

## L'EQUAZIONE DI BOLTZMANN: SECONDA DERIVAZIONE

Nel capitolo precedente è stato ricavato l'integrale di collisione di Boltzmann facendo un bilancio della variazione delle particelle del sistema in  $d\vec{r}$  durante l'intervallo di tempo  $dt$  che avviene in un elemento infinitesimo dello spazio delle velocità  $d\vec{v}$ . L'equazione di Boltzmann è stata così ricavata senza collegarla alla prima equazione della gerarchia di B.B.G.K.Y. e, cioè, indipendentemente dall'equazione di Liouville. E' invece opportuno e interessante derivare l'equazione di Boltzmann partendo direttamente dalla prima equazione della gerarchia di B.B.G.K.Y., collegandola così con la legge fondamentale della meccanica statistica: l'equazione di Liouville.

La prima equazione della gerarchia di B.B.G.K.Y., ricavata nei capitoli precedenti è:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = - \int \frac{\vec{F}_{12}}{m} \cdot \frac{\partial f_{12}}{\partial \vec{v}_1} d\vec{r}_2 d\vec{v}_2 \quad (1)$$

Consideriamo ora un intervallo di tempo  $\Delta t \equiv \tau$ , grande rispetto al tempo di durata di un urto, ma piccolo in confronto al tempo medio che intercorre fra un urto e il successivo. E' necessario quindi considerare un sistema per il quale il tempo di durata di una collisione sia molto piccolo rispetto al tempo medio che intercorre fra due urti successivi. Eseguiamo questa media per tener conto che, nella derivazione dell'equazione di Boltzmann, si è assunto che la funzione di distribuzione cambi solo in conseguenza di urti completi, mentre gli urti incompleti sono trascurati.

Pertanto mediamo la funzione di distribuzione semplice  $f$  durante  $\tau$  e indichiamo con  $\tilde{f}$  tale media

$$\tilde{f} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(\vec{r}, \vec{v}, t+s) ds \quad (2)$$

Eseguiamo la media definita dalla Eq.(2) su ciascun termine della Eq.(1). Ricaviamo cioè l'equazione d'evoluzione per la funzione  $\tilde{f}$ :

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \vec{v}} = - \frac{1}{\tau} \int \frac{\vec{F}_{12}}{m} \cdot \frac{\partial f_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{v}_1, \vec{v}_2, t+s)}{\partial \vec{v}_1} ds d\vec{r}_2 d\vec{v}_2 \quad (3)$$

Osserviamo che, per tempi dell'ordine di  $\tau$ , la funzione  $f$  varia rapidamente per effetto degli urti;  $\tilde{f}$  rappresenta una media che elimina queste brusche variazioni ed acquista un più preciso significato se si confronta con i valori misurati che sono media eseguita per opportuni intervalli di tempo.

Al fine di ricavare un'equazione per la sola funzione di distribuzione semplice,  $f$ , è necessario esprimere in qualche modo la funzione di distribuzione doppia,  $f_{12}$ , che compare nella parte destra delle equazioni (1) e (3), in termini di  $f$ . Per far questo partiamo dalla seconda equazione della gerarchia B.B.G.K.Y.:

$$\frac{\partial f_{12}}{\partial t} + \vec{v}_1 \cdot \frac{\partial f_{12}}{\partial \vec{r}_1} + \vec{v}_2 \cdot \frac{\partial f_{12}}{\partial \vec{r}_2} + \frac{\vec{F} + \vec{F}_{12}}{m} \cdot \frac{\partial f_{12}}{\partial \vec{v}_1} + \frac{\vec{F} + \vec{F}_{21}}{m} \cdot \frac{\partial f_{12}}{\partial \vec{v}_2} = - \int \frac{\vec{F}_{13}}{m} \cdot \frac{\partial f_{123}}{\partial \vec{v}_1} d\vec{r}_3 d\vec{v}_3 - \int \frac{\vec{F}_{23}}{m} \cdot \frac{\partial f_{123}}{\partial \vec{v}_2} d\vec{r}_3 d\vec{v}_3 \quad (4)$$

Se la probabilità che avvengano collisioni fra tre particelle è molto piccola, allora il termine d'interazione tripla può essere trascurato nell'Eq.(4), e se operiamo il cambiamento di variabile  $t \rightarrow t + s$ , cioè se prendiamo come origine dei tempi il tempo  $t$ , la (4) diviene

$$\frac{\partial f_{12}(t+s)}{\partial s} + \vec{v}_1 \cdot \frac{\partial f_{12}(t+s)}{\partial \vec{r}_1} + \vec{v}_2 \cdot \frac{\partial f_{12}(t+s)}{\partial \vec{r}_2} + \frac{\vec{F} + \vec{F}_{12}}{m} \cdot \frac{\partial f_{12}(t+s)}{\partial \vec{v}_1} + \frac{\vec{F} + \vec{F}_{21}}{m} \cdot \frac{\partial f_{12}(t+s)}{\partial \vec{v}_2} = 0 \quad (5)$$

