

DOMANDE DI INGEGNERIA DEI SISTEMI BIOLOGICI

Rosa = roba in più.

A. Definizioni (si richiede una risposta sintetica e precisa o alternatively la scelta in un quiz a risposta multipla):

1. Definire le proprietà termodinamiche H, A, G, Cp e Cv

a. H - Entalpia

È una funzione di stato definita come la somma dell'energia interna U e del prodotto della pressione P per il volume V

$$H = U + P \cdot V$$

b. A - Energia libera di Helmholtz

È definita come la differenza tra l'energia interna di un sistema e il prodotto tra la temperatura T e l'entropia S

$$A = U - T \cdot S$$

c. G - Energia libera di Gibbs

È definita come la differenza tra l'entalpia di un sistema e il prodotto tra la temperatura T e l'entropia S

$$G = U - T \cdot S$$

d. Cp - Calore specifico a pressione costante

È definito come la derivata dell'entalpia rispetto alla temperatura a pressione costante

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P=\text{cost.}}$$

e. Cv - calore specifico a volume costante

È definito come la derivata dell'energia interna rispetto alla temperatura a volume costante

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=\text{cost.}}$$

2. Definire il lavoro di espansione/compressione, il lavoro di immissione/emissione, il lavoro shaft

a. \underline{W}_{ec} : $\underline{W}_{ec} = - \int P dV$

b. \underline{W}_{flow} : $\underline{W}_{flow} = (P\underline{V})^{in} \dot{m}^{in} - (P\underline{V})^{out} \dot{m}^{out}$

c. \underline{W}_{shaft} : $\underline{W}_{shaft} = \int_{in}^{out} V dP$

3. Definire l'energia interna macroscopica e l'energia interna microscopica

a. **U macro**: $dU = dQ + dW$

b. **U micro**: $U = E_{cinetica} + E_{potenziale}$ (energia media delle particelle)

4. Definire l'entropia macroscopica e l'entropia microscopica

a. **S macro**: $d\underline{S} = \frac{dQ_{rev}}{T_{sys}}$ per un semplice sistema chiuso

b. **S micro**: $\underline{S}_i = k \ln(p_i)$ o $\Delta \underline{S} = k \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$

con $k = R/Na$ (k = cost. di Boltzmann, Na = numero di Avogadro) e p_i numero di microstati

5. Definire una trasformazione isobara, isocora, isoterma, adiabatica, reversibile, irreversibile, isoentropica, isoentalpica

- a. **Isobara**: a pressione costante.
- b. **Isocora**: a volume costante.
- c. **Isoterma**: a temperatura costante.
- d. **Adiabatica**: il calore Q scambiato tra l'ambiente e il sistema è pari a 0, $Q = 0$.
- e. **Reversibile**: una volta raggiunto lo stato termodinamico finale è possibile far tornare allo stato iniziale sia il sistema, che l'ambiente che con esso ha interagito (senza quindi modificare l'universo).
- f. **Irreversibile**: una volta raggiunto lo stato termodinamico finale, non è possibile tornare allo stato iniziale senza modificare il resto dell'universo.
- g. **Isoentropica**: l'entropia rimane costante.
- h. **Isoentalpica**: l'entalpia rimane costante.

6. Definire una proprietà parziale molare

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Per ogni proprietà estensiva termodinamica \underline{M} , si definisce proprietà parziale molare del componente i -esimo della miscela la variazione infinitesima della proprietà estensiva \underline{M} al variare del numero di moli del componente i -esimo stesso, mantenendo costanti la pressione, la temperatura e il numero di moli degli altri componenti. La somma delle proprietà parziali molari di ciascun componente i -esimo restituisce la proprietà del sistema $\underline{M} = \sum_i n_i \bar{M}_i$ o in termini estensivi $M = \sum_i x_i \bar{M}_i$ (x_i è una concentrazione).

7. Definire il potenziale chimico

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

È una proprietà parziale molare che permette di osservare come cambia l'energia libera di Gibbs con una variazione infinitesima del numero di moli della specie i , costanti la pressione, la temperatura e il numero di moli delle altre specie.

8. Definire la fugacità del componente puro e del componente in miscela

- a. **Fugacità del componente puro**: A temperatura costante la fugacità di un composto puro è definita da $dG = RT d \ln(\hat{f})$. Con $T = \text{cost}$ e \hat{f} che tende a P per P che tende a 0.
- b. **Fugacità del componente in miscela**: A temperatura costante la fugacità del componente i -esimo in miscela è definita da: $d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i$. Con \hat{f}_i che tende a $P_i (= x_i \cdot P)$, pressione parziale del componente i -esimo in miscela, per P_i che tende a 0.

9. Definire il grado di avanzamento di una reazione chimica

Il grado di avanzamento di una reazione chimica è dato da $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$. Dove n_i = numero di moli di specie i e ν_i = coefficiente stechiometrico di specie i .

10. Definire costante di equilibrio di una reazione chimica

$$K_a = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}\right)$$

dove “°” indica lo stato standard. È possibile esprimerla anche in termini di pressione parziale, frazione molare e concentrazione molare, nella forma:

$$K_a = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}\right) = \prod_{i=1}^N p_i^{v_i} = \left(\prod_{i=1}^N X_i^{v_i}\right) P^{\sum v_i} = \left(\prod_{i=1}^N C_i^{v_i}\right) (RT)^{\sum v_i}$$

11. Definire concentrazione, densità, frazione in termini molari e di massa

- a. **Concentrazione molare soluto:** numero di moli di soluto fratto litro di soluzione

$$C_i = \frac{n_i}{V_{\text{soluzione}}}$$

- b. **Concentrazione di massa soluto:** massa del soluto fratto volume della soluzione

$$C_i = \frac{m_i}{V_{\text{soluzione}}}$$

- c. **Densità molare:** numero di moli per unità di volume $\rho = \frac{n}{V}$.

- d. **Densità di massa:** massa per unità di volume $\rho = \frac{m}{V}$.

- e. **Frazione molare:** numero di moli del componente i-esimo fratto numero di moli della soluzione $x_i = \frac{n_i}{n_{TOT}}$.

- f. **Frazione di massa:** massa del componente i-esimo fratto massa totale $x_i = \frac{m_i}{m_{TOT}}$.

12. Definire i numeri adimensionali di Peclet, Reynold, Sherwood, Smith, Damköhler e modulo di Thiele

- a. **Peclet:** è definito come il rapporto tra trasporto di massa per convezione e trasporto di massa per diffusione. Coincide inoltre con il rapporto tra il tempo caratteristico di diffusione e il tempo caratteristico di convezione. Quando $Pe \ll 1$, la diffusione domina sulla convezione, viceversa, se $Pe \gg 1$, si avrà la dominanza della convezione.

$$Pe = \frac{\tau_d}{\tau_c} = \frac{L^2/D_{ij}}{L/v} = \left(\frac{L^2}{D_{ij}}\right)\left(\frac{v}{L}\right) = \frac{vL}{D_{ij}}$$

con L la lunghezza caratteristica, v la velocità caratteristica e D_{ij} il coefficiente di diffusione molecolare.

- b. **Reynolds:** è definito come il rapporto fra le forze d'inerzia e le forze viscosi, inoltre aiuta a capire quando il moto del fluido è laminare o turbolento. In caso di moto laminare avremo $Re < 2100$, in caso di moto turbolento $Re > 4000$.

$$Re = \frac{\rho v^2/L}{\mu v/L^2} = \frac{\rho L v}{\mu}$$

con L la lunghezza caratteristica, v la velocità caratteristica, μ la viscosità e ρ la densità.

- c. **Sherwood:** è definito come il rapporto tra la velocità con cui si muove il soluto in presenza di convezione e diffusione, rispetto alla velocità con cui si muove il soluto in condizione di pura diffusione.

$$Sh = \frac{k_m L}{D_{ij}} = f(Re, Sc) = a Re^b Sc^c$$

con k_m il coefficiente di trasferimento di materia, L la lunghezza caratteristica e D_{ij} il coefficiente di diffusione molecolare.

- d. **Schmidt**: è definito come il rapporto tra la diffusività cinematica e la diffusività di materia. Se Sc è molto grande, la diffusione di quantità di moto è molto più importante del processo diffusivo.

$$Sc = \frac{Pe}{Re} = \frac{\mu}{\rho D_{ij}} = \frac{\nu}{D_{ij}}$$

con ν la velocità caratteristica, μ la viscosità, ρ la densità e D_{ij} il coefficiente di diffusione molecolare.

