
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

CARLO CASTELLARI, ROMOLO FRANCESCONI, CARLO
TREVISOI

**Influenza delle condizioni iniziali e di contorno
sull'effetto Soret misurato con metodo non
stazionario. Nota II**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 54 (1973), n.4, p. 621–626.*
Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_54_4_621_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_54_4_621_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. — *Influenza delle condizioni iniziali e di contorno sull'effetto Soret misurato con metodo non stazionario* (*). Nota II di CARLO CASTELLARI, ROMOLO FRANCESCONI e CARLO TREVISSOI, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Soret coefficients of the mixture n. octane-tetrachloroethane are obtained with a vertical diaphragm cell in unsteady-state conditions. Initial and boundary conditions accounting for any volume variations of compartments during thermodiffusion are considered in the working equations. Fitting the theoretical curves with the experimental data emphasizes the influence of volume variations on Soret coefficients.

ELENCO DEI SIMBOLI

D_{11}	diffusività molecolare;
L	spessore del setto poroso (media lunghezza dei pori che attraversano il setto);
M	peso molecolare;
N	frazione molare;
S	superficie del setto, normale alla direzione del flusso;
x	direzione del flusso;
T	temperatura assoluta;
t	tempo;
V	volumè della miscela;
$v = LS$	volumè utile del setto;
v_p	volumè del prelievo;
σ_1	coefficiente di Soret; nel metodo stazionario $\sigma_1 = \frac{1}{\Delta T} \ln \frac{p_1(B)}{p_1(A)}$.

La valutazione dell'effetto Soret di termodiffusione comporta difficoltà sperimentali ed errori di valutazione discussi nella letteratura [1, 2] ma non ancora esaurientemente; dipendenti comunque dal tipo di cella adottato, a piatti paralleli [2-5], a disco poroso [6-8], così come dal modello matematico con cui si elaborano le osservazioni; mentre infatti il metodo stazionario fa capo ad una equazione semplice, dedotta direttamente dalle espressioni fenomenologiche della termodinamica dei processi irreversibili ponendo appunto a zero il flusso delle specie migranti, l'altro deve ricorrere all'integrazione analitica dell'equazione di continuità in regime transitorio: e questa introduce di necessità un certo numero di approssimazioni dettate dal gusto personale dell'Autore o dalla stessa tecnica sperimentale. D'altra parte il metodo non stazionario elimina di per sè l'incertezza nel valutare il tempo realmente necessario a raggiungere la stazionarietà ed è preferibile a condizione di

(*) Lavoro eseguito col contributo del C.N.R., contratto n. 71.01660/03.

(**) Nella seduta del 14 aprile 1973.

identificare con precisione almeno i principali fenomeni associati alla termodiffusione e di riprodurli correttamente nello sviluppo matematico.

In questa Nota si riferisce sulla dipendenza del coefficiente di Soret da due parametri: 1) la differenza delle densità di uno dei due componenti la miscela binaria, nei due scomparti e all'inizio dei tempi: essa è dovuta soltanto alla differenza delle temperature poiché le composizioni sono ancora eguali; 2) la differenza di volume tra i due scomparti che s'accompagna al flusso termodiffusivo: quest'ultimo è perturbato da un moto di percolamento attraverso il setto poroso provocato da un dislivello di pressione e questo a sua volta dallo stesso gradiente di temperatura. Per le interferenze di tale moto di Poiseuille attraverso il setto poroso con i prelievi dei campioni e le possibili evaporazioni si rimanda alla Nota [9]. Basta notare qui che detti parametri, non presi finora in considerazione dagli altri Autori nelle equazioni differenziali di partenza, sono da intendere come correzioni rispettivamente della condizione iniziale e delle condizioni di contorno alla termodiffusione in celle con setto poroso verticale.

