

### 3. Anna REALE-SCAFATI — Diffusione in un sistema lineare a celle.

**Riassunto.** — Si espone la trattazione del problema della diffusione in un dispositivo a celle impiegato per la misura del coefficiente di diffusione.

Viene impostato e discusso il sistema di equazioni differenziali descrivente il processo, nell'ipotesi di un fenomeno quasi-stazionario.

Si dà inoltre la soluzione del sistema valida per un qualsiasi dispositivo di tale tipo, e per un qualsiasi valore del coefficiente di diffusione, e vengono illustrati alcuni diagrammi, ottenuti mediante valutazione numerica della soluzione con un calcolatore elettronico IBM 610.

**Summary.** — A mathematical theory is developed to treat the problem of the diffusion in a cell system used for the measurement of diffusion coefficients. A system of differential equations, describing the process, under the hypothesis of a quasi-stationary phenomenon, is set up and discussed.

Furthermore a solution is given which is valid for any system of this type and for any value of diffusion coefficient; graphs are presented by numerical evaluation of the solution with an IBM 610 electronic computer.

---

#### 1. - DIFFUSIONE ATTRAVERSO UN SETTO POROSO.

La misura del coefficiente di diffusione è importante in molti problemi di fisica applicata alla biologia. In particolare, tale misura è necessaria, in connessione a misure del coefficiente di sedimentazione mediante ultracentrifuga analitica, per la determinazione del peso molecolare.

Esistono parecchi metodi per misurare il coefficiente di diffusione; in tutti i casi è necessario prendere adeguate precauzioni per impedire che il processo di diffusione sia perturbato da altri fenomeni, quali movimenti convettivi, sedimentazione, ecc., o per poterne tener conto con esattezza.

Un metodo sperimentale, molto semplice, consiste nel far avvenire la diffusione in un dispositivo cilindrico a più celle, separate da setti porosi molto sottili, o membrane. Nei testi classici di teoria della diffusione <sup>(1)</sup> si trova descritto un sistema a due celle, impiegato da Northrop

ed Anson, e da altri, che realizza uno stato quasi stazionario di diffusione attraverso il diaframma di separazione delle due celle.

Una soluzione è posta in una delle due celle, mentre nell'altra è contenuto del solvente puro; nelle due celle la concentrazione è resa uniforme, mediante una continua agitazione automatica di tutto il dispositivo: solo attraverso il diaframma, che impedisce i moti convetti-

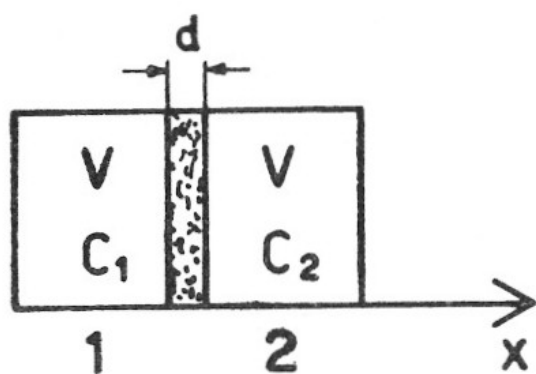


Fig. 1. - Dispositivo a due celle per la misura del coefficiente di diffusione.

vi, ha luogo la diffusione, ed a causa del suo piccolo spessore, è possibile assumere attraverso esso un gradiente di concentrazione costante (processo quasi-stazionario), espresso, se  $c_1$  e  $c_2$  sono le concentrazioni nelle due celle, e  $d$  è lo spessore del diaframma, da (fig. 1).

$$\frac{\partial c}{\partial x} \simeq \frac{c_1 - c_2}{d}$$

Supponiamo per semplicità che le due celle abbiano lo stesso volume,  $V$ , e sia  $q$  il rapporto (area permeabile/area totale) del diaframma.

Se è  $J$  il flusso totale attraverso il diaframma e  $D$  il coefficiente di diffusione, la 1<sup>a</sup> equazione di Fick per la diffusione,

$$J = - D \text{ grad } c$$

si scrive in questo caso, in forma scalare,

$$J = D \frac{c_1 - c_2}{d} \quad (1)$$

mentre l'equazione di continuità per la massa dà:

$$V \frac{d c_1}{d t} = - J q$$

$$\text{da cui } \frac{d c_1}{dt} = - \frac{J q}{V} = - \frac{qD}{dV} (c_1 - c_2)$$

$$\text{che, ponendo } \lambda = \frac{qD}{dV} = \beta D \text{ si scrive:} \quad (2)$$

$$\frac{dc_1}{dt} = - \lambda (c_1 - c_2) \quad (3)$$

Si ha poi, ovviamente

$$\frac{dc_2}{dt} = - \frac{dc_1}{dt} = \lambda (c_1 - c_2) \quad (4)$$

Sottraendo la (4) dalla (3), e dividendo per  $c_1 - c_2$ , si ha

$$\frac{1}{c_1 - c_2} \frac{d (c_1 - c_2)}{dt} = - 2 \lambda \quad (5)$$

la cui soluzione è

$$c_1 - c_2 = c_0 e^{-2\lambda t} \quad (6)$$

$c_0$  non è altro che la concentrazione iniziale (per  $t = 0$ ,  $c_2 = 0$ ) nella cella 1, e si ha ovviamente

$$c_0 = c_1 + c_2$$

La soluzione perciò è:

$$\begin{cases} c_1 = \frac{c_0}{2} (1 + e^{-2\lambda t}) \\ c_2 = \frac{c_0}{2} (1 - e^{-2\lambda t}) \end{cases} \quad (7)$$

Poiché  $q$  e  $d$  non possono essere misurate direttamente con sufficiente precisione, l'apparecchio va tarato con una soluzione a coefficiente di diffusione  $D$  noto, in modo da ricavare la costante  $\beta$  del sistema, che figura nella (2).

Con questo dispositivo, la misura si esegue arrestando ad un istante  $t=t^*$ , convenientemente scelto, il processo, e misurando la concentrazione in una delle celle, 1 e 2, sia ad es.  $c_1^*$ , o  $c_2^*$ .

Dalle (7) si ricava

$$\lambda = \frac{1}{2t^*} \log \frac{c_0/2}{c_1^* - c_0/2} \quad \text{ovvero} \quad \lambda = \frac{1}{2t^*} \log \frac{c_2^* - c_0/2}{c_0/2}$$

cioè

$$D = \frac{1}{2\beta t^*} \frac{\log c_0/2}{c_1^* - c_0/2} \quad D = \frac{1}{2\beta t^*} \log \frac{c_2^* - c_0/2}{c_0/2}$$

Non è dunque necessario seguire nel tempo il processo di diffusione e dedurre  $D$  dall'andamento della concentrazione in funzione del tempo, come con altri dispositivi.

## 2. - DIFFUSIONE IN UN CILINDRO OMOGENEO INFINITO.

Con un apparecchio del tipo descritto, a due celle e con un solo diaframma, non si può per altro controllare se il valore del coefficiente di diffusione, così trovato, dipenda o no dalla concentrazione.

Si può impiegare invece un dispositivo più complesso, costituito cioè da un numero molto più grande di celle, che conservi il vantaggio di eseguire una sola misura ad un dato istante, senza continuare a ripetere misure in tempi successivi e per periodi di tempo che possono essere anche abbastanza lunghi.

Si potrebbe far avvenire la diffusione in un cilindro poroso omogeneo, in assenza di moti convettivi. In tal caso, la concentrazione è una funzione del tempo e dell'ascissa  $x$  lungo l'asse del cilindro.

L'equazione della diffusione è

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (8)$$

Con le condizioni che l'integrale su tutto il volume del cilindro, supposto infinitamente esteso, e di sezione unitaria,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} c(x, t) dx$$

sia una costante,  $s_0$ , pari alla quantità totale di sostanza presente nella soluzione, e che, al tempo  $t = 0$ , questa quantità  $s_0$  di sostanza sia stata concentrata in corrispondenza al piano  $x = 0$ , la soluzione della (8) è

$$c(x, t) = \frac{s_0}{2 \sqrt{\pi D t}} e^{-x^2/4Dt} \quad (9)$$

Ad un istante  $t = t^*$  fissato, si vede dunque che si ha, in funzione di  $x$ , una distribuzione gaussiana della concentrazione lungo l'asse del cilindro.

Se perciò si potesse misurare il valore assunto ad un dato istante dalla concentrazione, a diverse distanze  $x$  dal piano  $s = 0$ , dall'andamento della  $c(x)$  al tempo fissato  $t=t^*$  si dedurrebbe assai semplicemente il valore del coefficiente di diffusione.

