
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIUSEPPE MARRUCCI

Due problemi di trasporto con generazione

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 39 (1965), n.5, p. 298–305.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_39_5_298_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica (Principi di Ingegneria Chimica). — *Due problemi di trasporto con generazione*^(*). Nota di GIUSEPPE MARRUCCI, presentata ^(**) dal Corrisp. G. MALQUORI.

INTRODUZIONE. — Nel corso di una ricerca su un problema di trasporto di materia accompagnato da reazione chimica [1], si sono presentati all'attenzione due problemi di trasporto conduttivo con generazione, la cui soluzione analitica è, per quanto a conoscenza dell'autore, assente nella letteratura. Tali problemi, potendo risultare di interesse più generale di quello connesso con la ricerca suddetta, vengono qui presentati ed esaminati dettagliatamente.

Il primo dei due problemi consiste nel trasporto conduttivo unidirezionale in un mezzo semi-infinito, in presenza di una generazione costante nel tempo ed a legge esponenziale nello spazio, e con una condizione al contorno espressa da una proporzionalità fra gradiente di concentrazione e valore della concentrazione, sul piano che delimita lo spazio occupato dal mezzo. Tale problema, oltre al caso di cui alla [1], rappresenta, ad esempio, il fenomeno di desorbimento del prodotto di una reazione del primo ordine conseguente ad un assorbimento veloce (trascurando le variazioni della costante cinetica e della diffusività, la velocità di generazione risulta appunto esponenziale nella distanza dall'interfacie); oppure, nelle stesse ipotesi, il trasporto del calore generato dalla reazione, sempre che, per il flusso di massa o di calore uscente dal mezzo, possa assumersi una legge di proporzionalità col valore della concentrazione dell'interfacie.

Il secondo problema si riferisce in particolare al trasporto di materia; esso prende in esame il caso della diffusione unidirezionale in un mezzo semi-infinito di un soluto A, in presenza della seguente catena di reazioni chimiche:



delle quali la prima sia ovunque all'equilibrio termodinamico e la seconda sia una reazione del primo ordine. In questo caso la generazione, positiva o negativa, dei diversi reagenti non è analiticamente specificata a priori, ma è determinata punto per punto ed in ogni istante dalla velocità con la quale evolvono le due reazioni. Questo problema, che verrà risolto in alcuni casi limite, ha un valore essenzialmente esemplificativo; di interesse, da un punto di vista analitico, è la non linearità del problema, introdotta dalla equazione di equilibrio termodinamico della reazione (1).

(*) Lavoro svolto presso l'Istituto di Chimica Industriale dell'Università di Napoli, nell'ambito del 12° Gruppo di ricerca: chimica-fisica-tecnica e tecnologie chimiche, del Comitato Nazionale per le Scienze Chimiche, del C.N.R.

(**) Nella seduta del 13 novembre 1965.

1. TRASPORTO CON GENERAZIONE ESPONENZIALE. — Il bilancio differenziale della grandezza trasportata, se le proprietà fisiche sono costanti, si traduce nella seguente equazione differenziale:

$$(3) \quad \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + e^{-Rx} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (R > 0)$$

nella quale c è la concentrazione adimensionale della grandezza, x è l'ascissa adimensionale con origine al piano che delimita il mezzo e positiva nell'interno di esso, t il tempo adimensionale.

La concentrazione ed il tempo sono resi adimensionali per rapporto, rispettivamente, ad una concentrazione e ad un tempo caratteristici del fenomeno, l'ascissa per opportuna combinazione col coefficiente di diffusione e col tempo caratteristico. Se, ad esempio, la generazione è causata da una reazione del 1° ordine, il tempo caratteristico è dato dall'inverso della costante cinetica, e la concentrazione caratteristica è data dalla concentrazione di reagente all'interfacie o dal prodotto di tale concentrazione per il calore molare di reazione, a seconda che si consideri il trasporto del prodotto o del calore di reazione; nel primo caso si ha inoltre un valore di R dell'ordine di grandezza di 1, risultando pari alla radice quadrata del rapporto di due diffusività di materia.