La cella di misura [9], costituita da due scomparti in acciaio inossidabile 18/8 con setto poroso verticale in vetro G4 [7, 16], e ispezionabile attraverso due finestre di vetro, consente il perfetto mescolamento dei liquidi grazie a due agitatori magnetici comandati da motori passo-passo a quattro fasi con velocità variabile da 40 a 300 giri al minuto. Le temperature nei due scomparti sono misurate da due termocoppie inserite in prossimità del setto e mantenute a 35° e 15° C per mezzo di un termostato Tempunit TU 12 e un criostato Colora NB (precisione 0,01° C), rispettivamente. La temperatura media è quindi $T_m = 20^\circ \text{C}$.

Si sono eseguite prove, ciascuna attraverso un massimo di 5 prelievi, su miscele di n. ottano e 1,1,2,2 tetracloroetano alle frazioni molari iniziali $N_1^0 \cong 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$; il n. ottano è il componente 1 cui sono riferite le densità ρ_1 nel seguito e il moto di termodiffusione verso il piatto caldo. A tale densità corrispondono le concentrazioni dei campioni misurate con un rifrattometro Abbe termostato a $25 \pm 0,01^\circ \text{C}$ e associate con misure picnometriche del volume.

L'integrazione analitica dell'equazione di continuità in regime transitorio [9, 14] porta alle seguenti espressioni per le differenze di densità $\Delta\rho_1$ di uno dei due componenti, tra i due scomparti B e A della cella

$$(1) \quad \Delta\rho_1 = \rho_1(B) - \rho_1(A) = \frac{1}{2V_1 + \alpha\lambda} \sum_{k=1,2} \frac{e^{s_k(1)\eta}}{(-1)^{k+1}} \cdot [\rho_1^0(B)(s_k(1) + \lambda) - \rho_1^0(A)(s_k(1) - \lambda)] \quad \alpha, \Delta\rho_1^0 \neq 0$$

$$(2) \quad \Delta\rho_1 = \frac{\lambda \rho_1^0}{V_1 + \alpha\lambda} \sum_{k=1,2} \frac{e^{s_k(1)\eta}}{(-1)^{k+1}} \quad \alpha \neq 0, \Delta\rho_1^0 = 0$$

$$(3) \quad \Delta\rho_1 = \varepsilon \bar{\rho}_1^0 (1 - e^{-2\eta}) + \Delta\rho_1^0 e^{-2\eta} \quad \alpha = 0, \Delta\rho_1^0 \neq 0$$

$$(4) \quad \Delta\rho_1 = \varepsilon \rho_1^0 (1 - e^{-2\eta}) \quad \alpha, \Delta\rho_1^0 = 0$$

con

$$\eta = \frac{SD_{11}}{V_0 L} t \quad ; \quad \varepsilon = \sigma_1 \Delta T \quad ; \quad \lambda = \varepsilon + \varrho \quad ; \quad \varrho = \frac{\partial V_A}{\partial t} \frac{L}{SD_{11}}$$

$$s_k(I) = - [1 + (-1)^k \sqrt{1 + \varrho \lambda}] \quad ; \quad \bar{\rho}_1^0 = \frac{\rho_1^0(A) + \rho_1^0(B)}{2} .$$

Come mostrato in [9], la (4), convertita nelle frazioni molari, viene a coincidere con l'equazione usata in [7]. In particolare, per il calcolo del parametro ϱ , definito dall'ultima delle (6), e supposto costante in ogni intervallo di tempo Δt tra un prelievo e l'altro, occorre determinare le rispettive variazioni di volume. Dal bilancio di massa globale della cella, per il primo intervallo Δt , risulta

$$(7) \quad \Delta V_1 = \left(V_0 + \frac{v}{2} \right) \frac{\rho_2^{(1)}(B) - \rho_2^0(B) + \rho_2^{(1)}(A) - \rho_2^0(A)}{\rho_2^{(1)}(B) - \rho_2^{(1)}(A)}$$

e per i successivi

$$(8) \quad \Delta V_n = \frac{\left(V_{n-1}(B) + \frac{v}{2} - v_p \right) \left(\rho_2^{(n)}(B) - \rho_2^{(n-1)}(B) \right) + \left(V_{n-1}(A) + \frac{v}{2} - v_p \right) \left(\rho_2^{(n)}(A) - \rho_2^{(n-1)}(A) \right)}{\rho_2^{(n)}(B) - \rho_2^{(n)}(A)} .$$

