

(1ª LEGGE DI FICK)

Derivazione euristica della legge di Fick, che lega il flusso diffusivo al gradiente di concentrazione tramite il coefficiente di diffusione

Consideriamo un moto diffusivo di molecole in una soluzione diluita (ovvero con frazioni in massa e volume sufficientemente basse da poter trascurare effetti legati alle collisioni tra molecole).

Detta x la direzione lungo la quale avviene il moto diffusivo, si definisce:

- A = area della sezione, perpendicolare alla direzione x , attraverso la quale c'è flusso
- J_{ix} = flusso, espresso in $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$, della specie i le cui molecole sono soggette a moto diffusivo
- $A \cdot J_{ix} \cdot \Delta t$ = massa di specie i trasportata lungo una piccola distanza Δx in un piccolo intervallo Δt

Per la netta casuale del moto diffusivo, nell'intervallo Δt , metà delle molecole saranno di una distanza $+\Delta x$ e metà di una distanza $-\Delta x$.

Pertanto:

$$A \cdot J_{ix} \cdot \Delta t = \frac{1}{2} [n_i(x) - n_i(x + \Delta x)]$$

con $n_i \triangleq C_i \cdot \Delta V$

\uparrow Concentrazione
 \uparrow Volume di controllo $\Delta V = A \cdot \Delta x$
 in massa della specie* i nel volume ΔV

* specie dipendente

Riarrangiando:

$$J_{ix} = \frac{1}{2} \frac{[C_i(x) - C_i(x + \Delta x)] \cdot \Delta V \cdot \Delta x}{A \cdot \Delta t}$$

Caso 1D:
 $D_{ij} = \frac{\Delta x^2}{2\Delta t} \rightsquigarrow$

$$= \frac{1}{2} \frac{[C_i(x) - C_i(x + \Delta x)] \cdot \Delta x}{\frac{\Delta x^2}{2D_{ij}}}$$

Nel limite
 $\Delta x \rightarrow 0 \rightsquigarrow$

$$= -D_{ij} \frac{dC_i}{dx}$$

LEGGE DI FICK (1D)

$$\Rightarrow J_{ix} = -D_{ij} \frac{dC_i}{dx} \quad [5]$$

Per il caso 3D (piu generale):

$$\bar{J}_i = - D_{ij} \bar{\nabla} C_i$$

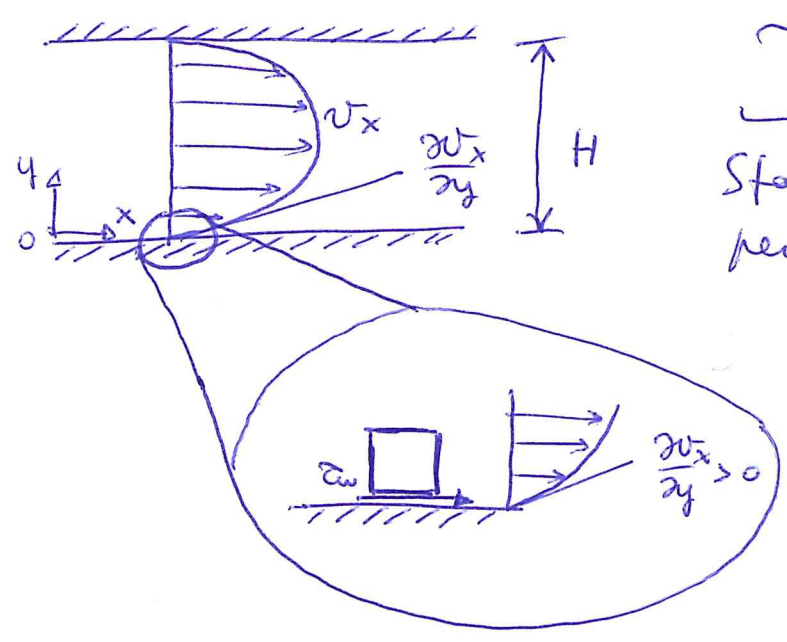
2^a LEGGE DI FICK (3D)

NOTA: Se invece del flusso di massa si considera il flusso molare $\dot{j}_i = J_i / M$ [mol / m².s] (con M = massa molare [kg/mol]) ed invece della concentrazione di massa si considera la concentrazione molare $c_i = C_i / M$, allora si ottiene l'eq. di Fick per flusso diffusivo molare.

