R. FRANCESCONI e C. CASTELLARI

Termodiffusione di miscele binarie con metodo statico non stazionario, in celle a diaframma poroso (*, **)

Riassunto: Viene studiata la termodiffusione della miscela n. ottano-tetracloroetano alle concentrazioni iniziali $N_1^0 \simeq 0{,}2$; $0{,}3$; $0{,}4$; $0{,}5$, alla temperatura media $T_m = 25°$ C, imponendo una differenza di temperatura fra i due scomparti $\Delta T = 20°$ C. Si utilizza una cella a diaframma poroso e le esperienze sono condotte in un regime non stazionario. Il coefficiente di Soret è ottenuto integrando l'equazione di continuità che contiene i parametri $\mathscr{A}$ e $\Delta \rho_1^0$ che tengono conto delle variazioni di volume causate rispettivamente dalla migrazione termodiffusiva e dal gradiente di temperatura lungo il setto. È così possibile valutare l'effetto dei singoli parametri sul coefficiente di Soret σ_1 che misura la massima separazione dei componenti che si realizza nella cella per le assegnate condizioni di T_m, ΔT, N_1^0. L'effetto dei parametri $\mathscr{A}$ e ρ_1^0 sul coefficiente σ_1, è determinante al fine di avere dati significativi e confrontabili con quelli ottenuti da altri Autori con tecniche sperimentali diverse.

Premesse teoriche.

Le difficoltà sperimentali che insorgono nelle misure di termodiffusione sono note dalla letteratura. Infatti si tratta di mantenere due regioni distinte a diverse temperature, riducendo al minimo i fenomeni di convenzione, e di determinare di quanto venga modificata, a causa del gradiente di temperatura, la composizione della miscela, inizialmente uguale nelle due parti, o al variare del tempo (metodo non stazionario) o dopo un tempo abbastanza lungo da supporre che il sistema abbia raggiunto la massima separazione dei componenti, in corrispondenza della quale è nullo il flusso netto di materia di ogni componente, somma del flusso dovuto al gradiente termico e del flusso dovuto al gradiente di concentrazione. Nessuno dei procedimenti è esente da fonti di errore [1] che i vari autori hanno cercato di eliminare o di attenuare con continui perfezionamenti alle celle di termodiffusione [2]. Queste ultime fanno capo essenzialmente ai due modelli: a piatti paralleli (posti a diverse temperature e racchiudenti la miscela) [2-5] e a disco poroso (che separa due

(*) Memoria presentata dall'Accademico Giovanni Battista Bonino.

(**) Lavoro eseguito coi contributi del CNR, contratto n. 7101660/03.

scomparti agitati e termostatati) [6-8]; nel primo caso tendono a prevalere i fenomeni di convenzione per altro sensibilmente ridotti nelle celle a flusso [4]; nel secondo caso non si possono trascurare le variazioni di volume strettamente connesse alla particolare tecnica. Generalmente infatti la misura della concentrazione nei due scomparti A e B separati dal setto poroso viene eseguita tramite prelievo di campioni e, specie nel metodo non stazionario che implica una serie di prelievi nel tempo, ciò può provocare errori sistematici [9]. Un vantaggio a questo proposito presentano le soluzioni elettrolitiche per le quali la determinazione della composizione si può eseguire con elettrodi posti nell'interno della cella; le misure che richiedono prelievi di pochi microlitri (per esempio per via gas-cromatografica) superano solo in parte questa difficoltà perché non sembrano offrire quella precisione e riproducibilità che sono necessarie per questo tipo di misure.

Altre fonti di errore nell'utilizzazione delle celle a diaframma sono l'evaporazione dei componenti (che è impossibile eliminare completamente) e il percolamento della soluzione attraverso i pori del setto per la differenza di pressione che si crea tra i due scomparti. Infatti la diversità di temperatura (e quindi di tensione di vapore dei componenti) crea un gradiente di pressione e quindi un flusso, che si aggiunge a quello diffusivo e che è regolato da una legge del tipo Poiseuille: la valutazione della entità di questo flusso è però complicata dalla incertezza sulla geometria dei canali; inoltre, fortunatamente, questo flusso è limitato dalla evaporazione attraverso le aperture praticate per i prelievi e dallo stesso passaggio di materia tra le due parti; entrambi i fenomeni infatti portano ad un bilanciamento delle pressioni nei due scomparti: nel primo caso l'evaporazione sarà maggiore dove è maggiore la pressione, nel secondo caso il percolamento provocherà un aumento di pressione del sistema nella regione dove prima assumeva un valore minore. È da notare infine che questo flusso esiste anche in una cella ermeticamente chiusa se durante la termodiffusione la soluzione contenuta negli scomparti subisce contrazione di volume.

Equazioni di bilancio.

La Fig. 1 schematizza la cella col setto poroso verticale C che separa le regioni A e B mantenute a composizione uniforme tramite agitazione e alle temperature T_A, T_B ($T_B > T_A$), uniformi e costanti nel tempo. Dal bilancio termico si deduce che in un tempo molto breve, durante il quale il processo diffusivo è trascurabile, si stabilisce nel setto un gradiente di temperatura con un profilo, lungo la direzione di flusso x, approssimativamente lineare e stazionario [10]

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

dove

$$\Delta T = T_B - T_A$$

L = lunghezza media dei capillari del setto poroso.

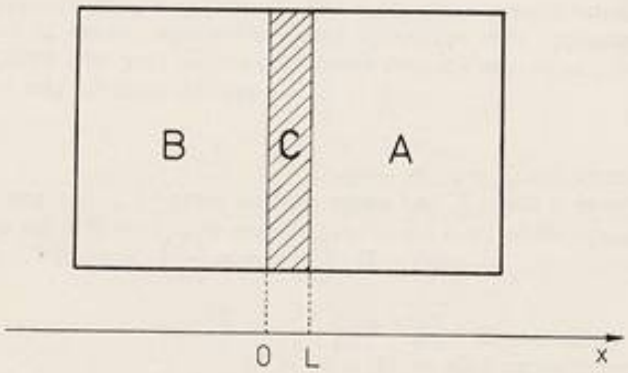


Fig. 1. - Schematizzazione della cella di termodiffusione.
A, B = scomparti della cella
C = setto poroso
x = direzione del flusso di materia e di calore
L = lunghezza media dei capillari del setto

Per quanto riguarda il trasporto di massa nel setto esso è regolato dall'equazione di continuità

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

con

ρ_1 = densità del componente 1 (g/cm³)
v_1 = velocità media del componente 1 (cm/sec.)

e se definiamo il flusso diffusivo J_1 (g/cm² sec.) come

$$J_1^{(r)} = \rho_1 (v_1 - v^{(r)}) \tag{3}$$

dove $v^{(r)}$ è la velocità di un riferimento arbitrario, l'eq. (2) diventa

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\partial J_1^{(r)}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho_1 v^{(r)}) = 0 \tag{4}$$

Questa equazione, rispetto alla (2), ha il vantaggio di far figurare in luogo di v_1, la cui dipendenza da x e t è problematica, $J_1^{(r)}$ e $v^{(r)}$: infatti $J_1^{(r)}$ non rappresenta una complicazione in quanto è esprimibile in funzione delle forze motrici $\frac{\partial \rho_1}{\partial x}$ e $\frac{\partial T}{\partial x}$, mentre la velocità di riferimento $v^{(r)}$ può essere scelta in modo tale che il terzo termine a primo membro della (4) sia molto piccolo rispetto agli altri.

De Groot e Mazur [10] danno esempi di situazioni fisiche per le quali $v^{(r)}$ può essere considerato prossimo a zero nel caso della diffusione isoterma. Per esempio una miscela binaria diluita nel componente 1 comporta $v_2 \simeq 0$ e quindi scegliendo

come riferimento il componente 2, la (4) diventa, per soluzioni sufficientemente diluite nel soluto 1,

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \frac{\partial J_1}{\partial x} = 0 \tag{5}$$

dove è sottinteso che $J_1 = \rho_1 (v_1 - v_2)$.

D'altra parte il flusso J_1 può essere espresso come [1]

$$-J_1 = D_{11} \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial x} - \rho_1 \sigma_1 \frac{\partial T}{\partial x} \right) \tag{6}$$

dove σ_1 è il coefficiente di Soret.

Dalla combinazione delle eq. (1) e (6) si ha

$$-J_1 = D_{11} \frac{\partial \rho_1}{\partial x} + \delta \rho_1 \tag{7}$$

con

$$\delta = D_{11} \frac{\Delta T}{L} \sigma_1 \tag{8}$$

L'eq. (6) indica come procedere per ottenere dai dati sperimentali il coefficiente di Soret σ_1, che dà informazioni sia sul verso della migrazione dei componenti che sull'entità di separazione della miscela (inoltre è possibile il collegamento di σ_1 coi calori di trasporto dei componenti e quindi con le loro proprietà chimico-fisiche e strutturali [4, 11, 12]).

Infatti raggiunto lo stato stazionario, $t_{\to\infty}$, $J_{1 \to 0}$, dalla (6) si ha subito

$$\sigma_1 = \frac{\partial \ln \rho_1 / \partial x}{\partial T / \partial x} \tag{9}$$

che integrata lungo lo spessore del setto poroso, con σ_1 = cost e tenendo conto della (1), può scriversi anche

$$\sigma_1 = \frac{1}{\Delta T} \ln \left[\frac{\rho_1 (B)}{\rho_1 (A)} \right]_{t \to \infty} \tag{10}$$

Questo valore di σ_1 prescinde dalla conoscenza del profilo della concentrazione attraverso il setto e, richiedendo una unica determinazione, non provoca perturbazioni nel sistema dovute ai prelievi; per contro lo stato stazionario è una situazione limite che in molti casi può essere raggiunta con tempi molto più lunghi e quindi tutte quelle cause d'errore che tendono ad essere esaltate col passare del tempo (evaporazione e percolamento per la diversa pressione tra i due scomparti) giocano un ruolo negativo. A questo si aggiungono le incertezze nelle misure analitiche che non consentono sempre di decidere con due misure successive se veramente si è

in presenza dello stato stazionario [1]. Tutto ciò spiega i tentativi di determinare σ_1 con prove di durata ragionevole, anche se lontane dalle condizioni stazionarie [7, 12]. In questo caso però occorrerà utilizzare l'eq. (5) attraverso una integrazione che porti ad una soluzione del tipo

$$\rho_1 = \rho_1 \, (x, \, t, \, D_{11}, \, \sigma_1)$$

dalla quale ricavare σ_1.

