

## (V) MIGRAZIONE DI CERE NEI PETROLI

### (1) Generalità

I "greggi cerosi" (waxy crude oils, WCO) sono idrocarburi che contengono una significativa percentuale di cera -cioè di idrocarburi le cui molecole contengono un alto numero di atomi di carbonio, 40 e oltre- le quali possono essere disciolte nell'idrocarburo oppure presentarsi in forma cristallina (fase segregata).

Più precisamente, per ogni temperatura  $T$  esiste una concentrazione di saturazione  $c^*(T)$  tale che se la concentrazione di cera  $c$  è superiore a  $c^*$ , una massa pari a  $c^* - c$  per unità di volume si presenta in fase segregata.

Naturalmente dove  $c \leq c^*$  non si ha segregazione ma tutta la cera è disciolta.

Nella pratica il problema è complicato dal fatto che si è in presenza di una miscela di idrocarburi che costituiscono il petrolio (solvente) e una miscela di cere. Per chiarezza espositiva ci limitiamo a considerare un unico "solvente" ed un'unica "cera", che quindi sarà in parte sciolta nel solvente e in parte (se e dove la sua concentrazione supera la  $c^*$  che corrisponde alla temperatura in quel punto) è segregata.

Noi supponiamo di conoscere la funzione  $c^*(T)$ , che è una funzione crescente; per semplicità supporremo nel seguito che  $c^*$  sia una funzione lineare della temperatura

$$c^*(T) = c^*(T_1) + \alpha(T - T_1) \quad (4.1)$$

per temperature in un conveniente intorno di una temperatura  $T_1$  fissata. Il fenomeno che si vuole studiare riguarda il deposito delle cere sulla parete degli oleodotti. Si osserva che il fenomeno si presenta quando

- (i) la temperatura della parete  $T_{WALL}$  è tale che  $c^*(T_{WALL}) < c_{TOT}$  dove  $c_{TOT}$  è la massa di cera contenuta nell'unità di volume del petrolio (che è una caratteristica che può essere determinata indipendentemente);
- (ii) esiste un gradiente di temperatura negativo dal centro del tubo verso la periferia.

Si ipotizza ragionevolmente che il meccanismo responsabile del deposito di cera sia la diffusione indotta dal gradiente termico. Per la gestione degli impianti è dunque indispensabile determinare il coefficiente di diffusione  $D$ , supponendo che sia valida una legge di tipo Fick.

Il dispositivo di laboratorio adatto a questo scopo si chiama "cold finger", cioè dito freddo.

## (2) Il "cold finger"

L'apparato consiste di un contenitore cilindrico (con raggio di circa 15 cm) con il fondo isolato e con la parete esterna che può essere mantenuta, mediante un termostato, ad una temperatura fissa  $T_0$ .

Sull'asse del cilindro può essere collocato un altro cilindro (di circa 5 cm di raggio) che può essere mantenuto ad una temperatura fissa  $T_1$ .

Supponiamo  $T_1 < T_0$ , se  $\bar{c}_{TOT}$  è la concentrazione di cera nell'idrocarburo che si immette nello strumento, supponiamo che sia  $c^*(T_1) < \bar{c}_{TOT}$ .

Si lascia l'idrocarburo nello strumento, sempre mantenendo costanti  $T_0$  e  $T_1$ , per un tempo  $t_{SP}$  e poi si estrae il cilindro interno e si misura la massa di cera che si è depositata  $m_{DEP}$ . Si ripete poi l'esperimento variando  $t_{SP}$ , determinando così la funzione  $m_{DEP}(t)$ , per il dato petrolio e per le assegnate coppie di temperature  $T_0, T_1$ .