Nel bilancio suddetto si è preso in considerazione il componente 2 perché l'altro componente dà origine, nel calcolo delle variazioni di volume, a forme indeterminate del tipo 0/0 estremamente sensibili alla dispersione dei dati misurati di concentrazione. Tale incertezza sperimentale, e la propagazione degli errori connaturata alla complessità del calcolo per mezzo delle (7), (8) portano a valori di ϱ un po' dispersi. Di conseguenza, anche se le (1-4) permettono di stabilire per ogni concentrazione media iniziale una relazione di dipendenza tra ϱ e ε , il primo fissato parametricamente, l'incertezza nella determinazione di ϱ con le (7) e (8) si traduce nell'incertezza nel valore definitivo di ε ; la precisione del quale viene quindi a dipendere dalla precisione nella misura delle concentrazioni sia direttamente sia attraverso ϱ .

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

I valori cercati di ε e di D_{11} sono ottenuti applicando alle (1-4) il metodo dei minimi quadrati nella versione indicata in [17] e imponendo $\varrho = 10^{-1}$; 10^{-2} ; 10^{-3} ; o. I risultati sono raccolti nella Tabella I, che mostra anche i valori del coefficiente di Soret σ'_1 definito in [16] e collegabile a σ_1 per mezzo della relazione

$$(9) \quad \sigma'_1 = \frac{M_1 N_1}{(1 - N_1) \rho_1 V_2} \sigma_1$$

TABELLA I

Valori di D_{11} (cm²/sec), σ_1 (°K⁻¹), σ'_1 (°K⁻¹), α_T , ottenuti col procedimento dei minimi quadrati utilizzando le equazioni (1-4), per la miscela n. ottano(1)-tetracloroetano(2), alle frazioni molari iniziali $N_1^0 \cong 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$, con $\Delta T = 20$ °C.

$N_1^0 = 0,21265$								
α	$\Delta\rho_1^0 = 0$				$\Delta\rho_1^0 \neq 0$			
	$D_{11} \cdot 10^5$	$\sigma_1 \cdot 10^3$	$\sigma'_1 \cdot 10^3$	α_T	$D_{11} \cdot 10^5$	$\sigma_1 \cdot 10^3$	$\sigma'_1 \cdot 10^3$	α_T
-10^{-1}	0,998	10,16	14,52	4,33	1,000	9,01	12,88	3,84
-10^{-2}	1,001	5,64	8,07	2,41	1,002	4,51	6,44	1,92
-10^{-3}	1,002	5,19	7,42	2,21	1,002	4,06	5,80	1,73
0	1,002	5,14	7,35	2,19	1,002	4,01	5,73	1,71

$N_1^0 = 0,2975$								
-10^{-1}	1,493	9,01	15,14	4,51	1,502	7,87	13,22	3,94
-10^{-2}	1,503	4,49	7,55	2,25	1,506	3,36	5,64	1,68
-10^{-3}	1,504	4,04	6,79	2,02	1,507	2,91	4,89	1,46
0	1,504	3,99	6,71	2,00	1,507	2,86	4,80	1,43

$N_1^0 = 0,3906$								
-10^{-1}	1,364	7,85	15,59	4,65	1,374	6,70	13,31	3,97
-10^{-2}	1,370	3,34	6,63	1,98	1,376	2,19	4,36	1,30
-10^{-3}	1,371	2,89	5,74	1,71	1,376	1,74	3,47	1,03
0	1,371	2,84	5,64	1,68	1,376	1,69	3,37	1,00

