

ALCUNE OSSERVAZIONI SULL'EQUAZIONE DELLA CONDUZIONE DEL CALORE (*)

di MARIO PRIMICERIO (a Firenze) (**)

SOMMARIO. - *Si svolgono considerazioni di carattere termodinamico sulla deduzione dell'equazione della conduzione del calore; si considera in particolare l'influenza della tensione superficiale.*

SUMMARY. - *We discuss the derivation of the heat conduction equation from thermodynamical point of view. In particular, we study the influence of the surface tension.*

1. Introduzione.

Lo scopo di questo lavoro è quello di esaminare l'influenza della tensione superficiale sulla conduzione del calore e di svolgere alcune considerazioni di carattere termodinamico sulla deduzione della classica equazione parabolica che presiede ai fenomeni diffusivi.

Riteniamo inoltre che questa indagine possa essere utile in vista della trattazione fisico-matematica di processi di cambiamento di fase in presenza di fenomeni del tipo della sovrasaturazione o simili, nei quali la tensione superficiale sembra avere importanza determinante.

In questo duplice ordine di idee ci è sembrato particolarmente espressivo lo studio della conduzione del calore in lamine piane

(*) Pervenuto in Redazione il 3 gennaio 1970.

Lavoro eseguito nell'ambito delle attività dei Contratti di Ricerca matematica del C. N. R.

(**) Indirizzo dell'Autore: Istituto Matematico « U. Dini » — Viale Morgagni 67 A — 50134 Firenze.

di spessore trascurabile e di conduttività K molto maggiore della conduttività K' dell'ambiente in cui sono immerse: in tale caso, infatti, si possono considerare trascurabili gli scambi di calore in direzione normale alla lamina e quindi evidenziare gli effetti legati ai fenomeni superficiali che a noi maggiormente interessano⁽¹⁾.

Definita una densità superficiale ρ (rapporto tra la massa contenuta in un elemento di superficie $d\Sigma$ e l'area del $d\Sigma$), esamineremo nei due successivi paragrafi il caso in cui ρ è indipendente dalla temperatura T e quello in cui è invece assegnata una legge $\rho = \rho(T)$.

2. Il caso di densità indipendente dalla temperatura.

L'equazione di conduzione si deduce dal bilancio energetico in un generico elemento $d\Sigma$; in particolare si tratterà di uguagliare l'aumento dell'energia termica nel $d\Sigma$ alla somma del flusso entrante attraverso la sua frontiera e del contributo di eventuali sorgenti presenti nel $d\Sigma$.

Per valutare le quantità suddette si fa ricorso ad una legge sperimentale e ad un risultato della termodinamica. La prima è la ben nota ipotesi di Fourier, in base alla quale si deduce per il vettore « densità di corrente termica » di conduzione l'espressione:

$$(1) \quad \mathbf{q} = -K \text{ grad } T,$$

in cui $T = T(P, t)$ rappresenta la temperatura e K la conducibilità termica del mezzo.

Per la valutazione della variazione di energia termica nel $d\Sigma$ occorre ricordare il primo principio della termodinamica:

$$(2) \quad d^* Q = dU + d^* L.$$

Presi come parametri termodinamici la temperatura e la densità superficiale, la (2) si scriverà così:

$$(3) \quad d^* Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_\rho dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \rho} \right)_T d\rho + p d \left(\frac{1}{\rho} \right),$$

⁽¹⁾ Inoltre la termodinamica delle lamine sottili (*thin films* o *pellicole*) è un capitolo di grande interesse della chimica fisica (cfr. ad es. [1]).

almeno limitandosi ai processi in cui il lavoro meccanico è compiuto con una pressione p determinata, per i quali il termine di lavoro ha l'espressione sopra scritta [2].

Nel caso in esame sono nulli il secondo ed il terzo termine della (3) e quindi la variazione di Q nel $d\Sigma$ tra l'istante t e l'istante $t + dt$, potrà così esprimersi:

$$d^* Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_e \frac{\partial T}{\partial t} d\Sigma dt.$$

Nell'esprimere il termine $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_e$ intervengono delle differenze rispetto al procedimento classicamente seguito (cfr. ad es. [3]); infatti occorre tener presente che l'energia interna specifica di un corpo si compone di una parte che — in analogia ai termini che si usano nella meccanica dei continui — potremmo chiamare « di massa » (e la cui derivata rispetto a T vale $\rho c_e(T)$, ove c_e è il calore specifico del materiale a volume costante, che è tabulato) più una parte « di superficie » dovuta al fatto che la risultante delle forze inter-molecolari agenti su una molecola che si trova in prossimità della superficie, non è in media nulla, come invece avviene per le molecole che si trovano all'interno [1].