Per interpretare l'esperimento riferiamoci per semplicità ad una geometria diversa da quella appena descritta e cioè ad una geometria piana. Supponiamo quindi che il campione occupi lo strato  $x \in (0, L)$  e che siano assegnate e fisse

$$T(0, t) = T_1, \quad T(L, t) = T_0 (> T_1) \quad (4.2)$$

La conducibilità termica  $K$  del petrolio è molto maggiore della diffusività della cera e si può quindi supporre che la temperatura raggiunga il suo stato stazionario prima che, in pratica, abbia inizio la diffusione della cera. Per distribuzione stazionaria della temperatura si intende una soluzione dell'equazione del calore che non dipende dal tempo e che soddisfa le condizioni al contorno (4.2). Poiché in simmetria piana l'equazione del calore è

$$K T_{xx} = T_t \quad (4.3)$$

La soluzione stazionaria è semplicemente

$$T(x) = T_1 + \frac{T_0 - T_1}{L} x \quad (4.4)$$

(questa è la semplificazione legata alla simmetria piana; nell'originale simmetria cilindrica del cold finger la soluzione stazionaria sarebbe:

$$T(r) = T_1 + (T_0 - T_1) [\ln(r/R_i)] / [\ln(r/R_e)] \quad (4.5)$$

dove  $R_i$  e  $R_e$  sono rispettivamente i raggi del cilindro interno e di quello esterno).

A questo punto, dalla (4.1) e dalla (4.4) possiamo esprimere  $c^*$  come funzione lineare di  $x$

$$c^* = c_0^* + \beta x \quad (4.6)$$

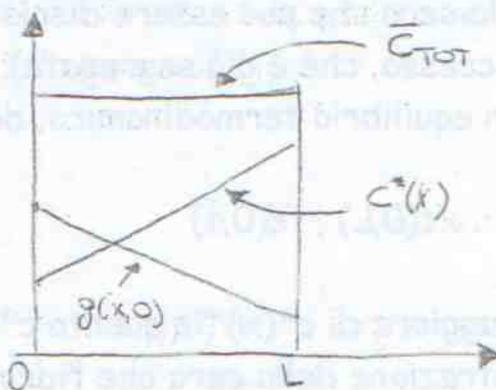
con  $c_0^* = c^*(T_1)$  e  $\beta = \alpha(T_0 - T_1)/L$ .

Per fissare le idee, supponiamo che sia

$$c_0^* + \beta L < \bar{c}_{TOT} \quad (\text{cioè } c^*(T_0) < \bar{c}_{TOT}) \quad (4.7)$$

e di conseguenza, all'inizio <sup>(\*)</sup> dell'esperimento avremo ovunque una concentrazione superiore alla concentrazione di saturazione  $c^*$  e quindi la presenza di una fase segregata

<sup>(\*)</sup> come detto, supponiamo che *il profilo di temperatura* la distribuzione (4.4) sia stabilito fin dall'inizio (e per tutta la durata) dell'esperimento.



Se indichiamo con  $g(x,t)$  la concentrazione della fase segregata sarà ovviamente

$$g(x,0) = \bar{c}_{TOT} - c^*(x) \quad (4.8)$$

Se poi  $u(x,t)$  rappresenta la concentrazione della fase disciolta, avremo che questa coincide inizialmente con la concentrazione di saturazione:

$$u(x,0) = c^*(x) \quad (4.9)$$

Se si sperimenta per un tempo sufficientemente lungo si attraverseranno successivamente 3 situazioni:

(A) tutto lo strato è saturo:  $\forall x \in (0,L)$  c'è una concentrazione non negativa di fase segregata.

(B) esiste un piano mobile  $x = s(t)$  che separa la regione satura ( $x < s(t)$ ) da quella insatura nella quale tutta la cera presente è disciolta.

(C) tutto lo strato è insaturo, cioè la concentrazione è inferiore a quella di saturazione.

(3) Situazione (A)  $g > 0$  in  $(0,L)$

Fino all'istante  $\bar{t} = \sup\{t: \inf_{x \in (0,L)} g(x,t) > 0\}$

in ogni punto è presente tutta la cera che può essere disciolta dall'idrocarburo (più quella in eccesso, che è già segregata). Se supponiamo che il sistema sia in equilibrio termodinamico, dovrà dunque essere

$$u(x,t) = c^*(x) \quad , \quad x \in (0,L) \quad , \quad t \in (0, \bar{t}) \quad (4.10)$$

infatti  $u(x,t)$  non può essere maggiore di  $c^*(x)$  (in quanto  $c^*(x)$  rappresenta la massima concentrazione della cera che l'idrocarburo può sciogliere), né può essere minore (altrimenti il deficit sarebbe istantaneamente colmato dalla  $g$  che si scioglierebbe).