NOTA: La legge di Fick vale per moto stazionario ovvero moto in cui $J_i(t) = J_i(t + \Delta t)$. In questa formulazione, la legge di Fick equivale alla legge di Fourier per la temperatura in problemi con scambio termico:

$$q = - K \cdot \nabla T$$

La legge di Fick è altresì analoga alla legge di Newton che correla la pressione applicata per movimentare un fluido in una condotta e la variazione di velocità che si genera al variare della distanza dalla parete della condotta:



$\tau_w = -\mu \frac{\partial v_x}{\partial y}$
 Sforzo generato alla parete per effetto del Δp imposto:

$\tau_w = \frac{\Delta p}{L} \cdot \frac{H}{2} < 0$

Ciò deriva dal fatto che i meccanismi di trasporto di massa (materia), calore e q.t. di moto sono analoghi tra di loro.

TRASPORTO DI :	FLUSSO DI :	GRADIENTE DI :	COEFFICIENTE DI PROPORZ.
MASSA (MATERIA)	MASSA	CONCENTRAZIONE	COEFF. DI DIFFUSIONE
CALORE (ENERGIA)	ENERGIA	TEMPERATURA	CONDUCIBILITÀ TERMICA
Q.T.A' DI MOTO	SFORZO DI TAGLIO	VELOCITÀ	VISCOSITÀ

NOTA: Il flusso diffusivo avviene sempre

③

da regioni di alta concentrazione della specie che diffonde verso regioni di bassa concentrazione di tale specie.

NOTA: Nella legge di Fick si suppone che fattori molto

④

importanti per determinare il flusso diffusivo, quali la temperatura, il tipo di soluto (= sostanza che diffonde) e di solvente, non cambino durante il processo di diffusione.

Annicamente, spesso, questo non succede e pertanto è necessario tenere conto della dipendenza del coeff. di diffusione da tali fattori (a parità di gradiente di concentrazione diverse temperature, tipo di soluto e tipo di solvente generano diversi flussi diffusivi).

Es. Zucchero che si scioglie più velocemente nel caffè bollente che in quello freddo, zucchero che si scioglie in minor tempo nell'acqua che nel latte, alcool che diffonde in minor tempo nell'acqua che nel vino.

NOTA : Se oltre al moto diffusivo c'è anche 23
moto convettivo delle molecole, come
diventa l'espressione del flusso totale?

⑤

Così:

$$\bar{J}_i^{\text{TOT}} = \bar{J}_i^{\text{DIFF}} + \bar{J}_i^{\text{FLUX}} = -D_{ij} \bar{\nabla} C_i + C_i \bar{v}$$

Velocità media del
flusso convettivo

NOTA : CONDIZIONI AL CONTORNO PER LA RISOLUZIONE
DELL' EQUAZIONE DELLA DIFFUSIONE

⑥

Per risolvere numericamente l'equazione della diffusione (che è una equazione differenziale alle derivate parziali) sono necessarie opportune condizioni al contorno per poter integrare l'equazione stessa.

Il contorno può essere costituito da una parete (ad es. una membrana attraverso la quale una certa specie diffonde) oppure da una interfaccia (gas-liquido o liquido-liquido o gas-gas).

Attraverso tale contorno (BOUNDARY in inglese) [24] possono essere noti o il flusso o la concentrazione, a seconda del problema che si sta considerando.

Nel caso della concentrazione, però, il valore attraverso una interfaccia fluido-fluido può non essere continuo, come invece avviene per la temperatura o per la velocità.

⊛ La variazione di concentrazione è esprimibile per una interfaccia gas-liquido come:

$$C_{i1} = H_i \cdot C_{i2} \quad [6]$$

dove H_i è la costante di Henry, che correla la pressione del gas e la sua concentrazione. Il valore della costante varia da gas a gas, e dipende anche dal tipo di solvente (sostanza in cui il gas dissolve) e dalla temperatura.

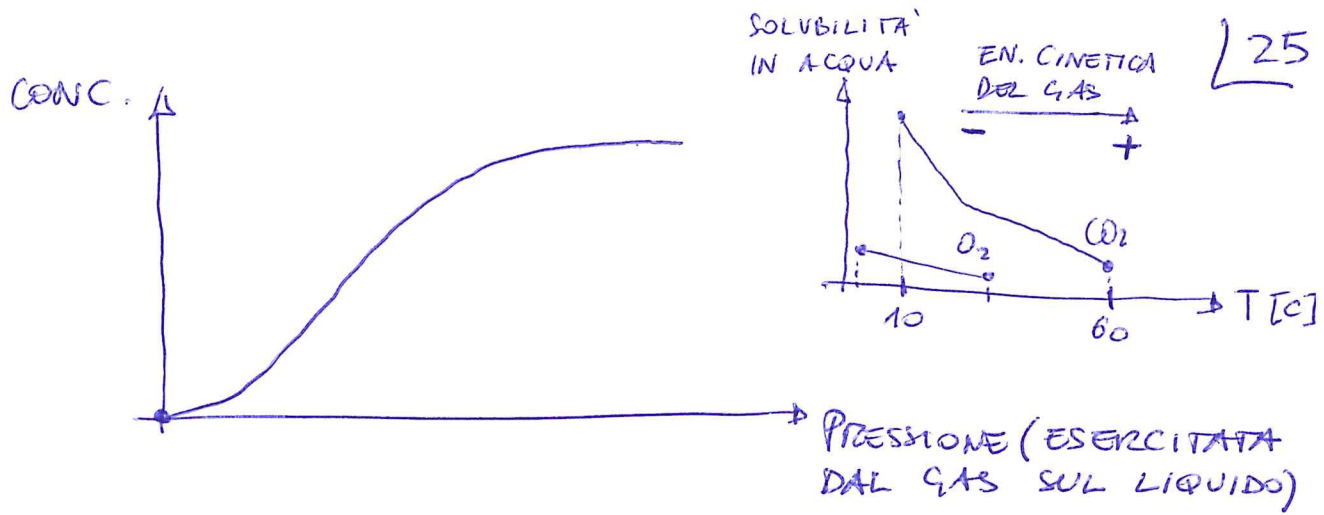
VALORI PER GAS DISCIolti
IN ACQUA A $T = 298 \text{ K}$