È ovvio che il flusso J_1 può essere eliminato per mezzo della equazione fenomenologica (7) col risultato

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = D_{11} \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2} + \delta \frac{\partial \rho_1}{\partial x} \tag{11}$$

nell'ipotesi che D_{11} e σ_1 siano costanti, o meglio sia lecito assegnare loro un valore medio.

Le condizioni al contorno dell'equazione differenziale (11) sono deducibili dai bilanci materiali applicati ai due scomparti A e B

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} (\rho_1 V_B) = - S J_1 && x = o \, ; \; t > o \\ &\frac{\partial}{\partial t} (\rho_1 V_A) = S J_1 && x = L \, ; \; t > o \end{aligned} \tag{12}$$

cioè, per la (7),

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} (\rho_1 V_B) = S D_{11} \frac{\partial \rho_1}{\partial x} + S \delta \rho_1 && x = o \, ; \; t > o \\ &\frac{\partial}{\partial t} (\rho_1 V_A) = - (S D_{11} \frac{\partial \rho_1}{\partial x} + S \delta \rho_1) && x = L \, ; \; t > o \end{aligned} \tag{13}$$

dove con S è stata indicata la superficie utile del setto poroso.

Inoltre al tempo zero si avrà

$$\begin{aligned} &\rho_1 = \rho_1^o \, (B) && x = o \\ & && \qquad t = o \\ &\rho_1 = \rho_1^o \, (A) && x = L \end{aligned} \tag{14}$$

INTEGRAZIONE DELL'EQUAZIONE DI CONTINUITÀ.

Le condizioni di vincolo (13) e (14) sono atte ad esplicitare il profilo di ρ_1 in funzione di x, t, una volta resa possibile l'integrazione della (2) o della (11) per via

analitica. Una complicazione è rappresentata dalle variazioni di V_A e V_B nel tempo; in questo caso le (13) diventano

$$V_B \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = S D_{11} \frac{\partial \rho_1}{\partial x} + \left(S \delta - \frac{\partial V_B}{\partial t}\right) \rho_1 \qquad x = o;\ t > o$$

$$V_A \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -\left[S D_{11} \frac{\partial \rho_1}{\partial x} + \left(S \delta + \frac{\partial V_A}{\partial t}\right) \rho_1\right] \qquad x = L;\ t > o \tag{15}$$

e dal momento che V_A, V_B, anche se il volume dei prelievi può essere accuratamente misurato, dipendono in maniera complessa dalla temperatura e dalla concentrazione, pur ammesso di eliminare l'effetto dell'evaporazione e della diversa volatilità dei componenti, le difficoltà diventano insormontabili se non si assumono alcune ragionevoli approssimazioni. Si ritiene lecito porre cioè

$$-\frac{\partial V_B}{\partial t} = \frac{\partial V_A}{\partial t} = a = \text{cost} \tag{16}$$

cioè

$$V_A = V_O + a t$$
$$V_B = V_O - a t \tag{17}$$

Con l'eq. (16) si viene ad affermare che se il flusso di materia tra i due scomparti A e B provoca variazioni di volume nella miscela, V_A e V_B ne sono influenzati nella stessa misura ma in senso contrario ed è trascurabile la velocità con cui il dislivello di volume tende a riequilibrarsi.

È chiaro che, sostituite le eq. (16), (17) nelle (15), dove compare la somma $V_O \mp at$, il secondo termine può essere trascurato di fronte a V_O, mentre le derivate $\frac{\partial V_A}{\partial t}$, $\frac{\partial V_B}{\partial t}$ non si possono sopprimere all'ultimo termine delle (15) in quanto sono dello stesso ordine di grandezza di S che ingloba l'effetto Soret. Si ritornerà più avanti su questo punto.

Il parametro a della (16) tiene conto anche delle variazioni di volume causate dai prelievi: nei limiti in cui il loro numero è limitato (generalmente cinque al massimo) e il volume di ciascuno di essi altera di poco V_O (si può fare in modo che sia inferiore a $V_O/100$) le condizioni (16) e (17) sono soddisfacenti.

Inoltre è da tenere presente che quando si raggiungono le condizioni stazionarie, diventano irrilevanti le variazioni di volume e così $\lim_{t \to \infty} a = O$: conviene quindi considerare a come parametro costante per ogni intervallo di tempo, per esempio fra un prelievo e l'altro e per tempi lunghi porre $a = O$.

Infine si può aggiungere che in linea di principio si potrebbe ovviare alla molteplicità dei prelievi eseguendo più prove con un unico prelievo a tempi diversi ma l'esperienza non sembra mostrare alcun miglioramento nella precisione dei dati finali.

Per effetto delle (16), (17), le (15) possono essere riunite nella

$$(-1)^{\frac{x}{L}} V_0 \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = S D_{11} \frac{\partial \rho_1}{\partial x} + (S \delta + a) \rho_1 \qquad (18)$$

$$x = O, L; \quad t > o$$

Le equazioni (14), (18), riscritte nelle variabili adimensionali

$$\omega = \frac{x}{L} \qquad (19)$$

$$\eta = \tfrac{1}{2} \beta_0 D_{11} t \qquad (20)$$

con

$$\beta_0 = \frac{2 S}{V_0 L} \qquad (21)$$

diventano rispettivamente

$$\alpha_0 = \frac{\partial \rho_1}{\partial \eta} = \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial \omega^2} + \varepsilon \frac{\partial \rho_1}{\partial \omega} \qquad (22)$$

$$\left.\begin{array}{l} \rho_1 = \rho_1^0 (B) \quad \omega = O \\ \rho_1 = \rho_1^0 (A) \quad \omega = 1 \end{array}\right\} \eta = O \qquad (23)$$

$$(-1)^{\omega} \frac{\partial \rho_1}{\partial \eta} = \frac{\partial \rho_1}{\partial \omega} + \lambda \rho_1 \qquad \omega = 0, 1; \eta > 0 \qquad (24)$$

con, tenendo conto delle eq. (8), (21),

$$\alpha_0 = \frac{S L}{V_0} = \frac{v}{V_0} \qquad (25)$$

$$\varepsilon = \frac{\delta L}{D_{11}} = \sigma_1 \Delta T \qquad (26)$$

$$\lambda = \varepsilon + \mathcal{A} \qquad (27)$$

$$\mathcal{A} = \frac{2 a}{\beta_0 V_0 D_{11}} \qquad (28)$$

Giova riassumere le condizioni limitative cui sono sottoposte le (22), (23), (24), e cioè:

1) Costanza dei coefficienti D_{11}, σ_1 durante l'intera prova.

2) Il volume V degli scomparti nel corso della termodiffusione varia linearmente nel tempo. Queste variazioni sono ritenute piccole o comunque tali da non incidere sull'entità del volume dello scomparto mentre non possono essere trascurate

in confronto al termine S δ delle eq. (15), come si deduce dalle esperienze da noi eseguite sulla miscela n. ottano-tetracloroetano di cui si dirà nella parte sperimentale.

3) Soluzioni diluite nel componente 1.

4) L'evaporazione e la diversa volatilità dei componenti non alterano il processo globale.

5) Per tutta la durata dell'esperienza, attraverso il setto poroso viene imposto un gradiente di temperatura lineare e costante.

Di queste condizioni la più drastica è la 1) in quanto i coefficienti D_{11}, σ_1 dipendono in genere dalla concentrazione e dalla temperatura, mentre la 2) è preferibile ad una ipotesi di completa indipendenza dei volumi dalla temperatura e dalla composizione; con ciò invero il contributo all'incertezza sui parametri D_{11}, σ_1 ne verrebbe sensibilmente accresciuto.

L'integrazione della (22), con le condizioni al contorno della forma delle (24), può essere condotta per mezzo delle trasformate di LAPLACE, utilizzando per l'antitrasformazione il teorema dell'inversione. Il procedimento segue le linee riportate nell'appendice della nota [14], nella quale viene risolto il caso della diffusione ternaria isoterma. In questa nota [14] si dimostra come per i valori di α_0 che si incontrano nella pratica sperimentale la soluzione generale, data da una sommatoria di infiniti termini, si può con buona approssimazione ricondurre alla somma dei primi due termini e che questa soluzione è equivalente, dal punto di vista strettamente formale, a porre nell'espressione differenziale di partenza $\alpha_0 = O$. Si può ritenere lecito quindi, anche nel caso della termodiffusione, (l'equazione differenziale e le condizioni al contorno mostrano una stretta analogia) ricercare la soluzione per $\alpha_0 = O$, che in un successivo lavoro sarà messa a confronto con la soluzione completa, con $\alpha_0 \neq O$.