Dato che  $dc^*/dx = \beta$ , se supponiamo valida la legge di Fick e se  $D$  rappresenta il coefficiente di diffusione della cera disciolta, avremo che una massa di cera disciolta pari a  $D\beta$  attraversa l'unità di superficie di ogni piano  $x=cost.$  nell'unità di tempo (da destra verso sinistra).

Occupiamoci di  $g(x,t)$ . Anche la cera segregata si diffonde secondo la legge di Fick (con un coefficiente di diffusione  $D_1$ , sensibilmente minore di  $D$ ) ma, non essendo soggetta ad altri vincoli, soddisferà all'equazione:

$$D_1 g_{xx} = g_t \quad x \in (0, L) \quad t \in (0, \bar{t}) \quad (4.11)$$

con condizione iniziale  $g(x, 0) = \bar{c}_{TOT} - c^*(x)$  (4.12)

Sul bordo  $x=L$  possiamo imporre che il flusso di cera totale sia nullo.

Ciò significa:

$$D u_x(L, t) + D_1 g_x(L, t) = 0 \quad (4.13)$$

Dato che vale la (4.10), avremo

$$D_1 g_x(L, t) = -D\beta \quad t \in (0, \bar{t}) \quad (4.14)$$

Supponiamo che la cera disciolta che arriva sul bordo  $x=0$  cristallizzi e quindi cessi di partecipare al processo diffusivo. L'annullarsi del flusso si traduce quindi nella condizione

$$g_x(0, t) = 0 \quad t \in (0, \bar{t}) \quad (4.15)$$

Il problema costituito da (4.11), (4.12), (4.14) e (4.15) è un classico problema che ammette un'unica soluzione  $g(x, t)$ ; si può anche facilmente vedere che

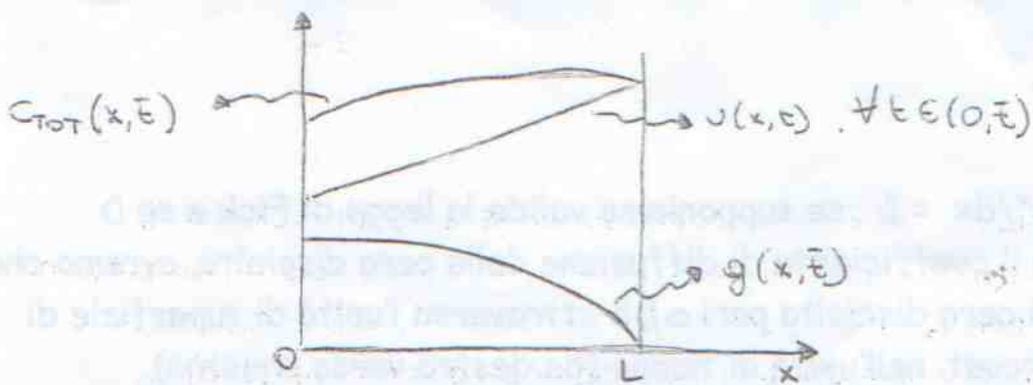
$$g_x(x, t) < 0, \quad g_t(x, t) < 0, \quad x \in (0, L) \quad t \in (0, \bar{t}) \quad (4.16)$$

e che quindi  $g$  si annulla per la prima volta in  $x=L$  ossia che

$$\bar{t} = \sup\{t: g(L, t) > 0\}$$

La situazione sarà di questo tipo a  $t=\bar{t}$

totale significa allora  
l'annullarsi del flusso di  
cera segregata e



Notiamo che  $\forall t \in (0, \bar{t})$  la quantità di cera disciolta che raggiunge nell'unità di tempo l'unità di superficie del piano  $x=0$  (e che ivi cristallizza e si deposita) è costantemente uguale a  $D\beta$ .

A partire dall'istante  $\bar{t}$  si verifica la situazione (B).

#### (4) Situazione (B): strato parzialmente saturo

La situazione a  $t=\bar{t}$  è mostrata dalla figura. A partire da tale istante la cera disciolta che lascia, per diffusione, la zona  $x=L$  non può essere più rimpiazzata da cera segregata che passa in soluzione.