### 3. - DIFFUSOMETRO A CELLE.

Un sistema costituito da un cilindro cavo, diviso in  $n$  celle da  $n-1$  setti porosi e nel quale la concentrazione nelle celle è mantenuta costante mediante agitazione, si avvicina sotto certi aspetti ad un cilindro omogeneo, in cui è possibile all'istante dato  $t=t^*$ , prelevare dei campioni di soluzione dalle celle e cioè appunto misurare la concentrazione per diversi valori di  $x$ . Per quanto le condizioni siano un po' diverse che nel caso del cilindro omogeneo, ci si può aspettare per  $c(x)$ , cioè per la concentrazione nelle diverse celle, un andamento press'a poco gaussiano.

Un diffusometro a celle di questo tipo è stato impiegato per misure del coefficiente di diffusione <sup>(2)</sup>. Una certa quantità nota di sostanza veniva posta al tempo  $t=0$  nella prima cella, nella quale si ha perciò una concentrazione iniziale  $c_0$ . In tutte le altre celle c'è inizialmente solo del solvente puro. Contemporaneamente il diffusometro veniva posto in un ambiente termostato, e mantenuto in continua agitazione. Dopo un tempo opportuno, il processo veniva arrestato, e si svuotavano tutte le celle per misurarne la concentrazione.

La teoria del diffusometro a celle è in linea di principio molto semplice, non essendo altro che un'estensione del caso già trattato, in cui si abbiano soltanto due celle.

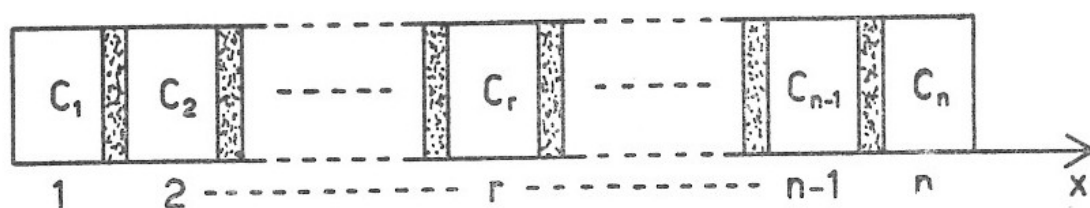


Fig. 2. - Diffusometro a  $n$  celle.

Le membrane siano tutte identiche tra loro, e le celle abbiano tutte un ugual volume.

Supponiamo che lo spessore  $d$  delle membrane sia piccolo, e che la concentrazione nelle celle sia uniforme per effetto dell'agitazione, che

si possa cioè assumere per il gradiente di concentrazione attraverso le membrane l'espressione

$$\left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_r \approx \frac{c_{r+1} - c_r}{d} \quad (\text{caso quasi-stazionario})$$

In analogia al caso di una sola membrana, si vede subito che si possono scrivere le equazioni:

$$\frac{dc_1}{dt} = -q \frac{(c_1 - c_2)}{d} \frac{D}{V}$$

. . . . .

$$\frac{dc_r}{dt} = q \frac{c_{r-1} - c_r}{d} \frac{D}{V} - q \frac{c_r - c_{r+1}}{d} \frac{D}{V}$$

. . . . .

$$\frac{dc_n}{dt} = q \frac{c_{n-1} - c_n}{d} \frac{D}{V}$$

dalle quali segue

$$c_1 + c_2 + \dots + c_n = c_0 .$$

Ponendo anche in questo caso  $\lambda = \frac{qD}{dV} = \beta D$  il sistema si scrive:

$$\dot{c}_1 + \lambda c_1 - \lambda c_2 = 0$$

. . . . .

$$\dot{c}_r + 2\lambda c_r - \lambda c_{r-1} - \lambda c_{r+1} = 0 \quad (10)$$

. . . . .

$$\dot{c}_n + \lambda c_n - \lambda c_{n-1} = 0$$

. . . . .

con le condizioni iniziali:

$$c_1(0) = c_0$$

$$c_2(0) = c_3(0) = \dots = c_n(0) = 0$$

Con sostituzioni elementari, è possibile risolvere il sistema nei casi più semplici. Ad esempio per  $n=2$  (è il caso descritto a pag. 19 e segg.); per  $n=3$  (diffusometro con tre celle), e per  $n=4$ , si ha:

$$1) \ n=2 \quad \begin{cases} c_1 = \frac{c_0}{2} (1 + e^{-2\lambda t}) \\ c_2 = \frac{c_0}{2} (1 - e^{-2\lambda t}) \end{cases}$$

$$2) \ n=3 \quad \begin{cases} c_1 = \frac{c_0}{3} (1 + \frac{3}{2} e^{-\lambda t} + \frac{1}{2} e^{-3\lambda t}) \\ c_2 = \frac{c_0}{3} (1 - e^{-3\lambda t}) \\ c_3 = \frac{c_0}{3} (1 - \frac{3}{2} e^{-\lambda t} + \frac{1}{2} e^{-3\lambda t}) \end{cases}$$

$$3) \ n=4 \quad \begin{cases} c_1 = \frac{c_0}{4} \left[ 1 + e^{-2\lambda t} + \frac{2+\sqrt{2}}{2} e^{-(2-\sqrt{2})\lambda t} + \frac{2-\sqrt{2}}{2} e^{-(2+\sqrt{2})\lambda t} \right] \\ c_2 = \frac{c_0}{4} \left[ 1 - e^{-2\lambda t} + \frac{\sqrt{2}}{2} e^{-(2-\sqrt{2})\lambda t} - \frac{\sqrt{2}}{2} e^{-(2+\sqrt{2})\lambda t} \right] \\ c_3 = \frac{c_0}{4} \left[ 1 - e^{-2\lambda t} - \frac{\sqrt{2}}{2} e^{-(2-\sqrt{2})\lambda t} + \frac{\sqrt{2}}{2} e^{-(2+\sqrt{2})\lambda t} \right] \\ c_4 = \frac{c_0}{4} \left[ 1 + e^{-2\lambda t} - \frac{2+\sqrt{2}}{2} e^{-(2-\sqrt{2})\lambda t} - \frac{2-\sqrt{2}}{2} e^{-(2+\sqrt{2})\lambda t} \right] \end{cases}$$

#### 4. - SOLUZIONE DEL SISTEMA DI EQUAZIONI CON UN METODO GENERALE.

Il sistema (10) è un sistema di  $n$  equazioni differenziali lineari, omogenee del 1° ordine. E' noto dall'analisi che la soluzione è rappresentata da un insieme di  $n$  funzioni  $c_1(t)$ ,  $c_2(t)$ , .....  $c_n(t)$ , che sono delle combinazioni lineari di esponenziali, per modo che la generica  $c_r(t)$  si potrà scrivere nella forma

$$c_r(t) = \sum_{s=1}^n A_{rs} e^{\alpha_s t} \quad (10')$$

Gli  $n$  valori  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ , che sono tutti reali, e dei quali si può prevedere che almeno uno è sempre nullo, dato che il valore di  $c_r(t)$  per  $t \rightarrow \infty$  è limitato, e diverso da zero, possono essere trovati annullando il determinante caratteristico del sistema. Nel nostro caso si ha l'equazione:

$$\Delta(\gamma) = \lambda^n \begin{vmatrix} 1+\gamma & -1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ -1 & 2+\gamma & -1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & -1 & 2+\gamma & -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -1 & 2+\gamma & -1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & -1 & 1+\gamma \end{vmatrix} = 0, \quad (11)$$

avendo posto  $\gamma = \frac{\alpha}{\lambda}$

Dette  $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n$ , le radici di tale polinomio di grado  $n$  in  $\gamma$ , si avrà

$$c_r(t) = A_{r1} e^{\lambda\gamma_1 t} + A_{r2} e^{\lambda\gamma_2 t} + \dots + A_{rn} e^{\lambda\gamma_n t}$$

Il determinante (11) è un determinante *continuante*, per il quale sussiste la formula ricorrente

$$\Delta_n = (1 + \gamma) \Delta_{n-1} - \Delta_{n-2} \quad (12)$$

dove  $n$  è l'ordine del determinante, cioè anche il numero totale di celle del diffusometro.

Partendo dal caso  $n=2$ , per il quale lo sviluppo del determinante è banale, è possibile mediante la (12) determinare per iterazioni successive i coefficienti dell'equazione (11), e risolvere l'equazione stessa, con l'aiuto di un calcolatore elettronico.