- e. **Damköhler**: è definito come il rapporto tra il tempo di trasporto di materia e il tempo di reazione.

$$Da = \frac{T_m}{T_{rx}} = \frac{L/k_f}{L/k''} = \frac{k''}{k_f}$$

con k'' il coefficiente di velocità di reazione per una cinetica del primo ordine e k_f il coefficiente di massa in fase liquida.

- f. **Thiele**: è definito come la radice del rapporto tra il tempo di diffusione e il tempo di reazione. Se $\phi_{Th} \ll 1$, la reazione è principalmente controllata dalla diffusione, viceversa, se $\phi_{Th} \gg 1$, la reazione sarà controllata dalla cinetica di superficie.

$$\phi_{Th} = \sqrt{\frac{k''' L^2}{D_{eff}}} = L \sqrt{\frac{k'''}{D_{eff}}}$$

con L la lunghezza caratteristica del sistema poroso, $k''' = k''a$ la costante di velocità della reazione e D_{eff} il coefficiente di diffusione efficace.

13. Definire gli sforzi di taglio, gli sforzi normali (pressione), la portata molare e la portata di massa

- a. **Sforzi di taglio**: o shear stress, sono le forze tangenziali a una superficie (forze parallele per unità di superficie).

Sono definiti come gli sforzi che si verificano quando c'è un moto relativo tra le superfici adiacenti di un fluido o un solido. L'unità di misura è $[\tau] = [Pa]$.

- b. **Sforzi normali**: o pressioni, sono le forze ortogonali a una superficie (forze ortogonali per unità di superficie).

Sono definiti come la forza esercitata per unità di area, quindi $[Pa] = [N/m^2]$.

- c. **Portata molare**:

$$\dot{n} = \frac{dn}{dt}$$

La portata molare è la quantità di sostanza di fluido che attraversa una sezione di area A nell'unità di tempo.

- d. **Portata di massa**:

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt}$$

La portata di massa è la massa di fluido che attraversa una sezione di area A nell'unità di tempo.

14. Definizione di flussi di materia, di massa e molare, diffusivi e convettivi per un soluto

- a. **Flusso di materia**: In generale, il flusso di materia è la quantità di materia che attraversa perpendicolarmente una superficie in un'unità di tempo, diviso per la superficie stessa. Può essere espresso in termini di massa o moli.

b. **Flusso di massa:**

$$n_i = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = \rho_i v_i$$

con n_i il flusso di massa, A la superficie, ρ_i la densità di massa del componente i e v_i la velocità del componente i . Il flusso di massa è la quantità di massa che attraversa perpendicolarmente una superficie in un'unità di tempo, diviso per la superficie stessa.

c. **Flusso molare:**

$$N_i = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = C_i v_i$$

con N_i il flusso molare, A la superficie, C_i la concentrazione molare del componente i e v_i la velocità del componente i . Il flusso molare è il numero di moli che attraversano perpendicolarmente una superficie per unità di tempo, diviso per la superficie stessa.

d. **Flusso diffusivo:** descrive il movimento delle particelle dovuto al gradiente di concentrazione. Esistono diverse definizioni a seconda della velocità di riferimento:

- i. $J_i^* = N_i - C_i v^*$ (flusso diffusivo molare con velocità media molare)
- ii. $j_i^* = n_i - \rho_i v^*$ (flusso diffusivo di massa con velocità media molare)
- iii. $J_i = N_i - C_i v$ (flusso diffusivo molare con velocità media di massa)
- iv. $j_i = n_i - \rho_i v$ (flusso diffusivo di massa con velocità media di massa)

e. **Flusso convettivo:** descrive il movimento delle particelle dovuto al movimento del fluido stesso. Esistono diverse definizioni a seconda della velocità di riferimento:

- i. $C_i v^*$ (flusso convettivo molare con velocità media molare)
- ii. $\rho_i v^*$ (flusso convettivo di massa con velocità media molare)
- iii. $C_i v$ (flusso convettivo molare con velocità media di massa)
- iv. $\rho_i v$ (flusso convettivo di massa con velocità media di massa)

15. Definire il flusso e il coefficiente di scambio materia nel trasporto convettivo-diffusivo

Nel trasporto convettivo-diffusivo, il flusso medio del soluto nel fluido è descritto da

$$\langle N_{iy}(y=0) \rangle = -\frac{1}{S} \int_S D_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial y} \Big|_{y=0} dS \quad \text{oppure da} \quad \langle N_{iy}(y=0) \rangle = k_f \Delta C_i$$

con k_f il coefficiente di trasporto di materia medio e ΔC_i la differenza di concentrazione tra quella locale e quella allo stato di riferimento, da cui si ricava il coefficiente di scambio di materia globale.

$$k_m = -\frac{1}{S(C_S - C_\infty)} \int_S D_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial y} \Big|_{y=0} dS$$

16. Definire porosità, superficie specifica, tortuosità, frazione di volume disponibile di un mezzo poroso

a. **Porosità:** $\varepsilon = \frac{V_{pori}}{V_{totale}}$

b. **Superficie specifica (per unità di volume):** $S = \frac{A_{interfaccia}}{V_{totale}}$

c. **Tortuosità:** $T = \left(\frac{L_{minimo}}{L} \right)^2$, dove L_{minimo} è la lunghezza del tratto più breve che può essere caratterizzata la tortuosità e L la distanza tra i punti A e B del tratto.

d. **Frazione di volume disponibile:** $K_{AV} = \frac{V_{disponibile}}{V_{totale}}$.

17. Definire la velocità di reazione

La velocità di reazione è definita come la quantità di reagente consumato o di prodotto generato nell'unità di tempo; è positiva per i prodotti e negativa per i reagenti. Quando le reazioni avvengono in una regione particolare, sono espresse per unità di volume: $R_i^V = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} = \left[\frac{\text{mol}}{V \cdot t} \right]$. Quando le reazioni avvengono all'interfaccia tra due regioni differenti, sono espresse per unità di superficie: $R_i^S = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt} = \left[\frac{\text{mol}}{S \cdot t} \right]$.

18. Scrivere le unità di misura per le seguenti grandezze: pressione, shear stress, shear rate, volume specifico, viscosità, viscosità cinematica, densità molare, coefficiente di diffusione, coefficiente di scambio di materia locale, costante cinetica di una reazione di primo ordine.

- Pressione:** $[P] = [Pa]$
- Shear stress:** $[\tau] = [Pa]$
- Shear rate:** $[\dot{\gamma}_x] = [1/s]$
- Volume specifico:** $[v] = [m^3/Kg]$
- Viscosità:** $[\mu] = [g/(cm \cdot s)]$
- Viscosità cinematica:** $[v] = [cm^2/s]$
- Densità molare:** $[\rho] = [mol/cm^3]$
- Coefficiente di diffusione:** $[D_{ij}] = [cm^2/s]$
- Coefficiente di scambio di materia locale:** $[k_{loc}] = [m/s] \text{ o } [cm/s]$
- Costante cinetica di una reazione di primo ordine:** $[k_1] = [1/s]$

B. Descrizioni (si richiede una descrizione più articolata ma non oltre 5 righe di testo, equivalenti a 100 parole):

1. Enunciare il primo e secondo principio della termodinamica

- Il primo principio stabilisce la conservazione dell'energia all'interno di un sistema, in termini di bilancio energetico è uguale alla somma di tutte le forme di energia fluenti nel sistema. La formulazione classica sancisce che $U = Q + W_{ec}$ per un sistema chiuso; mentre per un sistema aperto bisogna considerare anche il lavoro di immissione/emissione.
- Il secondo principio stabilisce la direzionalità di una trasformazione termodinamica ed è associato al lavoro perso dal sistema. In forma generale il secondo principio è riassunto dalla funzione di stato entropia $\underline{S} = \frac{Q_{rev}}{T_{sys}}$; processi spontanei (sistemi isolati) l'entropia può solo aumentare. Un'altra forma più precisa è $\underline{S} = \frac{Q_{rev}}{T_{sys}} \neq \underline{S}_{generata}$

2. Descrivere energia cinetica e potenziale a livello molecolare

Le energie cinetica e potenziale sono forme di energia associate ai costituenti intimi del sistema, ossia le particelle.

L'energia cinetica E_k è intesa come l'energia associata a movimenti traslazionali, rotazionali e vibrazionali delle molecole: $E_k = \frac{1}{2}mv^2$.