Imponendo dunque la trasformazione di LAPLACE alla eq. (22) con $\alpha_0 = O$ si ha, essendo $\check{\rho}_1$ la trasformata di ρ_1,

$$\check{\rho}_1 = C_1 + C_2 e^{-2\omega} \tag{29}$$

Le costanti c_1 e c_2 vengono ottenute dalle condizioni di vincolo (23), (24). Per quest'ultima si ha, ricordando la regola di trasformazione per la funzione $\partial\rho/\partial\eta$

$$(-1)^{\omega} [s \check{\rho}_1 - \rho_1 (t = o)] = \frac{d \check{\rho}_1}{d \omega} + (\varepsilon + \mathcal{A}) \check{\rho}_1 \qquad \omega = 0,1 \,;\; \eta > o \tag{30}$$

e sostituendo nelle (30) la (29), tenendo presente le (23), si ha

$$\begin{aligned} (s - \varepsilon - \mathcal{A})\, c_1 + (s - \mathcal{A})\, c_2 &= \rho_1^o \,(B) \\ (s + \varepsilon + \mathcal{A})\, c_1 + (s + \mathcal{A})\, e^{-2} c_2 &= \rho_1^o \,(A) \end{aligned} \tag{31}$$

con s il parametro della trasformazione

$$\check{\rho}_1 = \int_0^\infty e^{-s\eta} \rho_1 \, d\eta$$

Risolto il sistema (31) nelle incognite c_1, c_2 e introdotte queste ultime nella (29) si ricava

$$\check{\rho}_1 = \frac{\rho_1^0(A)\,[(s-\varepsilon-\mathcal{A})(e^{-s\omega}-1)-\varepsilon]-\rho_1^0(B)\,[(s+\varepsilon+\mathcal{A})(e^{-s\omega}-e^{-\varepsilon})+\varepsilon\, e^{-\varepsilon}]}{\det} \tag{32}$$

dove det è il determinante dei coefficienti del sistema (31), cioè

$$\det = (e^{-\varepsilon}-1)\, s^2 - \varepsilon\,(e^{-\varepsilon}+1)\, s - \mathcal{A}\,(\varepsilon+\mathcal{A})\,(e^{-\varepsilon}-1) \tag{33}$$

L'equazione (32) deve essere ora invertita per ottenere $\rho_1 = \rho_1(\omega, \eta)$ e a questo scopo si ricorre al teorema dell'inversione ([15])

$$\rho_1 = \frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{\xi\eta}\, \check{\rho}_1(\omega, \xi)\, d\xi \tag{34}$$

dove $\check{\rho}_1(\omega, \xi)$ è il secondo membro della eq. (32) con $s = \xi$. L'integrando della eq. (34) è una funzione a un solo valore che presenta due poli di primo ordine in corrispondenza delle due radici dall'espressione (33) e cioè

$$s_K = -(\tau_1 + (-1)^K \sqrt{\tau_1^2 + \mathcal{A}\lambda}) \qquad K = 1,2$$

$$\tau_1 = \frac{\varepsilon}{2} \Big/ \operatorname{tgh}\frac{\varepsilon}{2} \tag{35}$$

ed i corrispondenti residui R_K saranno

$$R_K = \lim_{\xi \to s_K} (\xi - s_K)\, e^{\xi\eta}\, \check{\rho}_1(\omega, \xi) \qquad K = 1,2 \tag{36}$$

Eseguiti i limiti secondo la eq. (36), dal momento che il secondo membro della (34) è la somma dei residui R_K $(K = 1,2)$, si avrà

$$\rho_1 = \frac{1}{2(1-e^{-\varepsilon})\sqrt{\tau_1^2+\lambda\mathcal{A}}} \sum_{K=1,2} \frac{e^{s_K\eta}}{(-1)^K} \Big\{ \rho_1^0(A)\,[(s_K-\lambda)(e^{-\varepsilon\omega}-1)-\varepsilon] - \\ - \rho_1^0(B)\, e^{-\varepsilon}\,](s_K+\lambda)(e^{-\varepsilon(\omega-1)}-1)+\varepsilon] \Big\} \tag{37}$$

mentre la differenza di densità per il componente 1 tra i due scomparti B ed A risulta, ponendo nella eq. (37) successivamente $\omega = 0$ e $\omega = 1$,

$$\Delta\rho_1 = \frac{1}{2\sqrt{\tau_1^2+\mathcal{A}\lambda}} \sum_{K=1,2} \frac{e^{s_K\eta}}{(-1)^{K+1}} [\rho_1^0(B)(s_K+\lambda) - \rho_1^0(A)(s_K-\lambda)] \tag{38}$$

È da notare come al tempo $t = O$ ($\eta = O$) il profilo di concentrazione lungo il setto non sia lineare, contrariamente all'andamento della temperatura. Questo 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 (37) 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 $\Delta \rho_1^0 = O$ $(\rho_1^0(A) = \rho_1^0(B) = \rho_1^0)$ la (38) diventa

$$\Delta \rho_1 = \frac{\lambda \rho_1^0}{\sqrt{\tau_1^2 + \mathcal{A} \lambda}} \sum_{K=1,2} \frac{e^{s_K \eta}}{(-1)^{K+1}} \tag{39}$$

mentre quando $\Delta e_1^0 \neq O$ ma il parametro $\mathcal{A}$ è nullo si ottiene

$$\Delta \rho_1 = \frac{\varepsilon \bar{\rho}_1^0}{\tau_1} (1 - e^{-\varepsilon \tau_1 \eta}) + \Delta \rho_1^0 e^{-\varepsilon \tau_1 \eta} \tag{40}$$

con

$$\bar{\rho}_1^0 = \frac{\rho_1^0(A) + \rho_1^0(B)}{2} \tag{41}$$

Infine per $\mathcal{A}, \Delta \rho_1^0 = O$ la (38) prende la forma

$$\Delta \rho_1 = \frac{\varepsilon \rho_1^0}{\tau_1} (1 - e^{-\varepsilon \tau_1 \eta}) \tag{42}$$

Per i valori di ε ricavati dalle nostre esperienze, le eq. (38-42) possano essere riscritte ponendo $\tau_1 = 1$ (l'andamento delle funzioni ne risulta modificato solo in maniera impercettibile come è stato verificato confrontando le funzioni); quindi

$$\Delta \rho_1 = \frac{1}{2\sqrt{1 + \mathcal{A} \lambda}} \sum_{K=1,2} \frac{e^{s_K(1) \eta}}{(-1)^{K+1}} [\rho_1^0(B)(s_K(1) + \lambda) - \rho_1^0(A)(s_K(1) - \lambda)] \tag{43}$$

$$\mathcal{A}, \Delta, \rho_1^0 \neq o$$

$$\Delta \rho_1 = \frac{\lambda \rho_1^0}{\sqrt{1 + A \lambda}} \sum_{K=1,2} \frac{e^{s_K(1) \eta}}{(-1)^{K+1}} \tag{44}$$

$$\mathcal{A} \neq o, \ \Delta \rho_1^0 = o$$

$$\Delta \rho_1 = \varepsilon \bar{\rho}_1^0 (1 - e^{-\varepsilon \eta}) + \Delta e_1^0 e^{-\varepsilon \eta} \tag{45}$$

$$\mathcal{A} = o, \ \Delta \rho_1^0 \neq o$$

$$\Delta \rho_1 = \varepsilon \rho_1^0 (1 - e^{-\varepsilon \eta}) \tag{46}$$

$$\mathcal{A}, \ \Delta \rho_1^0 = o$$

con

$$s_K(1) = -(1 + (-1)^K \sqrt{1 + \mathcal{A} \lambda})$$

L'eq. (46) diventa anche

$$\Delta \rho_1 = \Delta \rho_{1\infty} (1 - e^{-z\eta}) \tag{47}$$

con

$$\Delta \rho_{1\infty} = \varepsilon \rho_1^0 \tag{48}$$

Ma l'eq. (47), nella quale viene trascurata ogni influenza della temperatura e della concentrazione sul volume, è suscettibile di essere scritta in modo da far comparire, al posto della densità, la frazione molare N_1; infatti per definizione

$$\rho_1 = \frac{N_1 M_1}{N_1 \overline{V}_1 + N_2 \overline{V}_2} \tag{49}$$

dove

$\overline{V}_1, \overline{V}_2$ = volumi molari parziali dei componenti

M_1 = peso molecolare del componente 1

e le approssimazioni che portano alla (47) danno coerentemente

$$\overline{V}_1 = \overline{V}_2 = v_M = \text{cost} \tag{50}$$

dove v_M è il volume molare dei componenti, cioè

$$\rho_1 = \frac{M_1}{v_M} N_1 \tag{51}$$

e quindi la (47) diviene

$$\Delta N_1 = N_1^0 \varepsilon (1 - e^{-z\eta}) \tag{52}$$

oppure, tenendo conto della eq. (20)

$$\Delta N_1 = \Delta N_{1\infty} (1 - e^{-z\eta}) \tag{53}$$

dove

$$\Delta N_{1\infty} = N_1^0 \varepsilon \tag{54}$$

è la differenza di frazione molare corrispondente alle condizioni stazionarie, mentre β_0 che compare in η, vedi eq. (20), è la costante di cella desunta da misure di diffusione ordinaria usando la stessa cella di termodiffusione. L'eq. (53) coincide con quella otte-

nuta da Di Cave et all. (7) (eccetto che nel termine β_0 che è definito in (7) in modo da tener conto delle variazioni di volume) ma il procedimento è diverso da quello qui di seguito: in particolare l'equazione del flusso è scritta in (7) considerando il riferimento baricentrico; inoltre le approssimazioni ivi introdotte conducono direttamente ad una equazione del tipo della (53) senza passare attraverso l'eq. (38), indubbiamente più rigorosa nel senso che l'effetto delle variazioni di volume negli scomparti, che fanno capo ad $\mathcal{A}$, è stato considerato, nell'ambito di approssimazioni ragionevoli, subito all'inizio nelle equazioni differenziali di bilancio.

Le eq. (43-46) saranno utilizzate per ricavare dai dati sperimentali $\Delta \rho_1$, t i valori di D_{11}, ε con un procedimento di minimi quadrati. L'influenza di $\mathcal{A}$ e $\Delta \rho_1^0$ sui valori finali di D_{11}, ε dipenderà dall'entità dei singoli termini ma si possono fin d'ora anticipare alcune considerazioni.

