

Identificazione dei coeff. di trasporto

1) Diffusione: legge di Fick $T = \text{cost}$ diluito $\rightarrow \bar{J}_N = -D \bar{\nabla} \rho_N \rightarrow D \approx \text{cost}$

$$\bar{J}_N = L_{EN} \bar{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{NN} \bar{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T} \right) = -\frac{L_{NN}}{T} \bar{\nabla} \mu = -\frac{L_{NN}}{T} \left. \frac{\partial \mu}{\partial \rho_N} \right|_T \bar{\nabla} \rho_N = -\frac{k_B L_{NN}}{\rho_N} \bar{\nabla} \rho_N$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{coeff. diffusione}} \quad \uparrow$

$\mu = \mu_0 + k_B T \ln \rho_N$
(diluito)
es.

2) Conduzione termica: legge di Fourier solidi isolanti $\rightarrow \bar{J}_E = -k_T \bar{\nabla} T$

Le Bellac: $\bar{J}_N = 0$

$$\begin{cases} \bar{J}_N = L_{EN} \bar{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{NN} \bar{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T} \right) = 0 & \Rightarrow \bar{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T} \right) = -\frac{L_{EN}}{L_{NN}} \bar{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \\ \bar{J}_E = L_{EE} \bar{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{NE} \bar{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T} \right) & \Rightarrow \bar{J}_E = \left(L_{EE} - \frac{L_{EN}^2}{L_{NN}} \right) \bar{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \frac{L_{EE} L_{NN} - L_{EN}^2}{L_{NN}} \bar{\nabla} T \\ & \underbrace{\hspace{10em}}_{= k_T} \end{cases}$$

BH: $\mu = \text{cost} \Rightarrow k_T = \frac{L_{EE}}{T^2}$

$$\bar{J}_E = (L_{EE} - \mu L_{NE}) \bar{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{L_{EE} - \mu L_{NE}}{T^2} \bar{\nabla} T$$

es.: $\bar{\nabla} \rho_N = 0$

Equazioni di trasporto

Eq. continuità + eq. costitutive \Rightarrow eq. del moto $T(\vec{r}, t)$, $\rho_N(\vec{r}, t)$, ...

1) Eq. diffusione : $T = \text{cost}$ diluito

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_N = - \vec{\nabla} \cdot (-D \vec{\nabla} \rho_N) = D \nabla^2 \rho_N$$

\uparrow Fick \uparrow $D \approx \text{cost}$

2) Eq. calore : solido isolante $E = C_V T$

$$\frac{\partial \rho_E}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_E = - \vec{\nabla} \cdot (-k_T \vec{\nabla} T) = k_T \nabla^2 T$$

\uparrow Fourier

$$\rho_E = \rho C_V T$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_T}{\rho C_V} \nabla^2 T = D_T \nabla^2 T$$

\uparrow diffusività termica

Campo esterno

$T = \text{cost}$

Esempi: campo elettrico in un conduttore

campo gravitazionale su sospensione colloidale



$\phi(\vec{r}) = \text{energia potenziale per particella}$

$\phi = q\phi_{el} \quad \vee \quad \phi = mgz$

$\Phi = N\phi$

$S(E, N, \phi) = S(E - N\phi, N, 0)$

$dS = \frac{1}{T} dE - \frac{\phi}{T} dN - \frac{\mu}{T} dN = \frac{1}{T} dE + \left(-\frac{\phi}{T} - \frac{\mu}{T}\right) dN$

$dS = \frac{1}{T} dE - \frac{\phi}{T} dN - \frac{\mu}{T} dN$

$Y_N = \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\phi}{T} - \frac{\mu}{T}$

↑
potenziale
esterno

↑
potenziale chimico

⚠ in assenza
di campo

Legge di Ohm: $T = \text{cost}$

$\vec{J}_e = -\sigma \vec{\nabla} \phi_e \quad \vec{\nabla} \rho_e = 0$

$\vec{J}_e = \frac{L_{ee}}{T} q \vec{\nabla} \phi_e \Rightarrow \sigma = -\frac{L_{ee} q}{T}$

$\vec{J}_N = L_{NN} \vec{\nabla} \left(-\frac{\phi}{T} - \frac{\mu}{T}\right) = -\frac{L_{NN}}{T} \vec{\nabla} \phi - \frac{L_{NN}}{T} \left. \frac{\partial \mu}{\partial \rho_N} \right|_T \vec{\nabla} \rho_N$

↗ $\sim \rho_N$

$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_N = -\vec{\nabla} \cdot \left(-\frac{L_{NN}}{T} \left. \frac{\partial \mu}{\partial \rho_N} \right|_T \vec{\nabla} \rho_N - \frac{L_{NN}}{T} \underbrace{\vec{\nabla} \phi}_{-\vec{F}} \right) = \vec{\nabla} \cdot \left(D \vec{\nabla} \rho_N + \frac{L_{NN}}{T} \vec{F} \right)$

$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \left(D \vec{\nabla} \rho_N + \underbrace{\chi \rho_N \vec{F}}_{\equiv \text{mobilit\`a}} \right)$

→ eq. deriva-diffusione (cf. Smoluchowski)

regime diluito: $f_N(\bar{r}, t) \sim p(\bar{r}, t)$ $\lambda \rightarrow \frac{1}{z}$

Esempio: diluito, equilibrio, campo esterno $\phi \rightarrow \lambda \leftrightarrow D$?

$$\bar{J}_N = 0 \rightarrow -D \bar{\nabla} f_N - \lambda f_N \bar{\nabla} \phi = 0$$

$$f_N \sim p \sim \exp\left(-\frac{\phi(\bar{r})}{k_B T}\right)$$

$$-D \left(-\frac{1}{k_B T}\right) \bar{\nabla} \phi \cdot \exp(\) - \lambda \exp(\) \bar{\nabla} \phi = 0 \Rightarrow \frac{D}{k_B T} = \lambda \Rightarrow$$

$$D = k_B T \cdot \lambda$$

$$D = \frac{k_B T}{z}$$