L'energia potenziale E_p è intesa come l'energia delle molecole all'interno di un campo di forze, tra cui possiamo trovare forze elettrostatiche (tra molecole polari: $u_{dipole-dipole} = \frac{-\epsilon_{dipole}}{r^6 kT}$), forze indotte ($u_{in} = \frac{-\epsilon_{in}}{r^6}$), forze dispersive (di attrazione e repulsione tra molecole non polari: $u_{disp}^{att} = \frac{-\epsilon_{att}}{r^6}$, $u_{disp}^{rep} = \frac{\epsilon_{rep}}{r^{12}}$) e forze specifiche (ponti H).

La somma $E_k + E_p$ è la capacità del sistema di compiere lavoro.

3. Definire la condizione di equilibrio termodinamico (iso-potenziale e iso-fugacità)

La condizione di iso-potenziale chimico è: $\mu_i^\alpha(T, P) = \mu_i^\beta(T, P)$, T, P cost.

A questa condizione si arriva considerando la variazione totale dell'energia libera di Gibbs.

All'equilibrio $dG_i = dG_i^\alpha + dG_i^\beta = 0$.

$$\Rightarrow dG = dG^\alpha + dG^\beta = \left(\frac{dG^\alpha}{dn_i^\alpha} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \cdot dn_i^\alpha + \left(\frac{dG^\beta}{dn_i^\beta} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \cdot dn_i^\beta = 0$$

$$\Rightarrow dG = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

Dalla conservazione della massa si ha che $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$, dunque:

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \cdot n_i^\alpha = 0 \Rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

La condizione di iso-fugacità è: $\hat{f}_i^\alpha(T) = \hat{f}_i^\beta(T)$, T cost.

Le due condizioni pongono le condizioni per l'equilibrio termodinamico. L'espressione deriva sempre dalla $dG = 0 \Rightarrow \mu_i^V = \mu_i^L$, che a sua volta si traduce in $\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L$.

Si dovrebbe considerare $d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i$; integrando da componente puro a miscela:

- Per vapore: $\mu_i^V - \mu_i^\circ = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^V}{f_i^\circ} \right)$
- Per liquido: $\mu_i^L - \mu_i^\circ = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^L}{f_i^\circ} \right)$

$$\mu_i^V = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^V}{f_i^\circ} \right) \text{ e } \mu_i^L = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^L}{f_i^\circ} \right)$$

$$\begin{aligned} (\mu_i^V - \mu_i^L) = 0 &\Rightarrow \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^V}{f_i^\circ} \right) - \mu_i^\circ - RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^L}{f_i^\circ} \right) = \\ &= RT [\ln(\hat{f}_i^V) - \ln(f_i^\circ) - \ln(\hat{f}_i^L) + \ln(f_i^\circ)] \\ &= RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i^V}{\hat{f}_i^L} \right) = 0 \\ &\Rightarrow \hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \end{aligned}$$

4. Enunciare la regola delle fasi

La regola stabilisce il numero di gradi di libertà che può avere un sistema termodinamico per essere univocamente definito. Il numero di gradi di libertà, rappresentato da F è influenzato dal numero di componenti presenti nel sistema, il numero di fasi e un fattore correttivo di +2; la regola è:

$$F = C - P + 2$$

con F il numero di gradi di libertà del sistema, C il numero di componenti indipendenti nel sistema e P il numero di fasi presenti nel sistema.

La regola delle fasi, anche nota come equazione di Gibbs delle fasi, è un principio fondamentale in termodinamica chimica perché descrive la relazione tra il numero di componenti, fasi e gradi di libertà in un sistema chimico in equilibrio. Aiuta a comprendere e prevedere il comportamento dei sistemi multicomponente e multifase, fornendo un modo per determinare quanti parametri indipendenti possono essere variati in un sistema in equilibrio.

5. Definire il modello del gas ideale

Questa modellazione di IG è valida per particolari condizioni, tali per cui la densità del gas risulta piccolissima ($d \rightarrow 0$); sotto questa ipotesi si definisce il modello di Ideal Gas in cui si hanno:

- Particelle puntiformi: $V_{gas} \ll V_{TOT}$.
- Urti elastici: non ci sono perdite energetiche.
- Moto randomico delle particelle.
- Forze intermolecolari trascurabili.
- L'energia cinetica rimane l'unica forma di energia, dunque l'energia interna \underline{U} è data dalla somma dell'energia cinetica di ciascuna molecola.

6. Scrivere l'equazione di stato di un gas ideale

L'equazione è $P \cdot V = n \cdot RT$.

Dalla formula si può notare che a pressione e temperatura costanti, volumi uguali di gas ideali contengono lo stesso numero di moli.

7. Quali sono le 4 relazioni fondamentali dU, dH, dA, dG e ricavare le 4 relazioni di Maxwell (facoltativo)

- a. $U = Q + W_{EC}$ (forma discreta dell'energia interna)

$dU = dQ + dW_{EC} = TdS - pdV$ (forma differenziale) $\rightarrow U(S, V)$ dipende da S e V .

Per la regola delle derivate parziali, $dU = \left(\frac{dU}{dS}\right) \cdot dS - \left(\frac{dU}{dV}\right) \cdot dV$.

Quindi $T = \left(\frac{dU}{dS}\right)_{V=cost.}$ e $P = -\left(\frac{dU}{dV}\right)_{S=cost.}$.

Applicando la regola delle derivate parziali, si ha: $\left(\frac{dT}{dV}\right)_{S=cost.} = -\left(\frac{dP}{dS}\right)_{V=cost.}$

[I^a relazione di Maxwell]

- b. $H = U + PV$ (forma discreta dell'entalpia)

$dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$ (forma differenziale) $\rightarrow H(S, P)$ dipende da S e P .

Trattandosi di una funzione composta: $dH = \frac{dH}{dS} \cdot dS + \frac{dH}{dP} \cdot dP$.

Quindi: $T = \left(\frac{dH}{dS}\right)_{P=cost.}$ e $V = \left(\frac{dH}{dP}\right)_{S=cost.}$.

Applicando la regola delle derivate parziali, si ha: $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{S=cost.} = \left(\frac{dV}{dS}\right)_{P=cost.}$

[II^a relazione di Maxwell]

- c. $A = U - TS$ (forma discreta dell'energia libera di Helmholtz)

$dA = TdS - PdV - TdS - SdT = -SdT - PdV$ (forma differenziale) $\rightarrow A(T, V)$ dipende da T e V .

Trattandosi di una funzione composta: $dA = -\frac{dA}{dT} \cdot dT - \frac{dA}{dV} \cdot dV$.

Quindi: $S = -\left(\frac{dA}{dT}\right)_{V=const.}$ e $P = -\left(\frac{dA}{dV}\right)_{T=const.}$.

Applicando la proprietà delle derivate parziali, si ha: $-\left(\frac{dS}{dV}\right)_{T=const.} = -\left(\frac{dP}{dT}\right)_{V=const.}$.

[III^a relazione di Maxwell]

- d. $G = H - TS = U + PV - TS$ (forma discreta dell'energia libera di Helmholtz)
 $dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP$ (forma differenziale) \rightarrow
 $G(T, P)$ dipende da T e P .

Trattandosi di una funzione composta: $dG = \frac{dG}{dT} \cdot dT + \frac{dG}{dP} \cdot dP$.

Quindi: $S = -\left(\frac{dG}{dT}\right)_{P=const.}$ e $V = \left(\frac{dG}{dP}\right)_{T=const.}$.

Applicando la proprietà delle derivate parziali, si ha: $-\left(\frac{dS}{dP}\right)_{T=const.} = \left(\frac{dV}{dT}\right)_{P=const.}$.

[IV^a relazione di Maxwell]

8. Definire la costante di Henry

La costante di Henry è una costante termodinamica che serve ad esprimere la solubilità di un gas in un liquido ad una data temperatura e in condizioni di equilibrio. È definita come il rapporto tra la pressione parziale del gas e la sua contrazione molare nel liquido.

$$H = \frac{P_i}{C_i}$$

Viene utilizzata:

- Per determinare la solubilità per soluzioni infinitamente diluite (ad es., gas in liquidi).
- Quando si è al di sopra del punto critico della sostanza tale per cui il fluido è supercritico.
- Nel caso in cui non sia presente la pressione di saturazione (P^{sat}) del componente.

