
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ROMOLO FRANCESCONI, CARLO CASTELLARI

**Termodiffusione in regime transitorio: integrazione
dell'equazione di continuità**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 54 (1973), n.2, p. 267–273.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_54_2_267_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_54_2_267_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. — *Termodiffusione in regime transitorio: integrazione dell'equazione di continuità* (*). Nota di ROMOLO FRANCESCONI e CARLO CASTELLARI (**), presentata (***) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The continuity equation for a binary system is integrated in the case of thermodiffusion in a diaphragm cell. The mathematical procedure of Laplace transformation is adopted and volume variations caused by temperature gradients and thermodiffusion migration is accounted for.

The effect of volume variations cannot be neglected.

ELENCO DEI SIMBOLI.

a	intensità di variazione del volume nel tempo, definita dalla equazione (8);
∂	parametro contenente la variazione di volume dei liquidi negli scomparti;
D_{II}	diffusività molecolare;
J	flusso del componente;
L	spessore del setto poroso (media lunghezza dei pori che attraversano il setto);
M	massa molecolare del componente;
N	frazione molare del componente;
S	superficie del setto, normale ad x ;
s	variabile di Laplace;
T	temperatura assoluta;
t	tempo;
V	volume della miscela di uno scomparto della cella;
\bar{V}	volume parziale del componente;
v	velocità del componente;
x	direzione del flusso;
ρ	densità del componente;
σ	coefficiente di Soret definito dall'equazione (3).

SUFFISSI ED APICI.

A, B	scomparti della cella;
1, 2, i	componenti;
°	all'inizio dei tempi.

È noto che con l'effetto Soret si indica il fenomeno della termodiffusione, cioè l'insorgere di un flusso di materia come conseguenza di un gradiente di temperatura. La misura sperimentale della termodiffusione viene eseguita con celle costituite o da due piatti metallici paralleli a diverse temperature e racchiudenti la soluzione o da due scomparti separati da un setto poroso e mantenuti a due temperature diverse con agitazione.

(*) Lavoro eseguito con contributo del CNR, contratto n. 71.01660/03.

(**) Collaboratori al detto contratto.

(***) Nella seduta del 10 febbraio 1973.

In questa Nota viene studiata la termodiffusione in una cella a setto poroso integrando l'equazione di continuità nella forma contenente l'espressione fenomenologica del flusso di materia offerta dalla termodinamica dei processi irreversibili (1).

Per valutare l'effetto Soret della miscela (liquida) si può procedere essenzialmente in due modi: si misura la composizione del sistema nei due scomparti della cella nello stato stazionario, allorchè è nullo il flusso di materia di ogni componente, somma del flusso dovuto al gradiente termico e del flusso dovuto al gradiente di concentrazione; oppure, imposto sui due scomparti della cella, sempre all'inizio dell'esperienza, un dislivello di temperatura e mantenuto costante, si misura in tempi successivi la differenza di concentrazione che via via si forma tra i due scomparti a causa della termodiffusione. I vantaggi del metodo non stazionario dipendono in massima parte dell'uso di un modello matematico nel quale siano espliciti fin dalle premesse i principali fattori che perturbano il fenomeno termodiffusivo: la variazione di volumi del sistema, nei due scomparti della cella, provocato nel tempo dallo stesso flusso termodiffusivo; la differenza di velocità del componente chiave tra i due scomparti, dovuta al dislivello di temperatura imposto all'inizio e tenuto costante nell'intero corso dell'esperienza.

Il primo di questi fattori fa sì che le condizioni al contorno dell'equazione di continuità siano anch'esse equazioni differenziali nelle stesse variabili. L'integrazione proposta ed elaborata in questa Nota segue un procedimento che la distingue da altri proposti dalla letteratura [1-5] in circostanze simili, e si crede possa avere un particolare interesse.