Una volta determinate le  $n$  radici di  $\gamma$ ,  $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n$ , o i corrispondenti valori di  $\alpha$ , i coefficienti  $A_{rs}$  della combinazione lineare (10') si ottengono imponendo alla  $c_r(t)$  di soddisfare le  $n$  equazioni del sistema (10). Cioè:

$$\left\{ \begin{array}{l} (\lambda + \alpha_1) A_{11} e^{\alpha_1 t} + \dots + (\lambda + \alpha_n) A_{1n} e^{\alpha_n t} - \lambda A_{21} e^{\alpha_1 t} - \dots \\ \dots \dots \dots - \lambda A_{2n} e^{\alpha_n t} = 0 \\ \dots \dots \dots \\ (2\lambda + \alpha_1) A_{r1} e^{\alpha_1 t} + \dots + (2\lambda + \alpha_n) A_{rn} e^{\alpha_n t} - \lambda (A_{r-1,1} + A_{r+1,1}) e^{\alpha_1 t} - \\ \dots \dots \dots - \lambda (A_{r-1,n} + A_{r+1,n}) e^{\alpha_n t} = 0 \\ \dots \dots \dots \\ (\lambda + \alpha_1) A_{n1} e^{\alpha_1 t} + \dots + (\lambda + \alpha_n) A_{nn} e^{\alpha_n t} - \lambda A_{n-1,1} e^{\alpha_1 t} - \dots - \\ \dots \dots \dots - \lambda A_{n-1,n} e^{\alpha_n t} = 0 \end{array} \right.$$

Questo significa che devono essere separatamente verificati gli  $n$  sistemi di equazioni:

$$\left\{ \begin{array}{l} (\lambda + \alpha_k) A_{1k} - \lambda A_{2k} = 0 \\ \dots \dots \dots \\ - \lambda A_{r-1,k} + (2\lambda + \alpha_k) A_{rk} - \lambda A_{r+1,k} = 0 \\ \dots \dots \dots \\ - \lambda A_{n-1,k} + (\lambda + \alpha_k) A_{nk} = 0 \end{array} \right. \quad (13) \quad \text{in cui } k = 1, 2, \dots, n$$

Si hanno cioè  $n$  sistemi indipendenti di  $n$  equazioni algebriche, per determinare gli  $n \times n = n^2$  coefficienti  $A_{rs}$   $\left\{ \begin{array}{l} r = 1, 2, \dots, n \\ s = 1, 2, \dots, n \end{array} \right.$

Si tratta in realtà di sistemi di equazioni omogenei, ma a questi vanno aggiunte altre  $n$  equazioni (le condizioni iniziali), per modo che i coefficienti risultano completamente determinati.

Il generico sistema (13), corrispondente alla  $k^{\text{ma}}$  radice di  $\alpha$ , dividendo per  $\lambda$  si può scrivere:

$$\left\{ \begin{array}{l} (1 + \gamma_k) A_{1k} - A_{2k} = 0 \\ \dots \dots \dots \\ - A_{r-1,k} + (2 + \gamma_k) A_{rk} - A_{r+1,k} = 0 \\ \dots \dots \dots \\ - A_{n-1,k} + (1 + \gamma_k) A_{nk} = 0 \end{array} \right. \quad (13')$$

Il determinante del sistema non è altro che  $\frac{1}{\lambda^n} \Delta(\gamma_k) = 0$  perchè  $\gamma_k$  è una radice dell'equazione  $\Delta(\gamma) = 0$ .

Il sistema (13') si può risolvere per eliminazioni successive, e si può vedere che, ponendo  $\Delta_0^{(k)} = 1$ ,  $\Delta_1^{(k)} = 1 + \gamma_k$ ,  $\Delta_2^{(k)} = \Delta_2(\gamma_k) \dots \dots \Delta_n^{(k)} = \Delta_n(\gamma_k)$ , si ottiene, scrivendo l' $r^{\text{ma}}$  equazione:

$$A_{rk} = A_{r+1,k} \frac{\Delta_{r-1}^{(k)}}{\Delta_r^{(k)}} \quad r = 1, 2 \dots n$$

Se si pone

$$A_{n,k} = C_k$$

si vede subito che si può scrivere

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{1,k} = C_k \frac{\Delta_0^{(k)}}{\Delta_{n-1}^{(k)}} \\ \dots \dots \dots \\ A_{r,k} = C_k \frac{\Delta_{r-1}^{(k)}}{\Delta_{n-1}^{(k)}} \\ \dots \dots \dots \\ A_{n,k} = C_k \end{array} \right.$$

Relazioni analoghe valgono per tutti i valori di  $k$ , perciò, ponendo

$$A_{n,1} = C_1, \quad A_{n,2} = C_2, \dots \dots \dots A_{n,k} = C_k \dots \dots \dots A_{n,n} = C_n$$

si possono esprimere tutti i coefficienti  $A_{rs}$  in funzione di queste  $n$  grandezze.

La soluzione (10') si può perciò porre nella forma:

$$c_r(t) = C_1 \frac{\Delta_{r-1}^{(1)}}{\Delta_{n-1}^{(1)}} e^{\alpha_1 t} + C_2 \frac{\Delta_{r-1}^{(2)}}{\Delta_{n-1}^{(2)}} e^{\alpha_2 t} + \dots \dots \dots C_n \frac{\Delta_{r-1}^{(n)}}{\Delta_{n-1}^{(n)}} e^{\alpha_n t}$$

Per determinare  $C_1, C_2 \dots C_n$ , basta ora imporre le condizioni iniziali

$$\begin{cases} c_1(0) = c_0 \\ c_2(0) = c_3(0) = \dots = c_n(0) = 0 \end{cases}$$

Si ottiene il sistema:

$$\begin{cases} C_1 \frac{1}{\Delta_{n-1}^{(1)}} + C_2 \frac{1}{\Delta_{n-1}^{(2)}} + \dots + C_n \frac{1}{\Delta_{n-1}^{(n)}} = c_0 \\ \dots \\ C_1 \frac{\Delta_{r-1}^{(1)}}{\Delta_{n-1}^{(1)}} + C_2 \frac{\Delta_{r-1}^{(2)}}{\Delta_{n-1}^{(2)}} + \dots + C_n \frac{\Delta_{r-1}^{(n)}}{\Delta_{n-1}^{(n)}} = 0 \\ \dots \\ C_1 + C_2 + \dots + C_n = 0 \end{cases} \quad (14)$$

Questa è l'impostazione del problema con il metodo generale di soluzione dei sistemi di equazioni differenziali lineari. Si tratta in ultima analisi di:

- 1) Calcolare i coefficienti dell'equazione (11), approfittando della relazione ricorrente (12).
- 2) Determinare le radici  $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n$ , risolvendo la (11).
- 3) Calcolare i coefficienti del sistema (14), cioè sostanzialmente i valori di  $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_{n-1}$  per  $\gamma = \gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n$ .
- 4) Risolvere il sistema (14).

### 5. - ANALOGIA CON I FILTRI ELETTRICI.

Una strada diversa per la soluzione del problema, cioè per la determinazione della

$$c_r(t) = \sum_{s=1}^n A_{rs} e^{z_s t}$$

è suggerito dall'analogia tra il problema da noi considerato, e quello di un sistema elettrico costituito da una catena di filtri elettrici, cioè di elementi di circuito tutti uguali, o sezioni, disposti in modo che l'uscita dell'uno coincida con l'ingresso del successivo.



Per questa equazione cerchiamo una soluzione del tipo

$$C_r = A e^{r\vartheta} + B e^{-r\vartheta} \quad (16)$$

con due costanti arbitrarie A e B, che si determinano imponendo alla (16) di soddisfare anche la 1<sup>a</sup> e l'ultima delle equazioni del sistema (15).

$\vartheta$  è definito dalla relazione

$$\cosh \vartheta = \frac{p + 2\lambda}{2\lambda} \quad (17)$$

Una volta determinate le costanti A e B, e mediante semplici trasformazioni basate sulla (17), si ottiene per  $C_r$

$$C_r = c_0 \frac{\sinh (n-r+1)\vartheta - \sinh (n-r)\vartheta}{p \sinh (n \vartheta)}$$

Antitrasformando  $C_r$ , si ottiene la soluzione  $c_r(t)$  del sistema (10), nella forma:

$$c_r(t) = \frac{c_0}{n} \left\{ 1 + \sum_{s=1}^{n-1} s \left[ \frac{\sin \frac{rs\pi}{n} - \sin \frac{(r-1)s\pi}{n}}{1 - \cos \frac{s\pi}{n}} \sin \frac{s\pi}{n} e^{-2\lambda t (1 - \cos \frac{s\pi}{n})} \right] \right\} \quad (18)$$

Questo metodo, che porta a scrivere in forma esplicita la soluzione del sistema (10), si presta meglio del metodo generale descritto nel § 4, per calcolare numericamente la (18), al variare di r da 1 ad n, per diversi valori di n, cioè per ottenere, in forma di tabelle o di diagrammi, la concentrazione di sostanza in funzione del tempo in tutte le celle del diffusometro, per un apparecchio costituito da un numero n arbitrario di celle.

Da un confronto dei risultati di una misura (eseguita in un istante opportunamente scelto), delle concentrazioni nelle diverse celle, per un dispositivo sperimentale da un dato numero di celle, con le corrispondenti tabelle o diagrammi calcolati, sarà quindi facile risalire al valore del coefficiente di diffusione.