9. Descrivere le proprietà U, H, S, G, C_p, C_v e fugacità per un gas ideale

a. **U**

- $\underline{U}^{IG} = nC_v(T_2 - T_1)$ (estensiva)
- $\underline{U}^{IG mix} = \sum_i n_i C_v(T_2 - T_1) = \sum_i n_i U_i^{IG}$ (estensiva)
- $U^{IG} = C_v(T_2 - T_1)$ (intensiva)
- $U^{IG mix} = \sum_i y_i C_v(T_2 - T_1) = \sum_i y_i U_i^{IG}$ (intensiva)

b. **H**

- $\underline{H}^{IG} = n_i H^{IG} = n_i C_p(T_2 - T_1)$ (estensiva)
- $\underline{H}^{IG mix} = \sum_i n_i H_i^{IG} = \sum_i n_i C_p(T_2 - T_1)$ (estensiva)
 $= \sum_i n_i U^{IG} + RT \sum_i n_i$ Deriva da $H = U + PV = U + nRT$
- $H^{IG} = H_i^{IG} = C_p(T_2 - T_1)$ (intensiva)
- $H^{IG mix} = \sum_i y_i H_i^{IG} = \sum_i y_i C_p(T_2 - T_1)$ (intensiva)

c. **S**

- $\underline{S}^{IG} = S_j^{IG}$ (estensiva)
- $\underline{S}^{IG mix} = \sum_i n_i S_i^{IG} + \Delta S^{mix} = \sum_i n_i S_i^{IG} - R \sum_i n_i \ln y_i$ (estensiva)
- $S^{IG mix} = \sum_i y_i S_i^{IG} - R \sum_i y_i \ln y_i$ (intensiva)

d. **G**

- i. $\underline{G}^{IG} = n_i G_i^{IG}$ (estensiva)
- ii. $\underline{G}^{IG\ mix} = \sum_i n_i G_i^{IG} + RT \sum_i n_i \ln y_i$ (estensiva)
- iii. $G^{IG} = G_i^{IG}$ (intensiva)
- iv. $G^{IG\ mix} = \sum_i y_i G_i^{IG} + RT \sum_i y_i \ln y_i$ (intensiva)

e. **C_p**

- i. $C_p^{IG} = \left(\frac{dH}{dT} \right)_{P=const.}$ (intensiva)
- ii. $C_p^{IG\ mix} = \sum_i y_i C_{p_i}^{IG} = \sum_i y_i \left(\frac{dH_i^{IG}}{dT} \right)_{P=const.}$ (estensiva)

f. **C_v**

- i. $C_v^{IG} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{V=const.}$ (intensiva)
- ii. $C_v^{IG\ mix} = \sum_i y_i C_{v_i}^{IG} = \sum_i y_i \left(\frac{dU_i^{IG}}{dT} \right)_{V=const.}$ (estensiva)

g. **f**

- i. $f_i^{IG} = f_i^\circ = P_i = P$ (cioè pressione parziale del gas, nel caso di gas puro $P_i = P$)
- ii. $f_i^{IG\ mix} = \hat{f}_i = y_i P_i = P_i$ (pressione parziale del gas)

10. Descrivere l'entropia di mescolamento

L'entropia di mescolamento è un concetto fondamentale per capire l'evoluzione di un sistema isolato in cui avviene un processo spontaneo di mescolamento fra varie specie chimiche. È un termine che permette di quantificare questo processo, non identificabile dal primo principio della termodinamica, che porrebbe $\Delta U = 0$.

In questo caso serve considerare l'entropia generata.

$$\Delta \underline{S} = \frac{\Delta Q}{T} + \Delta \underline{S}_{generata} = 0 + \Delta \underline{S}_{generata} \Rightarrow \Delta \underline{S}_{generata} = -R \sum_i x_i \ln x_i$$

11. Enunciare la legge di Newton della viscosità

La legge di Newton sulla viscosità afferma che il modo in cui si propaga la quantità di moto in un fluido newtoniano ($\mu = const.$) e incomprimibile ($\rho = const.$) è proporzionale a μ (viscosità) e $\dot{\gamma}_x$ (shear rate), ossia la velocità di deformazione $\left(\frac{dv_i}{dx_i} \right)$.

Lo sforzo di taglio risulta essere: $\tau_{ij} = \mu \cdot \dot{\gamma}_i$. Fissato un sistema di riferimento ortogonale, risulta essere: $\tau_{yx} = \mu \cdot \dot{\gamma}_x = \mu \cdot \frac{dv_x}{dy}$.

12. Come cambia la viscosità per un fluido non newtoniano plastico e dilatante?

Per fluidi non newtoniani μ non è costante, si può definire una viscosità apparente $\eta_{app}(T, P, \dot{\gamma}_i)$. Distinguiamo due tipologie di fluidi non newtoniani:

- a. Pseudoplastici: con η_{app} che diminuisce all'aumentare di $\dot{\gamma}_i$, perciò sono detti "fluidi che si assottigliano al taglio".
- b. Dilatanti: con η_{app} che aumenta all'aumentare di $\dot{\gamma}_i$, perciò sono detti "fluidi ispessenti al taglio".

Trattandosi di fluidi power-law, la viscosità apparente può essere scritta come $\eta_{app} = m|\dot{\gamma}_i|^{n-1}$

$$\begin{cases} n < 1, \text{pseudoplastico} \\ n > 1, \text{dilatante} \\ n = 1, \text{newtoniano} \end{cases}$$

13. Spiegare quando è ragionevole usare l'equazione di Navier-Stokes

L'equazione di Navier-Stokes è una relazione fenomenologica che descrive il comportamento microscopico di un fluido sotto l'azione di forze esterne. Può essere usata in vari contesti:

- Nel caso di fluidi newtoniani incomprimibili.
- Nel caso di flussi laminari e turbolenti (però è più complessa la trattazione).
- Nel caso in cui i fenomeni viscosi siano più rilevanti di quelli inerziali.
- Conservazione della massa nell'equazione di continuità.
- Quando sono specificate forze esterne.

14. Enunciare la legge di Fick sulla diffusione

La legge di Fick della diffusione spiega come avviene lo spostamento di materia per diffusione, ossia per il movimento randomico delle molecole da una zona ad alta concentrazione, ad una a bassa concentrazione.

La legge è $J_i = -D_{ij} \cdot \nabla C_i$, ossia il flusso J_i diffusivo della specie i-esima è dato da un coefficiente di diffusione binario (soluto-soluzione) per il gradiente della concentrazione. Trattandosi di un flusso contro-gradiente, è presente un segno "−".

15. Definire il moto del fluido laminare e turbolento

- Laminare: è un regime di flusso tale per cui il fluido si muove come se fosse costituito da infinite lamelle che scorrono le une sulle altre senza mai incontrarsi, seguendo delle stream line ben definite. Il flusso in questione non produce mescolamento, in esso dominano le forze viscosi ed è facilmente prevedibile/analizzabile, con $Re < 2100$.
- Turbolento: è un regime di moto caotico con stream line che si intersecano, dando origine a fenomeni di mescolamento. Si tratta di un moto in cui dominano le forze inerziali, difficilmente prevedibile e con valori di $Re > 4000$.

16. Velocità di reazione per reazioni di equilibrio

La velocità di reazione R_i può essere stimata approssimando la derivata della concentrazione nel tempo con la differenza finita tra le concentrazioni presenti in un intervallo di tempo Δt .

$$R_i = \frac{dC_i}{dt} \approx \frac{C_i(t + \Delta t) - C_i(t)}{\Delta t} = f(C_i(t))$$

L'espressione matematica della velocità di reazione rispetto alle concentrazioni delle specie coinvolte è:

$$R_i = k c_A^a c_B^b c_C^c \dots$$

con a, b, c, \dots gli ordini della reazione rispetto alle specie A, B, C, \dots e k la costante cinetica.

Se la costante di equilibrio K_a ha valore finito, la reazione è reversibile: $A + B \rightleftharpoons C$. Sopra le due frecce si scrive " k_2 " e sotto " k_{-2} " a indicare, rispettivamente, la reazione diretta e inversa. La reazione è del secondo ordine se è spostata verso destra ($A + B \rightarrow C$), mentre è del primo se è spostata verso sinistra, perché dipende da C .

Calcolando la velocità R_C , definibile come $R_C = \text{Produzione} - \text{Consumo} = \text{Velocità di produzione} - \text{Velocità di consumo}$:

$$R_C = \frac{dC_C}{dt} = k_2 c_A c_B - k_{-2} c_C$$

Ponendo le condizioni $c_A = c_{A_0}$, $c_B = c_{B_0}$, $c_C = 0$ a $t = 0$, e definendo $K = \frac{k_2}{k_{-2}}$, si ottiene:

$$R_C = \frac{dC_C}{dt} = k_2 c_{A_0} c_{B_0}$$

Raggiunto l'equilibrio termodinamico (si ricorda che è dinamico), $dC_C = 0$, ovvero produzione e consumo della specie chimica si equilibrano.