Negli istanti successivi avremo una zona in cui tutta la cera segregata è passata in soluzione e l'ulteriore migrazione della cera disciolta ha impoverito la soluzione portandola ad una concentrazione inferiore a  $c^*(x)$  e un'altra zona in cui  $c_{TOT}(x, t) > c^*(x)$  e quindi è ancora  $g > 0$ .

Questa situazione si protrarrà fino all'istante

$$\bar{t} = \sup_{x \in (0, L)} (t: \sup g(x, t) > 0) \quad (4.17)$$

Se  $x=s(t)$  rappresenta, ad ogni istante, l'incognita posizione del "fronte di desaturazione" (cioè del piano che separa le due zone sopra descritte) avremo:

#### I REGIONE INSATURA

$$g(x, t) = 0 \quad s(t) < x < L \quad \bar{t} < t < \bar{t} \quad (4.18)$$

$$D u_{xx} = u_t \quad s(t) < x < L \quad \bar{t} < t < \bar{t} \quad (4.19)$$

$$s(\bar{t}) = L \quad (4.20)$$

$$u_x(L, t) = 0 \quad t \in (\bar{t}, \bar{t}) \quad (4.21)$$

## II REGIONE SATURA

$$u(x,t) = c^*(x) \quad 0 < x < s(t) \quad t \in (\bar{t}, \bar{\bar{t}}) \quad (4.22)$$

$$D_1 g_{xx} = g_t \quad 0 < x < s(t) \quad t \in (\bar{t}, \bar{\bar{t}}) \quad (4.23)$$

$$g(x, \bar{t}) = \bar{g}(x) \quad 0 < x < s(\bar{t}) = L \quad (4.24)$$

$$g_x(0,t) = 0 \quad t \in (\bar{t}, \bar{\bar{t}}) \quad (4.25)$$

dove  $\bar{g}(x)$  è la  $g(x, \bar{t})$  ottenuta risolvendo il problema nella situazione (A) (e indicata nella figura a pag. 28).

## III CONDIZIONI SU $x = s(t)$

Scriviamo semplicemente che le concentrazioni ed i flussi sono continui:

$$g(s(t), t) = 0 \quad , \quad \text{ossia} \quad u(s(t), t) = c^*(s(t)) \quad , \quad t \in (\bar{t}, \bar{\bar{t}}) \quad (4.26)$$

$$D u_x(s(t), t) = D_1 g_x(s(t), t) + D\beta \quad t \in (\bar{t}, \bar{\bar{t}}) \quad (4.27)$$

Il problema (4.18)-(4.27) è un problema abbastanza complicato, ma si può dimostrare che è risolvibile in maniera unica e che è

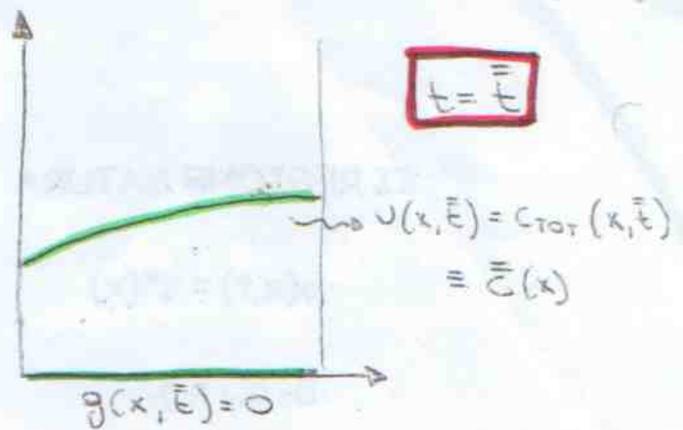
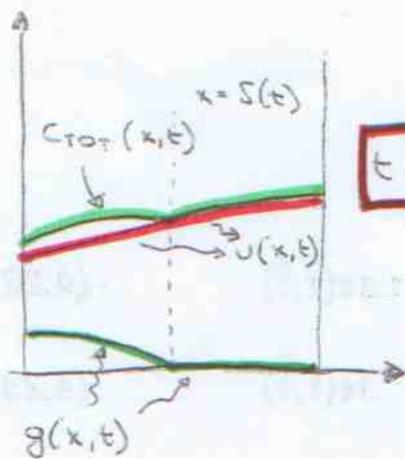
$$g_x(x,t) < 0 \quad t \in (\bar{t}, \bar{\bar{t}}) \quad (4.28)$$