# 6. - CALCOLO NUMERICO DELLA SOLUZIONE.

Osserviamo che la (18) è una funzione del tempo  $t$ , del valore di  $r$ , e del valore di  $n$ , che dividendo per  $c_0$  e ponendo  $c_r^* = \frac{c_r}{c_0}$  e inoltre  $t^* = \lambda t$ , può essere scritta nella forma:

$$c_r^{*(n)}(t) = \frac{1}{n} \left\{ 1 + \sum_{s=1}^{n-1} \frac{\text{sen} \frac{rs\pi}{n} - \text{sen} \frac{(r-1)s\pi}{n}}{1 - \cos \frac{s\pi}{n}} \text{sen} \frac{s\pi}{n} e^{-2t^*(1 - \cos \frac{s\pi}{n})} \right\} \quad (19)$$

La (19) risulta indipendente da  $c_0$ , cioè dalla concentrazione iniziale nella cella 1, e da  $\lambda$ , cioè ricordando che  $\lambda = \beta D$  — dove in  $\beta$  sono conglobate le caratteristiche dell'apparecchio (volume delle celle, spessore e tipo delle membrane tra le celle) — indipendente da tali caratteristiche.

Il calcolo numerico della (19) è stato eseguito con l'aiuto di un calcolatore elettronico IBM 610, in due tempi. In un primo tempo, si sono ottenute delle tabelle che forniscono il valore degli esponenti  $\alpha_s$  e dei coefficienti  $A_{rs}$  di  $c_r$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_s^{(n)} = 2 \left( 1 - \cos \frac{s\pi}{n} \right) \\ A_{rs}^{(n)} = \frac{\text{sen} \frac{rs\pi}{n} - \text{sen} \frac{(r-1)s\pi}{n}}{1 - \cos \frac{s\pi}{n}} \text{sen} \frac{s\pi}{n} \end{array} \right.$$

al variare di  $n$ .

Si è considerato ragionevole assegnare ad  $n$  un campo di variabilità dal valore minimo  $n_0=2$  ad un massimo  $N=20$ .

In un secondo tempo tali tabelle, che nella prima parte del calcolo erano state anche perforate su nastro, sono state utilizzate per calcolare

$$c_r^{(n)}(t) = \frac{1}{n} \left\{ 1 + \sum_{s=1}^{n-1} A_{rs} e^{-\alpha_s t} \right\} \quad (20)$$

— nella quale si è ommesso l'asterisco per semplicità — in funzione del tempo.

Sono noti i valori iniziali

$$c_r^{(n)}(0) = \begin{cases} 0 & \text{per } r = 2, 3 \dots n \\ 1 & \text{per } r = 1 \end{cases}$$

Si sceglie quindi un conveniente intervallo di tempo base,  $t_0 = \frac{1}{4\lambda}$ , e si calcola successivamente

$$c_r^{(n)}(t_0), c_r^{(n)}(2t_0), c_r^{(n)}(4t_0) \dots c_r^{(n)}(2^m t_0)$$

fino a quel valore  $t_m = 2^m t_0$  per cui  $c_s^{(n)}(t_m)$  differisce dal valore limite  $\lim_{t \rightarrow \infty} c_r^{(n)}(t) = \frac{c_0}{n}$  di meno di  $10^{-5}$ , dato che le  $c^{(n)}(t)$  sono state calcolate con 5 cifre (e con arrotondamento sull'ultima cifra).

Dalle tabelle è possibile dedurre dei diagrammi che riportino, per un fissato valore di  $n$ , l'andamento col tempo delle diverse  $c_1(t)$ ,  $c_2(t)$  ....  $c_n(t)$ . Può essere utile riportare anche una serie di diagrammi che per ogni dato  $n$  diano le  $c_r(t)$  in funzione di  $r$ , per  $t = t_0, 2t_0, \dots, 2^m t_0$ .

Qui di seguito si riportano alcuni di tali diagrammi, mentre si rimanda ad un precedente lavoro <sup>(4)</sup> per l'intera serie delle tabelle e dei diagrammi calcolati.

## 7. - DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

I diagrammi di

$$c_1^{(n)}(t), c_2^{(n)}(t) \dots c_r^{(n)}(t) \dots c_n^{(n)}(t),$$

(figg. 4, 5, 6, 7), consentono di determinare il valore di  $\lambda = \beta D$ , e quindi — avendo ricavato  $\beta$  mediante una misura preliminare con una sostanza a coefficiente di diffusione noto — il valore di  $D$ , da un confronto dei risultati ottenuti sperimentalmente per

$$\frac{c_1}{c_0}, \frac{c_2}{c_0}, \dots \frac{c_r}{c_0}, \dots \frac{c_n}{c_0}$$

al tempo  $t=t'$ , con i valori che si leggono sulle curve, e ricavando il valore di  $\frac{t}{t_0} = \tau$ , per cui questi meglio coincidono con i dati sperimentali.

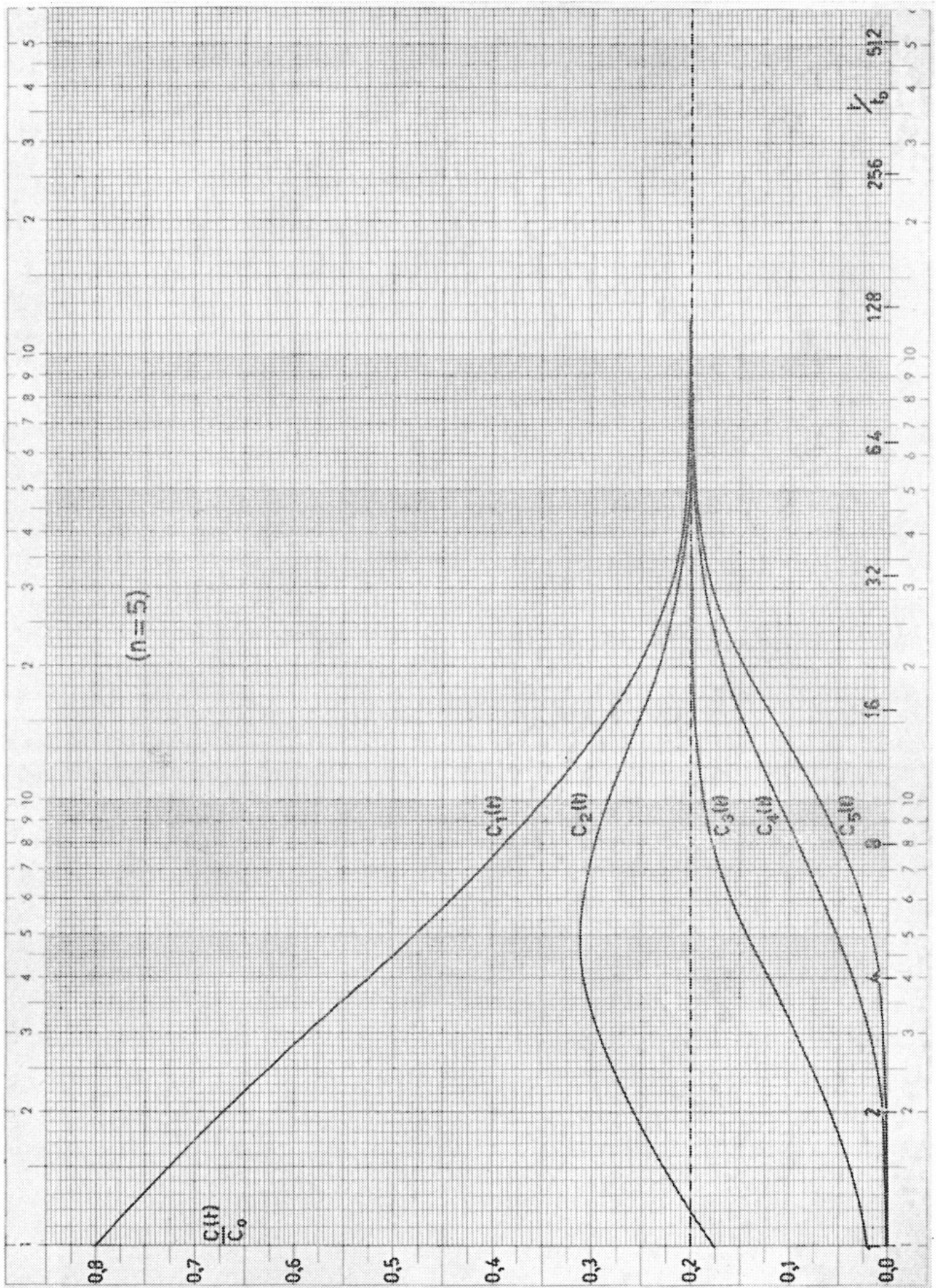


Fig. 4. - Diagramma della concentrazione  $c_r^{(n)}(t)$  nelle celle, in funzione del tempo, per un diffusometro con  $n = 5$  celle.

