

Influenza delle dimensioni e della posizione del setto poroso sulla termodiffusione di miscele binarie. II (**)

SUMMARY. — Thermodiffusion measurements on the binary system n. octano-tetrachlorethane with an horizontal-diaphragm cell in steady-state conditions at the molar fractions 0,4 and 0,5 have been made.

Comparison with previous data with a vertical diaphragm or in non steady-state conditions show a good agreement.

The influence of the diaphragm thickness on the thermodiffusion parameters have been also analyzed via integration of the continuity equation and numerical simulation on the resulting expression.

SCOPO DELLA RICERCA E RISULTATI

In una Nota precedente [1] era stata eseguita una serie di misure di termodiffusione sulla miscela n. ottano-tetracloroetano a varie concentrazioni iniziali, utilizzando una cella a setto poroso verticale, in regime non stazionario.

Il coefficiente di Soret veniva ottenuto dai dati sperimentali con procedimento di minimi quadrati utilizzando la equazione

$$(1) \quad \Delta p_1 = \frac{1}{2(1+\alpha)} \sum_{k=1,2} \frac{e^{-\lambda_k t} \gamma_k}{(-1)^{k+1}} [\rho_1^0(B)(t_k(1)+\lambda) - \rho_1^0(A)(t_k(1) - \lambda)]$$

con

$$\begin{aligned} \gamma_k &= \frac{1}{2} \beta_0 D_{11} t & \alpha_0 &= \frac{S L}{V_0} = \frac{v}{V_0} & \lambda &= z + \alpha \\ \beta_0 &= \frac{2 S}{V_0 L} & z &= \frac{\delta L}{D_{11}} = \sigma_1 \Delta T & \alpha &= \frac{2 \sigma}{\beta_0 V_0 D_{11}} \end{aligned}$$

che collega la differenza di densità del componente 1 tra i due scomparti della cella Δp_1 (g/cm³), al tempo t (sec), attraverso il coefficiente di Soret σ_1 , il coefficiente di diffusione D_{11} , le densità iniziali ($\rho_1^0(A)$, $\rho_1^0(B)$) nei due scomparti A e B e la differenza costante di temperatura ΔT tra essi.

(*) Lavoro eseguito coi contributi CNR, CT 73-00906.03 e CT 73-00965.03, nell'Istituto Chimico G. Ciamician dell'Università di Bologna.

(**) Memoria presentata dall'Accademico dei XL, prof. G. B. BOVINO il 22 settembre 1974.

Inoltre β_0 rappresenta la costante di cella (legata alla superficie S e allo spessore L del setto e al volume degli scomparti V_0) e \mathcal{A} un parametro che tiene conto delle variazioni di volume dovute ai prelievi e al demescolamento dei componenti.

Con la stessa cella e nelle stesse condizioni sperimentali era stata misurato, per la miscela a concentrazione iniziale $N_1^0 \approx 0,5$, il coefficiente α_1 in condizioni stazionarie, cioè utilizzando l'eq. (1) con $\mathcal{A} = 0$ e $t = \infty$. Questo valore infine veniva messo a confronto con il corrispondente ottenuto da Saxton e Drickamer [2] sempre in condizioni stazionarie ma con una cella a setto orizzontale. La Tabella 1 mette a confronto questi risultati convertiti nei corrispondenti valori del fattore di termodiffusione α_T [1].

TABELLA 1.

Valori del fattore di termodiffusione α_T per il sistema n. ottano(1)-tetracloroetano(2), alla frazione molare iniziale $N_1^0 \approx 0,5$, alla temperatura media $T_m = 25^\circ\text{C}$, con una cella a setto poroso verticale ed orizzontale.

SETTO VERTICALE			SETTO ORIZZONTALE		
Stato non stazionario Eq. (1), $\mathcal{A} = 0$	Stato non stazionario Eq. (1), $\mathcal{A} = -5 \cdot 10^{-2}$	Stato stazionario Eq. (1), $\mathcal{A} = 0, t = \infty$	Stato stazionario		
1,83 [1]	3,25 [1]	1,80 [1]	3,95 [2]	3,22 (*)	3,30 (**)

(*) Questo lavoro.
(**) Questo lavoro, con $N_1^0 = 0,4$.