$$\dot{s}(t) < 0 \quad t \in (\bar{t}, \bar{\bar{t}}) \quad (4.29)$$

Si avrà

$$s(\bar{\bar{t}}) = 0 \quad , \quad g(x, \bar{\bar{t}}) \equiv 0 \quad (4.30)$$

e sarà possibile trovare  $u(x, \bar{\bar{t}})$  che chiameremo  $\bar{c}(x)$ .



Notiamo che anche in questo secondo periodo la cera che si deposita (per unità di tempo e di superficie) sulla parete fredda  $x=0$  è data da  $D\beta$ .

Osserviamo anche che in tutta la nostra trattazione supponiamo che lo spessore dello strato che si deposita sia trascurabile rispetto ad  $L$ .

### (5) Situazione (C) Totale desaturazione

In questo caso tutta la cera presente è disciolta ( $c_{TOT}(x,t) = u(x,t)$ ,  $t > \bar{t}$ ).

Avremo perciò un'unica equazione di diffusione:

$$D u_{xx} = u_t, \quad x \in (0, L), \quad t > \bar{t} \quad (4.31)$$

Conosciamo, avendo risolto lo stadio precedente, il valore

$$u(x, \bar{t}) = \bar{c}(x), \quad x \in (0, L) \quad (4.32)$$

Sappiamo inoltre che il flusso sulla parete  $x=L$  deve essere nullo

$$u_x(L, t) = 0, \quad t > \bar{t} \quad (4.33)$$

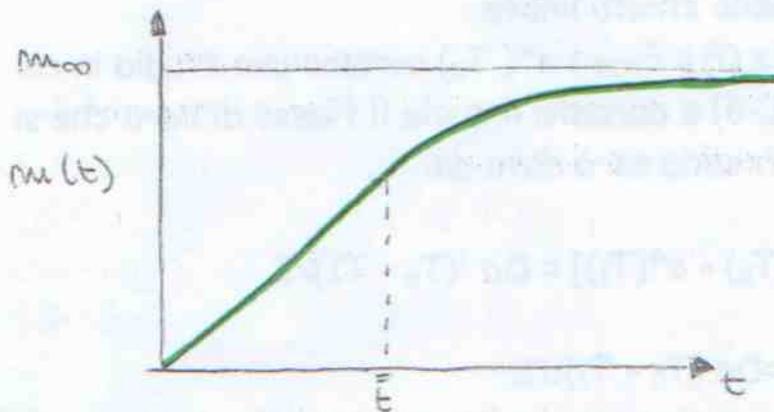
e infine la concentrazione sulla parete fredda dovrà restare costantemente uguale alla concentrazione di equilibrio corrispondente alla temperatura  $T_1$

$$u(0, t) = c^*(T_1), \quad t > \bar{t} \quad (4.34)$$

Il problema (4.31)-(4.34) è ancora un problema standard che si può risolvere in modo unico. La sua soluzione tende asintoticamente a  $c^*(T_1)$

per ogni  $x$ . Diversamente dai primi due stadi, avremo un flusso di cera su  $x=0$  non costante nel tempo ma decrescente da  $\beta$  a 0.

Se quindi si effettua l'esperimento con il cold finger e si riporta in funzione del tempo la massa di cera che si deposita per unità di superficie della parete fredda, si ha un grafico di questo tipo:



Dove  $\bar{t}$  è l'istante in cui l'accrescimento non è più lineare.

Inoltre il valore asintotico  $m_\infty$  sarà dato da  $\bar{c}_{TOT} L - c^*(T_1) L$ .