Siano A e B le regioni della cella mantenute ciascuna a composizione uniforme e alle temperature rispettive T_A e T_B ($T_B > T_A$) uniformi e costanti nel tempo t , fin da $t = 0$ [3]; cosicchè

$$(1) \quad \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{\Delta T}{L} = -\frac{T_B - T_A}{L} = \text{cost}$$

dove x è la direzione di flusso con verso da B ad A, con $x = 0$ al confine del setto affacciato a B e $x = L$ all'altro confine. L'equazione di continuità per il componente 1 della miscela binaria è

$$(2) \quad \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_1 v_1) = 0.$$

Scelta inoltre come riferimento al flusso diffusivo di 1, J_1 , la velocità dell'altro componente uguale a zero per soluzioni diluite [3], e data a J_1 l'espressione fenomenologica [6]

$$(3) \quad -J_1 \cong \rho_1 v_1 = D_{11} \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial x} - \rho_1 \sigma_1 \frac{\partial T}{\partial x} \right) = D_{11} \frac{\partial \rho_1}{\partial x} + \delta \rho_1$$

(1) Per una analisi approfondita di questo argomento si rimanda al libro di De Groot e Mazur, citato più avanti [3].

con $\delta = D_{II} (\Delta T/L) \sigma_1$, la (2) diviene

$$(4) \quad \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = D_{II} \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2} + \delta \frac{\partial \rho_1}{\partial x}.$$

Le condizioni al contorno sono date dai bilanci materiali dello stesso componente, applicati ai due scomparti A e B, per $t > 0$

$$(5) \quad a x = 0: \frac{\partial}{\partial t} (\rho_1 V_B) = -S \cdot J_1 \quad ; \quad a x = L: \frac{\partial}{\partial t} (\rho_1 V_A) = S J_1$$

mentre le condizioni chiavi si traducono nei valori

$$(6) \quad \rho_1 = \rho_1^0 (B) \quad ; \quad \rho_1 = \rho_1^0 (A) \quad at = 0$$

non uguali tra loro se si vuol mettere appunto in conto l'effetto del dislivello delle temperature, sempre a $t = 0$.

Sviluppati i primi membri delle (5) e tenuta presente la (3), si ottiene

$$(7) \quad \begin{aligned} V_B \frac{\partial \rho_1}{\partial t} &= S D_{II} \frac{\partial \rho_1}{\partial x} + \left(S \delta - \frac{\partial V_B}{\partial t} \right) \rho_1 \\ V_A \frac{\partial \rho_1}{\partial t} &= - \left[S D_{II} \frac{\partial \rho_1}{\partial x} + \left(S \delta + \frac{\partial V_A}{\partial t} \right) \rho_1 \right]. \end{aligned}$$

A causa del flusso termodiffusivo, V_A e V_B variano nel tempo nella stessa misura ma in senso opposto: se si ritiene lecito porre

$$(8) \quad - \frac{\partial V_B}{\partial t} = \frac{\partial V_A}{\partial t} = a = \text{cost}$$

allora, arrestando lo sviluppo in serie di V_A e V_B al termine lineare, è pure ovviamente

$$(9) \quad V_A = V_0 + at \quad ; \quad V_B = V_0 - at$$

ma, sostituite le (8) e (9) nelle (7), è pienamente giustificato dall'evidenza sperimentale trascurare at in confronto a V_0 nelle somme (9) che compaiono tal quali ai primi membri, mentre ai secondi membri a è dello stesso ordine di grandezza dell'addendo $S\delta$ che include l'effetto Soret. Il parametro a tiene conto anche dei prelievi, se questi sono limitati nel numero e nel volume (in tutto inferiore a $V_0/100$).

È evidente inoltre che allo stato stazionario, dal porre $J_1 = 0$ nella (3) si ottiene per il coefficiente di Soret

$$(10) \quad \sigma_1 = \frac{\partial \ln \rho_1 / \partial x}{\partial T / \partial x} = \frac{1}{\Delta T} \ln \frac{\rho_1(B)}{\rho_1(A)}$$

mentre è pure $\lim_{t \rightarrow \infty} a = 0$ poichè in tempi molto lunghi tale variazione di volume si fa sentire in misura irrilevante: è questo una evidente conseguenza della stazionarietà.