C. Domande aperte (si richiede una risposta articolata, esplicitando assunzioni):

1. Come si imposta un calcolo di equilibrio di fase Liquido-Vapore e Liquido-Solido per un componente puro?

- a. **Equilibrio Liquido-Vapore:** si consideri un sistema multicomponente a T e P costanti. In un sistema di due componenti in due fasi, i componenti non si ripartiscono in modo uguale tra le fasi: il legame è dato dall'energia libera di Gibbs.

$$\underline{G}_{sist} = \underline{G}^V + \underline{G}^L, \text{ da cui } d\underline{G}_{sist} = dG^V + dG^L = 0$$

$$\text{Siano } n_1 = n_1^V + n_1^L \Rightarrow dn_1 = dn_1^V + dn_1^L = 0$$

$$n_2 = n_1^V + n_1^L \Rightarrow dn_2 = dn_2^V + dn_2^L = 0$$

$$\text{Si ottiene } \mu_1^V dn_1^V + \mu_2^V dn_2^V + \mu_1^L dn_1^L + \mu_2^L dn_2^L = (\mu_1^V - \mu_1^L) dn_1 + (\mu_2^V - \mu_2^L) dn_2 = 0$$

$$\text{Ovvero } \begin{cases} \mu_1^V - \mu_1^L = 0 \\ \mu_2^V - \mu_2^L = 0 \end{cases} \text{ che è il criterio di equilibrio vapore-liquido.}$$

Generalizzando, considerando un sistema chiuso a due componenti α e β a T e P costanti:

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta \\ P^\alpha = P^\beta \\ \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta, \text{ che garantisce l'equilibrio termodinamico meccanico e chimico.} \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \end{cases}$$

Per un sistema di n -componenti nelle fasi $\alpha, \beta, \gamma, \dots$:

$$\begin{cases} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \dots \\ \vdots \\ \mu_n^\alpha = \mu_n^\beta = \mu_n^\gamma = \dots \end{cases}$$

- b. **Equilibrio Liquido-Solido:** i solidi, rispetto ai gas, hanno una particolarità: la pressione non ha grandi effetti sull'equilibrio, ciò che conta maggiormente è la temperatura. Siano μ_1^S il potenziale chimico del componente 1 nella fase solida preso come puro ($\mu_1^S = G_1^S$) e μ_1^L il potenziale chimico del componente 1 in miscela ($G_1 = \mu_1^{L,hyp}(T, P) + RT \ln(\gamma_1^L x_1^L) - G_1^{L,hyp} + RT \ln(\gamma_1^L x_1^L)$).

$$\text{Da } G_1 = \mu_1^{L,hyp}(T, P) + RT \ln(\gamma_1^L x_1^L) - G_1^{L,hyp} + RT \ln(\gamma_1^L x_1^L) \text{ si ottiene: } (G_1 - G_1^{L,hyp})_T = RT \ln(\gamma_1^L x_1^L) \Rightarrow G_{T,1}^{fusione} = G_1^{L,hyp} - G_1^S = -RT \ln(\gamma_1 x_1) = \Delta H_{1,T}^{fusione} - T \Delta S_{1,T}^{fusione}.$$

Si sa che $dG|_P = -SdT$ e in generale $S^L > S^S$. Compiendo una trasformazione che passa da T a T_m temperatura di melting (nota), vale:

$$G^{L,hyp} - G^S = (G_1^{L,hyp} - G_{T_m,1}^L) + (G_{T_m,1}^L - G_{T_m,1}^S) + (G_{T_m,1}^S - G_1^S)$$

$$\Delta H_T^{fusione} = (H_T^{L,hyp} - H_{T_m}^L) + (H_{T_m} - H_{T_m}^S) + (H_{T_m}^S - H_T^S)$$

ma $dH|_P = C_p dT$ con $C_p^L \approx C_p^S$, quindi $\Delta H^{fusione} \approx H_{T_m}^{fusione}$.

Ho che $\Delta G_{1,T}^{fusione} = G_1^L - G_1^S = \Delta H_{1,T_m}^{fusione} - T\Delta S_{1,T_m}^{fusione}$. Essendo che $dS|_P = -\frac{C_p}{T} dT$, il guadagno entropico nella trasformazione in fase liquida è uguale all'opposto del guadagno entropico in fase solida.

All'equilibrio:
$$\Delta G_{1,T_m}^{fusione} = \Delta H_{1,T_m}^{fusione} - T\Delta S_{1,T_m}^{fusione} = \Delta H_{1,T_m}^{fusione} - \frac{T\Delta H_{T_m}^{fusione}}{T_m} =$$

$$-RT \ln(\gamma_1 x_1) = 0$$

$$\text{Ovvero } \Delta H_{1,T_m}^{fusione} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) = -RT \ln(\gamma_1 x_1).$$

$$\text{Quindi il criterio di equilibrio liquido-solido è: } \ln(\gamma_1 x_1) = \frac{\Delta H_{1,T_m}^{fusione}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right).$$

Analogo per il componente 2.

2. Descrivere la relazione tra pressione osmotica e la concentrazione molare per una soluzione diluita

In una soluzione diluita, la pressione osmotica e la concentrazione molare del soluto sono collegate dall'equazione di van 't Hoff: $\pi = RTC_i$, dove C_i rappresenta la concentrazione molare, definita come il rapporto tra il numero di moli di soluto (n_i) e il volume della soluzione ($V_{soluzione}$). Questa relazione deriva dall'equilibrio dei potenziali chimici del solvente nelle due fasi (solvente puro e soluzione), considerando il coefficiente di attività del solvente come $\gamma = 1$.

Immaginiamo un sistema diviso in due fasi, α e β , separate da una membrana semi-permeabile. Nella fase α c'è solo solvente, mentre nella fase β si trova la soluzione. Il solvente può attraversare la membrana liberamente e il livello del liquido nella fase β aumenta, generando una differenza di quota chiamata pressione osmotica.

Assumiamo che il potenziale chimico nella fase α sia $\mu_1^\alpha = \mu_{pure\ 1}^\alpha(T, P)$, mentre nella fase β è dato da $\mu_1^\beta = \mu_{pure\ 1}^\beta(T, P + \pi) + RT \ln(a_1)$, dove $a_1 = \gamma_1 \cdot x_1$ è l'attività del solvente. Inoltre, se consideriamo il solvente come un fluido incompressibile, possiamo esprimere il potenziale chimico in funzione della pressione: $\mu_1(P + \pi) = \mu_{pure\ 1}(P) + \pi \cdot v_{1\ pure}$. Sostituendo questo risultato nell'equazione di equilibrio chimico, otteniamo $-\ln(x_1) = \frac{\pi \cdot v_{pure,1}}{RT}$.

Per una soluzione molto diluita, in cui $x_1 \rightarrow 1$ e $\gamma_1 \rightarrow 1$, possiamo approssimare a_1 con x_1 . Se la frazione molare del soluto x_2 è molto piccola ($x_2 \ll 1$), possiamo approssimare $\ln(x_1)$ con $-x_2$, dove x_2 rappresenta la frazione molare del soluto, approssimabile a $\frac{n_2}{n_1}$. Da qui si ottiene l'equazione di van 't Hoff, che esprime la pressione osmotica come $\pi = RTC_i$.

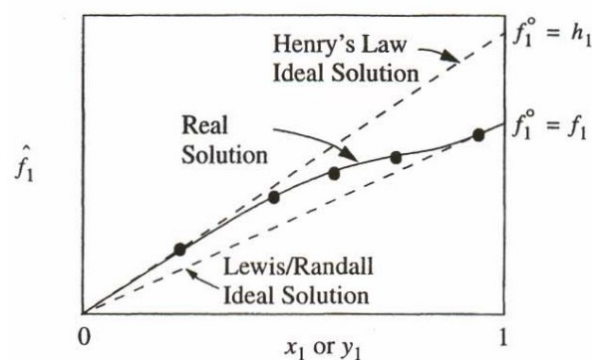
3. Costruire il diagramma delle fugacità (soluzione ideale, soluzione reale, costante di Henry) e riportare le loro espressioni

La fugacità (f) è un concetto termodinamico usato per descrivere la deviazione dal comportamento reale dei gas. Negli IG la f è la pressione parziale del gas; nelle soluzioni reali è una pressione “fittizia” che tiene conto delle deviazioni dal comportamento ideale: questa deviazione viene misurata tramite il coefficiente di fugacità $\varphi_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i \cdot P}$. Quando $\varphi_i = 1$, il componente si comporta come un IG.