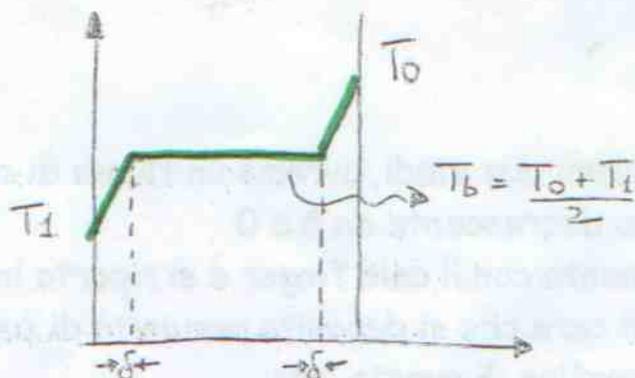
È quindi chiaro che questo esperimento dà, almeno in linea di principio, sia  $c^*(T_1)$  che  $D\beta$  (che è la pendenza della parte rettilinea del grafico).

Ripetendo l'esperimento variando  $T_1$  e mantenendo lo stesso gradiente termico si determina anche  $a$  (vedi la (4.1)) e quindi si trova il coefficiente di diffusione.

### (6) Cenni sul cold finger agitato

Il principale inconveniente dell'esperimento descritto è la sua durata estremamente lunga. Si ovvia a questo inconveniente agitando il liquido tra i due cilindri tanto che, ad eccezione di un sottile strato adiacente alla parete dei cilindri, concentrazioni e temperature possano considerarsi indipendenti da  $x$ .

Tornando, sempre per semplicità, al modello con simmetria piana, il profilo della temperatura sarà adesso



dove  $\delta$  è lo spessore dello strato limite.

Se, come prima,  $c_{TOT}(x,0) = \bar{c}_{TOT} > c^*(T_0)$  avremo uno stadio in cui  $u(x,t) = c^*(T_b)$ ,  $x \in (\delta, L-\delta)$  e durante il quale il flusso di cera che si deposita sulla parete fredda sarà dato da:

$$D[c^*(T_b) - c^*(T_1)] = D\alpha (T_b - T_1)/\delta$$

che è maggiore di  $D\beta = D\alpha (T_0 - T_1) / L$

Ovviamente in questi casi si passa direttamente dalla situazione (A) alla situazione (C) all'istante  $\hat{t}$  in cui  $g(x,\hat{t}) = 0$  in  $(\delta, L-\delta)$  ossia quando è  $u(x,\hat{t}) = c^*(T_b)$  in  $(\delta, L-\delta)$ .

Da quell'istante in poi si potrà calcolare la concentrazione della cera disciolta in  $(\delta, L-\delta)$ :  $u(t)$  scrivendo un bilancio di massa e risolvendo un'equazione differenziale ordinaria. L'andamento della massa depositata sulla parete fredda sarà ancora del tipo di quello mostrato nella figura di pag. 32, ma i tempi risulteranno sensibilmente accorciati.

## (VI) CRISTALLIZZAZIONE DI POLIMERI

Mentre per una sostanza pura (l'acqua, un metallo ecc.) esiste una temperatura fissa alla quale si ha il cambiamento di stato liquido - solido, per un polimero la solidificazione può avvenire su un ampio intervallo di temperature (anzi per ogni temperatura minore di una data  $T_M$ ). Inoltre questo cambiamento di stato può essere di due tipi: una cristallizzazione - che è caratterizzata da un ordinamento delle molecole ed è accompagnata dal rilascio di una quantità di energia sotto forma di "calore latente" - ed una transizione continua ad uno stato viscoso che va considerato come un fluido di altissima viscosità.

Ogni polimero è caratterizzato da due temperature  $T_G$  e  $T_M$ ,  $T_G < T_M$  tali che

per  $T > T_M$

non si ha solidificazione

per  $T < T_G$

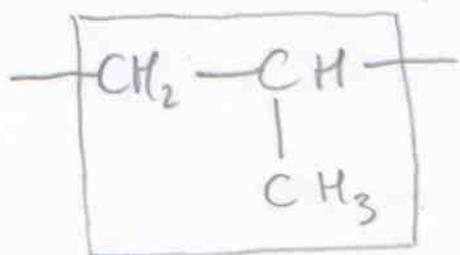
non si ha cristallizzazione  
ma solo passaggio allo stato  
amorfo.

