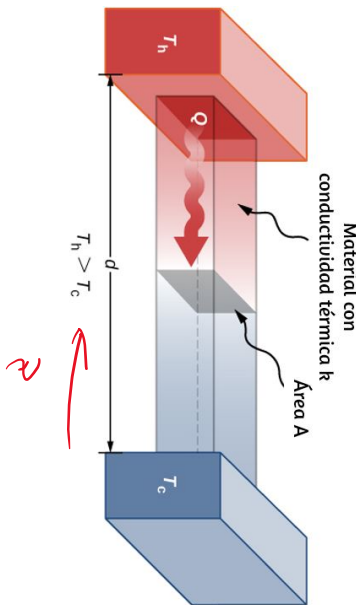


## Clase 18 Conductividad térmica, Ley de Fourier:



Consideremos un sistema en contacto con dos focos térmicos, uno a mayor temperatura que el otro. Sabemos que la energía térmica fluye mediante calor del foco a mayor temperatura hacia el de menor en un intento de anular el gradiente de temperaturas producido. Si los focos son lo suficientemente grandes, tanto que pueden ser considerados reservorios, el equilibrio no podrá ser alcanzado. Tanto cuando es posible que todos (sistema y focos) alcancen el equilibrio térmico, como cuando no, estamos en un proceso fuera de equilibrio.

La ley de Fourier establece que el flujo de energía térmica o calor que atraviesa un plano perpendicular al gradiente de temperatura es proporcional a este, según:

$$\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = J_q = -\kappa \nabla T,$$

donde  $\kappa$  es el coeficiente de transferencia de calor o coeficiente de Fourier que se define positivo. El signo es introducido para indicar la dirección de flujo de calor.

Calculemos el coeficiente de Fourier para una aproximación de gas diluido:

Consideremos el caso de que la coordenada  $z$  es aquella en la que se produce la variación de la temperatura,  $T(z)$ , podemos escribir la Ley de Fourier:

$$J_q = -\kappa \frac{\partial T(z)}{\partial z}$$

El mecanismo de transferencia de calor en un gas es el movimiento de las moléculas.

En cualquier plano  $z = \text{cte.}$ , parte de las moléculas de la parte superior, que suponemos que se encuentra a mayor temperatura, es decir  $\frac{\partial T(z)}{\partial z} > 0$ , tendrán una energía en promedio mayor que las que vienen de parte inferior. Esto lleva a un transporte neto de calor a través del plano.

Si asumimos condiciones estacionarias, el número de moléculas que atraviesan el plano en cada dirección es el mismo, no hay flujo neto convectivo. De la misma forma que cuando calculamos el coeficiente de viscosidad, si hay  $n$  moléculas por unidad de volumen,  $1/3$  en promedio tienen velocidad en  $z$ , de las cuales  $1/6$  la tienen en  $+z$  y otro  $1/6$  en  $-z$ , tendremos:  $\frac{n}{6}$  moléculas con velocidad en sentido  $+z$  y otro  $\frac{n}{6}$  en  $-z$ .

En un  $dt$ , las moléculas que se encuentren en un volumen  $(v)dt dA$  llegarán al plano, y así un  $dA$  de este será atravesado por  $\frac{1}{6}n(v)dt dA$  moléculas hacia arriba y la misma cantidad hacia abajo.

Si la última colisión ocurrió a una distancia del plano menor al camino libre medio  $l$ , la energía promedio de cada molécula será  $\langle \epsilon(z-l) \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_z^2(z-l) \rangle$  para las que van hacia arriba y  $\langle \epsilon(z+l) \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_z^2(z+l) \rangle$  para las que van hacia abajo. Así, la energía neta que atraviesa el plano por unidad de área y tiempo será:

$$J_q = \frac{1}{6}n\langle v \rangle (\langle \epsilon(z-l) \rangle - \langle \epsilon(z+l) \rangle)$$

