  $k$  la costante di Boltzmann,  $T$  la temperatura assoluta e  $\overline{v^2}$  la velocità quadratica media delle molecole che, ricavata esplicitamente, vale:

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

o anche, ricordando che  $PV = nRT$  e che  $R = k \mathcal{N}$  (con  $R$  costante universale dei gas,  $\mathcal{N}$  numero di Avogadro ed  $n$  numero di moli):

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{3PV}{M}}$$

avendo indicato con  $M = n \mathcal{N} m$  la massa totale del gas.

Immaginiamo ora di considerare le molecole del gas in un piano  $v, V$  (velocità, volume). Ogni piccola area in questo piano conterrà un certo numero di molecole che occuperanno un certo spazio fisico e saranno dotate di una certa velocità. Questa porzione di piano sarà per noi una celletta, uno

stato  $z_i$ . Il piano lo immagineremo suddiviso in tante cellette di uguale area ed in numero finito  $M$ . Facciamo ora tendere a zero le dimensioni delle cellette e siamo quasi arrivati. L'ultimo passo consiste nel trasferirsi dal piano  $v, V$ , allo spazio  $v_x, v_y, v_z, x, y, z$  (spazio detto **spazio delle fasi** a 6 dimensioni) in cui consideriamo le componenti della velocità e della posizione per una data molecola. Le  $z_i$  sono cellette infinitesime in questo spazio e rappresentano il rapporto tra il volume  $V_i$  di una celletta ed il volume totale  $V$  del recipiente. Si ha allora:

$$z_i = V_i/V \quad \text{e} \quad z_1 + z_2 + z_3 + \dots + z_i + \dots + z_M = 1.$$

Ritornando a quanto detto poco fa, le  $\bar{v}$  sono le velocità medie, ad un dato istante, ma la velocità  $v$  non è la stessa per tutte le molecole né in modulo né in direzione e verso. Date quindi  $N = n$  molecole (identiche ma distinguibili) costituenti il gas, occorre calcolarsi il numero  $n_1$  di esse che ha una velocità  $v_1$  (è in uno stato  $z_1$ ), il numero  $n_2$  di esse che ha una velocità  $v_2$  (è in uno stato  $z_2$ ), ..., il numero  $n_M$  di esse che ha velocità  $v_M$  (è in uno stato  $z_M$ ), essendo  $N = n_1 + n_2 + \dots + n_M$  e risultando costante l'energia totale del gas data da:

$$\begin{aligned} E &= n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots + n_M E_M = n_1 (1/2 m v_1^2) + n_2 (1/2 m v_2^2) + \dots + n_M (1/2 m v_M^2) = \\ &= 1/2 m (n_1 v_1^2 + n_2 v_2^2 + \dots + n_M v_M^2) = 1/2 m \sum_i n_i v_i^2. \end{aligned}$$

Si tratta ora di risolvere il seguente problema: dati  $z$  posti ed  $N$  oggetti, in quanti modi diversi gli  $N$  oggetti si possono distribuire nei  $z$  posti? Poiché il numero di permutazioni di  $N$  oggetti (molecole) è  $N!$  si potrebbe rispondere con quest'ultimo risultato ma ciò sopravvaluterebbe la risposta al nostro Quesito. Dal numero di possibili distribuzioni occorre infatti togliere quelle che sono date dalle permutazioni delle molecole nella stessa celletta, permutazioni che rappresentano identica situazione macroscopica. Occorre quindi dividere  $N!$  per il numero  $n_1!$  di permutazioni delle molecole presenti nella prima cella, per il numero  $n_2!$  di permutazioni delle molecole presenti nella seconda cella, e così via. In questo modo si ha il numero delle possibili distribuzioni (probabilità termodinamica = numero dei casi favorevoli = numero di stati del sistema):

$$P_i = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_M!}$$

(facendo poi variare i numeri  $n_1, n_2, n_M$ , questa espressione ci fornisce il numero di possibilità di realizzazione di altre distribuzioni). Per avere ora la probabilità di una certa distribuzione occorre moltiplicare questo numero per la probabilità **a priori** della distribuzione, data dal prodotto:

$$\frac{1}{P} = z_1^{n_1} \cdot z_2^{n_2} \cdot z_3^{n_3} \cdot \dots \cdot z_M^{n_M}$$

