

Dott.ssa Laura Andreozzi
Dipartimento di Fisica
Universita' di Pisa

Note di idrodinamica

Indice

Idrodinamica

pag.2

Le equazioni idrodinamiche

L'equazione di continuita'

L'equazione del momento

L'equazione dell'energia

Viscoelasticita'

Moto di un corpo immerso in un fluido

Il moto browniano

pag.11

Moto browniano

Connessione con l'equazione di diffusione

A1 Idrodinamica

Le equazioni idrodinamiche

L'approccio idrodinamico considera i fluidi come mezzi continui, quindi ogni elemento di volume contiene un gran numero di molecole.

I moti in un fluido non relativistico sono governati da tre leggi di conservazione:

- 1) l'equazione di continuità che esprime la conservazione della materia
- 2) l'equazione della forza che esprime la conservazione del momento
- 3) l'equazione dello scambio di calore che esprime la conservazione dell'energia.

In aggiunta possono anche esservi equazioni costitutive che descrivono la risposta del sistema a sollecitazioni esterne, come stress termici e meccanici.

Si consideri un elemento di fluido di volume V , racchiuso da una superficie S ; in generale una variabile estensiva è definita da:

$$X(t) = \int_V d^3r x(\vec{r}, t) \quad [A1]$$

può variare nel tempo: i) a causa di scambio di materia ed energia, espresso dalla presenza di una corrente J , tra V ed il serbatoio di fluido, ii) a causa di eventuali sorgenti locali all'interno di V ; in questo caso la velocità di produzione è espressa da un termine σ . La conservazione richiede che il rate di variazione di X sia:

$$\frac{dX(t)}{dt} = - \int_S dS \hat{n} \cdot J(\vec{r}, t) + \int_V d^3r \sigma \quad [A2]$$

dove \hat{n} è il versore ortogonale alla superficie dell'elemento di volume orientato verso l'esterno. Applicando il teorema di Gauss e utilizzando la [A1] si ha:

$$\int_V d^3r \frac{dX(\vec{r}, t)}{dt} = - \int_V d^3r [\nabla \cdot J(\vec{r}, t) - \sigma] \quad [A3]$$

La [3] vale per un volume arbitrari, quindi:

$$\frac{dX}{dt} + \nabla \cdot J(\vec{r}, t) = \sigma \quad [A4]$$

Una quantità conservata è caratterizzata dalla proprietà $\sigma = 0$. La sola sorgente di variazione di x è quindi la corrente attraverso la superficie S . In un fluido isotropo le quantità conservate sono la massa, la velocità o densità di corrente, e la densità di energia.

Equazione di continuità

La massa totale in un volume V è

$$M(t) = \int_V d^3r \rho(\vec{r}, t) \quad [A5]$$

dove $\rho(r, t)$ è la densità locale di massa. La conservazione della materia richiede che la velocità di variazione di M sia uguale alla velocità a cui la massa fluisce attraverso la superficie dell'elemento di volume; per $\sigma = 0$, si ottiene dalla [A4]:

$$\frac{d\rho}{dt} + \nabla \cdot j^M = 0 \quad [A6]$$

dove j^M è la densità di corrente di massa:

$$j^M(r, t) = \rho(r, t) \vec{v}(r, t) \quad [A7]$$

La [A6] è chiamata *equazione di continuità*; con la convenzione di somma sugli indici ripetuti può essere riscritta

$$\frac{d\rho}{dt} = - \frac{d(\rho v_k)}{dx_k} \quad [A8]$$

L'equazione del momento

In un *fluido perfetto*, possono essere trascurati i processi di dissipazione di energia eventualmente presenti nello scorrimento del fluido per effetto della viscosità e dello scambio di calore tra le sue diverse parti. Il tasso di variazione dell'impulso è

$$\frac{d\rho v_i}{dt} = \rho \frac{dv_i}{dt} + \frac{d\rho}{dt} v_i \quad [A9]$$