Come era stato già sottolineato nelle conclusioni della Nota [1] il valore di α_T da noi ottenuto con metodo non stazionario e setto verticale è confrontabile col dato ottenuto con metodo stazionario e setto orizzontale [2] solo tenendo conto dell'influenza del parametro \mathcal{A} . Inoltre la discordanza tra i valori della terza e quarta colonna della Tabella 1 sembrerebbe da imputarsi in massimo grado alla diversa disposizione del setto. È quindi opportuno per completare l'analisi fin qui condotta eseguire misure (in condizioni stazionarie) anche con setto orizzontale, utilizzando sempre la stessa cella, per essere certi che le differenze riscontrate non siano dovute alla geometria e alla dimensione della cella. Il risultato di queste misure sperimentali appare nelle ultime due colonne della Tabella 1.

Un altro punto che ci sembra necessario approfondire è l'influenza delle dimensioni del setto poroso sul fenomeno termodiffusivo, tenendo conto che in [1] era stata fatta l'approssimazione che il volume utile del setto r fosse trascurabile rispetto al volume dello scomparto V_0 (cioè $\alpha_0 = r/V_0 = 0$).

TABELLA 2 (*).

Valori dell'errore percentuale $100 [\Delta\gamma_1(x \neq 0) - \Delta\gamma_1(x = 0)] / \Delta\gamma_1(x \neq 0)$ *al variare del tempo* t *(sec)* *e per alcuni valori di* x , *per il sistema n. ottano-tetraclo-roetano, alla frazione molare iniziale* $N_1^0 \approx 0.5$.

$$N_1^0 = .502; \sigma_1^0(B) = .42607; \sigma_1^0(A) = .42607; \gamma_0 = .99890 \quad \mathcal{A} = -.05;$$

$$E = 2.63912305E-02; D_{11} = 1.72261627E-05$$

$x = 0.03$	$x = 0.1$	$x = 0.5$	t
100.0000	100.0000	100.0000	0
9.4057	3.6610	21.0907	1
.9157	.1157	1.5749	10
.1919	.5817	1.4333	100
.4370	1.3423	4.0622	1000
.4750	1.5327	6.1441	3600
.4661	1.5287	6.3694	7200
.4539	1.4954	6.9988	10800
.4411	1.4557	6.9490	14400
.4283	1.4139	6.8283	18000
.4155	1.3717	6.6747	21600
.4030	1.3296	6.5046	25200
.3907	1.2881	6.3262	28800
.3786	1.2472	6.1440	32400
.3668	1.2071	5.9607	36000
.3553	1.1678	5.7781	39600
.3440	1.1294	5.5971	43200
.3331	1.0919	5.4186	46800
.3224	1.0552	5.2431	50400
.3018	.9849	4.9023	57600
.2919	.9310	4.7374	61200
.2823	.9181	4.5764	64800
.2730	.8860	4.4194	68400
.2639	.8549	4.2663	72000
.2551	.8246	4.1172	75600
.2466	.7952	3.9721	79200
.2383	.7667	3.8310	82800
.2302	.7389	3.6938	86400
.2075	.6608	3.3656	97200
.1868	.5897	2.9513	108000
.1681	.5253	2.6291	118800
.1512	.4672	2.3372	129600
.1361	.4149	2.0736	140400
.1225	.3680	1.8363	151200
.1103	.3260	1.6232	162000
.0995	.2886	1.4325	172800

(*) Le cifre decimali di questa tabella sono indicate nella conversione anglosassone.

Sopra Tabella 1.