[La probabilità che una molecola si trovi nella prima cella sarà data dal volume della prima cella diviso il volume totale, che è proprio la definizione della  $z_1$  data in nota precedente. La probabilità che siano  $n_1$  le molecole che si trovino nella prima cella sarà data da  $z_1^{n_1}$ . Lo stesso discorso vale per tutte le  $z_i$  ed  $n_i$ ]. Si ha così la probabilità matematica (numero di casi favorevoli diviso numero di casi possibili) di ottenere una certa distribuzione:

$$W = \frac{P_i}{P} = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_M!} \cdot z_1^{n_1} \cdot z_2^{n_2} \cdot z_3^{n_3} \cdot \dots \cdot z_M^{n_M}.$$

A questo punto è utile introdurre la formula di Stirling per semplificare i calcoli. Per  $n$  molto grande vale la relazione [ricavata in nota (41) e (63') dell'articolo sulla **Nascita della teoria dei quanti**]:

$$\log n! = n \log n - n$$

La relazione che ci fornisce  $W$  diventa allora

$$W = \frac{N^N}{n_1^{n_1} \cdot n_2^{n_2} \cdot \dots \cdot n_M^{n_M}} \cdot z_1^{n_1} \cdot z_2^{n_2} \cdot z_3^{n_3} \cdot \dots \cdot z_M^{n_M}$$

Passando ai logaritmi dei due membri si ha:

$$\begin{aligned} \log W &= N \log N - n_1 \log n_1 - n_2 \log n_2 - \dots - n_M \log n_M + n_1 \log z_1 + n_2 \log z_2 + \dots + n_M \log z_M = \\ &= N \log N + n_1 (\log z_1 - \log n_1) + n_2 (\log z_2 - \log n_2) + \dots + n_M (\log z_M - \log n_M) \quad \rightarrow \end{aligned}$$

$$\log W = N \log N + n_1 \log \frac{z_1}{n_1} + n_2 \log \frac{z_2}{n_2} + \dots + n_M \log \frac{z_M}{n_M}. \quad (1)$$

Poiché sappiamo che lo stato in cui si troverà il gas sarà quello a cui compete la massima probabilità, dobbiamo calcolare il valore massimo di  $\log W$ . E' un problema di massimo assoluto, sotto le condizioni:

$$\sum_i n_i = N \quad (\text{cioè: } N = n_1 + n_2 + \dots + n_M) \quad (1 \text{ bis})$$

$$\sum_i n_i E_i = E \quad (\text{cioè: } E = n_1 E_1 + n_2 E_2 + \dots + n_M E_M) \quad \text{oppure:} \quad (1 \text{ ter})$$

$$\frac{1}{2} m \sum_i n_i v_i^2 = E \quad (1')$$

di costanza del numero totale di particelle e dell'energia, e questo massimo è di una funzione di più variabili ( $n_i$ ) che si risolve usualmente con il metodo dei moltiplicatori di Lagrange.

Per il calcolo si tenga conto che  $n$ ,  $N \log N$  e  $z$  sono grandezze costanti e che, per quanto ora detto,

$$\sum_i dn_i = 0$$

$$\sum_i E_i dn_i = 0 \quad \text{oppure} \quad \sum_i v_i^2 dn_i = 0.$$

Iniziamo con il trasformare la (1) nel modo seguente:

$$\log W = N \log N + \sum_i n_i \log \frac{z_i}{n_i} = \text{costante} + \sum_i n_i \log \frac{z_i}{n_i} \quad (1'')$$

Usando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange sotto le condizioni date, si ha:

$$d(\log W) = 0$$

$$d(\log W) - \alpha \sum_i dn_i - \beta \sum_i E_i dn_i = 0 \quad (2)$$

dove i coefficienti  $\alpha$  e  $\beta$  sono da determinare in base alle condizioni di costanza di N ed E. Differenziando rispetto ad  $n_i$  la (1'') si trova:

$$d(\log W) = 0 + \sum_i \log \frac{z_i}{n_i} dn_i - \sum_i dn_i \Rightarrow d(\log W) = \sum_i \left[ \log \frac{z_i}{n_i} - 1 \right] dn_i$$

Inserendo questa espressione nella (2) si ha:

$$\sum_i \left[ \log \frac{z_i}{n_i} - 1 \right] dn_i - \alpha \sum_i dn_i - \beta \sum_i E_i dn_i = 0 \quad \rightarrow \quad \sum_i \left[ \log \frac{z_i}{n_i} - 1 - \alpha - \beta E_i \right] dn_i = 0 \quad \rightarrow$$

$$\rightarrow \quad \sum_i \left[ \log \frac{z_i}{n_i} - 1 - \alpha - \beta E_i \right] = 0.$$