In soluzioni ideali le interazioni fra solvente e soluto sono approssimabili alle interazioni tra le molecole pure di ciascun componente. Si ha un comportamento lineare tipico della modellazione di Lewis-Randall: $\hat{f}_i = x_i \cdot f_i^\circ$.

Nelle soluzioni reali l'andamento è non lineare a causa delle interazioni fra parti diverse, viene quindi introdotto un coefficiente di attività $\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i \cdot f_i^\circ}$.

La costante di Henry si usa nei gas disciolti in liquido. A basse concentrazioni si usa una linearizzazione del coefficiente di attività della soluzione reale introducendo una pressione fittizia di saturazione, per approssimare l'andamento della soluzione reale: questo procedimento è noto come legge di Henry. Il composto segue la legge di Henry a basse concentrazioni e quella di Lewis-Randall ad alte concentrazioni.



4. Enunciare il teorema di Buckingham e spiegare come si applica

In un processo fisico di V variabili e D dimensioni fondamentali, le V variabili dimensionali possono essere combinate in $Z \leq V - D$ gruppi adimensionali indipendenti, ognuno nella forma $Z_i = x_1^a x_2^b \dots x_n^k$ e in ogni variabile deve comparire almeno un gruppo adimensionale.

Il teorema viene applicato per diminuire il numero di variabili e capire quali variabili controllano sistemi diversi, ovvero per individuare similitudini tra sistemi che, se descritti dagli stessi gruppi adimensionali, si risolvono allo stesso modo. Ad esempio, volendo determinare $\Delta P = f(\rho, \mu, L, D, \langle v \rangle)$ e scrivendolo come $z_1 = g(z_2, z_3)$, si individua subito $z_1 = \frac{L}{D}$ rapporto di scala, procedendo con $z_2 = \frac{P}{\rho \langle v \rangle}$ e $z_3 = \frac{\rho \langle v \rangle^2 D}{\mu \langle v \rangle}$. Dunque, $z_2 = g(z_1, z_3)$ che dipende da un rapporto geometrico e una scala fluidodinamica.

5. Come si imposta il bilancio di quantità di moto per un volume infinitesimo?

$$\left[\begin{array}{c} \text{velocità di accumulo di} \\ \text{quantità di moto} \end{array} \right]$$

$$= \left[\begin{array}{c} \text{portata in entrata di} \\ \text{quantità di moto} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{portata in uscita di} \\ \text{quantità di moto} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{somma delle forze} \\ \text{agenti sul volume} \end{array} \right]$$

Ovvero $A = E - U + (P - C) + \sum F$; in cui le forze sono di volume (associate a un campo) e di superficie, la portata di quantità di moto è $\rho v = \frac{mv}{V} \rightarrow (\rho v)\dot{V} = \frac{m}{V} \cdot v \cdot \frac{V}{t} = \frac{\rho v}{t}$, la velocità di accumulo di quantità di moto è $\frac{mv}{t} = \frac{(\rho v)v}{t} \rightarrow \frac{\partial(\rho v)v}{\partial t} = \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho v}{\partial t}$.

$$[\text{portata di quantità di moto}] = \left[\begin{array}{c} \text{velocità di accumulo della} \\ \text{quantità di moto} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{quantità di moto su} \\ \text{unità di volume} \end{array} \right]$$

$$= (vA)_{\text{sull'area considerata}} \frac{mv}{V} = (vA)_{\text{sull'area considerata}} (\rho v)$$

Dunque, si scrive:

$$\Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho v}{\partial t} = \rho v[(v_x - v_{x+\Delta x})\Delta y \Delta z] + \rho v[(v_y - v_{y+\Delta y})\Delta x \Delta z] + \rho v[(v_z - v_{z+\Delta z})\Delta x \Delta y] + \sum F$$

Si passa al rapporto incrementale dividendo per $\Delta x \Delta y \Delta z$:

$$\frac{\partial \rho v}{\partial t} = \frac{\rho v[(v_x - v_{x+\Delta x})\Delta y \Delta z]}{\Delta x \Delta y \Delta z} + \frac{\rho v[(v_y - v_{y+\Delta y})\Delta x \Delta z]}{\Delta x \Delta y \Delta z} + \frac{\rho v[(v_z - v_{z+\Delta z})\Delta x \Delta y]}{\Delta x \Delta y \Delta z} + \frac{\sum F}{\Delta x \Delta y \Delta z}$$

$$= -\rho v \left[\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right] + \frac{\sum F}{\Delta x \Delta y \Delta z} = -\rho v(\nabla \cdot v) + \frac{\sum F}{\Delta x \Delta y \Delta z}$$

$$\frac{\partial \rho v}{\partial t} + \rho v(\nabla \cdot v) = \frac{\sum F}{\Delta x \Delta y \Delta z} \Rightarrow \frac{\partial \rho v}{\partial t} + \frac{\rho \partial v}{\partial t} + \rho v(\nabla \cdot v) = \frac{\sum F}{\Delta x \Delta y \Delta z} \Rightarrow \frac{\partial \rho v}{\partial t} + \rho v(\nabla \cdot v) = \frac{\sum F}{\Delta x \Delta y \Delta z}$$

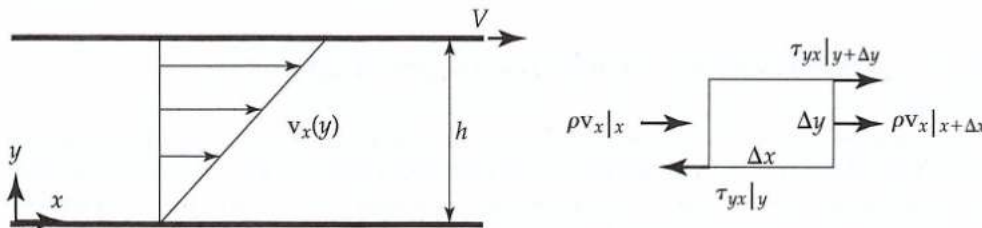
Inoltre,

$$\frac{\sum F}{\Delta x \Delta y \Delta z} = \frac{F_{\text{volume}} + F_{\text{superficie}}}{\Delta x \Delta y \Delta z} = \frac{\rho g \Delta x \Delta y \Delta z + F_s}{\Delta x \Delta y \Delta z} = \rho g - \nabla p + \nabla \cdot \tau$$

Dunque, si ottiene $\frac{\partial \rho v}{\partial t} + \rho v(\nabla \cdot v) = \rho g - \nabla p + \nabla \cdot \tau$, che è la forma generale dell'equazione di Navier-Stokes.

6. Ricavare il profilo di velocità, la velocità media e lo sforzo di taglio di un fluido tra due lastre piane parallele che si muovono di moto relativo

Si considerino due lastre piane parallele separate da una distanza h , che scorrono con moto relativo l'una sull'altra in un sistema cartesiano centrato sulla lastra ferma. Si ipotizzi che vi sia assenza di effetti di bordo e che il fluido sia incompressibile e laminare. Le condizioni al contorno sono: $v_x|_{y=h} = V$ e $v_x|_{y=0} = 0$.



Il bilancio di quantità di moto è: $A = E - U + (P - C) + \sum F = E - U = 0$

$$\tau_{yx}|_{y+\Delta y}(\Delta x \Delta z) - \tau_{yx}|_y(\Delta x \Delta z) = 0 \rightarrow \frac{\tau_{yx}|_{y+\Delta y} - \tau_{yx}|_y}{\Delta y} = 0$$

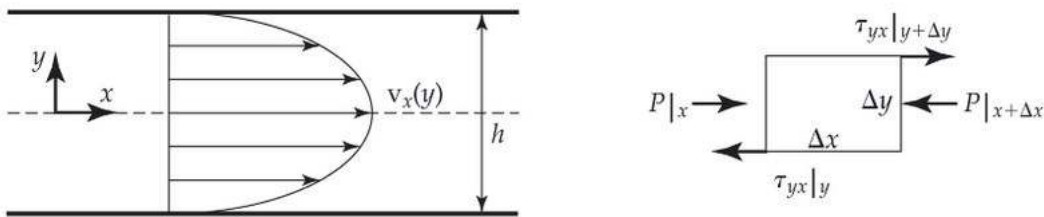
Per $y \rightarrow 0$ si ha $\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} = 0$, in cui $\tau_{yx} = \mu \frac{\partial v_x}{\partial y}$ per la relazione costitutiva (equazione di Newton per la viscosità).