La variazione della velocità con il tempo, determinata dalla forza - grad p esercitata dal fluido circostante per unità di volume, vale:

$$\frac{dv}{dt} = - \frac{1}{\rho} \text{grad } p = \frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \nabla) v \quad [A10]$$

dove il primo termine a destra rende conto della variazione della velocità in un punto fissato dello spazio nel tempo dt ed il secondo della variazione della velocità nello stesso istante in due punti separati dalla distanza dr percorsa dalla particella nel tempo dt . La [A10] è nota come *l'equazione di Eulero*. Sostituendo [A8] e [A10] in [A9] si ottiene:

$$\frac{d}{dt} \rho v_i = - \frac{\delta \Pi_{ik}}{\delta x_k} \quad [A11]$$

dove il tensore simmetrico Π_{ik} è definito da

$$\Pi_{ik} = p \delta_{ik} + \rho v_i v_k \quad [A12]$$

Può essere mostrato, integrando la [A12] su un certo volume e passando per il secondo membro ad un integrale di superficie, che Π_{ik} è la i -ma componente della quantità di impulso che attraversa per unità di tempo l'unità di superficie normale all'asse x^k (A1). Π_{ik} è chiamato tensore della *densità di flusso di impulso*. La [A11] è della forma [A4]

con $\sigma = 0$.

Il flusso di impulso [A12] descrive un trasporto di impulso perfettamente reversibile che è legato semplicemente allo spostamento meccanico delle differenti porzioni di fluido e alle forze di pressione che si manifestano nel fluido. La equazione di Eulero [A11] descrive quindi il moto di un fluido perfetto.

A causa dell'assenza di scambi di calore tra differenti parti di un fluido, il moto evolve *adiabaticamente*. Si può affermare che un fluido perfetto è adiabatico. Se s è l'entropia per unità di massa vale l'equazione:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\delta s}{\delta t} + \vec{v} \cdot \nabla s = 0 \quad [A13]$$

dove il secondo termine nel secondo membro rende conto della variazione di entropia di una parte data di fluido che subisce uno spostamento, analogamente all'equazione [A10]. Utilizzando la [A6] si ottiene l'equazione della densità di flusso di entropia della forma [A4]:

$$\frac{\delta \rho s}{\delta t} + \nabla \cdot (\rho s \vec{v}) = 0 \quad [A14]$$

Se il moto è isoentropico, la relazione termodinamica

$$dw = T ds + V dp \quad [A15a]$$

dove w è l'entalpia per unità di massa, $V = 1/\rho$, diventa :

$$dw = V dp = \frac{1}{\rho} dp \quad [A15b]$$

e quindi

$$\nabla w = \frac{1}{\rho} \nabla p \quad [A15c]$$

In tal modo la [A10] può anche essere riscritta come

$$-\nabla w = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \quad [A16]$$

La viscosità del fluido si manifesta con l'esistenza di un trasporto supplementare d'impulso irreversibile a partire dagli siti dove la velocità è maggiore verso quelli in cui è minore. Nell'equazione del fluido viscoso, il tensore di flusso di impulso può essere scritto nella forma :

$$\Pi_{ik} = p \delta_{ik} + \rho v_i v_k - \sigma_{ik} = -\sigma_{ik} + p v_i v_k \quad [A17]$$

Il tensore σ_{ik} è chiamato tensore di stress e σ'_{ik} tensore degli stress viscosi. σ_{ik} determina la parte di flusso di impulso che non è legato al trasporto diretto dell'impulso con la massa del fluido in spostamento. Si trova, sulla base di considerazioni generali (A1,A2), che in un fluido isotropo la forma più generale della parte dissipativa del tensore di stress è

$$\sigma'_{ik} = \eta \left(\frac{\delta v_j}{\delta x_k} + \frac{\delta v_k}{\delta x_j} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \nabla \cdot \vec{v} \right) + \zeta \delta_{ik} \nabla \cdot \vec{v} \quad [A18]$$

dove η è la viscosità di *shear* e ζ la viscosità di *bulk*, indipendenti dalla velocità e strettamente positivi (A1). Notare che σ'_{ik} dipende solo dalla combinazione simmetrica $\frac{\delta v_j}{\delta x_k} + \frac{\delta v_k}{\delta x_j}$ dei gradienti di velocità detta *strain rate*.

Sostanza	Temperatura	Viscosità (cp)
Aria	18 ° C	0.018
Acqua	0 ° C	1.8
Acqua		1
Acqua	100 ° C	0.28
Glicerina	20 ° C	1500
Mercurio	20 ° C	1.6
n-Pentano	20 ° C	0.23
Argon	85 K	0.28
He ⁴	4.2 K	0.033
He ⁴ Superfluido	< 2.1 K	0
Vetro	-	> 10 ¹⁵

Tabella T1 Viscosità η per alcuni materiali comuni in unità di *centipoises*.