$\alpha = 0.03$	$\alpha = 0.1$	$\alpha = 0.5$	t
.0899	.2553	1.2622	183600
.0813	.2258	1.1105	194400
.0738	.1998	.9757	205200
.0671	.1767	.8561	216000
.0613	.1565	.7504	226800
.0562	.1387	.6570	237600
.0517	.1231	.5748	248400
.0478	.1094	.5024	259200
.0443	.0973	.4389	270000
.0414	.0871	.3832	280800
.0388	.0780	.3344	291600
.0365	.0702	.2918	302400

Questa analisi è qui affrontata integrando l'equazione di continuità nell'ipotesi più generale in cui $\alpha_0 \neq 0$ (vedi Appendice, nella quale si è posto $\alpha = \alpha_0$) col risultato

$$(2) \quad \Delta p_1 = \Delta \sum_{j=1}^n \left(e^{-E t} P_{j,1} - \Delta p_1^0 \frac{2E}{\alpha} \mathcal{P}_{j,1} \right)$$

dove P e \mathcal{P} sono funzioni del tempo t e dei parametri $p_1^0(A)$, $p_1^0(B)$ (che definiscono le condizioni iniziali), β_0 (costante della cella), \mathcal{A} (che ingloba le variazioni di volume), $E = z/2$, D_{11} (che caratterizzano il comportamento di trasporto della miscela).

L'equazione (2) è poi utilizzata per confrontare l'andamento della funzione Δp_1 rispetto al tempo t , a vari valori di α . Questo confronto è stato effettuato con una tecnica di simulazione mediante l'impiego dell'elaboratore elettronico CDC 6600 del Centro di Calcolo Interuniversitario dell'Italia Nord-Orientale (Bologna), assegnando ai parametri $p_1^0(A)$, $p_1^0(B)$, \mathcal{A} , E e D_{11} valori non arbitrari ma stimati dalle misure sperimentali riportate in [1]. La Tabella 2 mostra l'andamento dell'errore percentuale $100 [\Delta p_1(\alpha \neq 0) - \Delta p_1(\alpha = 0)] / \Delta p_1(\alpha \neq 0)$, al variare del tempo t , per $\alpha = 0,03; 0,1; 0,5$.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONCLUSIONI

I risultati esposti nella Tabella 1 mostrano che esiste un accordo soddisfacente tra i valori di α_T ottenuti con una cella a setto poroso operante in condizioni stazionarie e non stazionarie. La disposizione orizzontale del setto sembra la più idonea per le determinazioni stazionarie che offrono un vantaggio innegabile nel minor tempo di esecuzione delle misure rispetto al metodo non stazionario. La disposizione verticale del setto, che consente una serie di pre-

lievi nel tempo e quindi le misure col metodo non stazionario, presenta invece una maggior sensibilità dei parametri finali della termodiffusione σ_1, D_{11} alle variazioni di volume inglobate in \mathcal{A} . La ulteriore complessità introdotta nei calcoli per valutare \mathcal{A} è giustificata però dalla possibilità, che non offre il metodo stazionario, di avere una informazione in più sul sistema e cioè il coefficiente di diffusione D_{11} . Questo coefficiente d'altra parte risulta, da misure condotte nella miscela n. ottano-tetracloroetano in condizioni isoterme [3], in accordo con i valori precedentemente ricavati da misure di termodiffusione [1].

Per quanto riguarda infine l'influenza del volume del setto sulla termodiffusione, come si può vedere dalla Tabella 2, se si prescinde dal brevissimo intervallo di tempo subito dopo il caricamento degli scomparti della cella con la miscela, per valori di $x < 0,07$, quali del resto usualmente sono reperiti nella letteratura, il discostamento della curva calcolata con l'eq. (2) dalla corrispondente calcolata con l'eq. (1), $r = [\Delta p_1(x \neq 0) - \Delta p_1(x = 0)] / \Delta p_1(x \neq 0)$, non supera l'1% e raggiunge il 7% quando $x = 0,5$. Questa debole incidenza di valori elevati di x sulla grandezza r garantisce una quasi coincidenza dei valori calcolati di $\Delta p_1(x \neq 0)$, coi corrispondenti $\Delta p_1(x = 0)$ per setti di normale impiego ed è alla base della nostra ipotesi che sia ragionevole utilizzare l'eq. (1) per l'elaborazione dei dati sperimentali col metodo dei minimi quadrati, al fine di ottenere i parametri σ_1, D_{11} , elaborazione che risulterebbe problematica e comunque estremamente laboriosa se si volesse far riferimento alla più rigorosa eq. (2).