Affinché sia possibile trascurare gli urti tripli, è necessario che le forze d'interazione fra le particelle siano a breve raggio. Queste forze siano, nel breve intervallo in cui agiscono, molto intense così che, durante la collisione fra due particelle, possa essere trascurato l'effetto della forza esterna,  $\vec{F}$ , sul moto delle due particelle interagenti. L'Eq. (5) diviene:

$$\frac{\partial f_{12}(t+s)}{\partial s} + \vec{v}_1 \cdot \frac{\partial f_{12}(t+s)}{\partial \vec{r}_1} + \vec{v}_2 \cdot \frac{\partial f_{12}(t+s)}{\partial \vec{r}_2} + \frac{\vec{F}_{12}}{m} \cdot \frac{\partial f_{12}(t+s)}{\partial \vec{v}_1} + \frac{\vec{F}_{21}}{m} \cdot \frac{\partial f_{12}(t+s)}{\partial \vec{v}_2} = 0 \quad (6)$$

L'Eq.(6) può scriversi più semplicemente

$$\frac{df_{12}(t+s)}{ds} = 0 \quad (7)$$

dove l'operatore  $\frac{d}{ds}$  è la derivata sostanziale, o operatore mobile.

Così, per la funzione  $f_{12}[\vec{r}_1(s), \vec{r}_2(s), \vec{v}_1(s), \vec{v}_2(s), t]$  si ha

$$\frac{d}{ds} = \frac{\partial}{\partial s} + \vec{v}_1 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1} + \vec{v}_2 \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_2} + \frac{\vec{F}_{12}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} + \frac{\vec{F}_{21}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{v}_2} \quad (8)$$

L'Eq.(7) può scriversi anche nel modo seguente

$$f_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{v}_1, \vec{v}_2, t+s) = f_{12}[\vec{r}_1 - \Delta\vec{r}_1(s), \vec{r}_2 - \Delta\vec{r}_2(s), \vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1(s), \vec{v}_2 - \Delta\vec{v}_2(s), t] \quad (9)$$

dove  $\Delta\vec{r}_i(s)$  e  $\Delta\vec{v}_i(s)$  con  $i=1$  o  $i=2$ , sono le differenze fra le posizioni e le velocità che le particelle interagenti hanno al tempo  $t+s$  e al tempo  $t$ .  
 Notiamo che

$$\vec{v}_1 = \frac{\partial}{\partial s} [\Delta\vec{r}_1(s)] \quad ; \quad \vec{v}_2 = \frac{\partial}{\partial s} [\Delta\vec{r}_2(s)] \quad ; \quad \frac{\vec{F}_{12}}{m} = \frac{\partial}{\partial s} [\Delta\vec{v}_1(s)] \quad ; \quad \frac{\vec{F}_{21}}{m} = \frac{\partial}{\partial s} [\Delta\vec{v}_2(s)] \quad (10)$$

Se la forza d'interazione mutua è nulla al tempo  $s=0$ , essendo le particelle sufficientemente lontane, si può assumere che al tempo  $s=0$  le particelle non siano correlate prima dell'urto (effetto del caos molecolare) e quindi  $f_{12} = f_1 f_2$ . L'Eq.(9) diviene pertanto

$$f_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{v}_1, \vec{v}_2, t+s) = f_1[\vec{r}_1 - \Delta\vec{r}_1(s), \vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1(s), t] f_2[\vec{r}_2 - \Delta\vec{r}_2(s), \vec{v}_2 - \Delta\vec{v}_2(s), t] \quad (11)$$

Se la funzione di distribuzione non varia rapidamente con  $\vec{r}$ , cioè se le variazioni sensibili della  $f$  con la posizione avvengono per distanze più grandi del raggio d'azione della forza  $\vec{F}_{12}$ , si può assumere che durante l'urto la funzione  $f$  rimanga costante al variare di  $\vec{r}$ ; possiamo quindi trascurare  $\Delta\vec{r}_1(s)$  e  $\Delta\vec{r}_2(s)$  nell'Eq.(11).