Fin qui si sono però considerati solo valori di N, z ed E relativi a ciascun intervallo di energia. A noi serve invece una espressione che valga separatamente per ciascuno di questi intervalli. Per far ciò basta eliminare la sommatoria ed in tal modo ci staremo riferendo al solo i-esimo intervallo:

$$\log \frac{z_i}{n_i} - 1 - \alpha - \beta E_i = 0 \quad \rightarrow \quad \log \frac{z_i}{n_i} = 1 + \alpha + \beta E_i \quad \rightarrow \quad \log \frac{n_i}{z_i} = -1 - \alpha - \beta E_i \quad \rightarrow$$

$$\frac{n_i}{z_i} = e^{-1-\alpha-\beta E_i} \rightarrow n_i = z_i \cdot C \cdot e^{-\beta E_i}$$

avendo posto  $e^{-1-\alpha} = C$ . Con ovvio simbolismo si può anche scrivere:

$$n(E_i) = z(E_i) \cdot C \cdot e^{-\beta E_i}$$

dove C e  $\beta$  sono le costanti che si possono determinare mediante le due condizioni ausiliarie di costanza di N e di E. A questo punto non ci resta che dire che la relazione scritta è quella di Maxwell-Boltzmann, la quale ci fornisce le possibili distribuzioni di una energia totale E tra un insieme di N molecole.

Se ricordiamo la (1') possiamo trovare le possibili distribuzioni delle velocità tra lo stesso insieme di N molecole:

$$n(v_i) = z(v_i) \cdot C \cdot e^{-\frac{\beta m v_i^2}{2}}$$

La funzione di distribuzione delle velocità, cioè la probabilità di avere un numero n(v) di molecole con velocità v, è data da:

$$f(v) = \frac{\bar{n}(v)}{z(v)} = C \cdot e^{-\frac{\beta m v^2}{2}}$$

avendo indicato con  $\bar{n}(v)$  il numero medio di casi favorevoli e con  $z(v)$  il numero dei casi possibili).

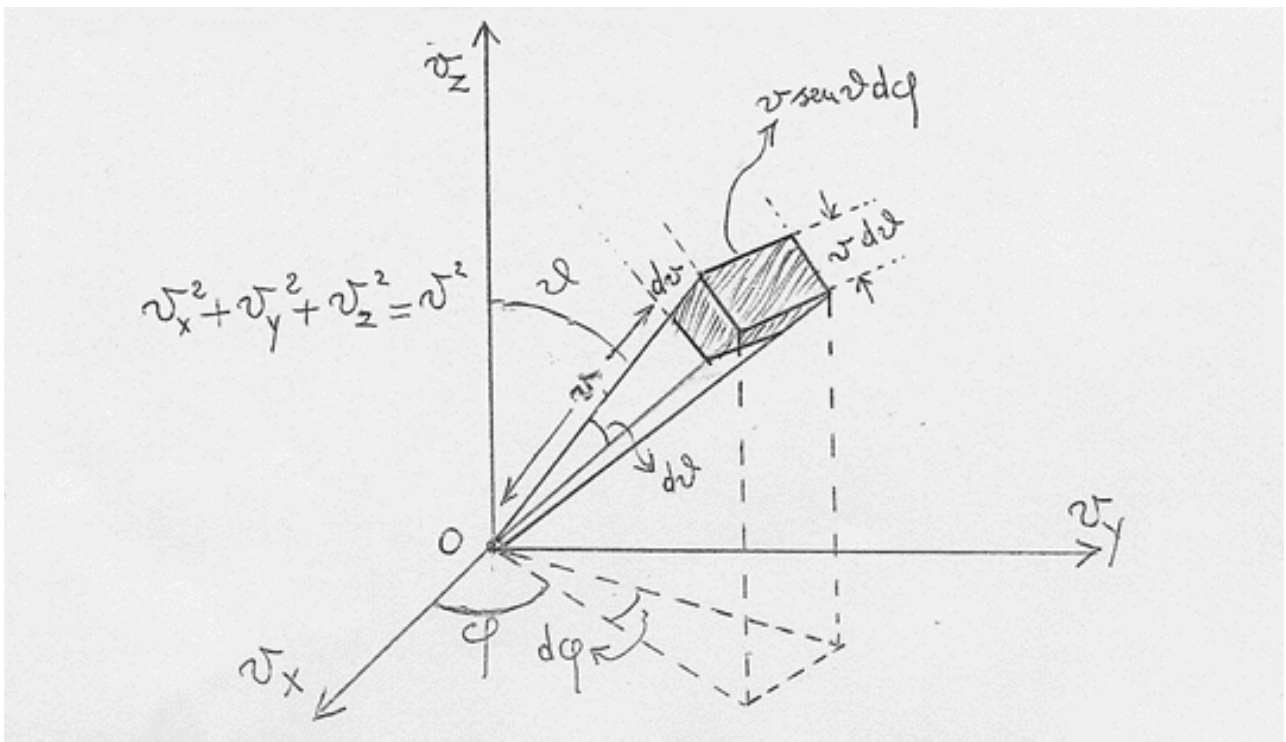
L'espressione precedente, più correttamente va scritta in modo che risulti la natura vettoriale della velocità  $v$ :