Per quanto riguarda il calcolo di $\mathcal{A}$, eq. (28), il punto cruciale è la valutazione di a: infatti occorrerà convertire i dati primari di concentrazione, espressi in unità di indice di rifrazione, nei corrispondenti valori di densità; da questi ultimi con un bilancio di massa globale nella cella è possibile, note le densità, risalire ai volumi degli scomparti nei vari tempi e quindi ad a secondo la (17). Le incertezze sui valori di indice di rifrazione e la propagazione degli errori portano a valori di $\mathcal{A}$, in funzione del tempo, piuttosto dispersi; ma questi, se non permettono un calcolo rigoroso di ε consentono tuttavia di ricavare l'incidenza di $\mathcal{A}$ sull'effetto Soret. In definitiva quindi le incertezze analitiche giocano un doppio ruolo negativo sulla valutazione di ε: da una parte l'errore sulle concentrazioni e dall'altra l'indeterminazione del parametro $\mathcal{A}$. Seguendo il procedimento suindicato si ricava per a, ritenuto costante in ogni intervallo di tempo Δt tra un prelievo e l'altro,

$$A_j = 2 \frac{\Delta V_j}{\Delta t_j} \frac{1}{\beta_0 V_0 D_{11}} \tag{55}$$

$$\Delta V_1 = \left(V_0 + \frac{v}{2}\right) \frac{\rho_2^{(1)}(B) - \rho_2^0(B) + \rho_2^{(1)}(A) - \rho_2^0(A)}{\rho_2^{(1)}(B) - \rho_2^{(1)}(A)} \tag{56}$$

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

$$n = 2, 3, \ldots \tag{57}$$

dove

j = numero d'ordine del prelievo

ΔV_j = variazione del volume nell'intervallo di tempo Δt_j (cioè tra il tempo subito dopo il prelievo e quello subito prima del successivo)

v_p = volume del prelievo (esso non figura in ΔV_1 in quanto il volume e la concentrazione al tempo $t = 0$ sono note e quindi non è richiesto il prelievo del campione dalla cella)

Nelle eq. (56) e (57) si è eseguito il bilancio materiale sul componente 2 (tetracloroetano, che si concentra al piatto freddo) perché l'altro componente dà origine nel calcolo di ΔV_j, a forme indeterminate del tipo 0/0 estremamente sensibili alla dispersione dei dati sperimentali.

L'influenza di $\Delta \rho_1^0$ su D_{11}, ε può essere invece valutata quantitativamente; inoltre la variazione di densità con la temperatura nei due scomparti A e B non potrà generalmente essere trascurata se ΔT è dell'ordine di qualche decina di gradi centigradi.

Le complicazioni che sono legate a $\Delta \rho_1^0 \neq 0$ potrebbero essere superate o correggendo con l'ausilio dei dati di Tab. 2 le concentrazioni $\rho_1^0(A)$, $\rho_1^0(B)$ in modo che, nonostante il gradiente di temperatura, $\Delta \rho_1^0 = 0$, ma gli errori così introdotti non giustificano questo modo di procedere; oppure esprimendo l'equazione di lavoro (11) in termini, per esempio, di frazione molare invariante con la temperatura ma questo ultimo vantaggio comporta una maggior complessità dell'equazione differenziale, come risulta evidente nella nota di Bierlein ([16]) che ha eseguito l'integrazione dell'equazione di continuità in termini di frazione molare per una miscela binaria sottoposta a termodiffusione, considerando il modello di una cella a piatti paralleli.

È da notare infine che l'eq. (45) in condizioni isoterme viene ricondotta alla nota equazione della diffusione ordinaria per sistemi a due componenti.

$$\Delta \rho_1 = \Delta \rho_1^0 e^{-\beta_1 D_{11} t}$$

Parte sperimentale

La cella di misura, da noi costruita secondo i suggerimenti emersi dalla trattazione teorica e riportata in Fig. 2, è del tipo a scomparti separati da un setto poroso verticale ([7], [17]). È costruita in acciaio inossidabile 18/8; gli scomparti A e B sono ispezionabili dall'esterno tramite due finestre in vetro saldate all'acciaio col collante epossidico. Questo particolare permette principalmente di controllare il riempimento, l'entità dell'agitazione e soprattutto l'eventuale presenza di bolle d'aria sul setto ed ogni incoveniente collegato a questi fenomeni. Il setto è costituito in vetro poroso G 4 direttamente saldato ad una corona circolare pure in vetro. La velocità di agitazione magnetica può essere variata con l'ausilio di motori passo-passo a 4 fasi (giri al minuto 40-300). La termostatazione della cella è stata effettuata tramite un termostato Tempunit TU 12, per lo scomparto B (caldo), mentre per quello A si è usato un criostato Colora N B entrambi di precisione 0,01 °C; il controllo della temperatura nei due scomparti della cella è affidato a due termocoppie inserite all'interno degli scomparti.

La misura della concentrazione viene fatta con un rifrattometro di Abbe della Galileo, termostato a 25 ± 0,01 °C, prelevando dai fori indicati in fig. 2 circa 0,05 cm³ di soluzione per ogni prelievo. Si è limitato il numero dei prelievi per ogni prova a 5: essendo la capacità di ogni scomparto di circa 6 cm³, la variazione massima di volume è ~ 4 %.

La miscela studiata è costituita da n. ottano (1)-tetracloroetano (2) (1, 1, 2, 2 tetracloroetano), prodotti C. Erba R P, alle frazioni molari iniziali $N_1^0 \simeq 0{,}2$;

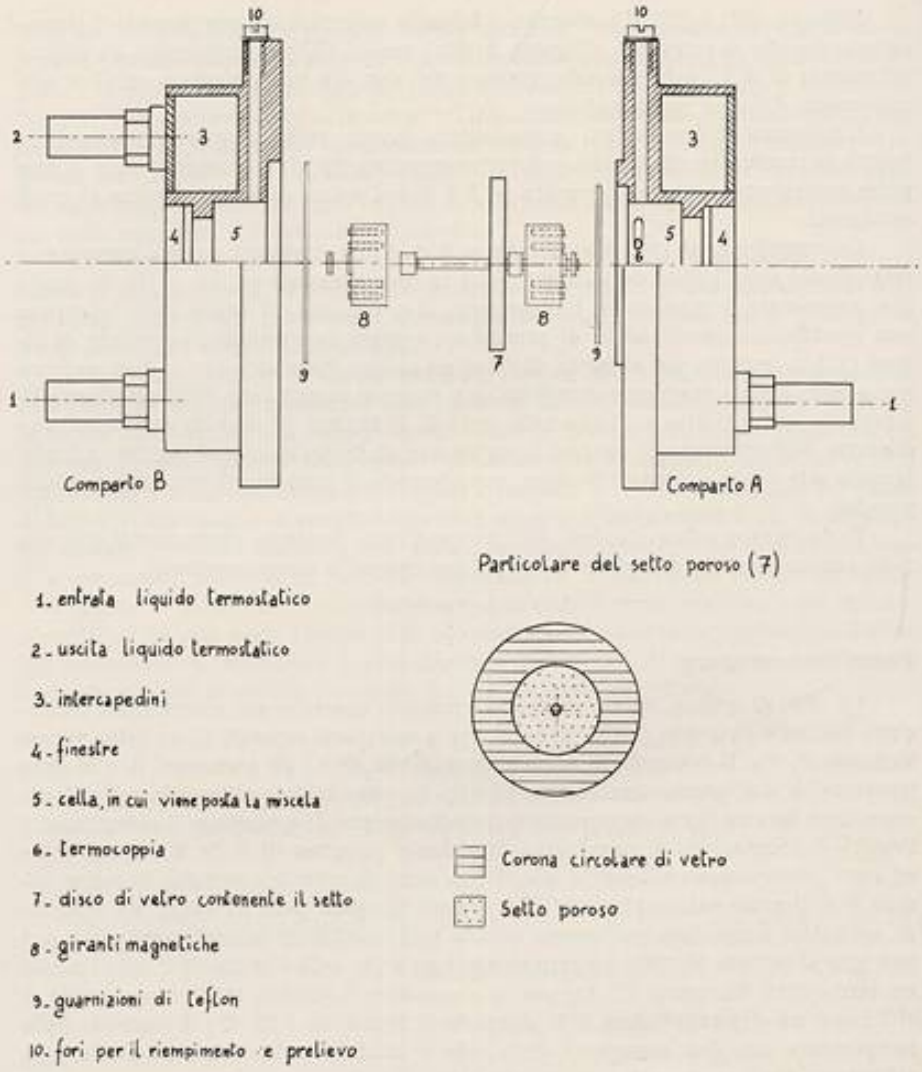


Fig. 2. - Cella di termodiffusione.

0,3 ; 0,4 ; 0,5 (si è scelto come componente 1 quello che migra al piatto caldo, cioè il n. ottano).

Come valore della temperatura media si è preso $T_m = 25$ °C, con $\Delta T = 20$ °C.

La Tab. 1 raccoglie i valori degli indici di rifrazione n_D^{25} delle soluzioni dei due scomparti A e B ai vari tempi di prelievo dei campioni. La Tab. 2 mostra i va-

TABELLA I

Valori degli indici di rifrazione alla temperatura di 25° C, n_D^{25}, delle soluzioni nei due scomparti A e B della cella al variare del tempo t (sec) per la miscela n. ottano (1)-tetracloroetano (2) a diverse frazioni molari iniziali N_1^0 del n. ottano, con $\Delta T = 20°$ C.

$N_1^0 = 0,2265$	n° ordine prova	t	n_D^{25} (B)	n_D^{25} (A)
	1	18000	1,4634	1,4637
	1	73500	1,4628	1,4642
	1	168600	1,4623	1,4647
	2	84600	1,4626	1,4643
	2	249000	1,4623	1,4649
	3	62700	1,4629	1,4640
	3	95400	1,4628	1,4646
	3	146100	1,4624	1,4647
	3	231300	1,4623$_5$	1,4648$_5$
	4	10200	1,4636	1,4638
	4	24000	1,4634	1,4639
	4	36000	1,4633	1,4641
	4	262200	1,4624$_5$	1,4650$_5$
$N_1^0 = 0,2975$				
	1	17400	1,4538	1,4543
	1	26700	1,4537	1,4546
	1	80100	1,4533	1,4554
	1	89100	1,4532	1,4554
	1	344100	1,4528	1,4557
	2	62400	1,4536	1,4553
	2	97800	1,4533	1,4555
	2	144000	1,4532	1,4559
	2	158400	1,4530	1,4558
	2	172800	1,4531	1,4558
$N_1^0 = 0,3906$				
	1	21600	1,4435	1,4444
	1	86400	1,4430	1,4448
	1	165600	1,4426	1,4450
	1	336600	1,4423	1,4450
	2	18300	1,4433	1,4438
	2	30000	1,4433	1,4441
	2	94200	1,4429	1,4448
	2	114900	1,4427	1,4448
	3	52800	1,4431	1,4444
	3	79500	1,4427	1,4444$_5$
	3	144300	1,4424	1,4447

segue TABELLA 1

$N_1^* = 0,5020$	n° ordine prova	t	n_D^{25} (B)	n_D^{25} (A)
	1	11400	1,4328	1,4333
	1	22500	1,4321	1,4330
	1	33000	1,4321	1,4335
	1	85200	1,4319	1,4340
	1	111600	$1,4316_5$	1,4341
	2	47100	1,4314	1,4327
	2	57900	1,4324	1,4340
	2	235200	1,4317	1,4344
	3	51300	1,4326	1,4342
	3	58500	1,4323	1,4341
	3	66600	1,4322	$1,4341_5$
	3	75600	1,4321	$1,4343_5$
	3	87300	1,4320	1,4342

TABELLA 2

VALORI DELLA DENSITÀ DEL n. OTTANO, ρ_1 (G/CM³) E DEL TETRACLOROETANO, ρ_2 (G/CM³), AL VARIARE DELLA FRAZIONE MOLARE DELLA MISCELA N_1, ALLE TEMPERATURE T = 15 ; 20 ; 25 ; 30 ; 35 °C.

