Indice

Diffusione

Legge di Fick generalizzata

Fino ad ora lo studio dei moti diffusivi è stato effettuato considerando questo come unico fenomeno. Nella realtà, però, si può avere interazione con altri moti come, per esempio, il moto di un fluido. Lo studio dei due moti dovrà essere combinato.

Vediamo un esempio esemplificativo del fenomeno. Un autobus arriva in stazione e tutte le persone che occupano l'autobus salgono sull'ultima carrozza del treno. Mentre il treno inizia ad accelerare le persone iniziano ad attraversare le carrozze ed a ridistribuirsi sul treno.

Ad una prima osservazione potrebbe sembrare che il fenomeno dell'accelerazione del treno e della ridistribuzione dei passeggeri siano tra loro indipendenti. In realtà si ha interazione tra i due, in quanto le persone che si muovono sono soggette all'accelerazione del treno, che rende il loro cammino più faticoso, ed allo stesso modo il treno è "frenato" dallo spostamento dei passeggeri. La quantità di moto totale del treno sarà pari a:

$$Q_{tot} = M_{tot} \cdot V_{tot} = M \cdot V + m \cdot v$$

dove:

- *M*: massa delle carrozze
- *m*: massa dei passeggeri
- *V*: velocità delle carrozze
- *v*: velocità dei passeggeri

In ogni istante la spinta della motrice provoca una quantità di moto costante sull'assieme ma, se i passeggeri iniziano a camminare con una velocità *v*, la quantità di moto della carrozza dovrà necessariamente diminuire, pertanto sarà minore anche la sua velocità.

Analogamente, un fenomeno diffusivo si può legare al fenomeno di moto di un fluido. Sfruttando il principio di conservazione della quantità di moto, possiamo definire la velocità media di un assieme di due specie chimiche A e B:

$$\vec{v} = \frac{M_A \cdot \overrightarrow{v_a} + M_B \cdot \overrightarrow{v_b}}{M_A + M_B}$$

Riferendo tutto all'unità di volume:

$$\vec{v} = \frac{\rho_A \cdot \overrightarrow{v_a} + \rho_B \cdot \overrightarrow{v_b}}{\rho}$$

Se si vuole valutare la velocità di diffusione, questa sarà data da:

$$\overrightarrow{v_{diff,A}} = \overrightarrow{v_A} - \vec{v}$$

Ricordando la prima versione della legge di Fick:

$$\overrightarrow{j_A} = \overrightarrow{v_{diff,A}} \cdot \rho_A$$

si ottiene:

$$\overrightarrow{j_A} = \rho_A \cdot \left(\overrightarrow{v_A} - \vec{v}\right)$$

Si dice **flusso assoluto** di A la somma dei contributi di moto diffusivo e di moto d'assieme:

$$\overrightarrow{n_a} = \overrightarrow{j_A} + \rho_A \cdot \vec{v} = \rho_A \cdot \left(\overrightarrow{v_A} - \vec{v}\right) + \rho_A \cdot \vec{v} = \rho_A \cdot \overrightarrow{v_A} = \rho_A \cdot \left(\overrightarrow{v_{diff\ ,A}} + \vec{v}\right)$$

Considerando anche la legge di Fick:

$$\overrightarrow{n_a} = \rho_A \cdot \overrightarrow{v_{diff,A}} + \rho_A \cdot \vec{v} = \overrightarrow{j_A} + \rho_A \cdot \vec{v} = -\rho \cdot D_{AB} \cdot grad\,\frac{\rho_A}{\rho} + \rho_A \cdot \left(\frac{\rho_A \cdot \overrightarrow{v_A} + \rho_B \cdot \overrightarrow{v_B}}{\rho}\right) =$$

$$= -\rho \cdot D_{AB} \cdot grad\,\frac{\rho_A}{\rho} + \frac{\rho_A}{\rho} \cdot \left(\overrightarrow{n_A} + \overrightarrow{n_B}\right) \Rightarrow$$

(1) $$\overrightarrow{n_a} = \underbrace{-\rho \cdot D_{AB} \cdot grad(m_A)}_{diffusione} + \underbrace{m_A \cdot \left(\overrightarrow{n_A} + \overrightarrow{n_B}\right)}_{trasporto}$$ **Legge di Fick generalizzata**

Con questa espressione sono stati separati i due contributi della velocità. Si può notare come tale relazione sia una equazione differenziale a variabili non sempre separabili, pertanto i termini diffusivo e di trasporto andranno valutati insieme.