$$(3) \quad f(v_x, v_y, v_z) = C \cdot e^{-\frac{\beta m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}}$$

cosicché si può dire che il numero di molecole che hanno una velocità compresa tra  $v_x$  e  $v_x + dv_x$ , tra  $v_y$  e  $v_y + dv_y$  e tra  $v_z$  e  $v_z + dv_z$  è dato da:

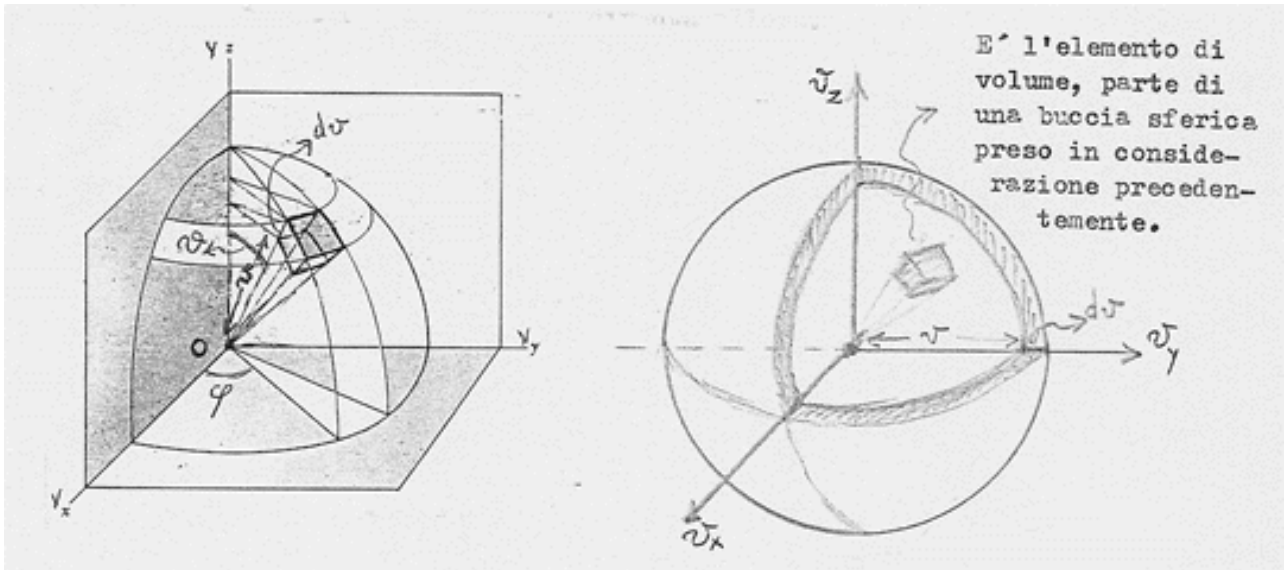
$$(3') \quad f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = C \cdot e^{-\frac{\beta m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}} \cdot dv_x dv_y dv_z$$

Per poter considerare  $v$  in modulo, conviene passare in coordinate sferiche e, riferendoci a figura (richiamandoci anche a quanto detto in apertura di appendice), si ha che il volume di un cubetto infinitesimo vale:



$$dv_x dv_y dv_z = dv \cdot v d\theta \cdot v \sin \theta d\varphi = v^2 dv \cdot \sin \theta d\theta d\varphi$$

essendo il vettore velocità ugualmente rappresentato in tutte le direzioni possibili (la distribuzione è isotropa) si può risolvere l'integrazione, rispetto a  $\theta$  e a  $\varphi$ , su tutta la buccia sferica avente per centro l'origine O e raggi  $v$  e  $v + dv$  (si veda figura seguente). La (3') diventa allora:



$$f(v) = \int f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \int C \cdot e^{-\frac{\beta m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2}} dv_x dv_y dv_z =$$

$$= \oint C \cdot e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} \cdot v^2 dv \sin \theta d\theta d\varphi = C \cdot e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} v^2 dv \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \Rightarrow$$

$$f(v) = C \cdot e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} v^2 dv 4\pi \quad (4)$$