Se immaginiamo di avere un polimero  
allo stato liquido ( $T > T_M$ ) ed abbassiamo  
la temperatura fino ad un valore  $T < T_G$   
avranno alle fine un solido, ma la cristalli-  
nità del materiale dipenderà da tutto il processo  
di raffreddamento: intuitivamente: un raffreddamen-  
to "rapido" lascerà il polimero per "brevi" tempo  
nell'intervallo di temperature ( $T_G, T_M$ ) e quindi  
consentirà la nascita di una frazione cristallina  
più bassa di quelle che si ottiene con un  
raffreddamento più lento.

Dato che le proprietà fisiche del  
polimero solido dipendono dalla sua cristallinità  
e dal raggio medio dei cristalli, è utile

formulare un modello matematico per il processo.

Qui parleremo del modello che è stato utilizzato per il polipropilene; si tratta di catene di 1000 ÷ 2000 unità monomeriche così fatte



Trascuriamo il movimento (densità dei cristalli = densità del liquido = densità del solido veduto).

Fissata una certa temperatura nell'intervallo  $(T_G, T_M)$  il processo è caratterizzato da

- nascita di nuovi cristalli
- crescita dei cristalli già nati

Perciò un modello deve ipotizzare

- (i) il numero di nuovi cristalli che appaiono per unità di tempo nell'unità di volume;
- (ii) il regime dei cristalli elementari al momento.

del loro apparire;

(iii) la velocità di crescita <sup>radiale</sup> del cristallo che  
supponiamo sferico.

Le tre quantità saranno indicate con i  
simboli  $\dot{v}$ ,  $r_0$ ,  $\dot{r}$  rispettivamente.

Durante un processo di raffreddamento,  
 $\dot{v}$  e  $\dot{r}$  dipenderanno del tempo (tramite l'evoluzi-  
one della temperatura) mentre supponiamo  
che  $r_0$  rimanga costante.

A prima vista potrebbe sembrare che  
il volume dell'insieme di cristalli che si  
formano tra l'istante 0 (in cui si suppone  
che non ci siano cristalli) e il generico istante  $t$   
nell'unità di volume di polimero sia dato da

$$(1) \quad V(t) = \int_0^t \dot{v}(\tau) v(t, \tau) d\tau$$

dove  $v(t, \tau)$  è il volume che un cristallo  
nato al tempo  $\tau$  ha raggiunto al tempo  $t$ .

Dato che  $\bar{v}$  ovviamente

$$(2) \quad v(t, \tau) = \frac{4}{3} \pi \left[ r_0 + \int_{\tau}^t \dot{r}(s) ds \right]^3$$

(facciamo l'ipotesi che i cristalli siano sferici),

avremo

$$(3) \quad V(t) = \int_0^t \bar{v}(\tau) \frac{4}{3} \pi \left[ r_0 + \int_{\tau}^t \dot{r}(s) ds \right]^3 d\tau.$$

Ma  $\bar{v}$  denota che questo non può essere il volume raggiunto dai cristalli; si vede ad esempio, nel caso particolarmente semplice di

$$\dot{r} = \dot{r}_0, \quad \dot{v} = \dot{v}_0, \quad r_0 = 0,$$

che la (3) fornisce

$$(3') \quad V(t) = \frac{4}{3} \pi \dot{v}_0 \dot{r}_0^3 \int_0^t (t-\tau)^3 d\tau = \frac{1}{3} \pi \dot{v}_0 \dot{r}_0^3 t^4$$

e si ha che il volume occupato dai cristalli all'interno di un volume unitario può diventare maggiore di 1.

In effetti nello scrivere le (3) abbiamo supposto che tutti avvenisse con  $x_i$  velocità  $j$  e  $i$  al tempo  $t$  non dipendesse  $x_{i0}$  (oltre che dal tempo, tramite la temperatura) anche dal grado di cristallinità  $w(t)$  che è stato raggiunto al tempo  $t$  [ $w(t) = \frac{\text{volume di cristalli che si sono formati al tempo } t}{\text{volume del polimero}}$ ].

Per tale ragione  $V(t)$  non rappresenta il volume dei cristalli ma un suo valore "virtuale", come se i cristalli potessero compenetrarsi.