Posto

$$(11) \quad \begin{aligned} \omega &= x/L, \quad \eta = \frac{1}{2} \beta_0 D_{II} t, \quad \beta_0 = 2 S/V_0 L, \quad \alpha_0 = SL/V_0 \\ \varepsilon &= \delta L/D_{II}, \quad \lambda = \varepsilon + \varrho, \quad \varrho = 2 a/\beta_0 V_0 D_{II} \end{aligned}$$

l'equazione di continuità prende la forma

$$(12) \quad \alpha_0 \frac{\partial \rho_1}{\partial \eta} = \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial \omega^2} + \varepsilon \frac{\partial \rho_1}{\partial \omega}$$

con le condizioni iniziali

$$(13) \quad \left. \begin{aligned} \rho_1 &= \rho_1^0(B), \quad \omega = 0 \\ \rho_1 &= \rho_1^0(A), \quad \omega = 1 \end{aligned} \right\} \eta = 0$$

e le condizioni al contorno

$$(14) \quad (-1)^\omega \frac{\partial \rho_1}{\partial \eta} = \frac{\partial \rho_1}{\partial \omega} + \lambda \rho_1 \quad \omega = 0; 1.$$

Tenuto presente quanto si è mostrato nella nota (2) per il caso simile di diffusione isoterma, si ritiene lecito cercare la soluzione della (12) per $\alpha_0 = 0$; infatti la soluzione generale $\alpha_0 \neq 0$, data da una somma di infiniti termini, può essere ricondotta - per i piccoli valori di α_0 che si incontrano in pratica - alla somma dei primi due termini; da altra parte tale soluzione ridotta equivale formalmente a porre subito nell'equazione differenziale $\alpha_0 = 0$. Il caso $\alpha_0 \neq 0$ per la termodiffusione sarà considerato altrove. L'integrazione è condotta con D_{II} e ε costanti: la legittimità di questa semplificazione è discussa nella nostra Nota [8] e nella Nota [7]; in quest'ultima è descritto anche con maggiori particolari sia lo sviluppo formale dell'integrazione sia la condotta delle esperienze termodiffusive.

Nelle trasformate di Laplace le (14) divengono

$$(15) \quad (-1)^\omega [s \hat{\rho}_1 - \rho_1(\eta = 0)] = \frac{d\hat{\rho}_1}{d\omega} + (\varepsilon + \varrho) \hat{\rho}_1 \quad \omega = 0; 1,$$

dove s è la variabile di Laplace, mentre l'integrale della (12), con $\alpha_0 = 0$, è identico nella trasformata $\hat{\rho}_1$:

$$(16) \quad \hat{\rho}_1 = c_1 + c_2 \rho^{-\varepsilon \omega}.$$

Poichè le (13) rappresentano condizioni iniziali anche per le (14), le costanti c_1 e c_2 vengono determinate dal sistema delle (15), sostituitavi la (16):

$$(17) \quad \begin{aligned} (s - \varepsilon - \varrho) c_1 + (s - \varrho) c_2 &= \rho_1^0(B) \\ (s + \varepsilon + \varrho) c_1 + (s + \varrho) c_2 \cdot e^{-\varepsilon} &= \rho_1^0(A) \end{aligned}$$

sostituiti c_1 e c_2 nella (16) si trova

$$(18) \quad \rho_1 = \frac{1}{\det} \left\{ \begin{aligned} &\rho_1^0(A) [(s - \varepsilon - \varrho) (e^{-\varepsilon \omega} - 1) - \varepsilon] - \rho_1^0(B) \\ &[(s + \varepsilon + \varrho) (\rho^{-\varepsilon \omega} - e^{-\varepsilon}) + \varepsilon e^{-\varepsilon}] \end{aligned} \right\}$$

dove det è il determinante dei coefficienti del sistema (17):

$$(19) \quad \det = (e^{-\varepsilon} - 1) s^2 - \varepsilon (e^{-\varepsilon} + 1) s - \varrho (\varepsilon + \varrho) (e^{-\varepsilon} - 1)$$