⇒

$$\text{O}_2 : H_{\text{O}_2} = 1,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{atm} \cdot \text{L}}$$

$$\text{CO}_2 : H_{\text{CO}_2} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ "}$$

$$\text{H}_2 : H_{\text{H}_2} = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ "}$$



All' aumentare della pressione, aumenta la $q_{t\bar{a}}$ di gas che può dissolvere (ovvero passare per diffusione) all'interno del liquido.

E' anche vero il contrario, cioè che se la pressione diminuisce allora il gas fa più fatica a rimanere disciolto all'interno del liquido e questo porta alla formazione di bolle (soprattutto se la riduzione di pressione avviene repentinamente) →

ESEMPIO: IMMERSIONE / SCUBA DIVING

Se l'emersione è troppo rapida, alcuni dei gas normalmente disciolti nel sangue (idrogeno, in particolare) possono passare allo stato di vapore e formare bolle all'interno del sistema circolatorio.

⊛ La variazione di concentrazione per una [26]
interfaccia liquido - liquido è esprimibile
 come:

$$C_{i|1} = \phi_i \cdot C_{i|2} \quad [7] \quad \text{all'equilibrio!}$$

nel caso di liquidi immiscibili. ϕ_i rappresenta il COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE (o DI DISTRIBUZIONE), definito come:

$$\phi_i = \frac{\gamma_{i|2}}{\gamma_{i|1}} = \frac{\text{COEFF. DI ATTIVITA' DEL SOLUTO NELLA FASE 2}}{\text{COEFF. DI ATTIVITA' DEL SOLUTO NELLA FASE 1}}$$

Si possono sfruttare le relazioni [6] e [7] per imporre le condizioni al contorno:

- INTERFACCIA GAS - LIQUIDO o LIQUIDO - LIQUIDO:
 (liquidi immiscibili)

$$J_{ix|1} = J_{ix|2}$$

per obbedire alla conservazione della massa

- PARETE IMPERMEABILE:

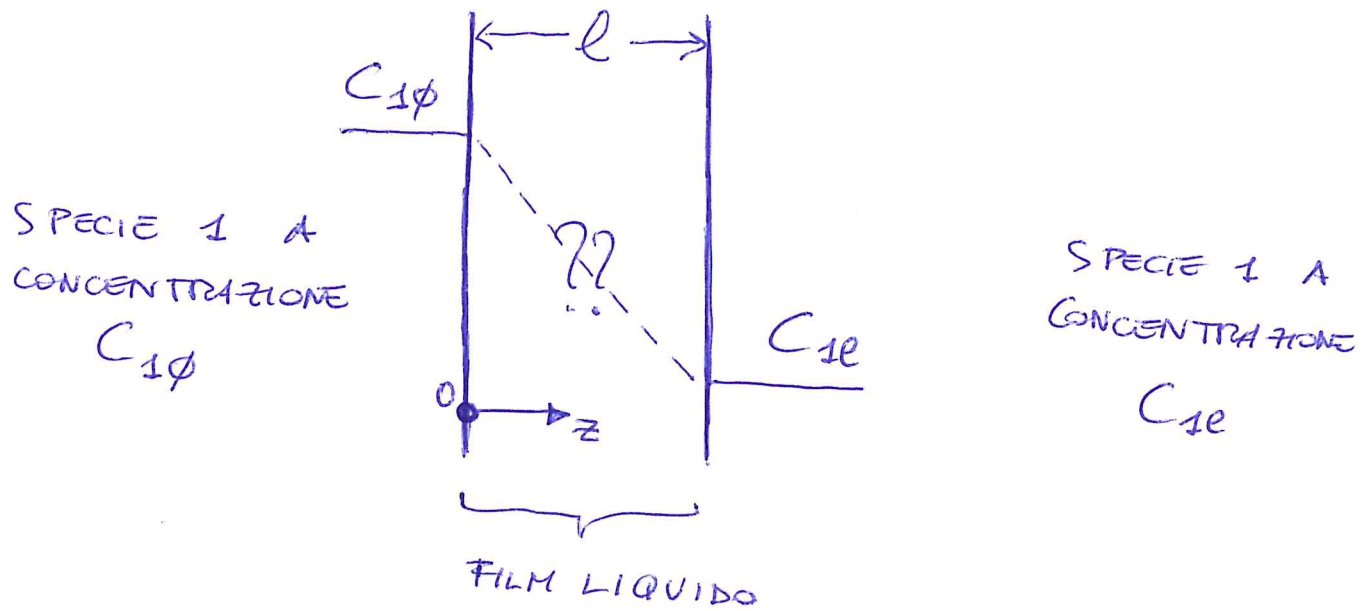
$$J_{ix|1} = 0 \quad ; \quad J_{ix|2} = 0$$