L'integrando della parte destra dell'Eq.(3), ricordando le Eq. (10) e (11) e notando che

$$\frac{\partial}{\partial \vec{v}_1} = - \frac{\partial}{\partial \Delta\vec{v}_1} \quad (12)$$

diviene

$$\begin{aligned} \frac{\vec{F}_{12}}{m} \cdot \frac{\partial f_{12}(t+s)}{\partial \vec{v}_1} &= - \frac{\vec{F}_{12}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \Delta\vec{v}_1} \{ f_1[\vec{r}_1, \vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1(s), t] f_2[\vec{r}_2, \vec{v}_2 + \Delta\vec{v}_1(s), t] \} = \\ &= - \frac{\partial [\Delta\vec{v}_1(s)]}{\partial s} \cdot \frac{\partial}{\partial \Delta\vec{v}_1} \{ f_1[\vec{r}_1, \vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1(s), t] f_2[\vec{r}_2, \vec{v}_2 + \Delta\vec{v}_1(s), t] \} = \\ &= - \frac{d}{ds} \{ f_1[\vec{r}_1, \vec{v}_1 - \Delta\vec{v}_1(s), t] f_2[\vec{r}_2, \vec{v}_2 + \Delta\vec{v}_1(s), t] \} \quad (13) \end{aligned}$$

Sostituiamo ora l'Eq.(13) nell'Eq.(3) ed eseguiamo l'integrazione rispetto ad  $s$ ; otteniamo

$$-\frac{1}{\tau} \int \frac{\bar{F}_{12}}{m} \cdot \frac{\partial f_{12}(t+s)}{\partial \bar{v}_1} ds d\bar{r}_2 d\bar{v}_2 = \frac{1}{\tau} \int \left\{ f_1[\bar{r}_1, \bar{v}_1 - \Delta\bar{v}_1(\tau), t] f_2[\bar{r}_2, \bar{v}_2 - \Delta\bar{v}_2(\tau), t] - f_1(\bar{r}_1, \bar{v}_1, t) f_2(\bar{r}_2, \bar{v}_2, t) \right\} d\bar{r}_2 d\bar{v}_2 \quad (14)$$

Per l'integrazione rispetto a  $\bar{r}_2$  usiamo le coordinate cilindriche  $(b, \varphi, z)$  con l'origine in  $\bar{r}_1$  e con l'asse delle  $z$  nella direzione della velocità relativa  $\bar{g} = \bar{v}_1 - \bar{v}_2$ .

Come si è visto nel capitolo ....., per gli urti che avvengono durante  $\tau$ , si ha

$$d\bar{r}_2 = d(\bar{r}_2 - \bar{r}_1) = g \tau db d\varphi \quad (15)$$

e il secondo termine dell'Eq.(14) diviene pertanto

$$\int \left\{ f_1[\bar{r}_1, \bar{v}_1 - \Delta\bar{v}_1(\tau), t] f_2[\bar{r}_2, \bar{v}_2 - \Delta\bar{v}_2(\tau), t] - f_1(\bar{r}_1, \bar{v}_1, t) f_2(\bar{r}_2, \bar{v}_2, t) \right\} g b db d\varphi d\bar{v}_2 \quad (16)$$

dove il primo termine dell'integrale rappresenta il termine di guadagno mentre il secondo termine rappresenta il termine di perdita.

Eseguiamo ora una seconda media su quest'ultimo integrale

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau f_1(t+s) f_2(t+s) ds \approx \tilde{f}_1 \tilde{f}_2 \quad (17)$$

L'approssimazione dell'Eq.(17) è stata introdotta supponendo che la funzione di distribuzione sia una funzione lentamente variabile per tempi dell'ordine di  $\tau$ . Infatti, se  $f$  non è troppo lontana dall'equilibrio, essa varia sensibilmente rispetto al tempo solo per tempi dell'ordine del tempo medio fra un urto e il successivo che è molto maggiore di  $\tau$ .

In conclusione l'Eq.(3) diventa

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \vec{v}} = \int \left\{ \tilde{f}'_1[\vec{r}_1, \vec{v}_1 - \Delta \vec{v}_1(\tau), t] \tilde{f}'_2[\vec{r}_2, \vec{v}_2 - \Delta \vec{v}_2(\tau), t] - \tilde{f}_1(\vec{r}_1, \vec{v}_1, t) \tilde{f}_2(\vec{r}_2, \vec{v}_2, t) \right\} g b d b d \varphi d \vec{v}_2$$

(18)

Possiamo indicare con l'apostrofo,  $\tilde{f}'$ , le funzioni prima dell'urto,  $\tilde{f}'_1[\vec{r}_1, \vec{v}_1 - \Delta \vec{v}_1(s), t]$ , per rendere anche formalmente l'integrale di collisione dell'Eq.(18) identico all'integrale di collisione di Boltzmann.