Per invertire la (18) e ottenere la funzione cercata $\rho_1 = \rho_1(\omega_1 \eta)$ si ricorre al metodo dei residui approfittando del fatto che l'espressione (18) è una funzione a un sol valore che presenta due poli di primo ordine in corrispondenza delle due radici della (19):

$$(20) \quad s_k = - [\tau_1 + (-1)^k \sqrt{\tau_1^2 + \varrho \lambda}] \quad ; \quad \tau_1 = \frac{\varepsilon/2}{\operatorname{tgh} \varepsilon/2}$$

I corrispondenti residui sono

$$(21) \quad R_k = \lim_{\xi \rightarrow s_k} (\xi - s_k) e^{\xi \eta} \hat{\rho}_1(\omega_1 \eta)$$

e le funzioni invertite, somma dei residui $R_k (k = 1, 2)$,

$$(22) \quad \rho_1 = \frac{1}{2(1 - e^{-\varepsilon}) \sqrt{\tau_1^2 + \varrho \lambda}} \sum_{k=1,2} \frac{e^{s_k \eta}}{(-1)^k} \{ \rho_1^0(A) [(s_k - \lambda) (e^{-\varepsilon \omega} - 1) - \varepsilon] - \rho_1^0(B) e^{-\varepsilon} [(s_k + \lambda) (e^{-\varepsilon(\omega-1)} - 1) + \varepsilon] \}$$

così che la differenza di densità per il componente 1 tra i due scomparti B ed A risulta

$$(23) \quad \Delta \rho_1 = \frac{1}{2 \sqrt{\tau_1^2 + \varrho \lambda}} \sum_{k=1,2} \frac{e^{s_k \eta}}{(-1)^{k+1}} [\rho_1^0(B) (s_k + \lambda) - \rho_1^0(A) (s_k - \lambda)].$$

Vale la pena osservare che al tempo $t = 0$ ($\eta = 0$) il profilo di concentrazione lungo il setto non sia lineare, mentre lo è l'andamento della temperatura. Ciò significa che qualunque sia la funzione $\rho_1(\omega)$ all'atto del riempimento della cella, trascorse alcune ore l'andamento della densità nel setto soddisfa l'equazione (22) mentre l'andamento della temperatura diventa lineare quasi immediatamente e tale permane nel tempo.

Nell'ipotesi che siano trascurabili le variazioni di densità con la temperatura, cioè

$$\Delta \rho_1^0 = 0 \quad , \quad \rho_1^0(A) = \rho_1^0(B) = \bar{\rho}_1^0$$

la (23) diventa

$$(24) \quad \Delta \rho_1 = \frac{\lambda \bar{\rho}_1^0}{\sqrt{\tau_1^2 + \varrho \lambda}} \sum_{k=1,2} \frac{e^{s_k \eta}}{(-1)^{k+1}}$$

mentre quando $\Delta \rho \neq 0$ ma il parametro ϱ è nullo si ottiene

$$(25) \quad \Delta \rho_1 = \frac{\varepsilon \bar{\rho}_1^0}{\tau_1} (1 - e^{-2 \tau_1 \eta}) + \Delta \rho_1^0 e^{-2 \tau_1 \eta}$$

con

$$(26) \quad \bar{\rho}_1^0 = \frac{\rho_1^0(A) + \rho_1^0(B)}{2}$$

Infine per $\varrho_1, \Delta\rho_1^0 = 0$ la (23) prende la forma

$$(27) \quad \Delta\rho_1 = \frac{\varepsilon\rho_1^0}{\tau_1} (1 - e^{-2\tau_1\eta}).$$

Nel caso che ε sia $\leq 10^{-2}$, le equazioni (23-27) possono essere riscritte ponendo $\tau_1 = 1$ (l'andamento delle funzioni risulta quasi coincidente)

$$(28) \quad \Delta\rho_1 = \frac{1}{2\sqrt{1+\varrho_1\lambda}} \sum_{k=1,2} \frac{e^{s_k^{(1)}\eta}}{(-1)^{k+1}} [\rho_1^0(B)(s_k(1) + \lambda) - \rho_1^0(A)(s_k(1) - \lambda)] \quad \varrho_1, \Delta\rho_1^0 \neq 0$$