Questa energia è proporzionale all'estensione della superficie che delimita il corpo secondo un fattore $\gamma(T)$ che la termodinamica insegna a calcolare a partire dalla *tensione superficiale* σ del materiale (che è una quantità misurabile e tabulata in funzione della temperatura), in base alla formula [2]:

$$(4) \quad \gamma(T) = \sigma(T) - T \frac{d\sigma(T)}{dT},$$

dove la temperatura si intende misurata in gradi Kelvin.

Tornando al nostro caso, avremo per l'incremento totale di energia interna dell'elemento $d\Sigma$ della lamina:

$$(5) \quad d^* Q = \left[\rho c_e(T) + \frac{d\gamma}{dT} \right] \frac{\partial T}{\partial t} d\Sigma dt.$$

Tenuto conto della (1), e utilizzando il teorema della divergenza,

si perviene in definitiva ad una equazione di conduzione della forma :

$$(6) \quad \operatorname{div}(K \operatorname{grad} T) = \left(\varrho c_s - T \frac{d^2 \sigma}{dT^2} \right) \frac{dT}{dt} - F(P, t, T),^{(2)}$$

nella quale F rappresenta il contributo di eventuali sorgenti e gli operatori div e grad sono supposti riferiti ad una coppia di coordinate atte ad individuare i punti della lamina.

L'equazione è dunque uguale a quella classica purché si prenda come calore specifico

$$c' = c_s - \frac{1}{\varrho} T \frac{d^2 \sigma}{dT^2}.$$

Il secondo termine, trascurabile nei casi usuali in cui l'energia « di massa » è di gran lunga preponderante rispetto a quella « di superficie », non può essere ignorato nel caso di cui ci stiamo occupando (le pellicole liquide raggiungono, nei casi pratici, spessori inferiori a 10^{-6} cm.) o nel caso di gocce di raggio molto piccolo: le correzioni possono infatti raggiungere un'entità superiore al 10 0/0.

3. Problemi di conduzione con dilatazione.

Le considerazioni fin qui svolte permettono di trattare il caso in cui la densità dipende dalla temperatura e quindi si può avere dilatazione del materiale, con il che al processo di conduzione è associato lavoro meccanico.

Consideriamo una « pellicola » in cui la conduzione possa suporsi unidimensionale (striscia piana delimitata da due rette parallele; si scelga un sistema di riferimento in cui tali rette abbiano inizialmente equazioni $x = 0$ ed $x = l_0$ rispettivamente; e si supponga che le condizioni iniziali ed al contorno per T dipendano

⁽²⁾ E d'altra parte, poichè l'energia libera specifica di Helmholtz A è uguale a σ e siccome è $S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\varrho$, segue, in accordo con il termine aggiuntivo nella (6):

$$d^* Q = T dS = - T \frac{d^2 \sigma}{dT^2} dT.$$

dalla sola x); supponiamo anche che una delle due rette sia mobile, dipendentemente dalle dilatazioni termiche della pellicola stessa.

Per giungere all'equazione che regge in tal caso la propagazione del calore — e soprattutto per valutare il termine d^*L — conviene passare dalla variabile « locale » x ad una coordinata di tipo « sostanziale » che individui le particelle nella striscia, indipendentemente dagli spostamenti che esse subiscono per effetto della dilatazione del materiale. Come è stato vantaggiosamente fatto per altri problemi (cfr. ad es. [4] e [5] che contengono anche la giustificazione della regolarità della trasformazione, che qui di conseguenza omettiamo) si è presa come coordinata « lagrangiana » la massa μ contenuta in un rettangolo di base unitaria sulla retta $x = 0$ e di altezza pari alla ascissa della particella; tale quantità individuerà la particella completamente e resterà costante, per la singola particella, durante tutto il processo :

$$\mu = \int_0^x \varrho [T(\xi, t)] d\xi.$$

Si prenda ora il rettangolino di base unitaria, individuato dalle particelle di coordinate μ e $\mu + d\mu$.

La variazione dell'energia interna nel rettangolino è :

$$(7) \quad dU = \Delta\mu c_e dT + d \left[\left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) \frac{\Delta\mu}{\varrho} \right],$$

l'area del rettangolino essendo data da $\frac{\Delta\mu}{\varrho}$.

La quantità di calore che entra nel tempuscolo dt è data da :

$$(8) \quad d^*Q = \Delta\mu dt \frac{\partial}{\partial\mu} \left[K \varrho \frac{\partial T}{\partial\mu} \right];$$

infatti, per la posizione fatta è :

$$\frac{\partial}{\partial x} = \varrho \frac{\partial}{\partial\mu}.$$

Resta da valutare il lavoro delle forze di tensione superficiale. Si indichi con $\delta(\mu)$ lo spostamento, nel dt , della particella di ascissa

μ ; il lavoro sarà:

$$d^* L = - [\sigma(\mu + \Delta\mu) \delta(\mu + \Delta\mu) - \sigma(\mu) \delta(\mu)] = - \Delta\mu \frac{\partial}{\partial \mu} (\sigma \delta).$$

Ma, sempre per la posizione fatta, è:

$$x(\mu, t) = \int_0^\mu \varrho^{-1} [T(\varepsilon, t)] d\varepsilon,$$

(la densità dipende dalla coordinata tramite la temperatura).