Le condizioni ai limiti siano le seguenti:

$$(4) \quad \text{per } t = 0, \quad c = 0$$

$$(5) \quad \text{per } x = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial x} = Mc$$

$$(6) \quad \text{per } x \rightarrow \infty, \quad c \text{ è limitata}$$

Indicando con $g(p) = p \int_0^\infty c(t) e^{-pt} dt$ la trasformata di Laplace della concentrazione, l'eq. (3), insieme con la condizione (4), si trasforma nella:

$$(7) \quad \frac{d^2 g}{dx^2} + e^{-Rx} = pg.$$

La soluzione di questa equazione, con le condizioni ai limiti (trasformate) (5) e (6), risulta:

$$(8) \quad g = \frac{R+M}{(R^2-p)(M+\sqrt{p})} e^{-\sqrt{p}x} + \frac{1}{p-R^2} e^{-Rx}.$$

Ai fini di effettuare la trasformazione inversa, conviene riscrivere la (8) nella forma:

$$(9) \quad g = \left[\frac{1}{M(R-M)} \frac{M}{M+\sqrt{p}} - \frac{R+M}{2R^2(R-M)} \frac{R}{R+\sqrt{p}} + \frac{1}{2R^2} \frac{-R}{-R+\sqrt{p}} \right] e^{-\sqrt{p}x} + \frac{1}{p-R^2} e^{-Rx}$$

nella quale compaiono solo funzioni di p aventi una trasformata inversa nota (si veda ad esempio [2]). L'espressione per c risulta allora, dopo opportuna elaborazione:

$$(10) \quad c = \frac{1}{R(R-M)} \left\{ \frac{R}{M} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{t}} \right) - e^{M^2 t} e^{Mx} \operatorname{erfc} \left(M\sqrt{t} + \frac{x}{2\sqrt{t}} \right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{R+M}{2R} e^{R^2 t} e^{Rx} \operatorname{erfc} \left(R\sqrt{t} + \frac{x}{2\sqrt{t}} \right) + \frac{R-M}{2R} e^{R^2 t} e^{-Rx} \operatorname{erfc} \left(R\sqrt{t} - \frac{x}{2\sqrt{t}} \right) - \right. \\ \left. - \frac{M}{R} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{t}} \right) - \left(1 - \frac{M}{R} \right) e^{-Rx} \right\}.$$

L'espressione scritta risulta indeterminata per $M = 0$ e $M = R$, ma le formule relative a tali casi particolari possono essere facilmente derivate. Il caso $M = 0$ è di maggiore interesse fisico, corrispondendo alla condizione di gradiente nullo alla interfaccia; la particolare disposizione dei termini della eq. (10) è stata scelta appunto per rendere evidente la specializzazione in tale caso particolare. Si ottiene:

$$(11) \quad c_{M=0} = \frac{1}{R^2} \left\{ R \left[\frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2/4t} - x \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{t}} \right) \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} e^{R^2 t} e^{Rx} \operatorname{erfc} \left(R\sqrt{t} + \frac{x}{2\sqrt{t}} \right) + \frac{1}{2} e^{R^2 t} e^{-Rx} \operatorname{erfc} \left(R\sqrt{t} - \frac{x}{2\sqrt{t}} \right) - e^{-Rx} \right\}.$$

Per $M > 0$, esiste una distribuzione di regime data da:

$$(12) \quad c_{t \rightarrow \infty} = \frac{1}{R^2} \left(\frac{R}{M} + 1 - e^{-Rx} \right).$$

La concentrazione ed il suo gradiente all'interfaccia sono dati da:

$$(13) \quad c_0 = \frac{1}{M} \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0 = \frac{1}{R(R-M)} \left\{ \frac{R}{M} [1 - e^{M^2 t} \operatorname{erfc}(M\sqrt{t})] + e^{R^2 t} \operatorname{erfc}(R\sqrt{t}) - 1 \right\}.$$

Il valore di c_0 per $M = 0$ e $R = 1$, ottenibile anche in maniera più semplice, risulta:

$$(14) \quad c_{0M=0, R=1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} + e^t \operatorname{erfc} \sqrt{t} - 1$$

ed era stato precedentemente indicato da Kramers e collaboratori [3], a parte l'omissione del coefficiente $2/\sqrt{\pi}$.