Desarrollando en serie de potencias de  $l$  cercano a 0, a primer orden:

$$\langle \epsilon(z-l) \rangle = \langle \epsilon(z) \rangle - \frac{\partial \langle \epsilon(z) \rangle}{\partial z} l \quad \langle \epsilon(z+l) \rangle = \langle \epsilon(z) \rangle + \frac{\partial \langle \epsilon(z) \rangle}{\partial z} l$$

$$J_q = \frac{1}{6}n\langle v \rangle \left( \langle \epsilon(z) \rangle - \frac{\partial \langle \epsilon(z) \rangle}{\partial z} l - \left( \langle \epsilon(z) \rangle + \frac{\partial \langle \epsilon(z) \rangle}{\partial z} l \right) \right) = -\frac{1}{3}n\langle v \rangle \frac{\partial \langle \epsilon(z) \rangle}{\partial z} l$$

Comparando con  $J_q = -\kappa \frac{\partial T(z)}{\partial z}$

$$J_q = -\frac{1}{3}n\langle v \rangle \frac{\partial \langle \epsilon(T(z)) \rangle}{\partial T} l \frac{\partial T(z)}{\partial z}$$

Recordando que  $c_v = \frac{1}{N_{mol}} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{VN} = \frac{1}{N/N_a} \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{VN} = N_a \frac{\partial \langle \epsilon(T(z)) \rangle}{\partial T}$ , donde  $N_a$  es el número de Avogadro, obtenemos:

$$J_q = -\frac{1}{3}n\langle v \rangle \frac{c_v}{N_a} l \frac{\partial T(z)}{\partial z} = -\kappa \frac{\partial T(z)}{\partial z}$$

Y comparando con la ley de Fourier el coeficiente de Fourier de conducción térmica es:

$$\kappa = \frac{1}{3N_a} n \langle v \rangle c_v l$$

Usando  $l = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$  obtenemos el coeficiente de Fourier en función de parámetros que caracterizan al gas:

$$\kappa = \frac{\langle v \rangle c_v}{3N_a \sqrt{2}\sigma}$$

Para un gas ideal monoatómico, usando equipartición de la energía tenemos:  $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T$  lo que lleva a  $c_v = \frac{3}{2} k_B$ , y a  $\frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \approx \frac{1}{2} m \langle v \rangle^2$

$$3k_B T \approx m \langle v \rangle^2 \rightarrow \langle v \rangle \approx \left( \frac{3k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\kappa \approx \frac{c_v}{N_a \sigma} \left( \frac{k_B T}{6m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

La conductividad térmica es independiente de la presión (a T cte.), si bien mayor presión reduce al camino libre medio a través de la densidad, también aumenta la densidad, llevando a que los efectos se compensan.

Usando la expresión para el coeficiente de viscosidad:  $\eta = \frac{1}{3} n \langle v \rangle l m$

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c_v}{N_a m}$$

### Ecuación de continuidad de la energía

Esta ecuación establece la conservación de la energía:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial e_c}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_u = 0,$$

donde  $\vec{J}_u$  es el flujo de energía relacionado a los flujos de calor  $\vec{J}_q$  y de partículas  $\vec{J}_n$ . Este está dado por  $\vec{J}_u = \frac{\partial u}{\partial n} \vec{J}_n + \vec{J}_q$ , donde  $n$  es la densidad y  $u = \frac{U}{V} = \frac{\langle \epsilon \rangle N}{V}$  es la densidad energía interna, mientras que  $e_c$  es la densidad de energía cinética perdida por disipación. Así, esta ley establece que la variación de la energía en una dada región esta dada por el flujo de calor, partículas y disipación.