Perciò:

$$\delta(\mu, t) = dt \int_0^\mu \frac{d}{dT} \frac{1}{\varrho} \frac{\partial T}{\partial t} d\varepsilon.$$

E quindi si scriverà per il lavoro:

$$(9) \quad d^* L = - dt \Delta\mu \frac{\partial}{\partial \mu} \left[\sigma \int_0^\mu \frac{d}{dT} \frac{1}{\varrho} \frac{\partial T}{\partial t} d\varepsilon \right].$$

Da (7), (8) e (9) si ha infine:

$$(10) \quad \frac{\partial}{\partial \mu} \left[K \varrho \frac{\partial T}{\partial \mu} \right] = \left[c - T \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\varrho} \frac{d\sigma}{dT} \right) \right] \frac{\partial T}{\partial t} - \\ - \frac{d\sigma}{dT} \frac{\partial T}{\partial \mu} \int_0^\mu \frac{d}{dT} \frac{1}{\varrho} \frac{\partial T}{\partial t} d\varepsilon.$$

Questa è l'equazione che regge la propagazione del calore nel caso di densità dipendente dalla temperatura, ove sia definita per ogni punto una tensione superficiale $\sigma [T(\mu, t)]$.

Possiamo a questo punto osservare che in entrambi i casi da noi trattati, la temperatura è l'unico parametro termodinamico indipendente (sufficiente a determinare in ogni punto ed istante lo stato del sistema); la densità è supposta infatti dipendere dalla sola temperatura secondo una legge assegnata $\varrho = \varrho(T)$, quanto alla tensione superficiale, che nel nostro caso assume il ruolo della pressione p dei processi termodinamici, è anch'essa assegnata in funzione di T .

Questo fatto è insito nella schematizzazione della propagazione del calore con una sola equazione differenziale alle derivate parziali; in tale ordine di idee si considerano infatti quei sistemi che, mediante l'introduzione di due legami tra le variabili p , T e ρ , hanno — per così dire — *un solo grado di libertà termodinamico*. Per restare nel campo dei fenomeni superficiali, basterà notare che lo studio della propagazione del calore in un corpo che abbia volume costante ma che cambi, nel corso del processo, il suo sviluppo superficiale necessita l'introduzione di un altro parametro, e quindi di un'altra equazione, di tipo dinamico.

Osserviamo infine che il metodo da noi proposto permette di studiare fenomeni di conduzione in altri casi di sistemi ad un « grado di libertà ».

Supponiamo ad esempio di assegnare la pressione: se questa è costante, basterà prendere il calore specifico a pressione costante ed uguagliare la variazione di entalpia al flusso termico entrante, per il generico elemento di campo. Per quanto riguarda poi la conduzione unidimensionale quando la pressione p sia una funzione nota del posto tramite la coordinata μ (cfr. ad es. [6]), l'applicazione del metodo suesposto porta all'equazione:

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left[K \rho \frac{\partial T}{\partial \mu} \right] = \bar{c}(T) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mu} \left[p(\mu) \int_0^\mu \frac{d 1/\rho}{dT} \frac{\partial T(\xi, t)}{\partial t} d\xi \right],$$

in cui è $\bar{c} = c_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \frac{d 1/\rho}{dT}$, che la termodinamica insegna a calcolare in funzione dei coefficienti di comprimibilità e dilatazione.

Se $p = p(\mu)$ è derivabile si ottiene infine:

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left[K \rho \frac{\partial T}{\partial \mu} \right] = \bar{c}'(T) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{dp}{d\mu} \int_0^\mu \frac{d 1/\rho}{dT} \frac{\partial T(\xi, t)}{\partial t} d\xi.$$

che è l'equazione di conduzione del calore quando dei tre parametri termodinamici p , ρ e T i primi due vengono assegnati, rispettivamente come funzione della posizione e della temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. EMSCHWILLER: *Chimie Physique*, P.U.F., Paris, (1961).
- [2] M. W. ZEMANSKY: *Heat and Thermodynamics*, Mc Graw-Hill, New York, (1957).
- [3] H. S. CARSLAW, J. C. JAEGER: *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford, (1959).
- [4] D. QUILGHINI: *Sul problema della conduzione del calore nel muro*, Boll. U.M.I., **20**, 1, (1965).
- [5] M. PRIMICERIO: *Su un problema non lineare di diffusione del campo magnetico*, Atti Sem. Mat. Fis. Univ. Modena **15**, 75, (1966).
- [6] D. QUILGHINI: *Su di un nuovo problema del tipo di Stefan*, Ann. Mat. Pura Appl. (IV), **62**, 59, (1963).