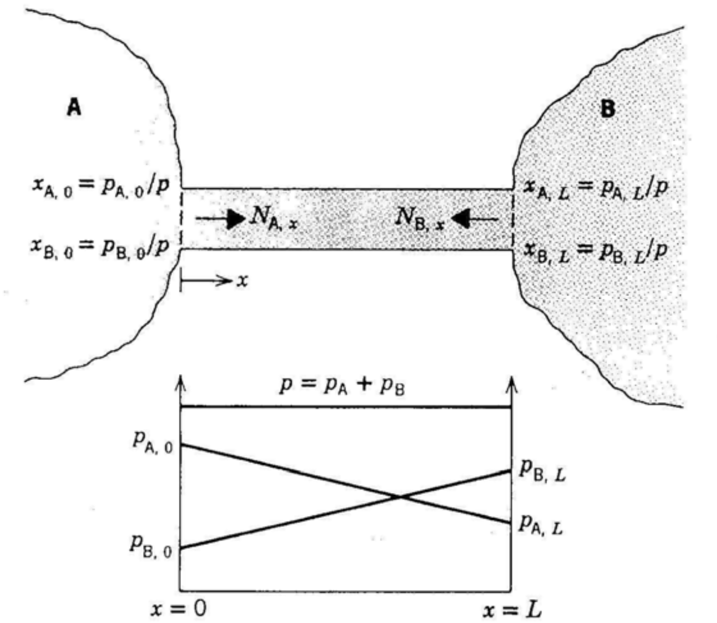
È anche possibile esprimere la stessa legge in termini molari. Anche in questo caso la soluzione sarà ricorsiva, ma si renderanno più semplici eventuali semplificazioni.

(2) $\overrightarrow{N_a} = \underbrace{-C \cdot D_{AB} \cdot grad(X_A)}_{diffusione} + \underbrace{X_A \cdot \left(\overrightarrow{N_A} + \overrightarrow{N_B}\right)}_{trasporto}$

È da notare che sarebbe una semplificazione eccessiva il considerare che pressione e temperatura siano costanti ovunque (e che sia, di conseguenza, costante anche la densità). Infatti la presenza di fluidi in moto non può che essere causata da una differenza di pressione. Per questo motivo sarà più frequente l'utilizzo della (2).

Diffusione equimolare contraria

Immaginiamo di avere due recipienti alla stessa pressione e temperatura, con all'interno due specie chimiche con frazioni molari differenti, e di collegarli con un condotto. Tale configurazione può essere utilizzata in ambienti (es. industria chimica) dove è necessario mantenere in un determinato ambiente la pressione atmosferica.



Considerando le sostanze come dei gas perfetti, per il principio di Avogadro la concentrazione sarà uguale ovunque, così come sarà costante la pressione complessiva. Per la legge di Dalton le pressioni parziali sono pari a:

$$p_A = X_A \cdot p_{tot}$$
$$p_B = X_B \cdot p_{tot}$$

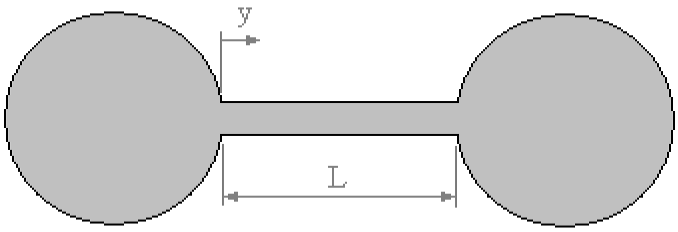
Su ogni sezione del tubo si potrà osservare un flusso della specie A (che tende ad andare dove la sua pressione parziale è minore) ed uno di B. Tale fenomeno è chiamato *diffusione equimolare* proprio perché i due flussi assoluti N_A e N_b saranno uguali ed opposti, e la velocità media nella sezione sarà nulla:

$$\overrightarrow{N_A} + \overrightarrow{N_B} = 0$$

Pertanto, dalla (2):

(3) $$\overrightarrow{N_a} = -C \cdot D_{AB} \cdot grad(X_A) + X_A \cdot \underbrace{\left(\overrightarrow{N_A} + \overrightarrow{N_B}\right)}_{=0} = -C \cdot D_{AB} \cdot grad(X_A)$$

In questo caso vale, quindi, la legge di Fick semplice. Se consideriamo il tubo dell'immagine, inoltre, la relazione si semplifica ulteriormente:



$$\overrightarrow{N_A} = \overrightarrow{J_A} = -C \cdot D_{AB} \cdot \frac{d}{dy}\left(\frac{C_A}{C}\right) = -D_{AB} \cdot \frac{dC_A}{dy}$$

Integrando:

$$\int_0^L N_A \cdot dy = -D_{AB} \cdot \int_{C_{A0}}^{C_{AL}} dC_A \Rightarrow N_A = \frac{D_{AB}}{L} \cdot (C_{A0} - C_{AL})$$

Attraverso la legge di Dalton si può riportare il tutto in termini di pressione:

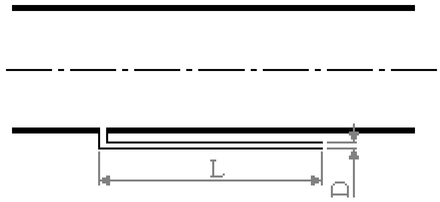
$$N_A = \frac{D_{AB}}{L} \cdot (C_{A0} - C_{AL}) = \frac{D_{AB}}{L} \cdot \left(\frac{p_{A0}}{R_0 \cdot T} - \frac{p_{AL}}{R_0 \cdot T}\right)$$

(4) $$N_A = \underbrace{\frac{D_{AB}}{L \cdot R_0 \cdot T}}_{fattore\ di\ attrito} \cdot (p_{A0} - p_{AL})$$

Si può notare che il fluido è mosso da una differenza di pressione.

Esercizio (tubo per trasporto di NH_3)

Un tubo per il trasporto di ammoniaca è mantenuto a pressione atmosferica da un condotto di sfiato. Valutare quanta ammonica è persa attraverso lo sfiato ed il livello di contaminazione dell'ammoniaca da parte dell'aria.



$\dot{M} = 5kg/h$

$D = 3mm$

$L = 20m$

$T = 25°C$

Per prima cosa, attraverso la (4), possiamo valutare la portata diffusiva. Ricaviamo da tabella (vedi lezione del 4/3/2010) il valore della diffusività binaria.

$$D_{AB,NH_3-aria} = 0.28 \cdot 10^{-4} m^2/s$$

$$N_A = \frac{0.28 \cdot 10^{-4}}{20 \cdot 8314 \cdot 298} \cdot \left(\underbrace{100000}_{interno} - \underbrace{0}_{esterno} \right) = 5.72 \cdot 10^{-8} \frac{kmol}{s \cdot m^2}$$

Moltiplicando per la sezione di trova la portata molare:

$$N_A \cdot S = N_A \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} = 5.72 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\pi \cdot 0.003^2}{4} \cdot \underbrace{3600}_{\substack{risultato \\ in\ ore}} = 1.45 \cdot 10^{-9} kmol/h$$