E questa è la funzione di distribuzione per le velocità delle molecole. Per passare da questa alla funzione di distribuzione dell'energia che compete alle molecole con velocità comprese tra  $v$  e  $v + dv$ , basta moltiplicare la (4) per  $\frac{1}{2} m v^2$  ed otteniamo:

$$f(E) = f(v) \cdot \frac{1}{2} m v^2 = 2\pi C v^4 e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} dv \quad (5)$$

Restano da determinare i valori delle costanti  $C$  e  $\beta$ . Per far questo, come già accennato, ci serviamo delle condizioni al contorno (1 bis) ed (1 ter). Integrando le (4) e (5) per tutti i possibili valori delle velocità (l'integrale va esteso da 0 ad  $\infty$ ) si ottiene:

$$N = \int_0^\infty f(v) dv = 4\pi C \int_0^\infty v^2 \cdot e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} dv = 4\pi C \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3 m^3}} \cdot 2^3 = C \sqrt{\left(\frac{2\pi}{3m}\right)^3} \quad (4')$$

$$E = \int_0^{\infty} f(E)dv = 2\pi C m \int_0^{\infty} v^4 \cdot e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} dv = 2\pi C m \cdot \frac{3}{8} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\beta^5 m^5}} \cdot 2^5 = \frac{3}{2\beta} \cdot N.$$

(5')

Sappiamo dalla teoria cinetica che una molecola ha energia data da  $E = (3/2) \cdot kT$  e quindi che un gas ha energia cinetica totale:

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

(6)

Confrontando la (5') con la (6) si vede subito che:

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

(7)

Ritornando alla (4') e sostituendo il valore di  $\beta$  si ha:

$$N = C \cdot \sqrt{\left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^3} \Rightarrow C = N \cdot \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3}$$

(8)

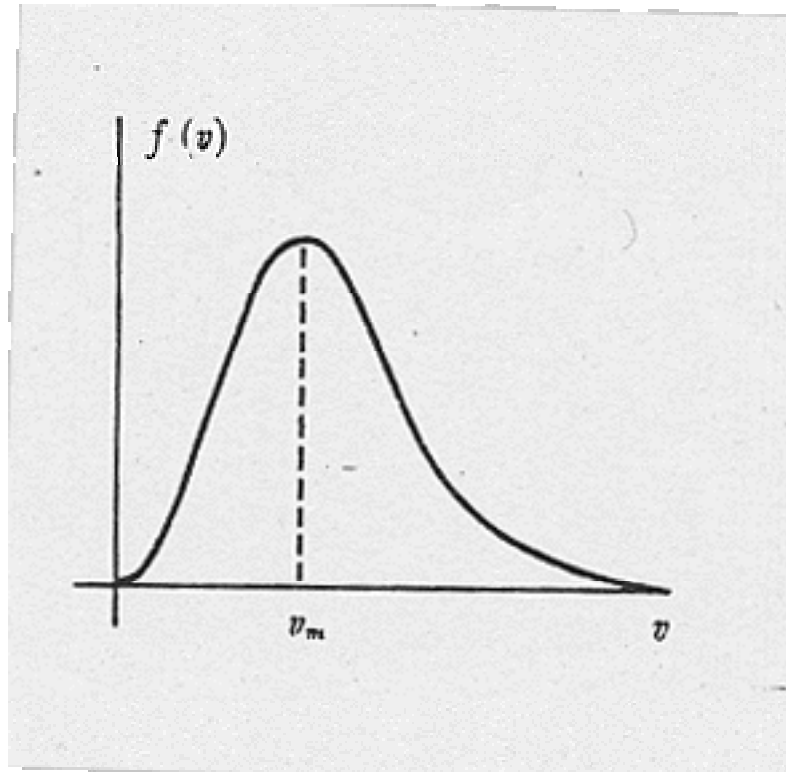
Sostituendo i valori di  $\beta$  e  $C$  nella (4):

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

(9)

che ci fornisce la percentuale delle molecole di un gas la cui velocità è compresa tra  $v$  e  $v + dv$ . La legge di Maxwell ha il seguente andamento grafico:





Dalla (9) si può osservare una dipendenza dalla temperatura della  $f(v)$ . Rappresentando graficamente la  $f(v)$  in funzione di  $v$  a differenti temperature si hanno distribuzioni del tipo di quelle che si trovano per il *corpo nero*. A Ponce, grande conoscitore di questo capitolo della fisica, la cosa non doveva certamente essere sfuggita:

