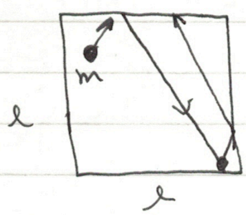
Bernoulli (1739) $PV = cte$. usando modelo microscópico atómico.




$2mV_z$ transf. a tapa superior, en $t = 2l/V_z$

$$F_z \simeq \frac{2mV_z^2}{2l} = \frac{m}{l}V_z^2$$

$$\Rightarrow \langle F_z \rangle_{total} = \frac{M}{l}\overline{V_z^2}$$

$\Rightarrow$ Presión sobre tapa: $P = \frac{1}{l^2}\frac{M}{l}\overline{V_z^2} = \frac{M\overline{V_z^2}}{l^3} = \frac{M\overline{V_z^2}}{V}$

y como $\overline{V_x^2} = \overline{V_y^2} = \overline{V_z^2} \Rightarrow \overline{V_z^2} = \frac{1}{3}\overline{V^2}$

$$\Rightarrow P = \frac{1}{3}\frac{M\overline{V^2}}{V} \quad \therefore \quad \boxed{PV = \frac{1}{3}M\overline{V^2} =}$$

$$\left.\begin{array}{l} P = 10^5 \ N/m^2 \\ M/V = \underset{\text{aire}}{1} \ kg/m^3 \end{array}\right\} \Rightarrow \boxed{\sqrt{\overline{V^2}} = 10^3 \ (m/s)}$$

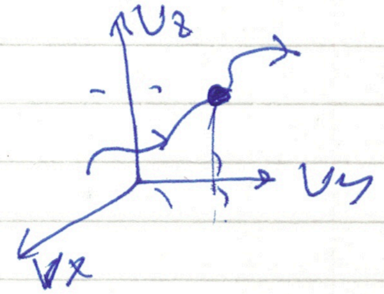
mucho mayor que la velocidad observada de difusión de los gases.

Razón? COLISIONES entre MOLÉCULAS.

# Distribución de Maxwell-Boltzmann

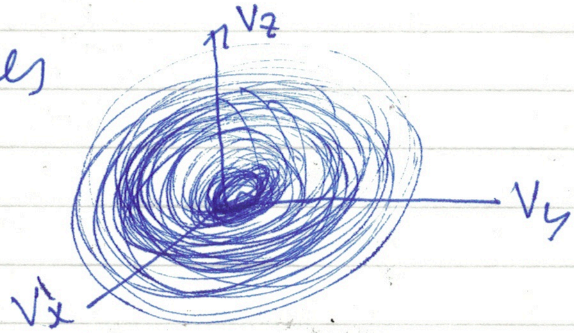
1859: gas formado por átomos/moléculas colisionando elásticam. entre ellos ó con las paredes del recipiente. → obedec. las leyes de Newton.

Como $N \gg 1$, Maxwell se concentró en las propiedades promedio, pero lo cual necesitaba la fn. de distribución:




1 molécula: $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$

$10^{23}$ moléculas




fluctuaciones de la nube son de orden $O(\sqrt{N})$

En 100 cc de aire hay $\sim 10^{21}$ moléculas

Dividiendo este volumen en $10^9$ partes, c/parte tendrá $10^{12}$ molec. $\Rightarrow$ fluctuación $= O(10^6)$ ∴ cada celda tendrá fluctuación de 1 parte en 1 millón

∴ Fluctuaciones de densidad (espacial ó de velocidad) son despreciables cuando $N \gg 1$. $\Rightarrow$ distribución es función continua (en posición y velocidad)

Sea un gas de N partículas.

<u>Definimos</u> $f_1(v_x)$ tq

$N f_1(v_x)\,dv_x$ = # partículas cuya $v_x \in [v_x, v_x+dv_x]$

obvio, $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty} f_1(v_x)\,dv_x = 1 \Rightarrow$ 

Como la dirección x es arbitraria, la <u>misma</u> $f_1$ corresponderá a las direcciones $\hat{y}$, y $\hat{z}$

$N f_1(v_y)\,dv_y$ = # partículas cuya $v_y \in [v_y, v_y+dv_y]$
$N f_1(v_z)\,dv_z$ = " " " $v_z \in [v_z, v_z+dv_z]$

$$\Rightarrow N \underbrace{f_1(v_x) f_1(v_y) f_1(v_z)}_{F(\vec{v})}\, dv_x\, dv_y\, dv_z = \#\text{ partículas con } \vec{v} \in [\vec{v}, \vec{v}+d^3\vec{v}]$$

Pero como no hay direcciones preferentes,

$$F(\vec{v}) = F(\vec{v}^2) = F(v_x^2+v_y^2+v_z^2)$$

también $f_1(v_x) = f_1(v_x^2)$
$f_1(v_y) = f_1(v_y^2)$
$f_1(v_z) = f_1(v_z^2)$

$$\therefore f_1(v_x^2)\, f_1(v_y^2)\, f_1(v_z^2) = F(v_x^2+v_y^2+v_z^2)$$

lo cual se cumple sólo si $f_1(v) = A e^{-Bv^2}$

$A e^{+Bv^2}$ NO sirve

$\Rightarrow$ # partículas con $\vec{v} \in [\vec{v}, \vec{v} + d^3\vec{v}] = N A^3 e^{-B(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} \, dv_x \, dv_y \, dv_z$

$$= \underbrace{N A^3 e^{-Bv^2} 4\pi v^2}_{f(v)} dv$$

$$f(v) = 4\pi v^2 A^3 e^{-Bv^2}$$

(i) Normalización: $1 = \int_0^\infty f(v)\, dv = 4\pi A^3 \int_0^\infty v^2 e^{-Bv^2} dv$

$$\int_0^\infty v^2 e^{-Bv^2} dv = \frac{1}{B^{3/2}} \underbrace{\int_0^\infty s^2 e^{-s^2} ds}_{\sqrt{\pi}/4} = \frac{\sqrt{\pi}}{4 B^{3/2}}$$

Bernoulli

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

$$1 = \frac{\cancel{4\pi} A^3 \sqrt{\pi}}{\cancel{4} B^{3/2}} \Rightarrow \boxed{4\pi A^3 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} B^{3/2}}$$

(ii) sabemos que $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$ (teo. equipartición)

Pero $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \int_0^\infty v^2 f(v)\, dv = \frac{1}{2} m \int_0^\infty 4\pi A^3 v^4 e^{-Bv^2} dv$

$$= \frac{1}{2} m \frac{4B^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty v^4 e^{-Bv^2} dv$$

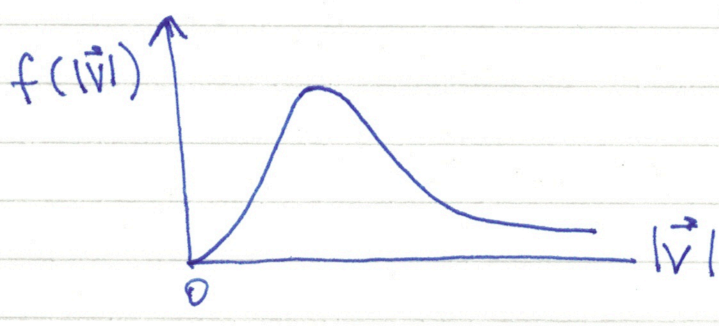
$$\int_0^\infty v^4 e^{-Bv^2} dv = \frac{1}{B^{5/2}} \underbrace{\int_0^\infty s^4 e^{-s^2} ds}_{\frac{3\sqrt{\pi}}{8}} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8 B^{5/2}}$$

$$\underbrace{\frac{1}{2} m \overline{v^2}}_{\frac{3}{2} k_B T} = \frac{1}{2} m \frac{4B^{3/2}}{\cancel{\sqrt{\pi}}} \cdot \frac{3\cancel{\sqrt{\pi}}}{8 B^{5/2}} = \frac{3m}{4B}$$

$$\therefore \frac{\cancel{3}}{\cancel{2}} k_B T = \frac{\cancel{3}m}{4B} \Rightarrow \boxed{B = \frac{m}{2 k_B T}}$$

$$\Rightarrow 4\pi A^3 = \frac{4}{\sqrt{\pi}} B^{3/2} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2 k_B T}\right)^{3/2} = \boxed{4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}}$$

$$f(v) = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi k_B T}\right]^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} v^2 e^{-E/kT}.$$



① $$\langle v\rangle = \frac{\int_0^\infty v f(v)\,dv}{\int_0^\infty f(v)\,dv} = \frac{\cancel{A}\int_0^\infty v^3 e^{-\alpha v^2}\,dv}{\cancel{A}\int_0^\infty v^2 e^{-\alpha v^2}\,dv}$$

(i) $$\int_0^\infty v^2 e^{-\alpha v^2}\,dv = -\frac{d}{d\alpha}\Big(\underbrace{\int_0^\infty e^{-\alpha v^2}\,dv}_{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}}\Big) = -\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\,\frac{d}{d\alpha}\alpha^{-1/2}$$

$$= \boxed{\frac{1}{4}\sqrt{\pi}\,\alpha^{-3/2}}$$

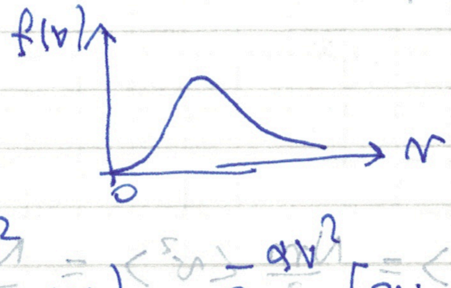
(ii) $$\int_0^\infty v^3 e^{-\alpha v^2}\,dv = \int_0^\infty v^2 e^{-\alpha v^2}\,\frac{d(v^2)}{2} = \frac{1}{2}\int_0^\infty x e^{-\alpha x}\,dx = \frac{1}{2\alpha^2}\underbrace{\int_0^\infty u e^{-u}\,du}_{1}$$

$$= \boxed{1/2\alpha^2}$$

$$\langle v\rangle = \frac{(1/2\alpha^2)}{\left(\frac{\sqrt{\pi}}{4}\right)\alpha^{-3/2}} = \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{1}{2\alpha^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{2KT}{m}} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}} \;//$$

② $$f(v) = A v^2 e^{-\alpha v^2}$$




$$0 = f'(v) = 2v e^{-\alpha v^2} + v^2 e^{-\alpha v^2}(-2\alpha v) = e^{-\alpha v^2}\left[2v - 2\alpha v^3\right]$$

$$\Rightarrow \cancel{2}\alpha v^3 = \cancel{2}v \Rightarrow \alpha v^2 = 1 \Rightarrow v = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \sqrt{\frac{2KT}{m}} \;//$$

(3) $$\langle v^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty A v^4 e^{-\alpha v^2} dv}{\int_0^\infty A v^2 e^{-\alpha v^2} dv} = \frac{\int_0^\infty v^4 e^{-\alpha v^2} dv}{\frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-3/2}}$$

$$\int_0^\infty v^4 e^{-\alpha v^2} dv = \frac{d^2}{d\alpha^2}\left(\int_0^\infty e^{-\alpha v^2} dv\right) = \frac{d^2}{d\alpha^2}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{d^2}{d\alpha^2}\left(\alpha^{-1/2}\right)$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{d}{d\alpha}\left(-\frac{1}{2}\alpha^{-3/2}\right) = -\frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{d}{d\alpha}\left(\alpha^{-3/2}\right) = -\frac{\sqrt{\pi}}{4} \cdot \left(-\frac{3}{2}\right) \alpha^{-5/2}$$

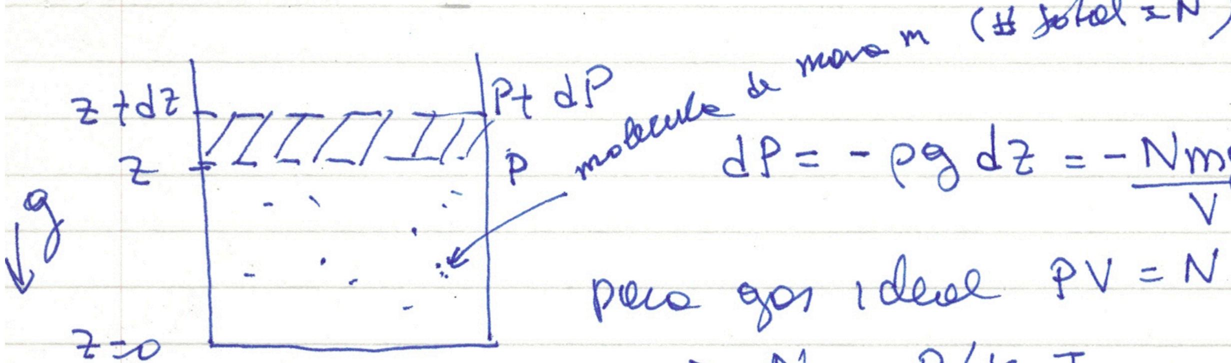
$$= \frac{3}{8}\sqrt{\pi}\, \alpha^{-5/2}$$

$$\therefore \langle v^2 \rangle = \frac{(3/8)\sqrt{\pi}\, \alpha^{-5/2}}{(\sqrt{\pi}/4)\, \alpha^{-3/2}} = \frac{3}{2}\alpha^{-1} = \frac{3}{2\alpha} = \frac{3}{\cancel{2}} \frac{\cancel{2}kT}{m} =$$

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

$$v_{mp} < \langle v \rangle < \sqrt{\langle v^2 \rangle}.$$

# Fórmula barométrica




$$dP = -\rho g\, dz = -\frac{Nmg}{V}\, dz$$

pero gas ideal $PV = N k_B T$

$$\Rightarrow \frac{N}{V} = P/k_B T$$

$$\Rightarrow dP = -\frac{mgP}{k_B T}\, dz \Rightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{mg\,dz}{k_B T}$$

$$\Rightarrow \ln P = \text{cte} - \frac{mgz}{k_B T}$$

$$\Rightarrow \boxed{P(z) = P(0)\, e^{-\frac{mgz}{k_B T}}}$$

$$\boxed{N(z) = N(0)\, e^{-\frac{mgz}{k_B T}}}$$

la prob. de hallar la molécula a altura z es..

$$f(z) \propto e^{-\frac{mgz}{k_B T}} = e^{-U/k_B T}$$