T° C	$N_1 = 0,21265$	$N_1 = 0,29545$	$N_1 = 0,39060$	$N_1 = 0,49077$	$N_1 = 0,59788$	
15	0,20840	0,27788	0,35186	0,42330	0,49198	ρ_1
	1,13393	0,97376	0,80670	0,64548	0,48980	ρ_2
20	0,20732	0,27641	0,34999	0,42103	0,48931	ρ_1
	1,12806	0,96864	0,80242	0,64202	0,48714	ρ_2
25	0,20619	0,27493	0,34808	0,41870	0,48655	ρ_1
	1,12191	0,96343	0,79806	0,63846	0,48440	ρ_2
30	0,20510	0,27343	0,34614	0,41632	0,48376	ρ_1
	1,11595	0,95819	0,79360	0,63483	0,48161	ρ_2
35	0,20396	0,27189	0,34413	0,41388	0,48090	ρ_1
	1,10973	0,95278	0,78900	0,63112	0,47877	ρ_2

lori di densità ρ_1 (g/cm³) del n. ottano e ρ_2 (g/cm³) del tetracloroetano, ottenute per via picnometrica a varie frazioni molari N_1 e alle temperature di 15 ; 20 ; 25 ; 30 ; 35 °C e si è trovato che per la miscela in esame la densità dell'n. ottano, ρ_1^{25} alla temperatura di 25 °C, segue con buona approssimazione, nell'intervallo di composizione studiato, una dipendenza lineare dall'indice di rifrazione della miscela

$$\rho_1^{25} = 10{,}8559 - 7{,}2780 \; n_D^{25} \tag{59}$$

Dalla conoscenza della eq. (59) e della Tab. 2 è possibile costruire i grafici di Fig. 3, 4, 5, 6 che mostrano l'andamento di $\Delta \rho_1$ in funzione del tempo t per le varie miscele.

Il picnometro usato ([18]) ha permesso di ottenere valori di densità con una precisione dell'ordine di $\sim 10^{-4}$ e di misurare la densità di uno stesso campione alle varie temperature, riducendo notevolmente gli errori sperimentali.

È ora possibile utilizzare le equazioni (43-46) per ricavare dai dati sperimentali i valori dei parametri incogniti ε (e quindi il coefficiente di Soret σ_1) e D_{11}. Si è operato col procedimento dei minimi quadrati ([19]) eseguendo i calcoli con l'elaboratore elettronico CDC 6600 del Centro di Calcolo Interuniversitario dell'Italia Nord-Orientale (Bologna).

Le istruzioni Fortran per il calcolo dei parametri della termodiffusione sono riportate nella Tab. 3 per il caso $\mathcal{A}$, $\Delta \rho_1^0 \neq 0$ alle varie frazioni molari N_1^0.

I risultati appaiono nella Tab. 4, con $\mathcal{A}$ che assume i seguenti valori: -10^{-4}; -10^{-2}; -10^{-3}; 0. Le curve interpolanti, calcolate in corrispondenza dei valori di $\mathcal{A}$, con $\Delta \rho_1^0 = 0$ e $\Delta \rho_1^0 \neq 0$, sono state tracciate nelle Fig. 3, 4, 5, 6, relative ai punti sperimentali : nei limiti delle approssimazioni con cui sono stati costruiti i grafici e per gli intervalli di tempo delle prove, le curve ottenute per i diversi valori di $\mathcal{A}$ si sovrappongono. Naturalmente per tempi molto lunghi le curve tenderanno a divergere come si può desumere da uno studio analitico delle funzioni (43-46).

Nella Tab. 4 figura anche il parametro σ_1' definito dalla equazione di flusso ([16])

$$-j_1 = c\,D \left(\frac{\partial N_1}{\partial x} - \sigma_1' \, N_1 \, (1 - N_1) \frac{\partial T}{\partial x} \right) \tag{60}$$

dove

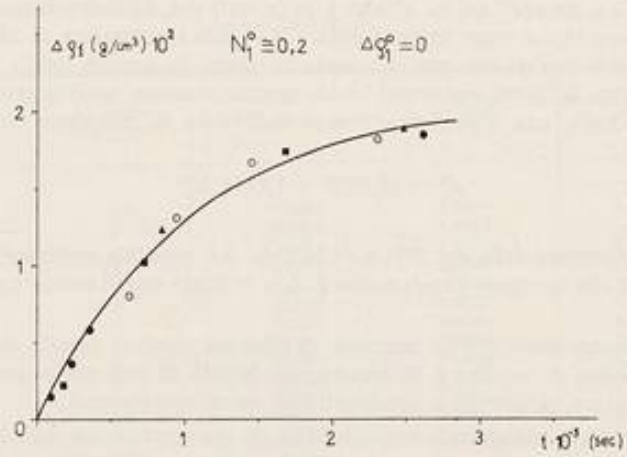
j_1 = flusso molare del componente 1 (mole/cm² sec)

c = concentrazione della miscela (mole/cm³)

D = coefficiente di diffusione nella definizione (60)

Uguagliando i flussi delle eq. (6), (60) si ricava il seguente legame tra σ_1' e σ_1

$$\sigma_1' = \frac{M_1 \, N_1}{(1 - N_1) \, \rho_1 \, V_2} \tag{61}$$



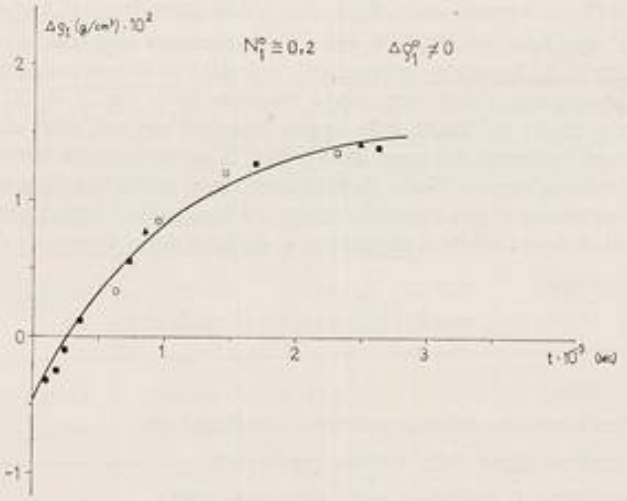


Fig. 3 e 3 bis. - Andamento della differenza $\Delta \rho_1$ di densità del componente 1 tra lo scomparto caldo (B) e quello freddo (A) per la miscela n. ottano (1)-tetracloroetano (2), alla frazione molare iniziale $N_1^\circ \simeq 0{,}2$, con $\Delta T = 20^\circ$ C, tenendo conto della dipendenza di ρ_1 dalla temperatura, $\Delta \rho_1^\circ \neq 0$, e trascurandola, $\Delta \rho_1^\circ = 0$; le curve interpolanti sono state ottenute con procedimento di minimi quadrati utilizzando le eq. (43-46).

L'eq. (61), ottenuta assumendo che sia lecito sostituire i volumi parziali molari $\bar{V}_K$ coi volumi molari V_K, permette il confronto dei nostri dati con quelli degli autori che esprimono i risultati dell'effetto Soret in termini di σ_1' oppure di $\alpha_T = \sigma_1' T_m$.

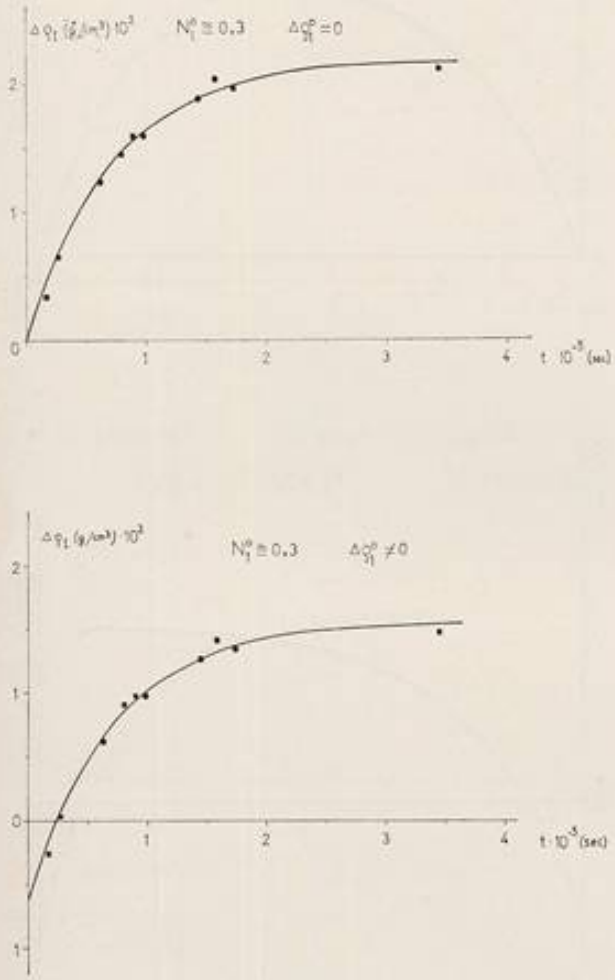
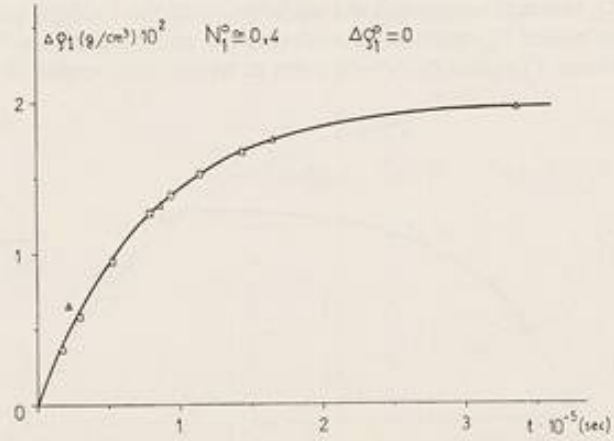