Observar que, en ausencia de disipación y de flujo de partículas la ecuación se reduce a:  $\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_q = 0$

**Conductividad eléctrica, Ley de Ohm:** Como sabemos la relación entre el campo eléctrico y la densidad de corriente está dada por la ley de Ohm:

$$\vec{J}_E = \sigma_E \vec{E},$$

donde  $\sigma_E$  en la conductividad eléctrica y  $\vec{E} = -\nabla \phi$  siendo  $\phi$  el potencial eléctrico.

$$\vec{J}_E = -\sigma_E \nabla \phi$$

Si consideramos que los portadores de carga en un metal son los electrones y los aproximamos como un gas diluido de electrones, estos son dispersados por los iones de la red, manteniendo un movimiento aleatorio que da en promedio un desplazamiento nulo. Cuando se aplica un campo eléctrico estos adquieren una velocidad promedio no nula en la dirección del campo, supongamos en  $z$ . Así para una densidad de portadores  $n$  con cargas  $q$ :

$$J_{Ez} = nq \langle v_z \rangle = -\sigma_E \frac{\partial \phi}{\partial z}$$

Usando la segunda ley de Newton  $\vec{F} = q\vec{E} = m\vec{a}$  y asumiendo que en las colisiones con los iones de la red cristalina la velocidad de las partículas se anula:

$$\langle v_z \rangle = \frac{q}{m} E \tau$$

$$J_{Ez} = \frac{nq^2}{m} \tau E = \sigma_E E \Rightarrow \sigma_E = \frac{nq^2}{m} \tau$$

Recordar que se debe satisfacer la ecuación de continuidad de la carga:  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_E = 0$ , donde  $\rho$  es la densidad volumétrica de carga eléctrica. Esta ley establece que si la densidad de corriente diverge de un  $dV$  entonces en esa región la carga decrece.

## Difusión, transporte de moléculas: Leyes de Fick

En equilibrio las moléculas se distribuyen uniformemente en todo el volumen del sistema. La difusión es un proceso fuera de equilibrio en el que ocurre un transporte de moléculas impulsado por gradientes de concentraciones que busca reestablecer el equilibrio. En esta sección estudiaremos la autodifusión, que es la difusión de un tipo de moléculas impulsado por un gradiente del mismo tipo de molécula, es decir, las moléculas que difunden son iguales a las restantes.

$$\vec{J}_n = -D\nabla n,$$

donde  $D$  es definido positivo y es el coeficiente de difusión;  $n$  el número medio de moléculas por unidad de volumen. El signo negativo se elige para que el flujo sea en dirección contraria al gradiente.

En el caso de que el gradiente de concentración ocurra en una dimensión, que elegimos que sea  $z$ :

$$J_z = -D \frac{\partial n}{\partial z} \quad \text{1era. Ley de Fick}$$

En ausencia de reacciones químicas, la conservación del número de partículas establece que la variación de la densidad de partículas en un dado volumen ( $A dz$ ) debe ser igual al balance neto entre las partículas que entran y salen de dicho volumen:

$$\frac{\partial(nAdz)}{\partial t} = J_z(z)A - J_z(z + dz)A$$

Si el sistema no se mueve como un todo, eliminamos la dependencia temporal de  $dz$ :

$$\frac{\partial(n)}{\partial t} dz = J_z(z) - J_z(z + dz)$$

$$\frac{\partial(n)}{\partial t} = \frac{(J_z(z) - J_z(z + dz))}{dz} = -\frac{\partial J_z}{\partial z} \quad (1)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \quad \text{ec. de Difusión o 2da. ley de Fick}$$

Observar, que la ecuación (1) es la ecuación de continuidad  $\frac{\partial(n)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_n = 0$  para el caso de un flujo unidimensional. Así la ecuación de difusión en 3 dimensiones es:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n \quad \text{donde } \Delta = \nabla^2.$$

### Coeficiente de autodifusión $D$ en un gas diluido:

Con argumentos similares a los anteriores, dividamos al sistema mediante un plano perpendicular a  $z$ , las densidades serán diferentes a ambos lados del plano. En un  $dt$ , las moléculas que se encuentren en un volumen  $\langle v \rangle dt dA$  atravesarán el plano, tendremos entonces por  $\frac{1}{6}n(z-l)\langle v \rangle dt dA$  moléculas hacia arriba y  $\frac{1}{6}n(z+l)\langle v \rangle dt dA$  hacia abajo.