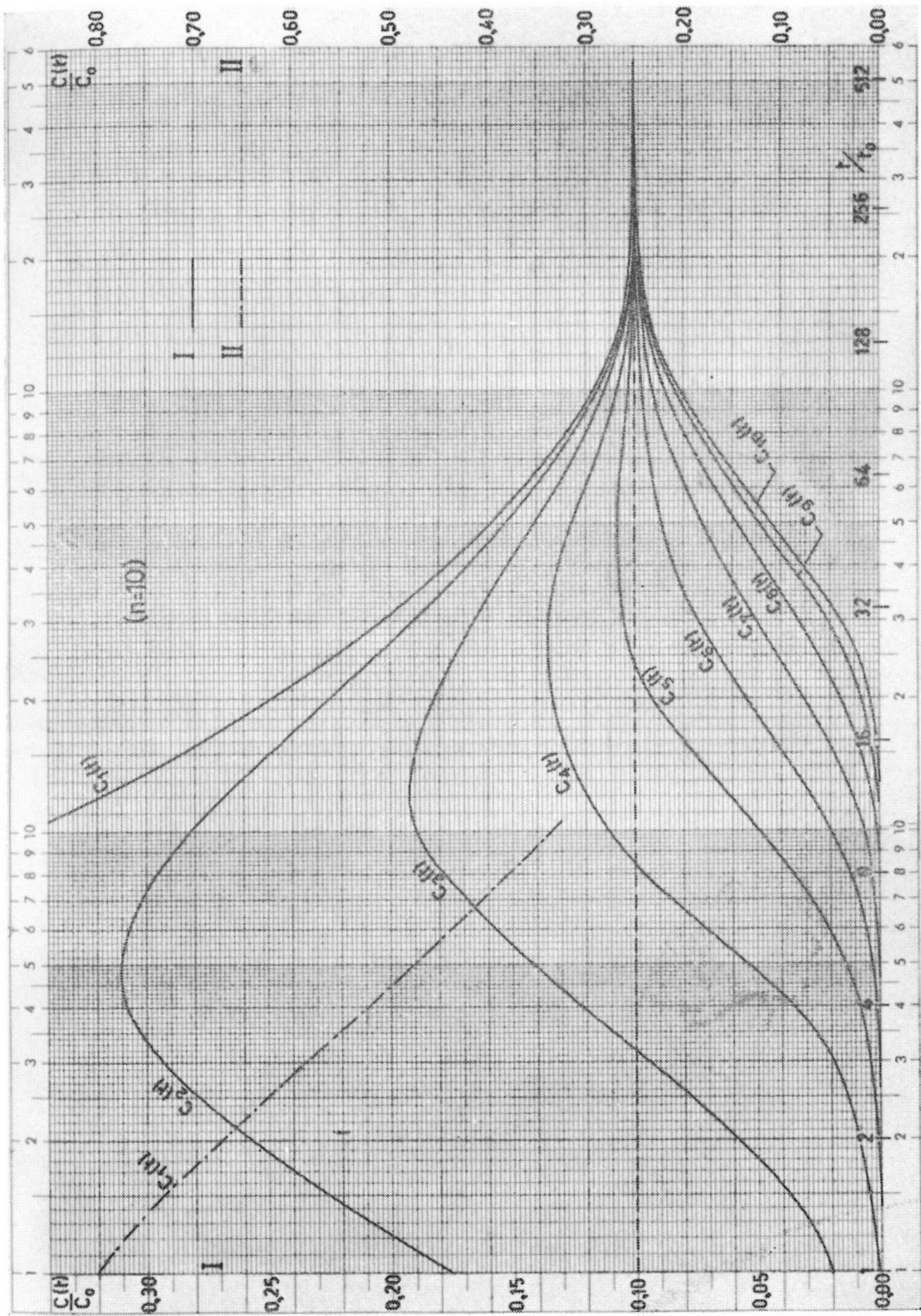


Fig. 5. - Diagramma della concentrazione  $c_r^{(n)}(t)$  nelle celle, in funzione del tempo, per un diffusometro con  $n = 10$  celle.

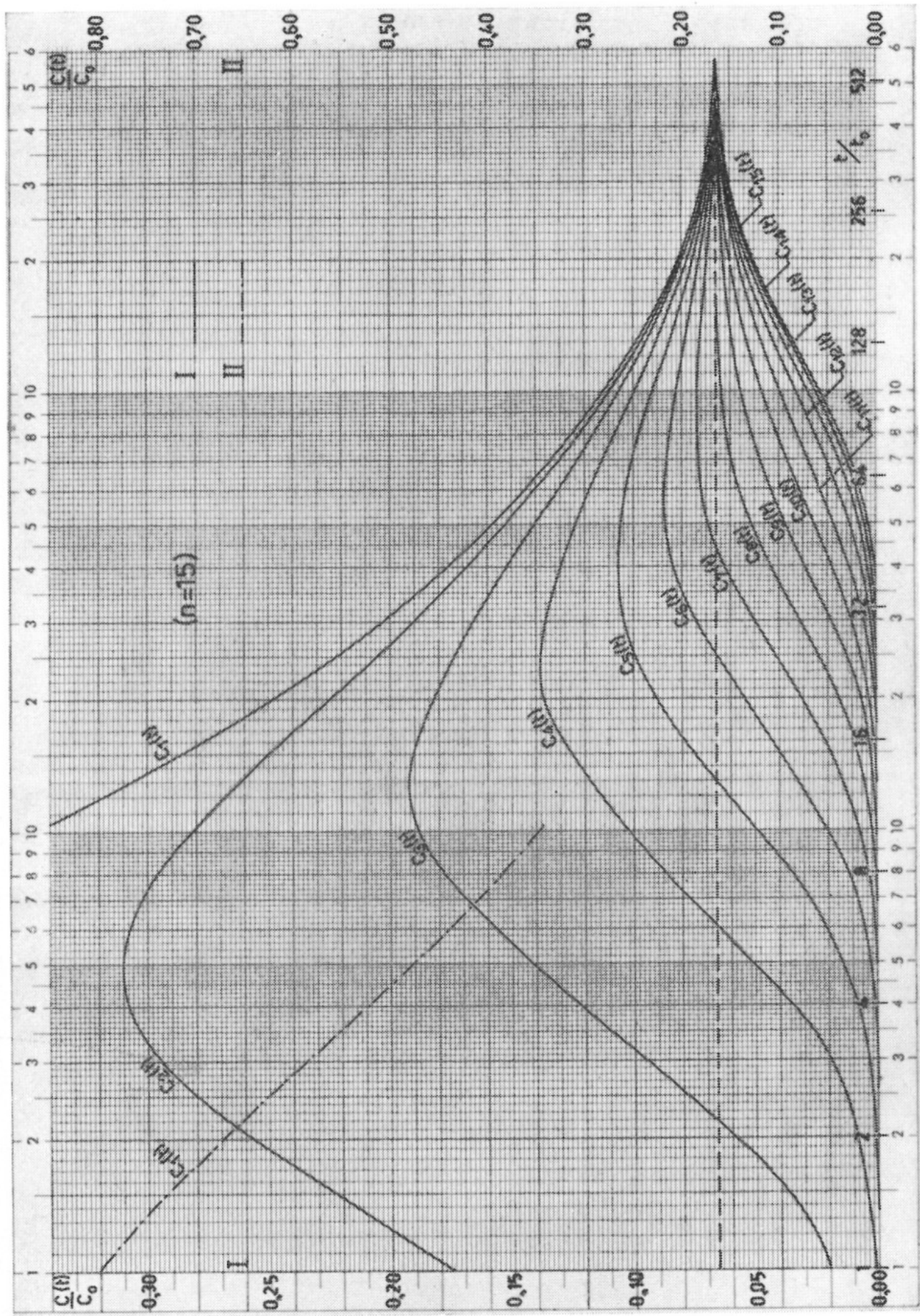


Fig. 6. - Diagramma della concentrazione  $c_r^{(n)}(t)$  nelle celle, in funzione del tempo, per un diffusometro con  $n = 15$  celle.