La viscosità di bulk misura il contributo dissipativo che nasce da variazioni di volume dipendenti dal tempo.

L'equazione del moto del fluido è dalla [A10], utilizzando la [A11]-[A12] e supponendo trascurabile la variazione nei diversi punti del fluido dei coefficienti η e ζ :

$$\rho \left[\frac{dv}{dt} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right] = - \nabla p + \eta \nabla^2 \vec{v} + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) \nabla (\nabla \cdot \vec{v}) \quad [A19]$$

che è l'equazione di *Navier Stokes*.

In pratica, un gran numero di fluidi può essere considerato incompressibile. In tal caso, $(\nabla \cdot \vec{v}) = 0$ con semplificazione sia della equazione del moto [A19] che del tensore di stress σ_{ik} . E' quindi il solo coefficiente di shear viscosity che conta. La viscosità ha unità di [(energia/volume)* tempo] o *poise* = $erg \times s / cm^3$ in c.g.s. ; la tabella T1 riporta le viscosità di vari fluidi in svariate condizioni.

L'equazione dell'energia

Per un elemento di volume immobile nello spazio, la variazione di energia del fluido in esso contenuto è :

$$\frac{\delta}{dt} (\rho \frac{v^2}{2} + \rho e) \quad [A20]$$

dove il primo termine è l'energia cinetica ed il secondo l'energia interna.
Per la variazione del termine cinetico,

$$\frac{\delta}{\delta t} \frac{\rho v^2}{2} = \frac{v^2}{2} \frac{\delta \rho}{\delta t} + \rho \vec{v} \frac{\delta \vec{v}}{\delta t} \quad [A21a]$$

utilizzando la [A6] e la [A10] si ha:

$$\frac{\delta}{\delta t} \frac{\rho v^2}{2} = -\frac{v^2}{2} \nabla \cdot (\rho \vec{v}) - \vec{v} \nabla p - \rho \vec{v} (\vec{v} \nabla) \vec{v} \quad [A21b]$$

Per le [A15] il gradiente della pressione vale $\nabla p = \rho \nabla w - \rho T \nabla s$, si trova così, rimpiazzando $\vec{v} (\vec{v} \nabla) \vec{v}$ con $(1/2) \vec{v} \nabla v^2$:

$$\frac{\delta}{\delta t} \frac{\rho v^2}{2} = -\frac{v^2}{2} \nabla \cdot (\rho \vec{v}) - \rho \vec{v} \nabla (w + \frac{v^2}{2}) + \rho T \vec{v} \nabla s \quad [A22]$$

Per trasformare la derivata di ρe , si usa la relazione termodinamica

$$de = T ds - p dV = T ds + \frac{p}{\rho^2} d\rho \quad [A23]$$

notando che la somma $e + p/\rho = e + pV$ non è altro che l'entalpia w per unità di massa, si ottiene $d(\rho e) = e d\rho + \rho de = w d\rho + \rho T ds$, e quindi:

$$\frac{\delta(\rho e)}{\delta t} = w \frac{\delta \rho}{\delta t} + \rho T \frac{\delta s}{\delta t} = -w \nabla \cdot (\rho \vec{v}) - \rho T \vec{v} \nabla s \quad [A24]$$

dove si è usata la condizione di adiabaticità [A14]. Combinando [A24] e [A22],

$$\frac{\delta}{dt} (\rho \frac{v^2}{2} + \rho e) = -\nabla \cdot \{ \rho \vec{v} (\frac{v^2}{2} + w) \} \quad [A25]$$

che è della forma [4]. La quantità $\rho \vec{v} (\frac{v^2}{2} + w)$ rappresenta il vettore densità di flusso di energia. Il suo valore assoluto è la quantità di energia che passa per unità di tempo attraverso una superficie unitaria ortogonale alla direzione della velocità.

Nel caso di fluidi non ideali la conservazione dell'energia diventa più complicata a causa della presenza nel sistema di reazioni termiche e dissipazione meccanica. Il calcolo di energia dissipata è particolarmente semplice nel caso di fluidi incompressibili la cui energia totale è :

$$E_{cin} = \frac{\rho}{2} \int v^2 dV \quad [A26]$$

La variazione di tale energia è valutata tramite la [A21a] con $\delta\rho/\delta t=0$. Conformemente alla equazione di Navier Stokes

$$\frac{\delta v_i}{\delta t} = -v_k \frac{\delta v_i}{\delta x_k} - \frac{1}{\rho} \frac{\delta p}{\delta x_i} + \frac{1}{\rho} \frac{\delta \sigma_{ik}}{\delta x_k} \quad [A27]$$

si ottiene

$$\frac{\delta}{\delta t} \frac{\rho v^2}{2} = -\vec{v} \cdot \nabla p - \rho \vec{v} \cdot (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} + v_i \frac{\delta \sigma_{ik}}{\delta x_k} \quad [A28]$$

che può essere riscritta, designando con $(\vec{v} \cdot \nabla)$ il vettore di componenti $v_i \frac{\delta}{\delta x_i}$ e ricordando che per un fluido incompressibile $\nabla \cdot \vec{v} = 0$,

$$\frac{\delta}{\delta t} \frac{\rho v^2}{2} = -\nabla \cdot \left\{ \rho \vec{v} \left(\frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} \right) - (\vec{v} \cdot \nabla) \right\} - \sigma_{ik} \frac{\delta v_i}{\delta x_k} \quad [A29]$$

Nel secondo membro, il termine divergenza rappresenta la densità del flusso di energia nel fluido: il primo termine nella parentesi è legato al trasporto delle masse nel corso del suo scorrimento e coincide con quello del fluido perfetto, il secondo è il termine legato al processo di attrito interno. Integrando la [A29] in un volume V, utilizzando il teorema della divergenza ed estendendo alla totalità del volume del fluido, si ottiene, per l'energia dissipata in tutto il fluido per l'unità di tempo, l'espressione:

$$\dot{E}_{cin} = - \int dV \sigma_{ik} \frac{\delta v_i}{\delta x_k} = - \frac{\eta}{2} \int dV \left(\frac{\delta v_i}{\delta x_k} + \frac{\delta v_k}{\delta x_i} \right)^2 \quad [A30]$$

poichè la velocità di scorrimento del fluido si annulla all'infinito (o in una scatola chiusa l'integrale di superficie preso sulla superficie della scatola è nullo poichè la velocità di scorrimento si annulla necessariamente sulle pareti). Nella [A30] è anche stata usata la definizione [A18] del tensore σ_{ik} e la sua proprietà di simmetria.

L'energia meccanica decresce in seguito alla dissipazione, quindi deve essere $\dot{E}_{cin} < 0$. Ma l'integrale è positivo, resta così dimostrato che il coefficiente di viscosità η è positivo.

Viscoelasticità

Un modo utile di pensare alla viscosità di shear in un fluido denso è di immaginare il fluido come istantaneamente un solido con un modulo di shear di alta frequenza G (tipicamente dell'ordine di 10^{11} dynes/cm²). La relazione

$$\eta = G \tau_s \quad [A31]$$

che connette viscosità e modulo di alta frequenza è dimensionalmente corretta ed è spesso usata per descrivere i fenomeni viscoelastici, caratteristici di liquidi altamente viscosi, come i sottoraffreddati ed i sistemi polimerici.

Nel modello idrodinamico del liquido, si assume che c'è poca o nessuna resistenza alle forze di taglio. Sebbene questo sia vero per forze applicate lentamente per un lungo periodo di tempo, è ben lontano dall'essere vero per forze oscillanti di alta frequenza. In quest'ultimo caso le molecole non hanno tempo di aggiustare le loro posizioni con moti viscosi (anelastici) durante l'intervallo di applicazione della forza e il solo possibile moto è quello di deformazione elastica analoga all'andamento del solido.

La combinazione degli effetti di deformazione elastica senza dissipazione di energia e moto viscoso in cui l'energia è dissipata è nota come *teoria della viscoelasticità* che, nella sua forma più semplice, assume che gli effetti elastici e viscosi possono essere trattati indipendentemente e che ogni processo di rilassamento avvenga con un singolo tempo di rilassamento (A3).

Per un fluido incompressibile il tensore di stress σ_{ik} vale :

$$\sigma_{ik} = -p \delta_{ik} + \eta \left(\frac{\delta v_i}{\delta x_k} + \frac{\delta v_k}{\delta x_i} \right) \quad [A32]$$

Il termine elastico dipende dalla deformazione istantanea, che è scritta in termini dello spostamento l definito da $v = \delta l / \delta t$. Si ha

$$\sigma_{ik} = -p \delta_{ik} + G \left(\frac{\delta l_i}{\delta x_k} + \frac{\delta l_k}{\delta x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \nabla \cdot \vec{l} \right) + B_1 \delta_{ik} \nabla \cdot \vec{l} \quad [A33]$$

dove B_1 è il modulo di rilassamento di bulk. La deformazione corrispondente a questo termine decade con un tempo di vita connesso alla viscosità di bulk. La [A33], usando la condizione di fluido incompressibile $\nabla \cdot v = 0$, può essere riscritta

$$\frac{1}{G} \frac{\delta}{\delta t} \sigma_{ik} = -\frac{1}{G} \frac{\delta}{\delta t} p \delta_{ik} + \left(\frac{\delta v_i}{\delta x_k} + \frac{\delta v_k}{\delta x_i} \right) \quad [A34]$$

La combinazione con [A32] fornisce infine l'equazione

$$\left\{ \frac{1}{\eta} + \frac{1}{G} \frac{\delta}{\delta t} \right\} \{ \sigma_{ik} + p \delta_{ik} \} = \left(\frac{\delta v_i}{\delta x_k} + \frac{\delta v_k}{\delta x_i} \right) \quad [A35]$$

che descrive il rilassamento viscoelastico sotto l'ipotesi [A31].

Moto di un corpo immerso in un fluido

Nello studio dello scorrimento dei fluidi viscosi, sono utili considerazioni sulle formule dimensionali delle grandezze fisiche di interesse. Prendiamo per esempio il moto di un corpo di forma data in un fluido. Due corpi sono simili se lo sono dal punto di vista geometrico ed è possibile passare dall'uno all'altro modificandone tutte le dimensioni lineari per lo stesso numero di volte. Di conseguenza, se è nota la forma del corpo, la sua determinazione completa richiede la conoscenza di solo una dimensione lineare (per esempio lunghezza di uno dei semiassi per un ellissoide di rivoluzione di eccentricità data).

Sia il fluido incompressibile. Il parametro che caratterizza il fluido nelle equazioni di

Navier Stokes [A19] è la viscosità cinematica $\nu = \eta/\rho$, e le funzioni incognite di cui deve essere trovata la soluzione sono la velocità v ed il rapporto p/ρ . Inoltre lo scorrimento del fluido dipende anche dalla forma e dalle dimensioni del corpo che in esso si muove, nonché dalla sua velocità. Poiché la forma del corpo è supposta data, le sue proprietà geometriche sono caratterizzate da una sola dimensione lineare, denotata con l . Sia u la velocità di scorrimento del fluido incidente. E' chiaro quindi che ogni tipo di scorrimento è caratterizzato da tre parametri: ν [$l^2 s^{-1}$], u con [$l s^{-1}$] = cm/s ed l . Con essi può essere formata solo una combinazione indipendente adimensionale, detta *numero di Reynolds* R :

$$R = \frac{\rho u l}{\eta} \quad [A36]$$

Introducendo le quantità adimensionali r/l e v/u , poiché il solo parametro adimensionale è R , le velocità soluzioni delle equazioni idrodinamiche devono essere funzioni della forma :

$$\vec{v} = u f\left(\frac{r}{l}, R\right) \quad [A37]$$

La [A37] mostra che in due scorrimenti diversi, ma dello stesso tipo (per esempio lo scorrimento di due fluidi di differente viscosità su sfere di raggio diverso), le velocità v/u sono funzioni identiche di r/l , se hanno lo stesso numero di Reynolds. Tali scorrimenti sono detti *simili*.

Allorchè lo scorrimento è descritto da un piccolo numero di Reynolds, l'equazione di Navier Stokes si semplifica notevolmente. Per lo scorrimento di fluidi incompressibili diventa:

$$(\nabla \cdot \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\eta}{\rho} \nabla^2 \vec{v} \quad [A38]$$

dove il termine $(\nabla \cdot \nabla) \vec{v}$ è dell'ordine di u^2/l . D'altra parte $(\eta/\rho) \nabla^2 \vec{v} \approx \eta u / \rho l^2$. Il quoziente della prima quantità per la seconda rappresenta il numero di Reynolds R . Conseguentemente, se $R \ll 1$, $(\nabla \cdot \nabla) \vec{v}$ può essere trascurato e l'equazione si riduce alla:

$$0 = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\eta}{\rho} \nabla^2 \vec{v} \quad [A39]$$

che congiuntamente all'equazione di continuità $\nabla \cdot \vec{v} = 0$ caratterizza completamente lo scorrimento.

A partire dalla [A39] Stokes ha considerato il moto rettilineo uniforme di una sfera in un fluido viscoso. La formula di Stokes fornisce per una sfera di raggio r che si sposta lentamente nel fluido:

$$F = 4 \pi r \eta u \quad [A40]$$

se il fluido fluisce senza frizione sulla superficie della sfera (slip boundary conditions) e

$$F = 6\pi r \eta u \quad [A41]$$

nel caso opposto (stick boundary conditions). Le condizioni di tipo stick valgono per particelle browniane, mentre le condizioni slip risultano più adeguate nella descrizione diffusiva di oggetti di dimensioni molecolari (A4,A5) (Figura 1).

Le [A38,A39] mostrano che la direzione della forza di pressione F che lo scorrimento del fluido esercita sulla sfera, o, che è lo stesso, della forza di resistenza cui è soggetta la sfera spostandosi nel fluido, coincide con la direzione della velocità u e che il mezzo viscoso esercita sulla particella una forza di frizione $F = -\gamma u$, con un coefficiente di frizione γ proporzionale alla viscosità di taglio.

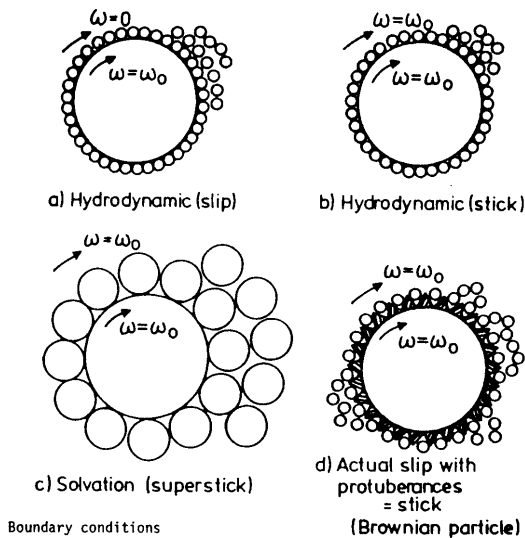


Figura 1 Condizioni al contorno (A5).

L'analisi delle [A38,A39], in cui il parametro ρ non compare, permette di prevedere la dipendenza della forza dai soli parametri η , u e r , con cui, d'altra parte, può essere formata una sola combinazione che ha le dimensioni di una forza, cioè il prodotto. $\eta u r$. La stessa dipendenza è trovata per corpi di altra forma che si spostano lentamente nel fluido. Per corpi di forma arbitraria, la direzione della forza e della velocità non coincidono e la dipendenza di F da u può essere espressa genericamente da :

$$F_j = \eta a_{ik} u_k \quad [A42]$$

dove a_{ik} è un tensore simmetrico indipendente dalla velocità.

Per moti di rotazione molecolare nei fluidi, coefficienti di frizione rotazionali sono definiti dal rapporto momento della forza/velocità angolare della particella rotante. Il momento della forza può essere calcolato a partire dall'equazione di Navier Stokes [A39] che deve essere risolta per il campo di velocità del fluido viscoso che circonda un corpo in moto di rotazione ad una data velocità angolare, sotto le condizioni al contorno slip e stick.

Per una particella sferica in rotazione il coefficiente di frizione γ per slip boundary

conditions è nullo, mentre per condizioni al contorno di tipo stick vale :

$$\gamma = 8\pi\eta r^3 \quad [A43]$$

Se, invece, la particella rotante è uno sferoide S di equazione $x^2 + y^2 + (1+\varepsilon)z^2 = R^2$, possono essere definite condizioni al contorno di tipo slipping e sono state valutate numericamente in (A4) sia per uno sferoide oblatto, $\varepsilon = [-1, 0]$, che prolato, $\varepsilon = [0, \infty]$.

I calcoli possono essere estesi al caso di molecole a simmetria cilindrica (A6) che presentano coefficienti di frizione rotazionale parallelo e perpendicolare all'asse di simmetria

$$\gamma_{||} = 8\pi\eta\sigma_{||} k_{||} r_{||}^3 \quad [A44a]$$

$$\gamma_{\perp} = 8\pi\eta\sigma_{\perp} k_{\perp} r_{\perp}^3 \quad [A44b]$$

con k_i dipendenti dalle condizioni al contorno, e

$$\sigma_{||} = \frac{2}{3}\lambda^2 (1-\lambda^2) \left[1 - (1-\lambda^2)\lambda^{-1} \ln\left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda^2}\right) \right]^{-1} \quad [A45a]$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{2}{3}\lambda^2 (2-\lambda^2) \left[(1+\lambda^2)\lambda^{-1} \ln\left(\frac{1+\lambda}{(1-\lambda^2)^{1/2}-1}\right) \right]^{-1} \quad [45b]$$

$$\text{con } \lambda = \left[1 - \left(k_{\perp} r_{\perp}^3 / k_{||} r_{||}^3 \right)^{2/3} \right]^{1/2}$$

A2 Il moto Browniano

La teoria classica del moto browniano prende le mosse dall'equazione di Langevin:

$$m \mathbf{u}(t) = -\gamma m \mathbf{u}(t) + \mathbf{R}(t) \quad [A46]$$

dove \mathbf{u} è la velocità della particella browniana, m la massa, γ la costante di frizione e $\mathbf{R}(t)$ la forza fluttuante che nasce dalle collisioni con le molecole circostanti. L'equazione di Langevin è un'equazione stocastica per determinare il processo $\mathbf{u}(t)$ dal processo noto $\mathbf{R}(t)$.

In un modello ideale del moto browniano, è assunto che:

- 1) il processo $\mathbf{R}(t)$ è stazionario e gaussiano
- 2) la funzione di autocorrelazione della forza stocastica è δ correlata:

$$\langle \mathbf{R}(t+s) \mathbf{R}(t) \rangle = 2\pi R_0 \delta(t) \quad [A47]$$

per cui lo spettro di potenza della forza stocastica è una costante:

$$R_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \mathbf{R}(t) \mathbf{R}(0) \rangle \exp(i\omega t) \quad [\text{A48}]$$

La assunzione gaussiana per una particella browniana (massa molto più grande di quella delle molecole collidenti) è ragionevole, infatti il suo moto è il risultato di un gran numero di collisioni, condizione per la validità del teorema del limite centrale. In questo quadro risulta plausibile anche la seconda assunzione, poichè la correlazione tra due urti successivi rimane solo per il tempo del moto molecolare, breve rispetto alla scala temporale della diffusione del moto browniano. Per particelle della stessa dimensione queste assunzioni sono molto più difficili da giustificare.

I termini nel secondo membro della [A46] non sono indipendenti. Infatti, la soluzione può essere scritta:

$$m \mathbf{u}(t) = m \mathbf{u}(0) \exp(-\gamma t) + \exp(-\gamma t) \int_0^t ds \mathbf{R}(s) \exp(\gamma s) \quad [\text{A49}]$$

Quadrando la [A49] ed usando le condizioni:

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0, \quad \langle \mathbf{R}(t) \mathbf{u}(0) \rangle = 0 \quad [\text{A50}]$$

si ottiene:

$$m^2 \langle |\mathbf{u}(t)|^2 \rangle = m^2 \langle |\mathbf{u}(0)|^2 \rangle \exp(-2\gamma t) + \frac{\pi R_0}{\gamma} [1 - \exp(-2\gamma t)]$$

[A51]

Generalmente è introdotta una ulteriore assunzione :

3) che il moto browniano è una fluttuazione in un mezzo all'equilibrio termico.

