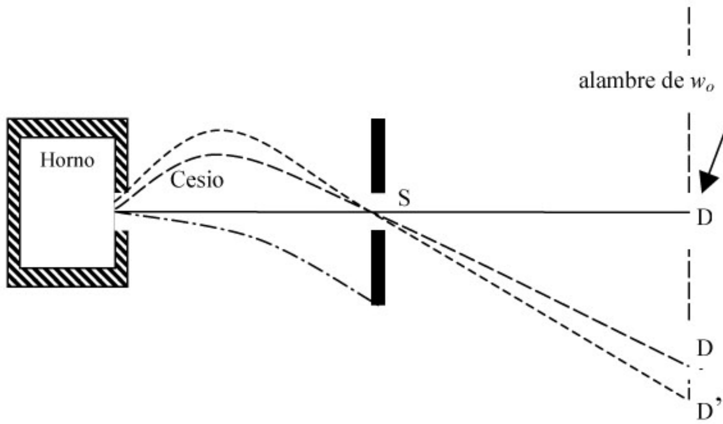

Figura 1.7 Medición de la distribución de velocidades mediante la Técnica de Estermann, Simpson y Stern

Al incidir sobre el wolfranio, se ionizan, re-evaporan y colectan en un cilindro negativo cargado rodeando al alambre. Esta corriente iónica es proporcional al número de átomos de Cs, que inciden sobre el alambre.

OSD: trayectoria sin campo gravitacional. Pero las trayectorias verdaderas son parábolas, por lo que al desplazar el detector D a D' o D'' se miden partículas con menores velocidades. La medida de la corriente iónica contra la altura reproduce con toda precisión el espectro de velocidades de Maxwell.

Ver el libro "Y sin embargo se mueven". Colección Ciencia para todos, Vol. 36 (Fondo de Cultura Económica, México, D.F. 2a. ed.)

Principio de Equipartición de la Energía

Consideremos un molécula de masa m con una energía cinética transnacional $\frac{1}{2}m\overline{\upsilon}_x^{\,2}$ donde υ_x es la componente x de la velocidad. El valor medio de $\upsilon_x^{\,2}$ es:

$$\overline{\upsilon}_x^{\,2} = \frac{2}{N}\int_0^\infty \upsilon_x^{\,2} dN_{\upsilon_x}$$

$$= 2\int_0^\infty \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\upsilon_x^{\,2}}{2kT}} \upsilon_x^{\,2} d\upsilon_x$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{2}{4\pi}\left(\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}\right)^{5/2}$$

$$= \left(\frac{1}{4}\right)(4)\left(\frac{kT}{m}\right)$$

$$\overline{\upsilon}_x^{\,2} = \frac{kT}{m}$$

o sea que $$\boxed{\overline{w}_x = \frac{1}{2}m\overline{\upsilon}_x^{\,2} = \frac{kT}{2}} \qquad (45)$$

es decir que $$\overline{w}_x = \overline{w}_y = \overline{w}_z = \frac{kT}{2}$$

por otra parte $$\overline{w} = \frac{3}{2}kT$$

$$\overline{w} = \overline{w}_x + \overline{w}_y + \overline{w}_z$$

$$\overline{w}_x = \frac{1}{3}\overline{w} = \overline{w}_y = \overline{w}_z \qquad (46)$$

Cada variable independiente que debe especificarse para determinar la energía de una molécula, se conoce como grado de libertad. En nuestro modelo del gas ideal las moléculas tienen tres grados de libertad, uno por cada componente de velocidad que define la velocidad de traslación del centro de masa de la molécula.

Por (45) y (46), la energía cinética traslacional está igualmente dividida para cada uno de ellos esto es, cada grado de libertad contribuye a la energía cinética por $kT/2$, o sea existe equipartición de la energía.

Si dejamos de considerar a las moléculas como masas puntales, éstas pueden girar alrededor de un eje, la energía de rotación tendrá dos componentes adicionales que varían cuadráticamente con los ángulos de rotación y si además no es rígida, podrá oscilar a lo largo de tres ejes con frecuencia ν, luego una molécula en general tendrá más de tres grados de libertad.

El postulado de distribución uniforme de puntos representativos en el espacio de configuración, conduce a una distribución de velocidades dada por:

$$f^*(\vec{\upsilon})d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z = \alpha^3 e^{-\frac{m\upsilon^2}{2kT}} d\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z$$

Sin embargo si abandonamos esta restricción, entonces la probabilidad de encontrar a una molécula en un elemento de volumen del espacio μ , $d\Omega$ está dada por:

$$f(\vec{\upsilon},\vec{r})d\Omega = f(\vec{r},\vec{\upsilon})d\vec{r}d\vec{\upsilon} = f(\vec{r},\vec{\upsilon})dxdydzd\upsilon_x d\upsilon_y d\upsilon_z$$

Para este caso, el argumento de la exponencial no es $-\beta\upsilon^2$ sino que es la energía total de la molécula, esto es:

$$\frac{1}{2}m\upsilon^2 + \phi(x,y,z) + \in_{\mathrm{int}}$$

donde ϕ es la energía potencial de un campo externo.

suponiendo que la energía interna $\in_{\mathrm{int}} = 0$

$$f(\vec{r},\vec{\upsilon})d\vec{r}d\vec{\upsilon} = const.\left(e^{-\beta\left(\frac{1}{2}mv^2+\phi(x,y,z)\right)}\right)d\vec{r}d\vec{\upsilon}$$

$$\iint f(\vec{r},\vec{\upsilon})d\vec{r}d\vec{\upsilon} = 1$$

y por lo tanto,

$$const. = \frac{1}{\iint d\vec{r}d\vec{\upsilon}e^{-\beta\left(\frac{1}{2}m\upsilon^2+\phi(x,y,z)\right)}}$$

$$f(\vec{r},\vec{\upsilon})d\vec{r}d\vec{\upsilon} = \frac{e^{-\beta\left(\frac{1}{2}m\upsilon^2+\phi(x,y,z)\right)}d\vec{r}d\vec{\upsilon}}{\int d\vec{r}\int d\vec{\upsilon}e^{-\beta\left(\frac{1}{2}m\upsilon^2+\phi(x,y,z)\right)}}$$

y esta es la famosa ley de distribución de Maxwell-Boltzmann.

En ausencia de un campo de potencial $\phi(x,y,z) = 0$ esta expresión se reduce a la distribución de Maxwell y fácilmente podemos ver que $\beta = \frac{1}{kT}$, entonces

$$f(\vec{r},\vec{\upsilon})d\vec{r}d\vec{\upsilon} = \frac{e^{-\frac{m\upsilon^2}{2kT}+\frac{\phi(x,y,z)}{kT}}d\vec{r}d\vec{\upsilon}}{\int d\vec{r}\int d\vec{\upsilon}e^{-\frac{1}{kT}\left(\frac{m\upsilon^2}{2}+\phi(x,y,z)\right)}}$$