Permeabilità
della parete

- PARETE PERMEABILE:

$$J_{ix|1} = K \cdot (\phi_i C_{i|2} - C_{i|1})$$

ESEMPIO : DIFFUSIONE ATTRAVERSO UN FILM
SOTTILE STAGNANTE (NO FLUSSO)



Definiamo : $C_1 \cdot V =$ massa di specie 1 contenuta nel sistema (avente volume pari a V)

$A =$ Area attraverso la quale avviene il flusso diffusivo

$J_1 =$ Flusso diffusivo di massa della specie 1 (funzione della coordinata z)

Bilancio di massa :

$$\frac{\partial (C_1 \cdot V)}{\partial t} = \underbrace{A \cdot J_1|_z}_{\text{Flusso di massa in}} - \underbrace{A \cdot J_1|_{z+dz}}_{\text{Flusso di massa out}}$$

Se sussistono condizioni stazionarie $(\partial/\partial t = 0)$ 28
 si ha, chiaramente:

$$J_1|_z = J_1|_{z+dz} \quad (*)$$

Utilizziamo ora l'espansione in serie di Taylor
 per esprimere:

$$J_1|_{z+dz} = J_1|_z + \left. \frac{\partial J_1}{\partial z} \right|_z \cdot dz + \text{t.o.s.}$$

↓

$$J_1|_{z+dz} - J_1|_z \approx \left. \frac{\partial J_1}{\partial z} \right|_z \cdot dz \stackrel{(*)}{=} 0$$

↓ $\partial = d$

$$\left. \frac{dJ_1}{dz} \right|_z = 0 \quad (*)$$

Richiamiamo la legge di Fick:

$$J_1 = -D \cdot \frac{dC_1}{dz} \quad \rightarrow \quad \left. \frac{dJ_1}{dz} \right|_z = -D \cdot \left. \frac{d^2 C_1}{dz^2} \right|_z \stackrel{(*)}{=} 0$$

$$\Rightarrow \left. \frac{d^2 C_1}{dz^2} \right|_z = 0 \quad \rightarrow \quad C_1(z) = K_1 \cdot z + K_2$$

$$\text{C.C.} \begin{cases} \#1 : C_1(z=0) = C_{1p} \quad \rightarrow \quad K_2 = C_{1p} \\ \#2 : C_1(z=l) = C_{1p} \quad \rightarrow \quad K_1 = 0 \end{cases}$$

ovvero :

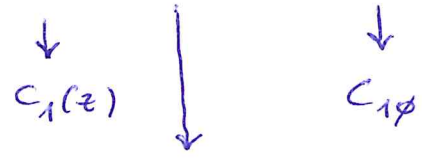
[8]

$$C_1(z) = C_{1\phi} + \frac{C_{1e} - C_{1\phi}}{l} \cdot z$$

PROFILO DI CONCENTRAZIONE NEL FILM (LINEARE CON z)

N.B. Equazione retta :

$$y = m \cdot z + q$$



COEFFICIENTE ANGOLARE

$$\left(\frac{C_{1e} - C_{1\phi}}{l} \right)$$

Sostituendo l'eq. [8] nella legge di Fick :

$$J_1 = -D \cdot \frac{dC_1}{dz} = -D \cdot \frac{C_{1e} - C_{1\phi}}{l} = \text{cost!}$$

Pertanto, se le concentrazioni $C_{1\phi}$ e C_{1e} alle estremita' del film non cambiano, il flusso e' uniforme all'interno del film (ovvero J_1 non dipende da z).