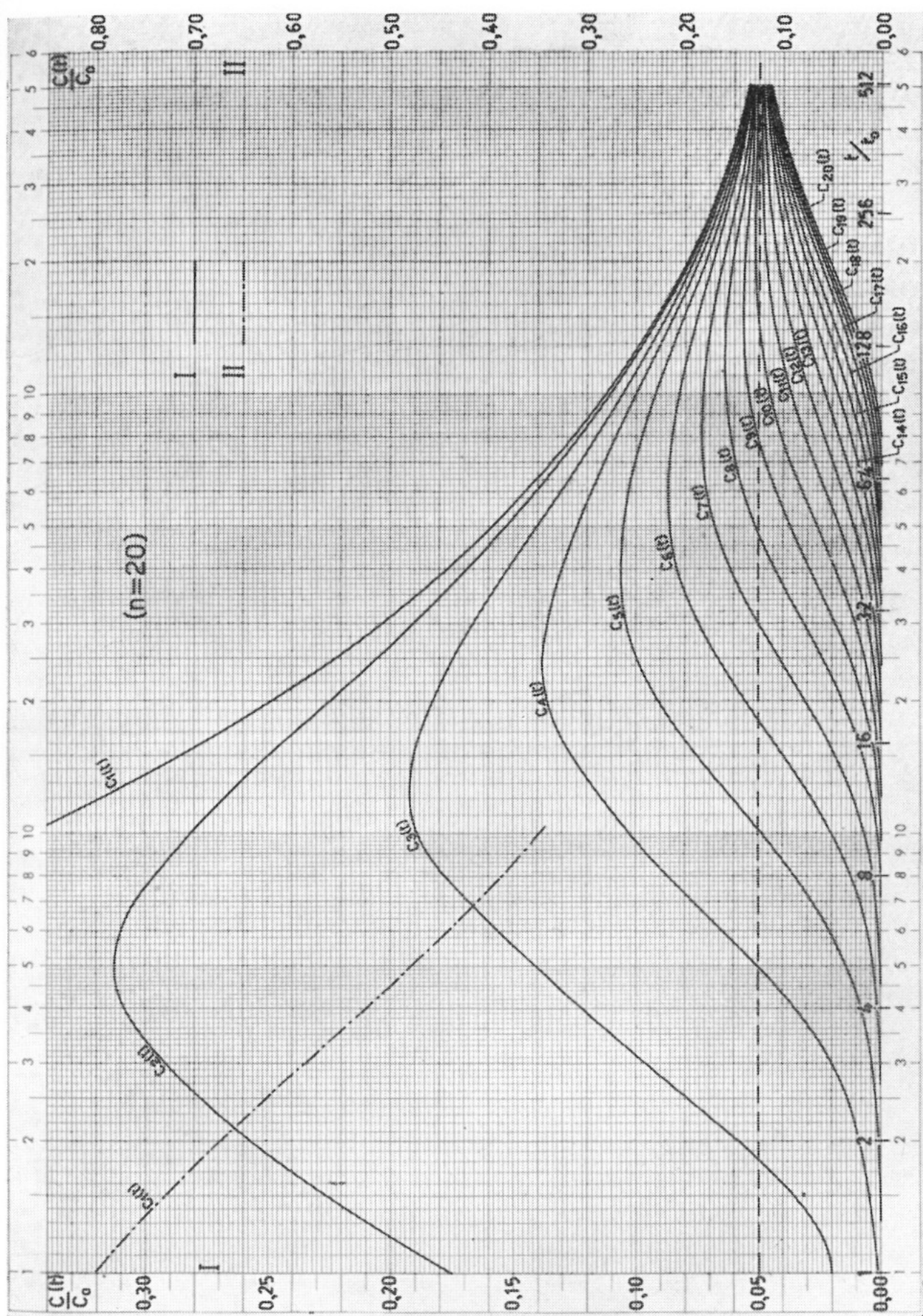


Fig. 7. - Diagramma della concentrazione  $c_r^{(n)}(t)$  nelle celle, in funzione del tempo, per un diffusometro con  $n = 20$  celle.

Si avrà allora

$$t_r = \tau t_j = t' \text{ cioè } \frac{\tau}{4\lambda} = t', \text{ da cui } \lambda = \frac{\tau}{4t'}$$

In modo assai semplice questo confronto si può fare costruendo un piccolo regolo di cartone, sul cui bordo si riportano dei segmenti uguali a

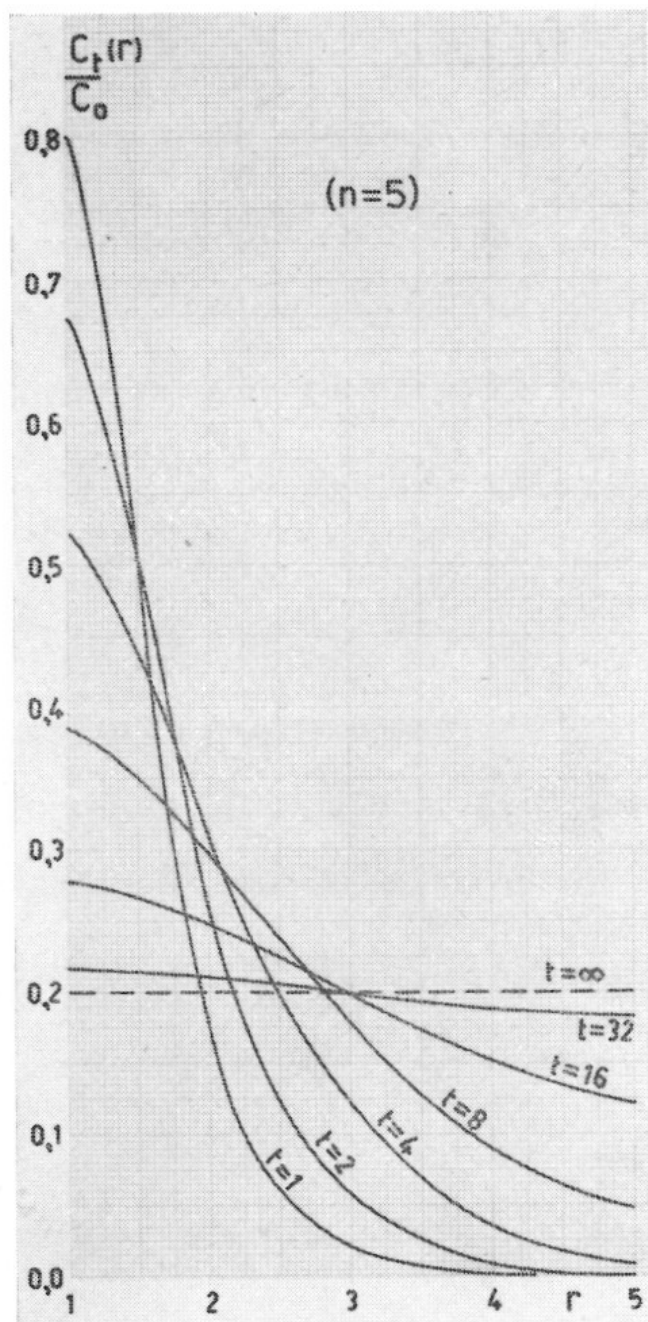


Fig. 8. - Diagramma della distribuzione delle concentrazioni nelle celle, per valori successivi del tempo, per un diffusometro di  $n = 5$  celle.

$\frac{c_1}{c_0}, \dots, \frac{c_r}{c_0}, \dots, \frac{c_n}{c_0}$  e facendo poi scorrere il regolo sopra il diagramma relativo al valore di  $n$  che interessa, fino a trovare il punto delle

ascisse per cui i tratti segnati sul cartoncino coincidono — entro gli errori sperimentali — con le curve calcolate.

Dall'andamento delle curve si può anche scegliere — in base ad una conoscenza orientativa preliminare di  $\lambda$ , il tempo più opportuno per la misura della concentrazione nelle celle, che è quello per cui si ha la mi-