Fig. 4e 4 bis. - Andamento della differenza $\Delta\rho_1$ di densità del componente 1 tra lo scomparto caldo (B) e quello freddo (A) per la miscela n. ottano (1)-tetracloroetano (2), alla frazione molare iniziale $N^0_1 \simeq 0{,}3$, con $\Delta T = 20^0$ C, tenendo conto della dipendenza di ρ_1 dalla temperatura, $\Delta\rho_1^0, \neq 0$, e trascurandola, $\Delta\rho_1^0 = 0$; le curve interpolanti sono state ottenute con procedimento di minimi quadrati utilizzando le eq. (43-46).



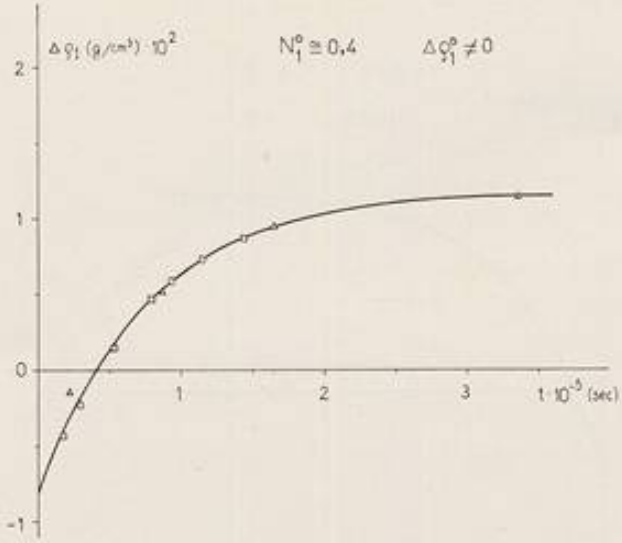
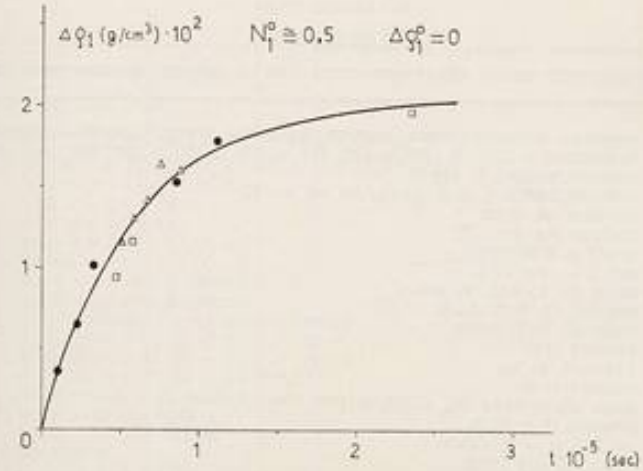


Fig. 5 e 5 bis. - Andamento della differenza $\Delta \rho_1$ di densità del componente 1 tra lo scomparto caldo (B e quello freddo (A) per la miscela n. ottano (1)-tetracloroetano (2), alla frazione molare iniziale $N_1^0 \simeq 0{,}4$, con $\Delta T = 20°$ C, tenendo conto della dipendenza di ρ_1 dalla temperatura, $\Delta \rho_1^0 \neq 0$ e trascurandola, $\Delta \rho_1^0 = 0$; le curve interpolanti sono state ottenute con procedimento di minimi quadrati utilizzando le eq. (43-46).



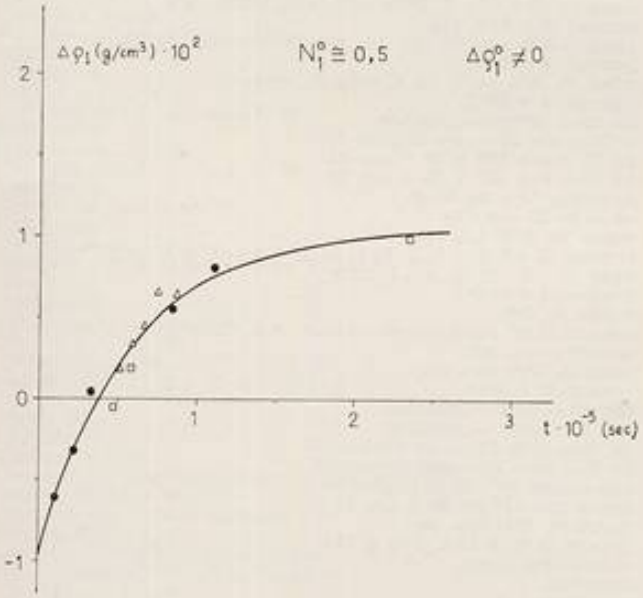


Fig. 6 e 6 bis. - Andamento della differenza $\Delta \rho_1$ di densità del componente 1 tra lo scomparto caldo (B) e quello freddo (A) per la miscela n. ottano (1)-tetracloroetano (2), alla frazione molare iniziale $N_1^0 \simeq 0{,}5$, con $\Delta T = 20°$ C, tenendo conto della dipendenza di ρ_1 dalla temperatura, $\Delta \rho_1^0 \neq 0$, e trascurandola, $\Delta \rho_1^0 \doteq 0$; le curve interpolanti sono state ottenute con procedimento di minimi quadrati utilizzando le eq. (43-46).

TABELLA 3

CALCOLO DEI PARAMETRI DELLA TERMODIFFUSIONE PER LA MISCELA B-OTTANO-TETRACLOROETANO

```
      PROGRAM MINOLIN (INPUT, OUTPUT, TAPE 5 = INPUT, TAPE 6 = OUTPUT)
      DIMENSION T (20), Y (20), C (20, 20), B (2), A (2), D (20, 20), ABA (20)
      COMMON/BK/EPS 1, EPS 2
      COMMON/BKH/C 0, C 1, BETA, RO 35, RO 15
      COMMON/BK 5/RR
      COMMON/BK 4/XI (2)
      EPS 1 = 0.0000001
      EPS 2 = EPS 1
      READ (5, 1) EPS, M, NMAX
1     FORMAT (E 10.3, 2 I 5)
      READ (5, 301) NEXP
301   FORMAT (I 5)
      READ (5, 4) NA
4     FORMAT (I 5)
      READ (5, 6) (ABA (I), I = 1, NA)
6     FORMAT (5 F 10.0)
      DO 333 II = 1, NEXP
      READ (5, 69) XOTT
69    FORMAT (F 10.0)
      WRITE (6, 71) XOTT
71    FORMAT (1 H 1,//, 2 X, * FRAZ. MOL. OTTANO = *, E 15.8,//)
      READ (5, 2) C 0, C 1, BETA, AOR, CAN, RZERO, MIS
2     FORMAT (6 F 10.0, I 5)
      READ (5,800) AOR 15, CAN 15, AOR 25, CAN 25, AOR 35, CAN 35
800   FORMAT (6 F 10.0)
      READ (5, 307) AN 1, AM 1, VMOL 2, DELTAT
307   FORMAT (4 F 10.0)
      RO 25 = (RZERO — AOR)/CAN
      X 25 = (RO 25 — AOR 25)/CAN 25
      RO 35 = CAN 35* X 25 + AOR 35
      RO 15 = CAN 15* X 25 + AOR 15
      AA = (RO 15 + RO 35)/2.
      BB = RO 35 — RO 15
      WRITE (6, 400) AA, BB
400   FORMAT (5 X,* A = *, E 15.8, 10 X, * B = *, E 15.8,//)
      READ (5, 101) (T (I), I = 1, MIS)
101   FORMAT (5 F 10.0)
      WRITE (6, 200)
200   FORMAT (2 X* DENS. PIATTO CALDO*, 5 X, *DENS. PIATTO FREDDO*,//)
      DO 105 I = 1, MIS
      READ (5, 102) RDF, RDC
102   FORMAT (2 F 10.0)
      ROF 25 = (RDF — AOR)/CAN
      ROC 25 = (RDC — AOR)/CAN
      XF 25 = (ROF 25 — AOR 25)/CAN 25
      XC 25 = (ROC 25 — AOR 25)/CAN 25
      ROB = (CAN 35* XC 25 + AOR 35)
      ROA = CAN 15* XF 25 + AOR 15
      WRITE (6, 201) ROB, ROA
201   FORMAT (5 X, E 15.8, 5 X, E 15.8)
      Y (I) = ROB — ROA
105   CONTINUE
      DO 999 KI = 1, NA
      RR = ABA (KI)
      WRITE (6, 869) RR
869   FORMAT (//, 2 X, *  A = *, F 10.6,//)
      WRITE (6, 23)
23    FORMAT (     //, 18 X, *INCREMENTO DI C 0*, 17 X, *C 0*, 19 X, *INCREMENTO DI C
        11*, 17 X, *C 1*, //)
      N = 1
```