Gli Autori ringraziano il dott. Eugenio Lanzi per l'attiva collaborazione nell'esecuzione di una parte dei calcoli.

APPENDICE

È da integrare l'equazione differenziale alle derivate parziali

$$(A1) \quad x \frac{\partial^2 p_1}{\partial \eta^2} = \frac{\partial^2 p_1}{\partial \omega^2} + z \frac{\partial p_1}{\partial \omega}$$

con x, z coefficienti costanti, e sottoposta alle condizioni di vincolo

$$(A2) \quad p_1 = p_1^0(\eta) - \Delta p_1^0 \omega \quad 0 < \omega < 1; \eta = 0$$

$$(A3) \quad (-1)^n \frac{\partial p_1}{\partial \eta} = \frac{\partial p_1}{\partial \omega} + \lambda p_1 \quad \omega = 0, 1; \eta > 0.$$

In definitiva si assume un profilo lineare della concentrazione lungo il setto poroso con valori di p_1 agli estremi del setto ($\omega = 0, \omega = 1$) coincidenti con quelli del caso $x = 0$ [1].

Il procedimento qui seguito per risolvere la (A1) consiste nell'operare la trasformazione di Laplace sulla stessa (A1) e sulle equazioni di vincolo (A3) e successivamente sottoporre la funzione trasformata \bar{p}_1 ad inversione col metodo

dei residui, tramite il teorema dell'inversione. Questa tecnica è stata utilizzata nella Nota [5] per risolvere un problema di diffusione a tre componenti e ad essa si rimanda per maggior dettagli.

Con la trasformazione di Laplace le eq. (A1, 3) divengono

$$(A4) \quad \frac{d^2 \bar{p}_1}{d\omega^2} + z \frac{d\bar{p}_1}{d\omega} - \alpha z \bar{p}_1 = z \Delta \rho_1^0 \omega - \alpha \rho_1^0 (B)$$

$$(A5) \quad (-1)^n \frac{d^n \bar{p}_1}{d\omega^n} = [z - (-1)^n \lambda] \bar{p}_1 - \rho_1^0 (B) + \Delta \rho_1^0 \omega \quad \omega = 0; 1.$$

Dalla prima di queste equazioni si ha per integrazione

$$(A6) \quad \bar{p}_1 = \frac{1}{s} (\rho_1^0 (B) - \Delta \rho_1^0 \omega) - \frac{1}{s^2} z \frac{\Delta \rho_1^0}{\alpha} + c_1 e^{s_1 \omega} + c_2 e^{s_2 \omega}$$

con

$$E_j = -E + (-1)^j \sqrt{E^2 + \alpha z} \quad h = 1, 2$$

$$E = z/2$$

e le due costanti di integrazione c_1, c_2 sono valutate facendo ricorso alle due condizioni di vincolo (A5). L'equazione (A6) diventa quindi, con la sostituzione delle c_1, c_2

$$(A7) \quad \bar{p}_1 = \frac{1}{s} (\rho_1^0 (B) - \Delta \rho_1^0 \omega) - e^{-s\omega} \frac{Num(s)}{s De(s)} - \Delta \rho_1^0 \frac{2E}{\alpha} \frac{1}{s^2} \left(1 + \frac{Nu(s)}{De(s)} \right)$$

dove

$$Num(s) = h_1 [(s+E+\alpha) \sinh \sqrt{E^2 + \alpha z} (1-\omega) + \sqrt{E^2 + \alpha z} \cosh \sqrt{E^2 + \alpha z} (1-\omega)] + h_2 e^{\omega} [(s-E-\alpha) \sinh \sqrt{E^2 + \alpha z} \omega + \sqrt{E^2 + \alpha z} \cosh \sqrt{E^2 + \alpha z} \omega]$$