Nota la massa molare dell'ammoniaca ($\mu_{NH_3} = 17kg/kmol$) si può calcolare la portata massica di ammoniaca dal tubo verso l'esterno. L'ammoniaca perduta risulta trascurabile.

$$\dot{M}_{NH_3} = \mu_{NH_3} \cdot N_A \cdot S = 17 \cdot 1.45 \cdot 10^{-9} = 2.48 \cdot 10^{-8} kg/h$$

Vediamo ora la quantità di aria che contamina l'ammoniaca. In termini molari l'aria che entra è pari all'ammoniaca che esce dal tubo. Pertanto, nota la massa molare dell'aria ($\mu_{aria} = 29kg/kmol$) si può calcolare la portata massica di aria entrante nel tubo.

$$\dot{M}_{aria} = \mu_{aria} \cdot N_A \cdot S = 29 \cdot 1.45 \cdot 10^{-9} = 4.22 \cdot 10^{-8} kg/h$$

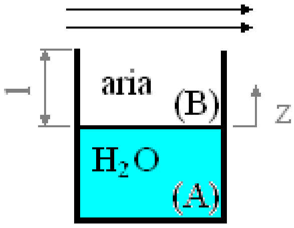
Il grado di inquinamento dell'ammoniaca da parte dell'aria sarà pari a:

$$g_{\%} = \frac{\dot{M}_{aria}}{\dot{M}} = \frac{4.22 \cdot 10^{-8}}{5} = 0.84 \cdot 10^{-8} \frac{kg_{aria}}{kg_{NH_3}} = 0.0084PPM$$

Anche in questo caso l'inquinamento risulta decisamente modesto.

Diffusione in gas stagnante

Studiamo il caso di un recipiente cilindrico con all'interno un liquido, che tende a diffondere e ad essere trasportato altrove dall'aria che lambisce il contenitore. In questo caso il termine di trasporto non sarà più nullo.



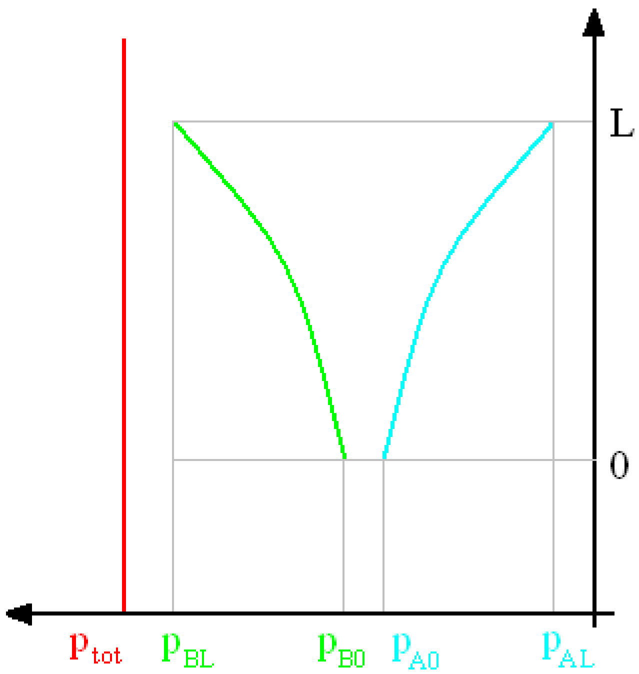
In corrispondenza del pelo libero l'acqua possiede una pressione parziale pari alla pressione di saturazione alla temperatura dell'acqua:

$$p_{A0} = p_{sat}$$

In corrispondenza del bordo del bicchiere (z=l) si avrà un valore inferiore di pressione parziale, dipendente dal grado igrometrico dell'aria:

$$p_{AL} = \varphi \cdot p_{sat}$$

La somma delle pressioni parziali di acqua ed aria darà la pressione totale. L'andamento delle pressioni sarà quello qui rappresentato.