Può, infine, risultare di interesse la grandezza $\frac{1}{t} \int_0^t \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0 dt$, che è espressa dalla seguente equazione:

$$(15) \quad \frac{1}{t} \int_0^t \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0 dt = \frac{1}{R} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{R+M}{M} \frac{1}{R\sqrt{t}} + \frac{R^2 + RM + M^2}{M^2} \frac{1}{R^2 t} + \right. \\ \left. + \frac{M}{R-M} \frac{1}{R^2 t} e^{R^2 t} \operatorname{erfc}(R\sqrt{t}) - \frac{R}{R-M} \frac{1}{M^2 t} e^{M^2 t} \operatorname{erfc}(M\sqrt{t}) \right].$$

2. TRASPORTO CON CATENA DI REAZIONI. — Indicando con A, B e C le concentrazioni delle sostanze A, B e C che partecipano alle reazioni (1) e (2), con K la costante di equilibrio della reazione (1) e con k la costante di velocità della reazione (2), il sistema di equazioni che traduce il fenomeno di diffusione e simultanea reazione si scrive:

$$\begin{aligned} (16) \quad & D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{\partial A}{\partial t} + r \\ (17) \quad & D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = \frac{\partial B}{\partial t} + kB - r \\ (18) \quad & D_C \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} - r \\ (19) \quad & BC = KA \end{aligned}$$

in cui t e x sono rispettivamente il tempo e l'ascissa nella direzione della diffusione (dimensionali), D_A, D_B, D_C le diffusività dei tre composti ed r è una ignota funzione di x e t che porta in conto lo spostamento della reazione (1), la quale si porta all'equilibrio ovunque e in ogni istante (eq. (19)).

Le condizioni iniziali siano:

$$(20) \quad \text{per } t = 0, \quad A = B = 0, \quad C = C_i.$$

Le condizioni al contorno sono:

$$(21) \quad \text{per } x \rightarrow \infty, \quad A, B \text{ e } C \text{ sono limitate}$$

e all'interfacie, supponendo che solo A sia un componente trasferibile nell'altra fase, nella quale sia presente a concentrazione costante:

$$(22) \quad \text{per } x = 0, \quad A = A_0$$

$$(23) \quad BC = KA_0$$

$$(24) \quad D_B \frac{\partial B}{\partial x} = D_C \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Quest'ultima condizione si deduce dal fatto che il flusso di A entrante soddisfa entrambe le seguenti relazioni:

$$(25) \quad \Phi = -D_A \frac{\partial A}{\partial x} \Big|_0 - D_B \frac{\partial B}{\partial x} \Big|_0$$

$$(26) \quad \Phi = -D_A \frac{\partial A}{\partial x} \Big|_0 - D_C \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_0$$

ricavate da un bilancio all'interfacie, dove, in un volume infinitesimo, la reazione (1), ma non la (2), può avvenire in misura finita.

La soluzione delle eq. (16)–(24) verrà data in due casi limite.

(i) Il valore di C_i sia sufficientemente elevato per cui, malgrado altro C sia formato dalla reazione (1), durante il tempo a disposizione del processo

valga la proporzionalità:

$$(27) \quad B = K' A$$

dove $K' = K/C_i$, in accordo con la (19).

Il problema è in questo caso lineare e di immediata soluzione; la sostituzione della (27) nella somma delle eq. (16) e (17) fornisce infatti:

$$(28) \quad \frac{D_A + K' D_B}{1 + K'} \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{k K'}{1 + K'} A$$

cui vanno applicate le condizioni (20), (21) e (22). L'eq. (28) coincide con la classica equazione di diffusione con reazione del primo ordine, se i due gruppi costanti a primo e secondo membro vengono considerati rispettivamente come una diffusività ed una costante cinetica equivalenti. La soluzione di tale equazione è ben nota [4]; si riporta qui, relativamente al caso in esame, la soluzione di regime, valida per elevati valori del tempo.

Dalla (25) si ha:

$$(29) \quad \Phi = - (D_A + K' D_B) \frac{\partial A}{\partial x} \Big|_0 = \sqrt{k K' (D_A + K' D_B)} A_0$$

che si specializza, a seconda del valore di $K' D_B/D_A$, nelle relazioni:

$$(30) \quad \text{per } K' \frac{D_B}{D_A} \gg 1, \quad \Phi = \frac{K}{C_i} \sqrt{k D_B} A_0$$

$$(31) \quad \text{per } K' \frac{D_B}{D_A} \ll 1, \quad \Phi = \sqrt{\frac{K}{C_i}} \sqrt{k D_A} A_0$$

le quali hanno anche una immediata giustificazione fisica. L'ordine del fenomeno risulta uguale ad 1 nella concentrazione di A e ad un numero compreso fra $-0,5$ e -1 nella concentrazione di C, a seconda del valore del gruppo $K D_B/C_i D_A$.