Siccome la derivata parziale è nulla, $\tau_{yx} = \text{cost.}$, ovvero $\mu \frac{\partial v_x}{\partial y} = C_1 \Rightarrow v_x = \frac{C_1}{\mu} y + C_2$ e per le condizioni al contorno si ha che $\begin{cases} C_2 = 0 \\ C_1 = \frac{v\mu}{h} \end{cases}$; ovvero $v_x = \frac{v}{h} y$ e si ottiene $\tau_{yx} = \frac{\mu V}{h} = \mu \frac{\partial v_x}{\partial y} \Big|_{y=h}$.

La velocità media vale: $\langle v \rangle = \frac{1}{A} \int_A v_x dy dz = \frac{V}{2}$.

7. Ricavare il profilo di velocità, la velocità media e lo sforzo di taglio di un fluido tra due lastre piane parallele causato da una differenza di pressione tra ingresso e uscita (pressure-driven flow)

Si ipotizzi che il fluido considerato sia newtoniano, incomprimibile, perfettamente sviluppato, senza effetti di bordo e che $\frac{w}{h} \gg 1$. Le condizioni al contorno sono: $v_x|_{y=\pm\frac{h}{2}} = 0$, $v_x|_{y=-\frac{h}{2}} = 0$, $P|_{x=0} = P_0$ e $P|_{x=L} = P_L$. Visto che $\frac{w}{h} \gg 1$, si esamina la sezione trasversale.



Il bilancio di quantità di moto è: $A = E - U + (P - C) + \sum F = E - U = 0$, ovvero:

$$[P|_x(\Delta y \Delta z) - P|_{x+\Delta x}(\Delta y \Delta z)] + [\tau_{yx}|_{y+\Delta y}(\Delta x \Delta z) - \tau_{yx}|_y(\Delta x \Delta z)] = 0$$

$$\Rightarrow \frac{P|_{x+\Delta x} - P|_x}{\Delta x} = \frac{\tau_{yx}|_{y+\Delta y} - \tau_{yx}|_y}{\Delta y} \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y}$$

Si assuma $\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} = \text{cost.}$, allora $P = C_1 x + C_2$. Applicando le condizioni al contorno

$$\begin{cases} C_2 = P_0 \\ C_1 = \frac{P_L - P_0}{L} = -\frac{\Delta P}{L} \end{cases}; \text{ quindi, } P = -\frac{\Delta P}{L} x + P_0, \text{ da cui } \frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{\Delta P}{L} \Rightarrow -\frac{\Delta P}{L} = \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y}.$$

Si ha analogamente $\tau_{yx} = -\frac{\Delta P}{L} x + C_3$ e siccome $\tau_{yx} = \frac{\partial v_x}{\partial y}$, allora $v_x = -\frac{\Delta P}{2\mu L} y^2 + C_3 y + C_4$, ma siccome c'è simmetria, allora $C_3 = 0$ e $\tau_{yx} = -\frac{\Delta P}{L} y$.

Per ricavare v_x si sviluppa: $v_x = -\frac{\Delta P}{2\mu L} y^2 + C_4$ con condizioni al contorno $v_x|_{y=\pm\frac{h}{2}} = 0$, quindi $C_4 =$

$$\frac{\Delta P}{2\mu L} \left(\pm \frac{h}{2}\right)^2 = \frac{\Delta P}{2\mu L} \frac{h}{4} = \frac{\Delta P h^2}{8\mu L} \text{ e risulta che } v_x = -\frac{\Delta P y^2}{2\mu L} + \frac{\Delta P h^2}{8\mu L} = \frac{\Delta P h^2}{8\mu L} \left(1 - \frac{4y^2}{h^2}\right), \text{ in cui } v_{\max} = \frac{\Delta P h^2}{8\mu L}.$$

La velocità media vale: $\langle v \rangle = \frac{1}{A} \int_A v_x dA = \frac{1}{wh} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \int_0^w v_x dz dy = \frac{1}{wh} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \int_0^w v_{\max} \left(1 - \frac{4y^2}{h^2}\right) dz dy =$

$$\frac{1}{wh} (v_{\max}) w \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \left(1 - \frac{4y^2}{h^2}\right) dy = \frac{v_{\max}}{h} \left(y - \frac{4}{3h^2} y^3\right) \Big|_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} = \frac{v_{\max}}{h} \left[\frac{h}{2} - \frac{4}{3h^2} \frac{h^3}{8} + \frac{h}{2} - \frac{4}{3h^2} \frac{h^3}{8}\right] = \frac{v_{\max}}{h} \left(\frac{2}{3} h\right) = \frac{2}{3} v_{\max}$$

8. Ricavare il bilancio di materia microscopico – equazione di continuità – per un sistema di coordinate cartesiane

$$A = E - U + (P - C) \Rightarrow \left[\begin{matrix} \text{rate of mass} \\ \text{accumulation} \end{matrix} \right] = \left[\begin{matrix} \text{mass flow rate} \\ \text{in} \end{matrix} \right] - \left[\begin{matrix} \text{mass flow rate} \\ \text{out} \end{matrix} \right]$$

ovvero $\frac{\partial m}{\partial t} = (\rho v_{tot} A)_{in} - (\rho v_{tot} A)_{out}$

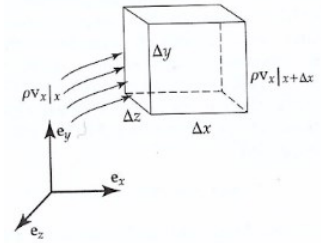
che porge: $\frac{\partial \rho V}{\partial t} = (\rho v_{tot} A)_{in} - (\rho v_{tot} A)_{out} = \rho A (v_{tot}^{in} - v_{tot}^{out})$

$$\rightarrow \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho}{\partial t} = \rho [(v_x - v_{x+\Delta x}) \Delta y \Delta z] + \rho [(v_y - v_{y+\Delta y}) \Delta x \Delta z] + \rho [(v_z - v_{z+\Delta z}) \Delta x \Delta y]$$

Passando al rapporto incrementale dividendo per l'unità volumetrica:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \rho \left[\frac{(v_x - v_{x+\Delta x}) \Delta y \Delta z}{\Delta x \Delta y \Delta z} + \frac{(v_y - v_{y+\Delta y}) \Delta x \Delta z}{\Delta x \Delta y \Delta z} + \frac{(v_z - v_{z+\Delta z}) \Delta x \Delta y}{\Delta x \Delta y \Delta z} \right] \\ &= -\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\nabla \cdot (\rho v) \end{aligned}$$

che è l'equazione di continuità.



Per fluido incomprimibile, la densità non varia nel tempo. Per cui la componente della divergenza di v che ha con sé la variazione di densità si annulla, come il primo membro dell'equazione, fino ad ottenere: $-\nabla \cdot v = 0$.

9. Descrivere la diffusione in un mezzo stagnante

La diffusione in un mezzo stagnante B nel composto A si ha quando la diffusione di B in A è trascurabile rispetto alla diffusione di A in B . Date le opportune condizioni al contorno, in condizioni di stato stazionario, il flusso di B lungo la direzione y è nullo, mentre il flusso di A lungo la direzione y è $N_{A_y} = -\frac{CD_{AB}}{1-x_A} \frac{dx_A}{dy}$. Le condizioni al contorno sono: $C_A|_{y=0} = C_{A0}$, $C_A|_{y=L} = 0$. Siccome $A = 0$: $\frac{dN_{A_y}}{dy} = 0$ e $\frac{dN_{B_y}}{dy} = 0$

Siccome la diffusione di B in A è molto minore della diffusione di A in B , in generale vale: $N_i = -D_i \nabla C_i + x_i \sum N_i \Rightarrow N_A = -D_{AB} \nabla C_A + x_A N_A = \frac{-D_{AB} \nabla C_A}{1-x_A}$

Quindi $N_{A_y} = \frac{-D_{AB}}{1-x_A} \frac{\partial C_A}{\partial y} = \frac{-D_{AB}}{1-x_A} C \frac{dx_A}{dy} = D_{AB} C \cdot \frac{d \ln(1-x_A)}{dy}$.

Siccome il sistema è stazionario: $\nabla N_{A_y} = 0 \Rightarrow \ln(1-x_A) = -A_y + B$.