Entonces el flujo neto por unidad de tiempo y área será:

$$J_z = \frac{1}{6}n(z-l)\langle v \rangle - \frac{1}{6}n(z+l)\langle v \rangle$$

Desarrollando en serie de potencias hasta primer orden:

$$n(z-l) = n(z) - \frac{\partial n(z)}{\partial z} l + \dots \quad n(z+l) = n(z) + \frac{\partial n(z)}{\partial z} l + \dots$$

$$J_z = -\frac{1}{3}\langle v \rangle l \frac{\partial n(z)}{\partial z} \quad \Rightarrow \quad D = \frac{1}{3}\langle v \rangle l$$

Usando  $l = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$  y  $\langle v \rangle = \left(\frac{3k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ :

$$D = \frac{\langle v \rangle}{3\sqrt{2}\sigma n} = \frac{1}{3\sqrt{2}\sigma n} \left(\frac{3k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Reemplazando  $\frac{p}{k_B T} = n$ , llegamos al coeficiente de difusión:

$$D = \frac{1}{\sigma p} \left(\frac{(k_B T)^3}{6m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

## Solución de la ecuación de difusión

La ecuación de difusión es una ecuación local que permite conocer cómo cambia el número de moléculas por unidad de volumen o concentración,  $n(x, y, z, t)$ , en un dado punto si lo conocemos en la vecindad del punto. Su solución es una función distribución gaussiana o normal.

Consideremos el caso de difusión unidimensional y supongamos que la distribución de  $N$  partículas está centrada en el origen. En este caso  $n(z, t)$  solo dependerá de una coordenada, la que corresponde a la dirección en que se produce la difusión ( $z$ ), y la distribución podemos imaginarla de modo que las partículas están depositadas sobre el plano  $xy$  inicialmente. Proponemos una expresión de la forma gausseana:

$$n(z, t) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma_g(t)} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_g^2(t)}}$$

Como siguiente paso derivemos la expresión para encontrar las condiciones que aseguren que es una solución de la ecuación de difusión unidimensional  $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$ :

$$\frac{\partial n(z, t)}{\partial t} = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \left( -\frac{1}{\sigma_g(t)^2} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_g^2(t)}} \frac{\partial \sigma_g(t)}{\partial t} - \frac{z^2}{2\sigma_g(t)} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_g^2(t)}} \left( -\frac{1}{\sigma_g^3(t)} \right) \frac{\partial \sigma_g(t)}{\partial t} \right)$$

$$\frac{\partial n(z, t)}{\partial t} = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \frac{\partial \sigma_g(t)}{\partial t} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_g^2(t)}} \left( \frac{-1}{\sigma_g(t)^2} + \frac{z^2}{\sigma_g^4(t)} \right)$$

$$\frac{\partial n(z, t)}{\partial z} = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{-2z}{2\sigma_g^2(t)} \right) \frac{1}{\sigma_g(t)} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_g^2(t)}} = -\frac{N}{\sqrt{2\pi}} \frac{z}{\sigma_g^3(t)} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_g^2(t)}}$$

$$\frac{\partial^2 n(z, t)}{\partial z^2} = -\frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma_g^3(t)} \left( e^{-\frac{z^2}{2\sigma_g^2(t)}} + z \left( -\frac{2z}{2\sigma_g^2(t)} \right) e^{-\frac{z^2}{2\sigma_g^2(t)}} \right) = -\frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma_g^3(t)} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_g^2(t)}} \left( 1 - \frac{z^2}{\sigma_g^2(t)} \right)$$

Reemplazando en la ecuación de difusión:  $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$

$$\begin{aligned} \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \frac{\partial \sigma_g(t)}{\partial t} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_g^2(t)}} \left( -\frac{1}{\sigma_g(t)^2} + \frac{z^2}{\sigma_g^4(t)} \right) &= -D \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma_g^3(t)} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_g^2(t)}} \left( 1 - \frac{z^2}{\sigma_g^2(t)} \right) \\ \frac{\partial \sigma_g(t)}{\partial t} \left( 1 - \frac{z^2}{\sigma_g^2(t)} \right) &= D \frac{1}{\sigma_g(t)} \left( 1 - \frac{z^2}{\sigma_g^2(t)} \right) \\ \frac{\partial \sigma_g(t)}{\partial t} \left( \frac{z^2}{\sigma_g^2(t)} - 1 \right) &= D \frac{1}{\sigma_g(t)} \left( \frac{z^2}{\sigma_g^2(t)} - 1 \right) \end{aligned}$$