(ii) La concentrazione iniziale di C sia nulla ed il valore di K sia sufficientemente elevato ($K \gg A_0$) da assicurare la validità, ovunque e in ogni istante, delle seguenti disuguaglianze:

$$A \ll B, \quad A \ll C.$$

In tale ipotesi, sommando le equazioni (16) e (17), e (16) e (18) e trascurando A rispetto a B e C (le diffusività sono dello stesso ordine di grandezza), il sistema delle (16)-(19) si riduce a:

$$(32) \quad \left\{ \begin{array}{l} D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = \frac{\partial B}{\partial t} + k B \end{array} \right.$$

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{l} D_C \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \end{array} \right.$$

Le condizioni ai limiti sono date dalle (21), (23) e (24). La condizione iniziale si particularizza nella:

$$(34) \quad B = C = 0.$$

Indicando con $\bar{B}$ e $\bar{C}$ le trasformate di Laplace di B e C , il sistema (32)–(33)–(34) si trasforma in:

$$(35) \quad \left\{ \begin{array}{l} D_B \frac{d^2 \bar{B}}{dx^2} = p \bar{B} + k \bar{B} \\ D_C \frac{d^2 \bar{C}}{dx^2} = p \bar{C} \end{array} \right.$$

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} D_B \frac{d^2 \bar{B}}{dx^2} = p \bar{B} + k \bar{B} \\ D_C \frac{d^2 \bar{C}}{dx^2} = p \bar{C} \end{array} \right.$$

ed insieme con la (21) si ottiene:

$$(37) \quad \bar{B} = \bar{B}_0 e^{-\sqrt{\frac{p+k}{D_B}} x}$$

$$(38) \quad \bar{C} = \bar{C}_0 e^{-\sqrt{\frac{p}{D_C}} x}.$$

I valori all'interfacie devono soddisfare le relazioni (23) e (24), cioè:

$$(39) \quad \left\{ \begin{array}{l} B_0 C_0 = K A_0 \\ -D_B \bar{B}_0 \sqrt{\frac{p+k}{D_B}} = -D_C \bar{C}_0 \sqrt{\frac{p}{D_C}} \end{array} \right.$$

$$(40) \quad \left\{ \begin{array}{l} B_0 C_0 = K A_0 \\ -D_B \bar{B}_0 \sqrt{\frac{p+k}{D_B}} = -D_C \bar{C}_0 \sqrt{\frac{p}{D_C}} \end{array} \right.$$

delle quali la prima non è lineare.

Dalla (40) si ricava, applicando la convoluzione:

$$(41) \quad C_0 = \sqrt{\frac{D_B}{D_C}} \mathcal{L}^{-1} \left(\bar{B}_0 \frac{\sqrt{p+k}}{\sqrt{p}} \right) = \sqrt{\frac{D_B}{D_C}} \int_0^t B_0(u) f(t-u) du$$

dove:

$$(42) \quad f(y) = \mathcal{L}^{-1} (\sqrt{p(p+k)}) = \delta(y) + \frac{k}{2} e^{-(k/2)y} \left[I_0\left(\frac{k}{2}y\right) + I_1\left(\frac{k}{2}y\right) \right]$$

in cui $\delta(y)$ è la funzione di Dirac e I_0 e I_1 sono funzioni di Bessel. L'eliminazione di C_0 fra le equazioni (39) e (41) e l'esplicitazione delle funzioni di Bessel e delle potenze di $t-u$, consente di scrivere:

$$(43) \quad \frac{K A_0}{B_0(t)} \sqrt{\frac{D_C}{D_B}} = B_0(t) + \frac{k}{2} e^{-(k/2)t} \left[\int_0^t B_0(u) e^{(k/2)u} du + \right. \\ \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(k/4)^{2n}}{(n!)^2} \sum_{i=0}^{2n} (-1)^i \binom{2n}{i} t^{2n-i} \int_0^t B_0(u) e^{(k/2)u} u^i du + \right. \\ \left. + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(k/4)^{2n+1}}{n!(n+1)!} \sum_{i=0}^{2n+1} (-1)^i \binom{2n+1}{i} t^{2n+1-i} \int_0^t B_0(u) e^{(k/2)u} u^i du \right].$$