Dalla (2), considerando che il gradiente diventa una derivata semplice (caso unidirezionale) e che $N_B=0$ (si suppone che l'acqua sia in condizioni di equilibrio), si ha:

$$N_A = -C \cdot D_{AB} \cdot \frac{dX_A}{dz} + X_A \cdot N_A$$

Separando opportunamente le variabili, integrando e considerando che $X_A + X_B = 1$ si ottiene:

$$N_A \cdot \int_0^L dz = -C \cdot D_{AB} \cdot \int_{X_{A0}}^{X_{AL}} \frac{dX_A}{1 - X_A} = C \cdot D_{AB} \cdot \int_{1-X_{A0}}^{1-X_{AL}} \frac{d(1 - X_A)}{1 - X_A} \Rightarrow$$

$$N_A \cdot L = C \cdot D_{AB} \cdot \ln\left(\frac{1 - X_{AL}}{1 - X_{A0}}\right) \Rightarrow$$

$$N_A \cdot L = C \cdot D_{AB} \cdot \ln\left(\frac{X_{BL}}{X_{B0}}\right) = C \cdot D_{AB} \cdot \ln\left(\frac{C_{BL}/C}{C_{B0}/C}\right) \Rightarrow$$

$$N_A \cdot L = C \cdot D_{AB} \cdot \ln\left(\frac{p_{BL}}{p_{B0}}\right) = C \cdot D_{AB} \cdot \ln\left(\frac{p_{tot} - p_{AL}}{p_{tot} - p_{A0}}\right) \Rightarrow$$

$$N_A \cdot L = \frac{p}{R_0 \cdot T} \cdot D_{AB} \cdot \ln\left(\frac{p_{tot} - \varphi \cdot p_{sat}}{p_{tot} - p_{sat}}\right)$$

Da cui:

$$(5) \quad N_A = \frac{p \cdot D_{AB}}{R_0 \cdot T \cdot L} \cdot \ln\left(\frac{p_{tot} - \varphi \cdot p_{sat}}{p_{tot} - p_{sat}}\right)$$

Questo rappresenta il **flusso molare per unità di superficie**. Moltiplicando per l'area si otterrà il flusso molare.

Esercizio (determinazione diffusività)

Una provetta di vetro si trova in un ambiente con aria secca. Sapendo che l'acqua evaporata è pari a 2.15 grammi in 200 ore, quanto vale la diffusività (D_{AB}) del vapore in aria?

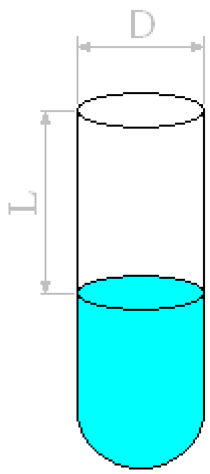
$D = 25mm$

$L = 60mm$

$\varphi = 0$

$T = 15°C$

$p = 101325Pa$



Per prima cosa valutiamo la portata di aria che evapora in termini massici ed in termini molari:

$$\dot{M}_{ev} = \frac{M_{ev}}{t} = \frac{2.15 \cdot 10^{-3} kg}{200 \cdot 3600 s} = 2.98 \cdot 10^{-9} kg/s$$

$$N_A = \frac{\dot{M}_{ev}}{\mu_{H_2O} \cdot S} = \frac{2.98 \cdot 10^{-9}}{18 \cdot \frac{\pi \cdot 0.025^2}{4}} = 3.37 \cdot 10^{-7} \frac{kmol}{m^2 \cdot s}$$

Sostituendo opportunamente nella (5) si può valutare D_{AB}:

$$D_{AB} = \frac{L \cdot N_A \cdot R_0 \cdot T}{p \cdot \ln\left(\frac{p_{tot} - \varphi \cdot p_{sat}}{p_{tot} - p_{sat}}\right)} = \frac{0.06 \cdot 3.37 \cdot 10^{-7} \cdot 8314 \cdot 288}{101325 \cdot \ln\left(\frac{101325 - 0}{101325 - \underbrace{1721}_{da\ tabella}}\right)} = 2.8 \cdot 10^{-5} m^2/s$$