$N_1^0 = 0,5020$								
-10^{-1}	1,716	7,39	18,96	5,65	1,713	6,25	16,03	4,78
-10^{-2}	1,722	2,89	7,41	2,21	1,714	1,75	4,48	1,34
-10^{-3}	1,723	2,44	6,25	1,86	1,715	1,30	3,33	0,99
0	1,723	2,39	6,13	1,83	1,715	1,25	3,20	0,95

e alle proprietà strutturali del sistema attraverso i calori di trasporto [10, 11, 12, 13], nonché del coefficiente $\alpha_T = \sigma'_1 T_m$. La fig. 1 riporta invece i dati misurati di $\Delta\rho_1$ (il contrassegno indica la prova), per brevità soltanto quelli corrispondenti alla concentrazione iniziale $N_1^0 \cong 0,5$. La curva è stata tracciata ricalcolando $\Delta\rho_1$ per mezzo delle equazioni (1-4) in cui sono stati posti

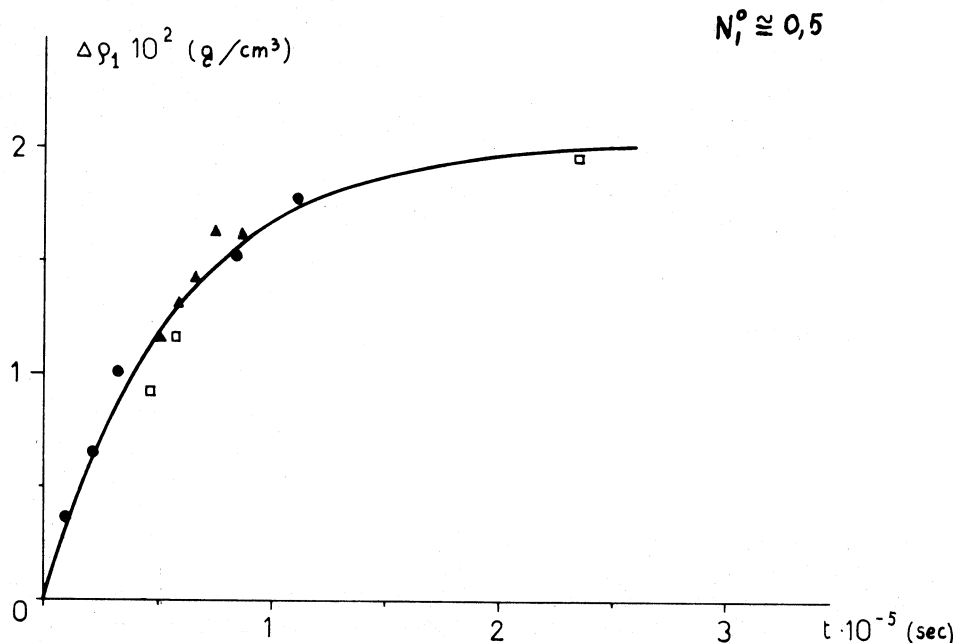


Fig. 1.

i valori di D_{11} e di ε trovati con i minimi quadrati e i valori suddetti del parametro $\mathcal{Q}$: ma le curve relative ai diversi $\mathcal{Q}$ coincidono, giacché alla prova dei fatti e nell'intervallo di tempo considerato $\mathcal{Q}$ influisce su D_{11} e su ε e non su $\Delta\rho_1$.

Esistono, per contro, un altro gruppo di dati sperimentali di $\Delta\rho_1$ e un'altra curva se le densità $\rho_1(A)$ e $\rho_1(B)$ per $t \geq 0$ vengono riferite alla temperatura degli scomparti e non più alla stessa temperatura di 25° . Il quasi parallelismo tra le due curve è in accordo con la dipendenza lineare delle densità $\rho_1(A)$ e $\rho_1(B)$ dalla temperatura, a composizione costante, accettabile nel breve intervallo di temperature in gioco [9]. La prima serie di dati fornisce un coefficiente di Soret più realistico nel senso che esso rende conto di una separazione dei componenti riferita alla stessa temperatura iniziale. Le differenze fra i due gruppi di valori di D_{11} e di σ_1 , per $\Delta\rho_1^0 = 0$ e $\Delta\sigma_1^0 \neq 0$, sono comunque piccoli, un po' maggiori evidentemente quelle per α_T .