$$(29) \quad \Delta\rho_1 = \frac{\lambda\rho_1^0}{\sqrt{1+\varrho_1\lambda}} \sum_{k=1,2} \frac{e^{s_k^{(1)}\eta}}{(-1)^{k+1}} \quad \varrho_1 \neq 0, \Delta\rho_1^0 = 0$$

$$(30) \quad \Delta\rho_1 = \varepsilon\bar{\rho}_1^0(1 - e^{-2\eta}) + \Delta\rho_1^0 e^{-2\eta} \quad \varrho_1 = 0, \Delta\rho_1^0 \neq 0$$

$$(31) \quad \Delta\rho_1 = \varepsilon\rho_1^0(1 - e^{-2\eta}) \quad \varrho_1, \Delta\rho_1^0 = 0$$

con

$$s_k(1) = - (1 + (-1)^k \sqrt{1 + \varrho_1\lambda}).$$

L'equazione (31) diventa anche

$$(32) \quad \Delta\rho_1 = \Delta\rho_{1\infty} (1 - e^{-2\eta})$$

con

$$(33) \quad \Delta\rho_{1\infty}^- = \varepsilon\rho_1^0$$

se nell'equazione (32) si vuole far comparire, al posto delle densità le frazioni molari N_1 , tenendo presente che

$$(34) \quad \rho_1 = \frac{N_1 M_1}{N_1 \bar{V}_1 + N_2 \bar{V}_2}$$

risulta

$$(35) \quad \Delta N_1 = N_1^0 \varepsilon (1 - e^{-2\eta})$$

oppure, tenendo conto della seconda delle (11),

$$(36) \quad \Delta N_1 = \Delta N_{1\infty} (1 - e^{-D_{II}\beta_0'})$$

dove

$$(37) \quad \Delta N_{1\infty} = N_1^0 \varepsilon$$

è la differenza di frazione molare corrispondente alle condizioni stazionarie, mentre β_0 è la costante di cella desunta da misure di diffusione ordinaria usando la stessa cella di termodiffusione. L'equazione (36) coincide con quella ottenuta in [4] (eccetto che nel termine β_0 che è definito in [4] in modo da tener conto delle variazioni di volume) ma il procedimento è diverso da quello qui seguito; il quale è indubbiamente più rigoroso nel senso che l'effetto delle

variazioni di volume negli scomparti, che fanno capo ad \mathcal{Q} , è stato considerato, nell'ambito di approssimazioni ragionevoli, subito all'inizio nelle equazioni differenziali di bilancio.

Per verificare le equazioni (28-32) è stata costruita una cella metallica con setto poroso atta a misure di termodiffusione di miscele liquide. In una Nota successiva riferiremo i risultati di tali esperienze che hanno lo scopo di indagare sull'influenza dei parametri che appaiono nelle equazioni teoriche.

Gli Autori ringraziano il prof. G. B. Bonino per l'incoraggiamento ed i suggerimenti, il prof. C. Trevisoi per l'assistenza e le discussioni loro offerte ed il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto « G. Ciamician » dell'Università di Bologna per la ospitalità loro concessa nel detto Istituto per lo sviluppo della serie di lavori che si iniziano con questa Nota.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. A. BIERLEIN, « J. Chem. Phys. », 23, 10 (1955).
- [2] R. FRANCESCONI, « Ing. Chim. Ital. », 6, 72 (1970).
- [3] S. R. DE GROOT e P. MAZUR, *Non-equilibrium thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam 1969.
- [4] S. DI CAVE e A. H. EMERY, « Ind. Eng. Chem. Fundamentals », 7, 95 (1968).
- [5] M. J. STORY, « Ind. Eng. Chem. Fundamentals », 8, 777 (1969).
- [6] D. D. FITTS, *Non-equilibrium thermodynamics*, McGraw Hill, N.Y., 1962.
- [7] R. FRANCESCONI e C. CASTELLARI, « Atti dell'Accad. Naz. dei XL » (in c.s.).
- [8] R. FRANCESCONI e C. TREVISSOI, « J. Chem. Phys. », 49, 5480 (1968).