L'espressione scritta, e quelle che si ottengono per successiva derivazione della (43) rispetto a t , permettono di calcolare il valore di $B_0(t)$ e delle sue derivate di ordine qualunque per $t=0$, ossia di esprimere $B_0(t)$ in serie di Mac-Laurin, nell'intervallo di convergenza di tale serie.

Per semplicità si consideri soltanto lo sviluppo arrestato al secondo termine, il quale fornisce la soluzione valida per bassi valori del tempo ($kt \ll 1$):

$$(44) \quad B_0 = \sqrt{KA_0} \sqrt{\frac{D_C}{D_B}} \left(1 - \frac{kt}{4}\right).$$

L'equazione (44) è ottenibile anche sostituendo nella (42) a $\sqrt{p(p+k)}$ l'espressione: $p + k/2$ ($k/p \ll 1$); ciò implica che il raggio di convergenza della serie che esprime B_0 è diverso da zero.

Sostituendo $\bar{B}_0$ nel primo membro della (40), sviluppando $\sqrt{p+k}$ e invertendo, si ottiene per il flusso:

$$(45) \quad \Phi = \sqrt{\frac{\sqrt{D_B D_C}}{\pi t}} \left(1 + \frac{1}{2} kt\right) \sqrt{KA_0}.$$

L'ordine del processo nella concentrazione di A è in questo caso $1/2$. Tale risultato è valido qualunque sia il valore del tempo: infatti, nel sistema delle equazioni (32)–(33) e delle condizioni (21), (23), (24) e (34), le concentrazioni di B e C possono rendersi adimensionali dividendole per la grandezza $\sqrt{KA_0}$ e dopo tale trasformazione il sistema risulta indipendente da K ed A_0 .

NOMENCLATURA

A, B, C	concentrazioni dei reagenti A, B, C, risp.
$\bar{B}, \bar{C}$	trasformate di Laplace di B e C.
c	concentrazione adimensionale.
D_A, D_B, D_C	diffusività di A, B, C, risp.
f	funzione definita dall'eq. (42).
g	trasformata di Laplace di c.
k	costante di velocità della reazione (2).
K	costante di equilibrio della reazione (1).
K'	vedi eq. (27).
i	indice di sommatoria.
$\mathcal{S}^{-1}$	simbolo di trasformazione inversa.
I_0	funzione di Bessel modificata del primo tipo di ordine 0.
I_1	funzione di Bessel modificata del primo tipo di ordine 1.
M	costante di proporzionalità, eq. (5).
n	indice di serie.
p	parametro di trasformazione.
r	generazione, vedi eq. (16)–(18).
R	costante, vedi eq. (3).
t	tempo.
u	variabile ausiliaria di integrazione.
x	ascissa.
y	variabile ausiliaria.
δ	funzione di Dirac.
Φ	flusso di A.

Suffissi:

o	valore all'interfacie.
i	valore iniziale.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. MARRUCCI, *La reazione di idrolisi dell' N_2O_4* , in corso di stampa sui « Rend. dell'Acc. di Sc. Fis. e Mat. della Soc. Naz. di Sc., Lett. ed Arti in Napoli », 1965.
- [2] M. DENIS-PAPIN e C. R. KAUFMANN, *Cours de calcul opérationnel*, Parigi 1962.
- [3] H. KRAMERS, M. P. P. BLIND e E. SNOECK, « Chem. Engng. Sci. », *14*, 115 (1961).
- [4] P. V. DANCKWERTS, « Trans. Farad. Soc. », *46*, 300 (1950).

SUMMARY. — The transfer to the gas phase of a product (or of the heat produced), in an absorption process accompanied by a fast first-order chemical reaction in the liquid, is theoretically predicted. Constant properties are assumed in the liquid and gas phases.

The rate of absorption followed by a sequence of chemical reactions in the liquid phase is also calculated in a few limiting cases.