segue TABELLA 3

```
100   CONTINUE
      DO 5 I = 1, M
      B (I) = 0.
      DO 5 J = 1, M
  5   C (I, J) = 0.
      DO 50 I = 1, MIS
      X = T (I)
      DER 1 = FC 0 (X)
      DER 2 = FC 1 (X)
      FUN = F (X)
      RESTO = FUN — Y (I)
      RE 1 = — DER 1 *RESTO
      RE 2 = — DER 2* RESTO
C     SI COSTRUISCE LA MATRICE NORMALE
      C (1, 1) = C (1, 1) + DER 1* *2
      C (2, 1) = C (2, 1) + DER 1* DER 2
      C (2, 2) = C (2, 2) + DER* *2
C     SI COSTRUISCE LA MATRICE DEI COEFFICIENTI
      B (1) = B (1) + RE 1
      B (2) = B (2) + RE 2
 50   CONTINUE
      C (1, 2) = C (2, 1)
      CALL INVERSE (C, D, M)
      DO 55 I = 1, M
      A (I) = 0.0
      DO 54 J = I, M
      A (I) = A (I) + D (I, J)* B (J)
 54   CONTINUE
 55   CONTINUE
      EPS 1 = A (1)/C 0
      IF (ABS (EPS 1). LT. EPS) 8, 70
  8   CONTINUE
      EPS 2 = A (2)/C 1
      IF (ABS (EPS 2). LT. EPS) 9, 70
 70   CONTINUE
      IF (N. LE. NMAX) 99, 90
 90   CONTINUE
      WRITE (6, 13)
 13   FORMAT (///, 2 X, *NON TROVA SOLUZIONI*//)
      GO TO 777
 99   CONTINUE
      C 0 = C 0 + A (1)
      C 1 = C 1 + A (2)
      WRITE (6, 24) N, A (1), C 0, A (2), C 1
 24   FORMAT (5 X, I 5, 4 (7 X, E 20.13))
      N = N + 1
      GOTO 100
  9   CONTINUE
      WRITE (6, 11)
 11   FORMAT (//, 2 X, *VALORI DELLE COSTANTI*//)
      WRITE (6, 12) C 0, C 1
 12   FORMAT (///, 2 (5 X, E 20.13))
      WRITE (6,89)
 89   FORMAT (//, 5 X,*     V. CALCOLATO     *, 5 X,*     V. SPERIMENTALE     *5 X,
     1*        SCARTO     *, 15 X, *TEMPO*)
      DO 505 I = 1, MIS
      X = T (I)
      FUN = F (X)
      RESTO 1 = F (X) — Y (I)
      WRITE (6, 88) FUN, Y (I), RESTO 1, X
 88   FORMAT (///, 3 (5 X, E 20, 13). 18 X, F 10.0)
505   CONTINUE
      SIGMA = C 0/DELTAT
```

segue TABELLA 3

```
      SIGMA 1 = AN 1*AM 1*SIGMA/((1. — AN 1)*AA*VMOL 2)
      WRITE (6, 302)
302   FORMAT (//, 5 X,*COEFFICIENTE DI SORET*,//)
      WRITE (6, 303) SIGMA 1
303   FORMAT (5 X, E 20.13)
777   CONTINUE
999   CONTINUE
333   CONTINUE
      STOP
      END
      SUBROUTINE INVERSE (A, B, N)
      DIMENSION A (20, 20), B (20, 20)
      COMMON/BK/EPS 1, EPS 2
      EPS = (AMIN 1 (EPS 1, EPS 2))/10.
      DO 6 I = 1, N
      DO 5 J = 1, N
      IF (I — J) 4, 3, 4
 3    B (I, J) = 1.0
      GO TO 5
 4    B (I, J) = 0.0
 5    CONTINUE
 6    CONTINUE
      DEL = 1.0
      DO 45 K = 1, N
      IF (K — N) 12, 30, 30
 12   IMAX = K
      AMAX = ABS (A (K, K))
      KP 1 = K + 1
      DO 20 I = KP 1, N
      IF (AMAX — ABS (A (I, K))) 15, 20, 20
 15   IMAX = I
      AMAX = ABS (A (I, K))
 20   CONTINUE
      IF (IMAX — K) 25, 30, 25
 25   DO 29 J = 1, N
      ATMP = A (IMAX, J)
      A (IMAX, J) = A (K, J)
      A (K, J) = ATMP
      BTMP = B (IMAX, J)
      B (IMAX, J) = B (K, J)
 29   B (K, J) = BTMP
      DEL = — DEL
 30   CONTINUE
      IF (ABS (A (K, K)) — EPS) 93, 93, 35
 35   DEL = A (K, K)* DEL
      DIV = A (K, K)
      DO 38 J = 1, N
      A (K, J) = A (K, J)/DIV
 38   B (K, J) = B (K, J)/DIV
      DO 43 I = 1, N
      AMULT = A (I, K)
      IF (I — K) 39, 43, 39
 39   DO 42 J = 1, N
      A (I, J) = A (I, J) — AMULT*A (K, J)
 42   B (I, J) = B (I, J) — AMULT * B (K, J)
 43   CONTINUE
 45   CONTINUE
 99   RETURN
 93   WRITE (6, 113) K
      GO TO 99
113   FORMAT (* MATRICE SINGOLARE PER K = *, I 2)
      END
```

segue TABELLA 3

```
      FUNCTION F (X)
      COMMON/BKH/C 0, C 1, BETA, RO 35, RO 15
      COMMON/BK 5/RR
      COMMON/BK 4/ XI (2)
      ETA = BETA/2.*C 1*X
      TERM 1 = C 0 + RR
      TERM 2 = SQRT (1. + RR*TERM 1)
      TERM 3 = 0.
      DO 5 K = 1, 2
      XI (K) = — (1. + (— 1.)**K*TERM 2)
      TERM 3 = TERM 3 + EXP (XI (K)* ETA)/(— 1.)** (K + 1)* (RO 35* (XI (K) +
     2 TERM 1) — RO 15* (XI (K) — TERM 1))
5     CONTINUE
      TERM 4 = 1./(2.* TERM 2)
      F = TERM 4* TERM 3
      RETURN
      END
      FUNCTION FC 0 (X)
      COMMON/BKH/C 0, C 1, BETA, RO 35, RO 15
      COMMON/BK 5/RR
      COMMON/BK 4/XI (2)
      ETA = BETA/2.* C 1* X
      TERM 1 = C 0 + RR
      TERM 2 = SQRT (1. + RR* TERM 1)
      TERM 3 = 0.
      DO 5 K = 1, 2
      XI (K) = — (1. + (— 1.)** K* TERM 2)
      TERM 3 = TERM 3 + EXP (XI (K)* ETA)/(— 1.)** (K + 1)* (RO 35* (XI (K) +
     1 TERM 1) — RO 15* (XI (K) — TERM 1))
5     CONTINUE
      TERM 4 = 1./(2.* TERM 2)
      TERM 8 = RR/(— 4.* SQRT ((1. + RR + TERM 1)** 3))
      TERM 9 = TERM 8* TERM 3
      TERM 6 = RR* ETA/(2.* TERM 2)
      TERM = RR/(2.* TERM 2)
      TERM 7 = EXP (XI (1)* ETA)* TERM 6* (RO 35* (XI (1) + TERM 1) — RO 15*
     1 (XI (1) — TERM 1))
      TERM 10 = EXP (XI (2)* ETA)* (— TERM 6)* (RO 35* (XI (2) + TERM 1) —
     1 RO 15* (XI (2) — TERM 1))
      TERM 11 = (TERM 7 — TERM 10)* TERM 4
      TERM 12 = EXP (XI (1)* ETA* (RO 35* (TERM + 1.) — RO 15* (TERM — 1.))
      TERM 13 = EXP (XI (2)* ETA)* (RO 35* (— TERM + 1.) — RO 15* (— TERM — 1.))
      TERM 14 = (TERM 12 — TERM 13)* TERM 4
      FCO = TERM 9 + TERM 11 + TERM 14
      RETURN
      END
      FUNCTION FC1 (X)
      COMMON/BKH/C 0, C 1, BETA, RO 35, RO 15
      COMMON/BK 5/RR
      COMMON/BK 4/XI (2)
      ETA = BETA/2.* C 1* X
      TERM 1 = C 0 + RR
      TERM 2 = SQRT (1. + RR* TERM 1)
      TERM 3 = 0.
      DO 5 K = 1, 2
      XI (K) = — (1. + (— 1.)** K* TERM 2)
      TERM 3 = TERM 3 + EXP (XI (K)* ETA)/ (— 1.)** (K + 1)* (RO 35* (XI (K) +
     1 TERM 1) — RO 15*(XI (K) — TERM)) *XI (K)
5     CONTINUE
      TERM 4 = 1./(2.* TERM 2)
      FC 1 = TERM 4* BETA/2.* X* TERM 3
      RETURN
      END
```

TABELLA 4

VALORI DI D_{11} (CM²/SEC), σ_1, (°K⁻¹), σ'_1, (°K⁻¹), σ_T, OTTENUTI COL PROCEDIMENTO DEI MINIMI QUADRATI UTILIZZANDO LE EQ. (43-46), PER LA MISCELA R. OTTANO (1)-TETRACLOROETANO (2), ALLE FRAZIONI MOLARI INIZIALI $N_1^0 \simeq 0{,}2$; 0,3; 0.4; 0 5. CON $\Delta T = 20$ °C.

$N_1^0 = 0{,}2125$	$\Delta \rho_1^0 = 0$				$\Delta \rho_1^0 \neq 0$			
$\mathcal{A}$	$D_{11} \cdot 10^5$	$\sigma_1 \cdot 10^3$	$\sigma'_1 \cdot 10^3$	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
$N_1^0 = 0{,}2975$								
$\mathcal{A}$	$D_{11} \cdot 10^5$	$\sigma_1 \cdot 10^3$	$\sigma'_1 \cdot 10^3$	α_T	$D_{11} \cdot 10^5$	$\sigma_1 \cdot 10^3$	$\sigma'_1 \cdot 10^3$	α_T
-10^{-1}	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
$N_1^0 = 0{,}3966$								
$\mathcal{A}$	$D_{11} \cdot 10^5$	$\sigma_1 \cdot 10^3$	$\sigma'_1 \cdot 10^3$	α_T	$D_{11} \cdot 10^5$	$\sigma_1 \cdot 10^3$	$\sigma'_1 \cdot 10^3$	α_T
-10^{-1}	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
$N_1^0 = 0{,}5020$								
$\mathcal{A}$	$D_{11} \cdot 10^5$	$\sigma_1 \cdot 10^3$	$\sigma'_1 \cdot 10^3$	α_T	$D_{11} \cdot 10^5$	$\sigma_1 \cdot 10^3$	$\sigma'_1 \cdot 10^3$	α_T
-10^{-1}	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

CONCLUSIONI

I dati della Tab. 4 indicano che la diffusività D_{11} non risente apprezzabilmente delle variazioni di $\mathcal{A}$ e $\Delta \rho_1^0$. Ciò è dovuto allo scarso peso che il parametro $\mathcal{A}$ esercita sulle espressioni esponenziali che compaiono nelle eq. (43-46) e alla costanza di β_0 che a sua volta è una conseguenza della approssimazione (17).