$$De(s) = \lambda e^{-s\omega} [(s+E+\alpha) \sinh \sqrt{E^2 + \alpha z} (1-\omega) + \sqrt{E^2 + \alpha z} \cosh \sqrt{E^2 + \alpha z} (1-\omega) - e^{\omega} [(s-E-\alpha) \sinh \sqrt{E^2 + \alpha z} \omega + \sqrt{E^2 + \alpha z} \cosh \sqrt{E^2 + \alpha z} \omega]]$$

$$(A8) \quad h_1 = \lambda \rho_1^0 (B) + \Delta \rho_1^0 \left(\frac{2E}{\alpha} - 1 \right)$$

$$h_2 = -\lambda \rho_1^0 (A) + \Delta \rho_1^0 \left(\frac{2E}{\alpha} + 1 \right)$$

L'inversione della espressione (A7) porta infine alla

$$(A9) \quad p_1 = \rho_1^0 (B) - \Delta \rho_1^0 \omega + \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{s\omega} \bar{P}(\xi) d\xi$$

dove $\hat{P}(\xi)$ rappresenta il secondo e terzo termine del secondo membro della eq. (A7), con $s = \xi$.

L'integrando della eq. (A9) è una funzione a un solo valore che presenta poli di primo ordine in corrispondenza delle radici della espressione

$$(A10) \quad s \text{De}(s) = 0$$

e cioè per $s = 0$ e per ogni radice di $\text{De}(s) = 0$ (esclusa $s = 0$).

Valutati i corrispondenti residui si ha, per il teorema dell'inversione, la soluzione dell'equazione differenziale di partenza (A1)

$$(A11) \quad p_1 = p_1^0(B) - \Delta p_1^0 \omega + e^{-E\omega} R_0 - \Delta p_1^0 \frac{2E}{\alpha} \mathcal{R}_0 + \sum_{j,j \neq 1} \left(e^{-E\omega} P_{j,j} - \Delta p_1^0 \frac{2E}{\alpha} \mathcal{P}_{j,j} \right)$$

dove

$$R_0 = - \frac{h_1 [(E + \mathcal{A}) \sinh E (1 - \omega) + E \cosh E (1 - \omega)] + h_2 e^E [-(E + \mathcal{A}) \sinh E \omega + E \cosh E \omega]}{\mathcal{A} (2E + \mathcal{A}) \sinh E}$$

$$x \sinh E + \left[2E - \frac{x \mathcal{A}}{2E} (2E + \mathcal{A}) \right] \cosh E +$$

$$+ (2E + \mathcal{A}) e^{-E\omega} \left[\sinh E (1 - \omega) - e^E \cdot \sinh E \omega + \frac{x}{2} e^{E(1-\omega)} - \right.$$

$$\left. - \frac{x}{2E} e^{E\omega} \sinh E + \frac{x \mathcal{A}}{2E} [(1 - \omega) \cosh E (1 - \omega) + \omega e^E \cosh E \omega] \right]$$

$$\mathcal{R}_0 = \frac{\mathcal{A} (2E + \mathcal{A}) \sinh E}{\mathcal{A} (2E + \mathcal{A}) \sinh E}$$

$$P_{j,j} = e^{E_j \omega} \frac{\text{Num}(r_j)}{r_j (d \text{De}/ds)_{s=r_j}} + e^{E_j \omega} \frac{\mathcal{A} \text{um}(r_j)}{r_j (d \mathcal{P}e/ds)_{s=r_j}}$$

$$\mathcal{P}_{j,j} = e^{E_j \omega} \frac{\text{Nu}(r_j)}{r_j^2 (d \text{De}/ds)_{s=r_j}} + e^{E_j \omega} \frac{\mathcal{A} u(r_j)}{r_j^2 (d \mathcal{P}e/ds)_{s=r_j}}$$