Invece è chiaro che, ad esempio, il numero di cristalli che possono apparire per unità di volume deve essere inversamente proporzionale al volume di liquido cristallizzabile che è presente all'istante  $t$  nell'unità di volume di polimero, che è  $1 - w(t)$ .

Siamo così portati a scrivere

$$(4) \quad \dot{v}(t) = \dot{v}_0(t) [1 - w(t)].$$

Inoltre si può dimostrare (Kalamogor 1937) che, per tener conto dell' impingement cioè del fatto che quando due cristalli in crescita vengono a contatto la crescita si arresta nel punto di contatto si deve scrivere

$$(5) \quad \dot{r}(t) = \dot{r}_0(t) [1 - w(t)].$$

Notiamo anche che, nei classici lavori di Avrami (1939-41) si assume che

$$(6) \quad \frac{dw}{dt} = (1-w) \frac{dV}{dt}$$

e quindi che

$$(7) \quad w(t) = 1 - e^{-V(t)}$$

con  $V(t)$  def. dalle (3). Nel caso (3') si ha la regola empirica di Avrami (cristalli? regime isoterma):

$$(8) \quad w(t) = 1 - e^{-\alpha t^4}$$

Nella (4) e nella (5) abbiamo visto che  $\dot{v}_0$  e  $\dot{g}_0$  sono funzioni del tempo, in quanto, essendo nucleazione e crescita dipendenti dalla temperatura, una volta assegnato il processo di raffreddamento  $T = T(t)$  essi risultano variabili con il tempo.

Ora facciamo un'ulteriore ipotesi. Supponiamo che il processo sia isocinetico; assumiamo cioè che  $\dot{v}$  e  $\dot{g}$  siano già "conosciuti" per l'essere cas. dell'impingement e dei risultati:

$$(9) \quad \frac{\dot{v}(t)}{\dot{g}(t)} = K.$$

Definiamo poi  $R(t, \tau)$  come segue:

$$(10) \quad R(t, \tau) = \int_{\tau}^t \dot{g}(s) ds$$

e apponiamo per semplicità

$$(11) \quad r_0 = 0.$$

Avremo allora dalla (3), dalla (9), (10) e (11)

$$(12) \quad W(t) = \frac{4}{3} \pi K \int_0^t \dot{\xi}(\tau) R^3(t, \tau) d\tau \quad (*)$$

Ora notiamo che dalla (10) risulta

$$(13) \quad \frac{\partial R}{\partial t} = \dot{\xi}(t) \quad , \quad \frac{\partial R}{\partial \tau} = -\dot{\xi}(\tau)$$

Per cui allora

$$(14) \quad W(t) = \frac{1}{3} \pi K R^4(t, 0)$$

Ora supponiamo valido la (5) e scriviamo

$$(15) \quad \dot{W}(t) = \frac{4}{3} \pi K R^3(t, 0) \dot{\xi}(t) = \frac{4}{3} \pi K R^3(t, 0) \dot{\xi}_0(t) (1 - W(t))$$

E quindi dalla (14) otteniamo

$$(16) \quad \dot{W}(t) = \frac{4}{3} \pi K \left( \frac{3}{\pi K} \right)^{3/4} W(t)^{3/4} \dot{\xi}_0(t) (1 - W(t))$$

Per condizioni iniziali isoterme ( $\dot{\xi}_0 = \text{costante}$ ) la soluzione di (16) con condizione iniziale  $W(0) = 0$  dà una funzione analiticamente legata a 1.

(\*) al primo membro abbiamo scritto  $W(t)$ , cioè le cosiddette "cavità", e non il volume virtuale  $V(t)$  perché adesso  $\dot{\xi}$  e  $\dot{v}$  sono già conosciute (ad esempio come in (4) e (5)) per tener conto dell'impermeabilità.

Mostriamo infine che è possibile anche trovare il numero di oscilli per unità di volume

$$(17) \quad \eta(t) = \int_0^t \dot{\nu}(\tau) d\tau = K \int_0^t \dot{\beta}(\tau) d\tau = K R(t, 0)$$

E, usando ancora (14)

$$(18) \quad \eta(t) = K \left( \frac{3}{\pi K} \right)^{1/4} w(t)^{1/4}.$$