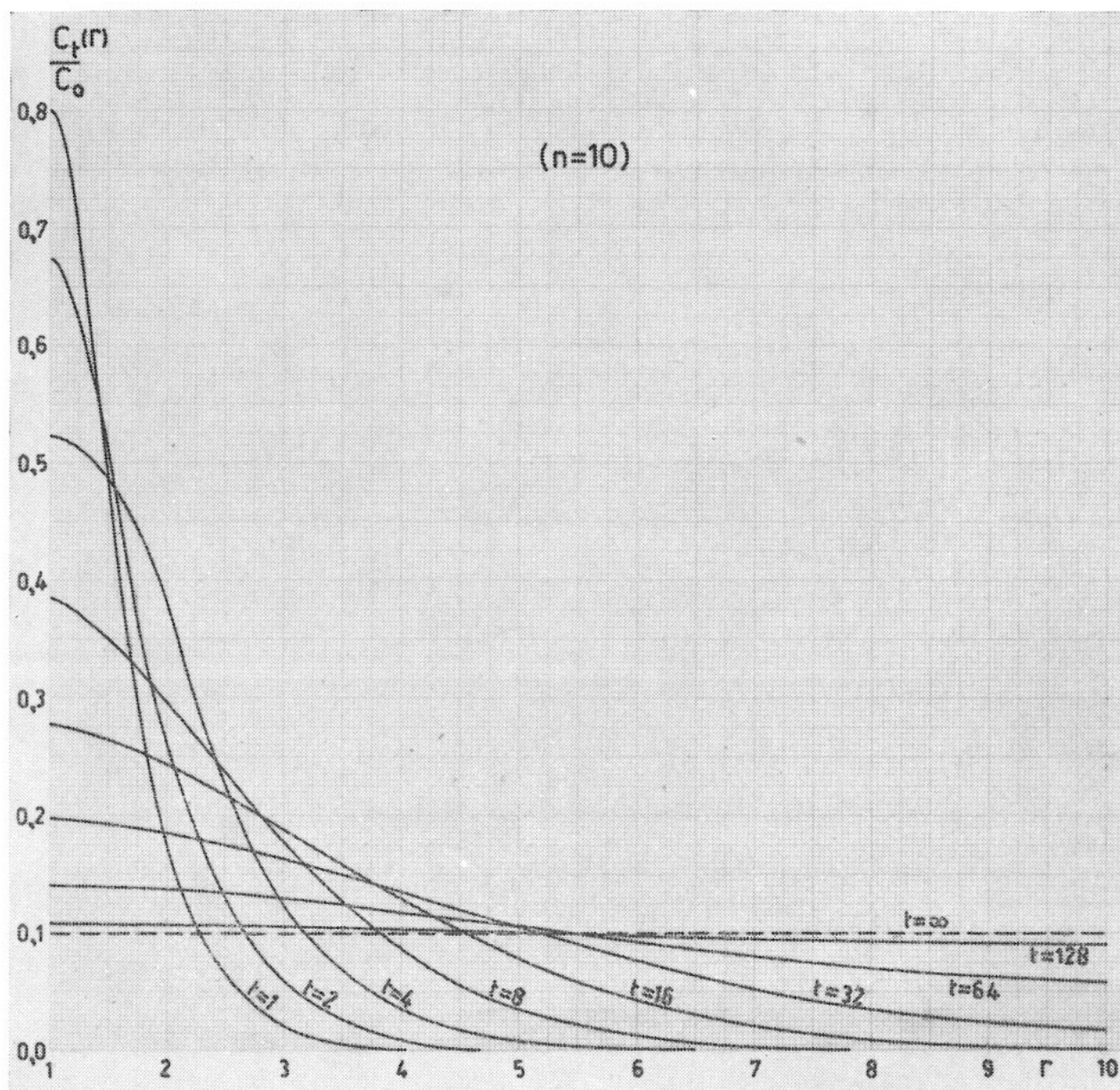


Fig. 9. - Diagramma della distribuzione della concentrazione nelle celle, per valori successivi del tempo, per un diffusometro di  $n = 10$  celle.

glior separazione delle diverse  $c_i(t)$ , particolarmente per valori non troppo piccoli delle concentrazioni stesse, per non avere troppo notevoli incertezze sperimentali.

Ad esempio, per  $n=10$ , il momento giusto per la misura si aggira tra 8 e 16  $t_0$ , cioè corrisponde press'a poco al tempo per cui si ha il valore massimo di  $c_3^{(10)}(t)$ .

Riportando  $c_r^{(n)}(t)$  in funzione di  $r$ , per tempi successivi (figg. 8, 9, 10, 11), si può osservare che tali curve hanno un andamento press'a poco gaussiano, conformemente a quanto si è detto in § 3. Se si pone infatti  $x = a.r$ , ci si deve aspettare per  $c_t^{(n)}(r)$ , in analogia al caso della diffusione in un cilindro omogeneo infinito, una dipendenza del tipo  $e^{-k r^2/t}$ .

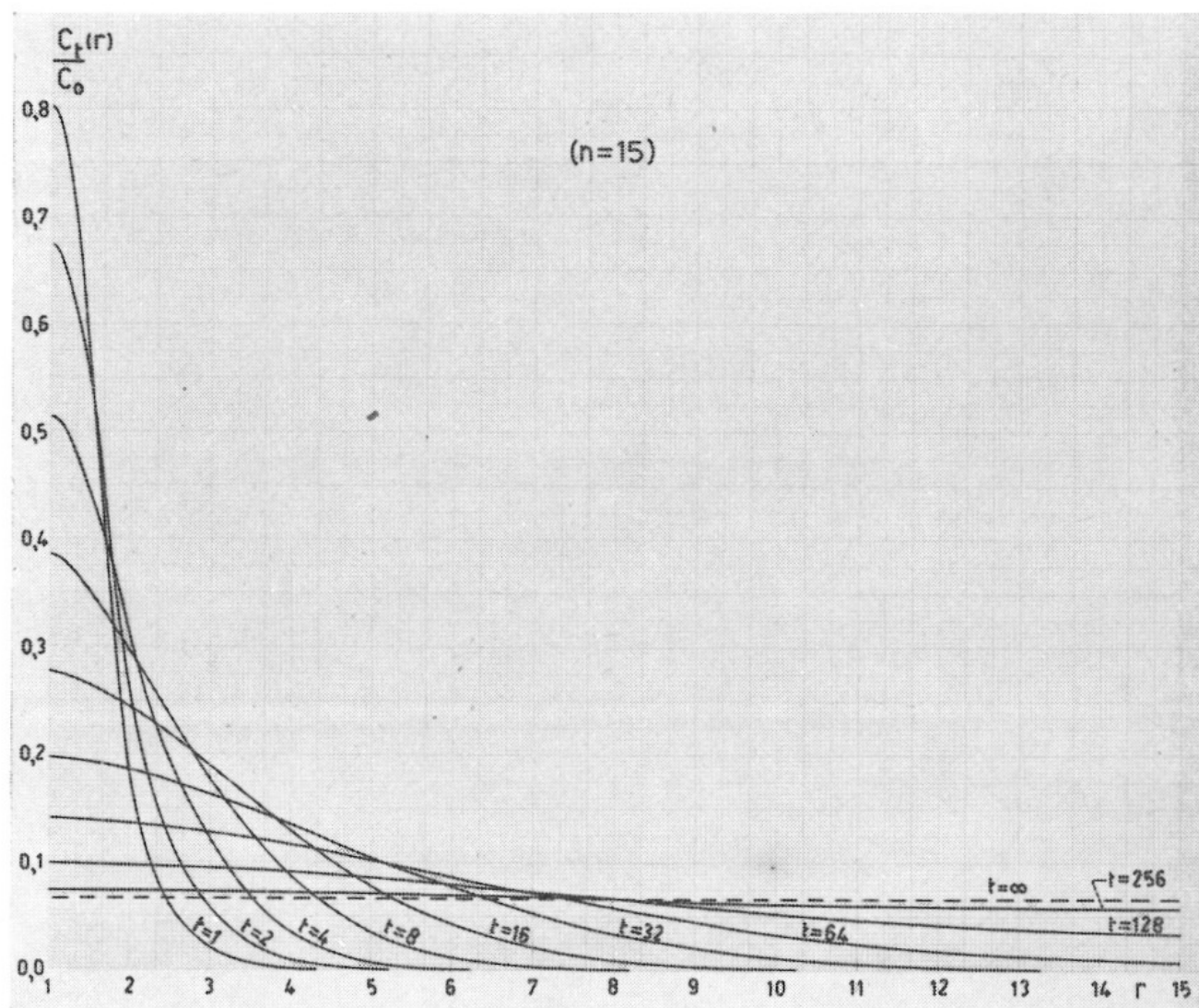


Fig. 10. - Diagramma della distribuzione della concentrazione nelle celle, per valori successivi del tempo, per un diffusometro di  $n = 15$  celle.

Tuttavia, un diagramma di  $\log c$  in funzione di  $r^2$  (fig. 12), non presenta un andamento rigorosamente lineare. Si può vedere che, per  $n$  via via crescenti, lo scostamento da una retta è sempre meno importante, particolarmente per le celle intermedie del diffusometro, mostrando che tale scostamento è essenzialmente un effetto di bordo, dovuto alla finitezza delle dimensioni del sistema, sì che per  $n \rightarrow \infty$  si può supporre che

si avrebbe un comportamento esattamente analogo al caso del cilindro omogeneo infinito.