$$\mathcal{A} \text{um}(r_j) = h_1 [(r_j + E + \mathcal{A}) \sin \sqrt{R_j} (1 - \omega) + \sqrt{R_j} \cos \sqrt{R_j} (1 - \omega)] +$$

$$+ h_2 e^E [(r_j - E - \mathcal{A}) \sin \sqrt{R_j} \omega + \sqrt{R_j} \cos \sqrt{R_j} \omega]$$

$$\mathcal{A} u(r_j) = \lambda e^{-E\omega} [(r_j + E + \mathcal{A}) \sin \sqrt{R_j} (1 - \omega) + \sqrt{R_j} \cos \sqrt{R_j} (1 - \omega) -$$

$$- e^E [(r_j - E - \mathcal{A}) \sin \sqrt{R_j} \omega + \sqrt{R_j} \cos \sqrt{R_j} \omega]]$$

$$R_j = |E^2 + \mathcal{A} r_j|$$

$$(d \text{De}/ds)_{s=r_j} = [x + r_j (x + 2)] \sinh \sqrt{S_j} +$$

$$+ \frac{\cosh \sqrt{S_j}}{\sqrt{S_j}} \left\{ \frac{x}{2} [r_j (r_j + x) - \mathcal{A} (2E + \mathcal{A})] + 3 x r_j + 2E^2 \right\}$$

$$S_j = E^2 + \alpha s_j$$

$$\begin{aligned} (d \mathcal{D}e/ds)_{s=s_j} &= [x + r_j (x + Z)] \operatorname{sen} \sqrt{R_j} - \\ &- \frac{\cos \sqrt{R_j}}{\sqrt{R_j}} \left\{ \frac{x}{2} [r_j (r_j + x) - \mathcal{A} (2E + \mathcal{A})] + 3 \alpha r_j + 2E^2 \right\} \end{aligned}$$

mentre $\operatorname{Num}(s_j)$ e $\operatorname{Ns}(s_j)$ sono ovviamente le prime due equazioni delle (A8) con $r = s_j$; inoltre

$$\begin{aligned} (A13) \quad s_j &= \frac{a_j^2 - E^2}{\alpha} \\ r_j &= -\frac{s_j^2 + E^2}{\alpha} \end{aligned}$$

con a_j e α_j le radici reali positive rispettivamente delle equazioni

$$\begin{aligned} (A14) \quad & \left[\frac{x^2 - E^2}{x} \left(\frac{x^2 - E^2}{x} + x \right) - \mathcal{A} (2E + \mathcal{A}) \right] \operatorname{senh} x + 2x \frac{x^2 - E^2}{x} \cosh x = 0 \\ & \left[-\frac{x^2 + E^2}{x} \left(-\frac{x^2 + E^2}{x} + x \right) - \mathcal{A} (2E + \mathcal{A}) \right] \operatorname{sen} x - 2x \frac{x^2 + E^2}{x} \cos x = 0 \end{aligned}$$

e j, J due indici indipendenti, ciascuno dei quali può assumere i valori $1, 2, 3, \dots$

Il criterio qui seguito nella scelta delle radici di $\operatorname{De}(s) = 0$ richiede qualche spiegazione. Tra tutte le possibili radici si è tenuto conto solo delle s_j e r_j tali che $\sqrt{E^2 + \alpha r}$ sia reale o puramente immaginario, cioè

$$\begin{aligned} (A15) \quad \sqrt{E^2 + \alpha s_j} &= a_j \\ \sqrt{E^2 + \alpha r_j} &= i x_j \end{aligned}$$

con $i^2 = -1$ e a_j, x_j numeri reali, mentre le radici s_j associate a

$$(A16) \quad \sqrt{E^2 + \alpha s_j} = a_j + i b_j \quad a_j, b_j \neq 0$$

sono state trascurate, ammesso che esistono.