Grande è invece in proporzione l'incidenza di $\mathcal{Q}$ sull'effetto Soret σ_1^{25} : ne risulta con buona approssimazione una legge di dipendenza lineare. Per il sistema n. ottano-tetracloroetano si è trovato di fatto $\mathcal{Q}$ dell'ordine di -10^{-2} , cui corrisponde per la miscela ad $N_1^0 \cong 0,5$, $\alpha_T = 3 \div 3,5$. Il valore da noi

ottenuto in condizioni stazionarie con la stessa cella è $\alpha_T = 1,8$, approssimativamente eguale a quello in condizioni non stazionarie, con $\alpha = 0$, $\Delta\rho_1^0 = 0$.

In ogni caso gli Autori [18] trovano nella stessa miscela, ma con una cella a diaframma orizzontale e sempre in condizioni stazionarie $\alpha_T = 3,95$ vicino al nostro valore corretto da α : si deve quindi ammettere che l'uso del setto orizzontale rende minimi gli effetti delle variazioni di volume associate al flusso termodiffusivo, ma non elimina comunque incertezze dell'ordine del 20 %, appunto accusate dagli Autori [18] e dovute probabilmente, almeno in parte, alla non raggiunta stazionarietà. Il confronto fra il metodo stazionario e non stazionario non può dare risposte univoche fintanto che le esperienze siano compiute in celle di tipo diverso e in particolare in celle a flusso [4].

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. D. FITTS, *Non equilibrium thermodynamics*, McGraw Hill, N. Y. 1962.
- [2] H. J. V. TYRRELL, *Diffusion and heat flow in liquids*, Butterworths, London 1962.
- [3] J. N. AGAR e J. C. R. TURNER, « Proc. Roy. Soc. London », *A* 255, 307 (1960).
- [4] B. D. BUTLER e J. C. R. TURNER, « Trans. Faraday Soc. », 62, 3114 (1966).
- [5] S. E. GUSTAFSSON, J. G. BECSEY e J. A. BIERLEIN, « J. Phys. Chem. », 69, 1016 (1965).
- [6] R. L. SAXTON, E. L. DOUGHERTY e H. D. DRICKAMER, « J. Chem. Phys. », 22, 1166 (1954).
- [7] S. DI CAVE e A. H. EMERY, « Ind. Eng. Chem. Fundam. », 7, 95 (1968).
- [8] A. S. CUKROWSKI, « J. Phys. Chem. », 73, 6 (1969).
- [9] R. FRANCESCONI e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. XL », 20, 3 (1973).
- [10] S. R. DE GROOT e P. MAZUR, *Non equilibrium Thermodynamics*, North Holland, Amsterdam 1969.
- [11] K. G. DENBIGH, « Trans. Faraday Soc. », 48, 1 (1952).
- [12] E. L. DOUGHERTY e H. G. DRICKAMER, « J. Phys. Chem. », 59, 443 (1955).
- [13] S. DI CAVE, « Ricerca Scientifica », 38, 1118 (1968).
- [14] R. FRANCESCONI, « Ing. Chem. Ital. », 6, 72 (1970).
- [15] J. A. BIERLEIN, « J. Chem. Phys. », 23, 10 (1955).
- [16] G. A. R. RASSOUL e T. R. BOTT, « J. Chem. Phys. », 52, 6445 (1970).
- [17] T. R. MCCALLA, *Introduction to numerical methods and Fortran Programming*, Wiley, N. Y. 1967.
- [18] R. L. SAXTON e H. G. DRICKAMER, « J. Chem. Phys. », 22, 1287 (1954).