E' interessante osservare che nelle ultime celle la concentrazione esistente è maggiore di quella che si avrebbe per  $n \rightarrow \infty$  — e ciò a causa della riflessione sulla parete di fondo del diffusometro — mentre nelle

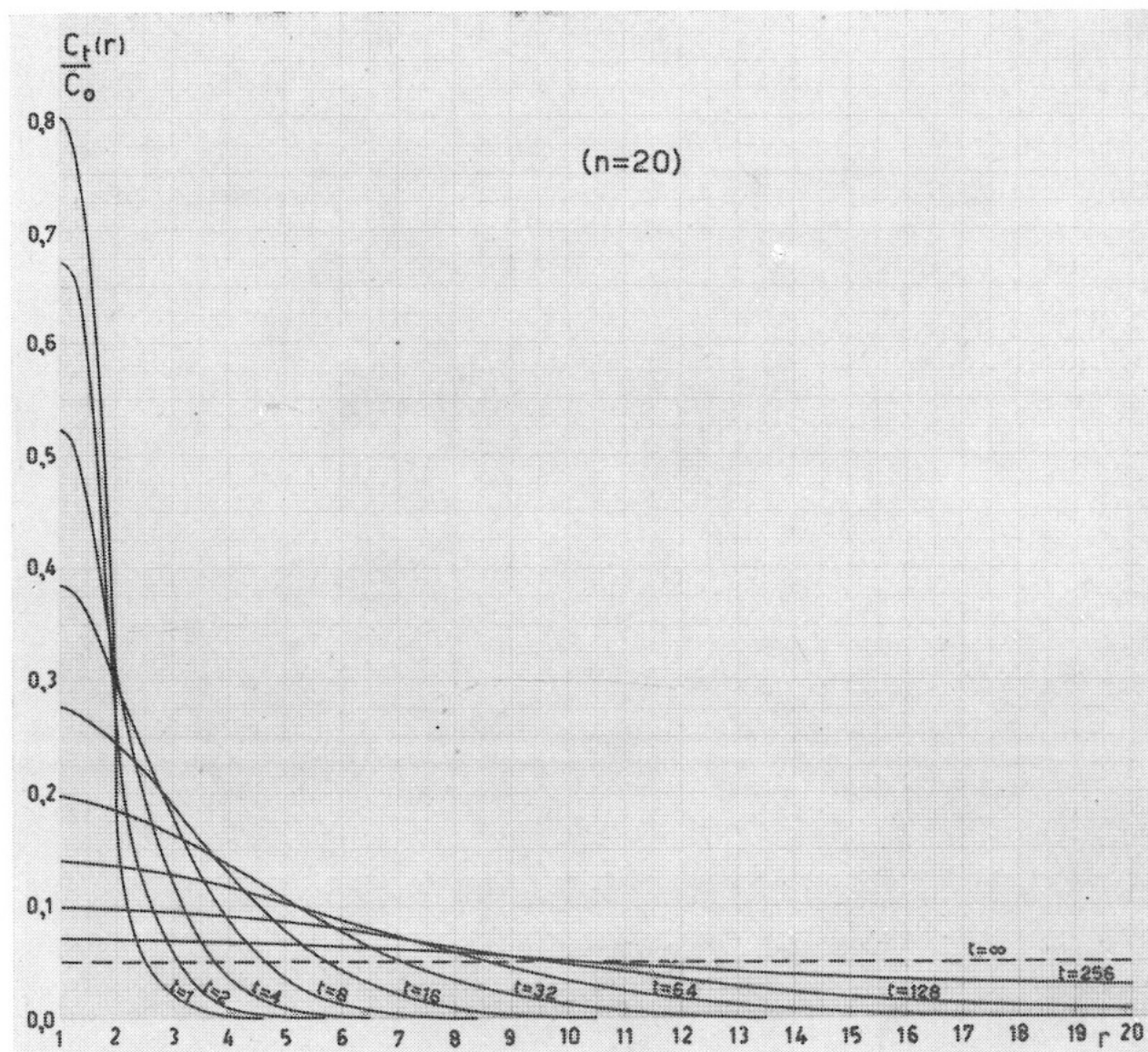


Fig. 11. - Diagramma della distribuzione della concentrazione nelle celle, per valori successivi del tempo, per un diffusometro di  $n = 20$  celle.

prime celle si ha una concentrazione minore — a causa del mancato contributo delle celle precedenti.

La fig. 12 consente inoltre di determinare il valore più opportuno per  $n$ , che dev'essere tale da dare un tratto rettilineo sufficientemente lungo per  $\log c(r^2)$ , e tale che la pendenza di questo non differisca più apprezzabilmente da quella per  $n$  molto grande.

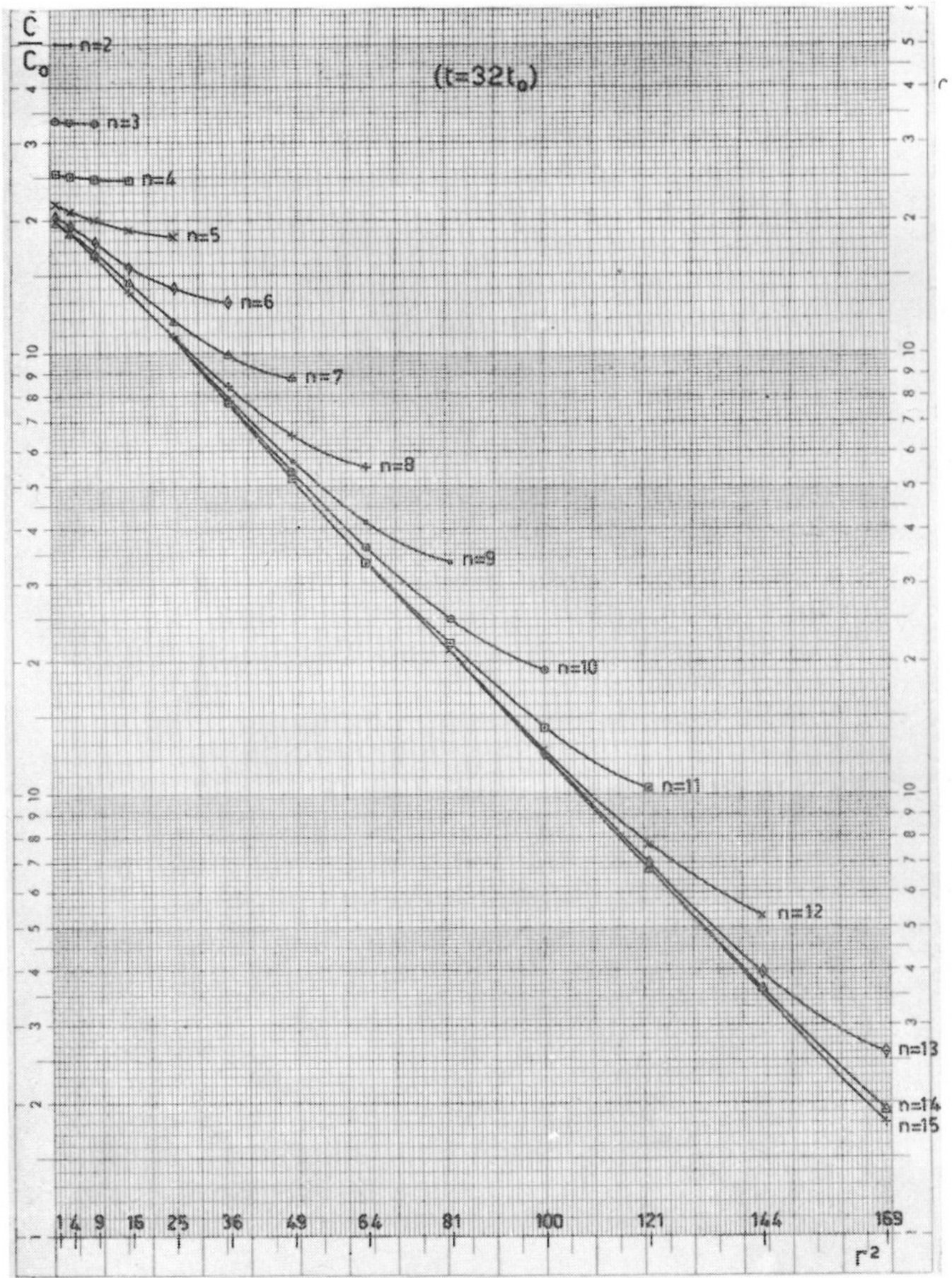


Fig. 12. - Scostamento di  $c_t^{(n)}(r)$  da una distribuzione gaussiana al variare del numero di celle del diffusometro.

In queste condizioni, il coefficiente di diffusione è facilmente deducibile da tale pendenza. L'equazione del tratto rettilineo è infatti, se si pone  $c = A e^{-k r^2/t}$ , con  $A$  e  $\frac{k}{t}$  costanti per un dato  $t$ ,

$$\log c = \log A - \frac{kr^2}{t}$$

dove  $k = \frac{k'}{D}$ .

Naturalmente, anche in questo caso la misura richiede un confronto con una sostanza di coefficiente di diffusione noto.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratori di Fisica.

#### BIBLIOGRAFIA

- (<sup>1</sup>) JOST W. - Diffusion (Academic Press) (1952) p. 44 segg.
  - (<sup>2</sup>) AURISICCHIO S. e REALE-SCAFATI A. - In pubblicazione.
  - (<sup>3</sup>) CARSLAW H. S. e JAEGER J. C. - Operational methods in applied mathematics (Oxford Univ. Press) (1947) p. 44 segg. e 302 segg.
  - (<sup>4</sup>) REALE-SCAFATI A. - In pubblicazione.
-