Questo modo di procedere trova una giustificazione nella analogia che il problema matematico qui trattato presenta con altri simili noti nella letteratura [4-6]. In particolare se $E = \mathcal{A} = 0$ è stato dimostrato che non esistono le radici di tipo s_j e s_k [4], mentre se $E, \mathcal{A} \neq 0$ è facile provare, attraverso lo studio della seconda delle (A14), che l'esistenza di radici di tipo s_j dipende dai valori dei parametri E, x, \mathcal{A} . Infatti dal momento che \mathcal{A} ed E sono dell'ordine di 10^{-4} si può dedurre dalla prima delle (A14) che esiste sempre una radice $s_j \approx 0$, che tende a $s_j = 0$ quando $E = \mathcal{A} = 0$; mentre quando i parametri E, x verificano la diseuguaglianza

$$(A17) \quad E^2 - 2x > 0$$

esiste una seconda radice $s_j \approx -2$. Se invece $E^2 - 2\alpha < 0$ si ritrova la stessa radice tra quelle di tipo r_j .

Per quanto riguarda le radici r_j , il loro numero è infinito e tendono sempre più a differire tra loro di π (per valori usuali di E ed α).

L'accertamento dell'esistenza delle radici s_j è, al contrario, alquanto problematico e in questo lavoro ci si è limitati a verificare che il loro contributo eventuale a p_1 , in accordo con l'eq. (A11), è del tutto trascurabile. Ciò è reso possibile nell'istante che si impone alla eq. (A11) di soddisfare la condizione iniziale (A2). Sostituite dunque le sole radici s_j e r_j nella eq. (A11), la condizione (A2) è stata verificata nei limiti delle approssimazioni introdotte nel calcolo; di conseguenza l'incidenza delle radici r_j , se esistono, opera entro questi limiti in verità alquanto ristretti. Questa analisi non costituisce certamente una dimostrazione della non esistenza delle radici s_j , ma solo una prova a posteriori della validità della eq. (A11) ai fini della sua applicazione ai problemi concreti della termodiffusione.

Valutata p_1 dalla eq. (A11) per $\omega = 0$ e $\omega = 1$ si può allora ottenere la differenza tra le concentrazioni del componente 1 nei due scomparti della cella, $\Delta p_1 = p_1(\omega = 0) - p_1(\omega = 1)$, in funzione del tempo t , durante il processo di termodiffusione. Si ha quindi

$$(A18) \quad \Delta p_1 = \Delta \sum_{j, l \geq 1} \left(e^{-t s_j} p_{j, l} - \Delta p_1^0 \frac{2E}{\alpha} p_{j, l} \right)$$

con

$$\Delta f = f(\omega = 0) - f(\omega = 1),$$

mentre l'analoga espressione di Δp_1 , ricavata nella Nota [1] e valida per $\alpha = 0$, risultava

$$\Delta p_1 = \frac{1}{2(1 + \alpha \lambda)} \sum_{k=1,3} \frac{e^{s_k t}}{(-1)^{k+1}} [p_1^0(B)(s_k(1) + \lambda) - p_1^0(A)(s_k(1) - \lambda)]$$

già citata all'inizio e direttamente ottenibile dalla eq. (A18) imponendo $\alpha = 0$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. FRANCISCONI e C. CASTELLARI (1973) - « Rend. Accad. Naz. XL », 20, 3 (1973).
- [2] R. L. SEXTON e H. G. DRICKAMER (1954) - « J. Chem. Phys. », 22, 1287 (1954).
- [3] C. CASTELLARI e E. LANZI - « Rend. Accad. Naz. XL » (in corso di stampa).
- [4] H. S. CARSLAW e J. C. JAEGER (1970) - *Conduction of heat in solids*, University Press, Oxford (1970).
- [5] R. FRANCISCONI (1970) - « Ing. Chim. Ital. », 6, 72 (1970).
- [6] H. S. CARSLAW e J. C. JAEGER (1963) - *Operational methods in applied mathematics*, Dover, N.Y. (1963).