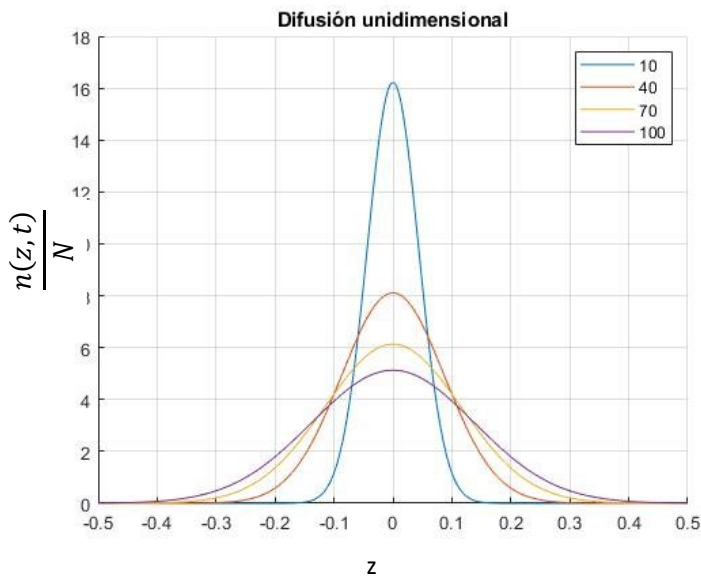
Podemos dividir ambos miembros por  $\left( \frac{z^2}{\sigma_g^2(t)} - 1 \right)$  siempre que  $\left( \frac{z^2}{\sigma_g^2(t)} - 1 \right) \neq 0$ , es decir,  $\sigma_g^2(t) \neq z^2$ . El caso  $\sigma_g^2(t) = z^2$  corresponde a  $\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = 0 \Rightarrow \frac{\partial n(z, t)}{\partial t} = 0$ , es decir sin variación temporal. Para el resto de los valores de  $z$  la solución propuesta cumple la ecuación de difusión si:

$$\frac{\partial \sigma_g(t)}{\partial t} = D \frac{1}{\sigma_g(t)}$$

$$\sigma_g \partial \sigma = D \partial t \quad \Rightarrow \quad \int_{\sigma_g(0)}^{\sigma_g(t)} \sigma_g \partial \sigma_g = \int_0^t D \partial t'$$

$$\sigma_g^2(t) - \sigma_g^2(0) = 2Dt$$

Recordando que supusimos que inicialmente las partículas se encontraban en el plano perpendicular a  $z$  podemos asumir  $\sigma_g^2(0) = 0$



La figura muestra, que si la concentración inicial obedece una gausseana centrada en el origen, despues de un tiempo  $t$  seguira siendo una gausseana centrada en el origen pero con mayor dispersión.

Observar que para todo tiempo se debe cumplir:

$$\int_{-\infty}^{\infty} n(z, t) dz = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N}{\sqrt{2\pi}\sigma_g(t)} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_g^2(t)}} dz$$

Si  $A = \frac{1}{2\sigma^2(t)} \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Az^2} dz = \sqrt{\frac{\pi}{A}} = \sqrt{2\pi}\sigma_g(t)$ , con lo cual:

$$\int_{-\infty}^{\infty} n(z, t) dz = N \quad \forall t$$

Lo que implica que el area bajo la curva es siempre el número total de partículas que difunden.

La dependencia de  $\sigma_g$  con  $(t)^{\frac{1}{2}}$  lleva a que la difusión no sea un mecanismo eficiente para el transporte de materia en grandes distancias, en particular para partículas de mayor masa debido a la dependencia del coeficiente de difusión. Por este motivo se explica que los organismos desarrollan sistemas circulatorios.