Per cui

$$\langle |\mathbf{u}(\infty)|^2 \rangle = \frac{3 k_B T}{m} \quad [\text{A52}]$$

e quindi

$$\gamma = \frac{\pi \beta R_0}{3m} = \frac{\beta}{3m} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{R}(t) \mathbf{R}(0) \rangle \quad [\text{A53}]$$

La [A53] è un esempio molto semplice del teorema di fluttuazione-dissipazione.

Connessione con l'equazione di diffusione

Il coefficiente di frizione è legato al coefficiente di diffusione.

Infatti, moltiplicando la [A46] per $\mathbf{r}(t)$ e riscrivendo in termini di $\mathbf{r} \mathbf{u} = (1/2) (d/dt) r^2$ e $\mathbf{u} = (1/2) (d/dt) r^2 - |\mathbf{u}|^2$ si ottiene

$$\frac{1}{2} m \frac{d^2}{dt^2} |\mathbf{r}(t)|^2 + \frac{1}{2} m \gamma \frac{d}{dt} |\mathbf{r}(t)|^2 = m |\mathbf{u}(t)|^2 + \mathbf{r}(t) \mathbf{R}(t) \quad [\text{A54}]$$

la cui media statistica , poichè $\mathbf{R}(t)$ ed $\mathbf{r}(t)$ sono scorrelate e per l'equipartizione dell'energia (ipotesi 3):

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle |\mathbf{r}(t)|^2 \rangle + \gamma \frac{d}{dt} \langle |\mathbf{r}(t)|^2 \rangle = \frac{6 k_B T}{m} \quad [\text{A55}]$$

la cui soluzione generale

$$\langle |\mathbf{r}(t)|^2 \rangle = \left(\frac{6 k_B T}{\gamma m} \right) - \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma} \exp(-\gamma t) \quad [\text{A56}]$$

a tempi molto corti, $\gamma t \ll 1$, fornisce:

$$\langle |\mathbf{r}(t)|^2 \rangle \cong \left(\frac{3 k_B T}{\gamma m} \right) t^2, \quad [\text{A57}]$$

mentre a tempi molto lunghi , $\gamma t \gg 1$,

$$\langle |\mathbf{r}(t)|^2 \rangle \cong \left(\frac{6 k_B T}{\gamma m} \right) t \quad [\text{A58}]$$

Considerando un mezzo che contiene un gran numero di particelle browniane, e definendo la densità di particelle $n(\mathbf{r}, t)$, il moto browniano fa sì che la distribuzione di particelle tenda all'uniformità (processo di diffusione). In corrispondenza con il gradiente della distribuzione di densità , si produce un flusso , descritto dalla legge di Fick:

$$\mathbf{J}_n = -D \frac{\delta n}{\delta \mathbf{r}} \quad [\text{A59}]$$

dove D è la diffusività , che induce un cambiamento di densità secondo l'equazione di diffusione:

$$\frac{\delta n}{\delta t} = -D \frac{\delta^2 n}{\delta r^2} \quad [\text{A60}]$$

ottenuta utilizzando l'equazione di conservazione : $\nabla \cdot \mathbf{J}_n + \frac{\delta n}{\delta t} = 0$

La soluzione della [A60] è

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N (4 \pi D t)^{3/2}} \exp(-r^2 / 4 D t) \quad [\text{A61}]$$

donde

$$\langle r^2 \rangle = \int_V d\mathbf{r} r^2 n(\mathbf{r}, t) = 6 D t \quad [\text{A62}]$$

Un confronto della [A62] con la [A58] fornisce

$$D = \frac{k_B T}{\gamma m}$$

[A63]

La combinazione della [A63] con l'espressione per il coefficiente di frizione calcolato dall'idrodinamica conduce infine alla DS o alla DSE.

BIBLIOGRAFIA

- (A1) L. Landau E. Lifchitz, *Mé canique des fluides*, É ditions Mir, Moscou, (1989)
- (A2) P.M. Chaikin T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge (1995)
- (A3) P.A. Egelstaff, *An Introduction to the Liquid State*, Clarendon Press, Oxford (1994)
- (A4) C.M. Hu, R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4354 (1974)
- (A5) D. Kivelson, *Rotational Dynamics of Small and Macromolecules*, Th. Dorf Müller, R. Pecora eds., Springer, Berlin (1987)
- (A6) J.S.Hwang, R.P.Mason, L.Hwang, J.H.Freed, *J.Phys.Chem.*, **79**, 489 (1975)