Per la soluzione di questo problema si potrebbe sfruttare un modello **sub-ottimale**, cioè un modello meno preciso ma più semplice. Dato che in questo esempio il termine di trasporto non è particolarmente rilevante si potrebbe risolvere sfruttando la (4):

$$N_A = \frac{D_{AB}}{L \cdot R_0 \cdot T} \cdot \left(p_{A0} - p_{AL}\right) = \frac{2.8 \cdot 10^{-5}}{0.06 \cdot 8314 \cdot 288} \cdot (1721 - 0) = 3.35 \cdot 10^{-7} \frac{kmol}{m^2 \cdot s}$$

Come si può notare l’errore che ne risulta è decisamente trascurabile.

Teoria di Glaser

Questa teoria studia il comportamento di una parete sottoposta contemporaneamente a diffusione ed a differenze termiche. Per un gas perfetto D_{AB} varia con la temperatura. Se si rapporta D_{AB} alla temperatura, però, il termine che ne risulta è pressoché costante:

(6) $\mathcal{D}_{AB} = \dfrac{D_{AB}}{R_0 \cdot T} \cong \text{cost}$ $\quad \left[\dfrac{kg}{Pa \cdot m \cdot s}\right] = [s]$ **Permeabilità**

Sostituendo questo nella legge di Fick e considerando che $\mathcal{D}_{AB}$ è costante (pertanto non può essere estratto dal gradiente) si ha:

(7) $$j_A = -\text{grad}\left(\underbrace{\frac{D_{AB}}{R \cdot T}}_{\mathcal{D}_{AB}} \cdot p_A\right) = \mathcal{D}_{AB} \cdot \text{grad}(p_A) = \underbrace{\mathcal{D}_{AB} \cdot \frac{p_{A1} - p_{A2}}{L}}_{\text{strato piano}}$$

Definiamo anche permeanza e resistenza diffusiva:

(8) $P_{AB} = \dfrac{D_{AB}}{L}$ **Permeanza**

(9) $R_D = \dfrac{L}{D_{AB}} = \dfrac{1}{P_{AB}}$ **Resistenza diffusiva**

Come si può osservare dalla definizione tali valori sono dati per un certo materiale e per un determinato spessore.
Dalle equazioni (7) e (9) si ha che:

(10) $$j_A = \frac{p_{A1} - p_{A2}}{R_D}$$

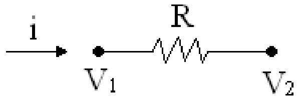
Appare evidente l'analogia elettrica. Le resistenza diffusive di una parete multistrato possono quindi essere trattate con lo stesso approccio che si utilizza per le resistenze termiche.

Termico			
λ	Conducibilità	$q/_{gradT}$	$W/_{m \cdot K}$
G	Conduttanza	λ/L	$W/_{m^2 \cdot K}$
R_T	Resistenza termica	L/λ	$°c \cdot m^2/_{W}$

Diffusivo			
$\mathcal{D}_{AB}$	Permeabilità	$D_{AB}/R \cdot T$	$kg/s \cdot m \cdot Pa$
P_{AB}	Permeanza	$\mathcal{D}_{AB}/L$	$kg/s \cdot Pa$
R_D	Resistenza diffusiva	$L/\mathcal{D}_{AB}$	$Pa \cdot s/kg$

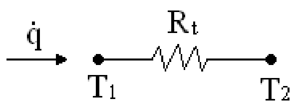
Elettrico

$$i = \frac{V_1 - V_2}{R} \qquad [A]$$



Termico

$$\dot{q} = \frac{T_1 - T_2}{R_t} \qquad \left[\frac{J}{m^2 \cdot s}\right]$$



Diffusivo

$$\dot{j}_A = \frac{p_{A1} - p_{A2}}{R_d} \qquad \left[\frac{kg}{m^2 \cdot s}\right]$$