Per quanto riguarda il coefficiente di Soret, sempre dalla Tab. 4 si deduce che esso invece dipende fortemente dalle variazioni di volume, siano esse causate dalla

migrazione dei componenti o semplicemente dalla differenza di temperatura fra i due scomparti. Ciò significa che questi due fattori alterano la massima separazione dei componenti $\Delta \rho_{1\infty}$ cui appunto è proporzionale σ_1 o $\varepsilon = \sigma_1 \Delta T$ come si deduce dalle eq. (43-46), con $t = \infty$. Infatti si ha, ricordando che per i tempi lunghi $c \to 0$

$$\sigma_1 = \frac{\Delta \rho_{1\infty}}{\Delta T} \cdot \frac{1}{\bar{\rho}_1^{\circ}} \tag{62}$$

$$\sigma_1^{25} = \frac{\Delta \rho_{1\infty}^{25}}{\Delta T} \cdot \frac{1}{\rho_1^{\circ}} \tag{63}$$

dove con il suffisso 25 si indicano le grandezze misurate alla temperatura media $T_m = 25$ °C ($\Delta \rho_1^{\circ} = 0$).

Inoltre si può scrivere l'equazione

$$\Delta \rho_1 = \Delta \rho_1^{15} + \int_{25}^{35} \frac{\partial \rho_1 (B)}{\partial T} d T + \int_{15}^{25} \frac{\partial \rho_1 (A)}{\partial T} d T \tag{64}$$

la quale spiega l'andamento parallelo delle due curve riportate nelle Fig. 3, 4, 5, 6. Infatti per la miscela in esame le curve $\rho_1 = \rho_1 (T)$ a composizione costante, sono due rette; inoltre siccome la separazione dei conponenti porta a una differenza molto piccola di concentrazione e le due derivate nella (64) variano nel tempo in egual misura ma in senso contrario, ne risulta

$$2 r = \frac{\partial \rho_1 (B)}{\partial T} + \frac{\partial \rho_1 (A)}{\partial T} \simeq \left(\frac{\partial \rho_1 (B)}{\partial T}\right)_{t=0} + \left(\frac{\partial \rho_1 (A)}{\partial T}\right)_{t=0} = \text{cost} \tag{65}$$

e la (64) diventa, tenuto conto della stessa (64) per $t = 0$,

$$\Delta \rho_1 = \Delta \rho_1^{25} + \Delta \rho_1^{\circ} \tag{66}$$

Infine essendo $\frac{\partial \rho_1}{\partial T} < 0$, per combinazione delle (62-65) si ha $\sigma_1 \lesssim \sigma_1^{25}$, in accordo con i dati della Tab. 4: il legame tra σ_1 e σ_1^{25}, con $\bar{\rho}_1^{\circ} \simeq \rho_1^{\circ}$ è il seguente

$$\sigma_1^{25} = \sigma_1 - \frac{r}{\rho_1^{\circ}} \tag{67}$$

È da osservare che il coefficiente σ_1 con $\Delta \rho_1^{\circ} \neq 0$ non interpreta il vero grado di separazione dei componenti, che deve essere relativo a soluzioni finali nei due scomparti riportate ad una stessa temperatura, quella stessa della miscela iniziale sottoposta alla termodiffusione. Allora il coefficiente che assume maggior significato per un confronto con altri dati è σ_1^{25}. Questo non significa che il grafico ottenuto con $\Delta \rho_1^{\circ} \neq 0$ sia superfluo perché nelle soluzioni per le quali non fosse valida la (65), le due curve, con $\Delta \rho_1^{\circ} = 0$ e $\Delta \rho_1^{\circ} \neq 0$, non saranno più parallele e in questo caso σ_1^{25}

si dovrà valutare con le eq. (63), (64) mentre il valore corretto di D_{11}, che appare negli esponenziali delle espressioni analitiche interpolanti, si otterrà dall'andamento con $\Delta \rho_1^0 \neq 0$ che tien conto della realtà fisica.

Per quanto riguarda l'incidenza del parametro $\mathcal{A}$ su σ_1^{25} si è trovato che con buona approssimazione è valida una legge di dipendenza lineare. Per il sistema n. ottano-tetracloroetano, $\mathcal{A}$ è dell'ordine di $-5 \cdot 10^{-3}$, cui corrisponde, per la miscela con $N_1^0 \simeq 0{,}5$, $\alpha_T = \sigma_1' \cdot T_m = 3 \div 3{,}5$. Il valore da noi ottenuto con la stessa cella ma in condizioni stazionarie è $\alpha_T = 1{,}8$, approssimativamente uguale a quello in condizioni non stazionarie, con $\mathcal{A} = 0$ e $\Delta \rho_1^0 = 0$.

Questa diversità trova una spiegazione nel fatto che il metodo stazionario risente delle variazioni di volume subite dal sistema dall'inizio della termodiffusione ma non è in grado di metterle in conto (vedi eq. (10)); questo naturalmente gioca a favore del metodo non stazionario pur coi limiti imposti alla valutazione di $\mathcal{A}$ dalle incertezze nelle misure analitiche (i prelievi non incidono che in minima misura sul valore calcolato del parametro $\mathcal{A}$).

D'altra parte Drickamer ([20]) per la stessa miscela trova, con una cella a diaframma orizzontale e in condizioni stazionarie, $\alpha_1 = 3{,}95$ vicino al nostro valore di α_T corretto dell'influenza di $\mathcal{A}$; per cui si deve ammettere che la disposizione orizzontale del setto operata da ([20]) minimizza gli effetti delle variazioni di volume rispetto alla cella da noi usata, con setto verticale.

È evidente però che solo il confronto relativo a una serie numerosa di dati in diverse condizioni e per varie miscele può portare a conclusioni decisive; ma già fin d'ora i risultati ottenuti permettono di fare alcune considerazioni: il metodo non stazionario che fa capo alle eq. (43-46) offre i risultati corretti in quanto mette in conto il parametro $\mathcal{A}$ che ingloba gli effetti delle variazioni di volume durante la termodiffusione, variazioni che, rilevate grazie alla ispezionabilità dell'esterno dei due scomparti della cella usata, non possono essere trascurate e dalle quali prescinde il metodo stazionario; inoltre la misura della composizione col metodo stazionario deve necessariamente essere accompagnata da misure preliminari di composizione in funzione del tempo per individuare l'intervallo dei tempi nel quale effettuare il prelievo stazionario con la certezza che il sistema non subisca ulteriori apprezzabili variazioni di concentrazione e per evitare di eseguire il prelievo a tempi troppo lunghi che esalterebbero i fenomeni collaterali alla termodiffusione, come si è già detto. Il tipo di cella a diaframma, in particolare la disposizione del diaframma, sembra giocare un ruolo importante nella precisione delle misure del coefficiente di Soret e probabilmente nelle celle a setto orizzontale sono di minore entità le variazioni di volume del sistema mentre altri fenomeni spuri come il percolamento attraverso il setto per le diverse volatilità dei componenti si possono ritenere senz'altro ridotti al minimo. Infine la incertezza nelle misure analitiche è la maggior responsabile della dispersione dei risultati che rende insicuro ogni confronto tra i dati dei vari Autori; una più precisa determinazione del parametro $\mathcal{A}$, possibile con l'impiego di migliori strumenti rifrattometrici, permetterebbe una valutazione quantitativa degli effetti delle variazioni di volume sulla demiscelazione termodiffusiva, consentendo il calcolo del coefficiente di Soret con misure non stazionarie, con maggior

precisione delle misure stazionarie con celle a diaframma (anche orizzontale), mantenendo gli innegabili vantaggi che il metodo non stazionario presenta.

Gli AA. ringraziano il Prof. G. B. Bonino per l'incoraggiamento ad iniziare questa serie di Lavori e per i consigli. Ringraziano il Prof. Carlo Trevissoi, Titolare del Contratto CNR, per la cortese assistenza ed il Prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico G. Ciamician dell'Università di Bologna per l'ospitalità loro concessa nel detto Istituto onde poter effettuare la parte sperimentale del Programma di Ricerca.

Ringraziamo il Dott. Giuseppe Barbini per l'attiva collaborazione nell'esecuzione di una parte delle misure.

(Prof. Romolo Francesconi)
(Prof. Carlo Castellari)

Collaboratori al Contratto C. N. R. n. 7101660,03.

BIBLIOGRAFIA

(1) D. D. Fitts « Nonequilibrium thermodynamics », Mc Graw Hill, New York, 1962.
(2) H. J. V. Tyrell « 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. G. Drickamer, J. Chem. Phys. **22**, 1166 (1954).
(7) S. Di Cave e A. H. Emery, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **7**, 95 (1968).
(8) A. S. Cukrowski, J. Phys. Chem. **73**, 6 (1969).
(9) M. J. Story, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **8**, 777 (1969).
(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. Chim. Ital. **6**, 72 (1970).
(15) H. S. Carslaw e J. C. Jaeger, « Conduction of heat in solids », University Press, Oxford, 1959.
(16) J. A. Bierlein, J. Chem. Phys., **23**, 10 (1955).
(17) G. A. R. Rassoul e T. R. Bott, J. Chem. Phys., **52**, 6445 (1970).
(18) D. Damiani, comunicazione privata.
(19) T. R. Mc Calla, « Introduction to numerical methods and Fortran programming », Wiley, New York, 1967.
(20) R. L. Saxton e H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., **22**, 1287 (1954).