Dalle condizioni al contorno si ha che $\begin{cases} x_{H_2O}|_{y=0} = x_{H_2O,0} \\ x_{H_2O}|_{y=L} = 0 \end{cases}$, da cui $\begin{cases} B = \ln(1-x_{H_2O,0}) \\ A = \frac{\ln(1-x_{H_2O,0})}{L} \end{cases}$

Segue: $\ln(1-x_A) = -\frac{\ln(1-x_A)}{L} y + \ln(1-x_{H_2O,0}) \Rightarrow \ln(1-x_A) = [\ln(1-x_A)] \left(1 - \frac{y}{L}\right) = \ln^{1-\frac{y}{L}}(1-x_A) \Rightarrow x_A = 1 - (1-x_A)^{1-\frac{y}{L}}$

10. Derivare l'equazione di continuità per un fluido incomprimibile

In un fluido incomprimibile, la densità rimane costante, quindi l'equazione risulta essere: $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho v)$, che è essenzialmente il bilancio microscopico di materia e rappresenta le variazioni di ρ associate alla divergenza di v . Per la dimostrazione, si rimanda alla domanda 8.

Ma siccome il fluido è incomprimibile $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho(\nabla \cdot v) - v(\nabla \cdot \rho) = -\rho \nabla \cdot v = 0$, da cui $\nabla \cdot v = 0$.

11. Derivare l'equazione costitutiva della diffusione per soluzioni concentrate

Nelle soluzioni concentrate bisogna tenere in considerazione le interazioni del soluto con la soluzione: nell'equazione compare anche il potenziale chimico. A temperatura e pressione costante:

$$\begin{aligned}
 J_i &= -D_{i,app} C \nabla x_i, \text{ con } D_{i,app} = D_{ij} \left(1 + \frac{d \ln(\gamma_i)}{d \ln(x_i)} \right) \\
 J_i &= -D_{i,app} C \nabla x_i = -\frac{D_{ij} C_i}{RT} \nabla \mu_i = -\frac{D_{ij} C_i}{RT} \nabla (RT \ln(x_i \gamma_i)) = -D_{ij} C_i \frac{1}{x_i \gamma_i} \nabla (x_i \gamma_i) \\
 &= -\frac{D_{ij} C}{\gamma_i} \nabla (x_i \gamma_i) = -\frac{D_{ij} C}{\gamma_i} (x_i \nabla \gamma_i + \gamma_i \nabla x_i) = -\frac{D_{ij} C}{\gamma_i} \left[\left(x_i \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i} \nabla x_i \right) + \gamma_i \nabla x_i \right] \\
 &= -D_{ij} C \left(\frac{x_i}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i} \nabla x_i + \nabla x_i \right) = -D_{ij} C \left[\nabla x_i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\gamma_i} \frac{\partial x_i}{x_i} + 1 \right) \right] \\
 &= -D_{ij} C \left[\nabla x_i \left(\frac{d \ln(\gamma_i)}{d \ln(x_i)} \right) \right] = -D_{i,app} C \nabla x_i
 \end{aligned}$$

In caso di densità costante, $C \nabla x_i = \nabla C_i$, quindi l'equazione finale risulta: $J_i = -D_{i,app} \nabla C_i$, con $D_{i,app} = D_{ij} \left(1 + \frac{d \ln(\gamma_i)}{d \ln(x_i)} \right)$.

12. Descrivere il trasporto di materia in una membrana e derivare l'espressione della permeabilità

Il trasporto di materia in una membrana è strettamente collegato al tipo di membrana analizzata: se la membrana è permeabile, il soluto è solubile nella membrana mentre il solvente passa per diffusione, se la membrana è prosa, è la sua stessa struttura (in termini di porosità, tortuosità, ...) a determinare la selettività. Tipicamente, nelle membrane il trasporto è prevalentemente diffusivo.

Si consideri questo sistema, supponendo $L_1 = L_2$ (il coefficiente di ripartizione è lo stesso, $\phi = \frac{K_{AV}}{\varepsilon} = \frac{\text{frazione di volume disponibile}}{\text{volume pori/porosità}}$) e

$C_m^{L1} > C_m^{L2}$ a temperatura e pressione costanti, si consideri il

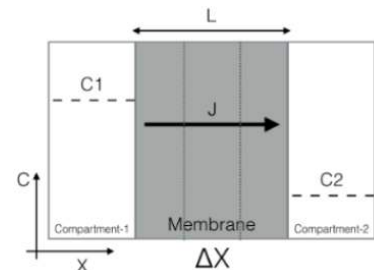
sistema come stazionario: $\begin{cases} C_m^{L1} = C_0 \phi \\ C_m^{L2} = C_L \phi \end{cases}$.

Si ha $\nabla N_i = \nabla (D_{ij} \nabla C_i) = 0 \Rightarrow \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = 0$, che dà come soluzione

$$C_i = Ax + B, \text{ con condizioni al contorno } \begin{cases} C_i|_{x=0} = C_m^{L1} = C_0 \phi \Rightarrow B = \phi C_0 \\ C_i|_{x=L} = C_m^{L2} = C_L \phi \Rightarrow A = \frac{\phi(C_L - C_0)}{L} \end{cases}$$

$$\text{Ovvero: } C_m = -\frac{\phi(C_L - C_0)x}{L} + \phi C_0 \Rightarrow N = -D_{ij} \nabla C_i = D_{ij} \left[\frac{\phi}{L} (C_0 - C_L) \right]$$

In cui $\frac{D_{ij} \phi}{L}$ è la permeabilità di membrana e $(C_0 - C_L)$ la forza motrice.



13. Come si può ricavare il bilancio microscopico di materia per un soluto in soluzione diluita?

Il bilancio microscopico di materia per una soluto in soluzione diluita si ricava dalla formula generale:

$$\begin{aligned}
 A &= E - U + (P - C) \Rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{accumulo della specie} \\ \text{nel volume di} \\ \text{controllo} \end{array} \right] \\
 &= \left[\begin{array}{c} \text{portata in entrata} \\ \text{di } i \text{ nel volume} \\ \text{di controllo} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{portata in uscita} \\ \text{di } i \text{ nel volume} \\ \text{di controllo} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{produzione/consumo di} \\ \text{ } i \text{ attraverso le reazioni} \\ \text{chimiche nel volume} \\ \text{di controllo} \end{array} \right]
 \end{aligned}$$

In generale, vale: $N_i = -D_{ij} \nabla C_i + C_i v$, in cui $-D_{ij} \nabla C_i$ rappresenta la componente di diluizione infinita e $C_i v$ rappresenta la componente convettiva data dal solvente.

Tenendo conto degli assunti posti per una soluzione diluita, il bilancio di materia risulta essere:

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_i}{\partial t} &= -\nabla \cdot N_i + R_i = \nabla \cdot [D_{ij} \nabla C_i - C_i v] + R_i = [D_{ij} \nabla^2 C_i - \nabla \cdot (C_i v)] \\ &= [D_{ij} \nabla^2 C_i - v \cdot \nabla C_i - C_i \nabla \cdot v] + R_i \rightarrow \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ij} \nabla^2 C_i - v \cdot \nabla C_i + R_i \\ &\Rightarrow \frac{\partial C_i}{\partial t} + v \nabla C_i = D_{ij} \nabla^2 C_i + R_i\end{aligned}$$

Che è risolvibile matematicamente in pochi casi. $C_i \nabla \cdot v = 0$ per un fluido incompressibile.

14. Rendere adimensionale il bilancio microscopico di materia per un soluto in soluzione diluita ed evidenziare i gruppi adimensionali che si ricavano

Si sa che il bilancio macroscopico di materia per un soluto in soluzione diluita è: $\frac{\partial C_i}{\partial t} + v \nabla C_i = D_{ij} \nabla^2 C_i + R_i$, ma se si considera il sistema come stazionario: $v \nabla C_i = D_{ij} \nabla^2 C_i$.

Per rendere il bilancio di un sistema stazionario adimensionale, secondo il teorema di Buckingham, siano i seguenti gruppi adimensionali: $C^* = \frac{C}{C_0}$, $v^* = \frac{v_x}{\langle v \rangle}$, $z^* = \frac{z}{L}$

$$\begin{aligned}v \nabla C_i &= D_{ij} \nabla^2 C_i \Rightarrow v \frac{\partial C}{\partial z} = D_{ij} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \\ \left(\frac{L^2}{\langle v \rangle C_0} \right) v \frac{\partial C}{\partial z} &= D_{ij} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \left(\frac{L^2}{\langle v \rangle C_0} \right) \\ \left(v^* \frac{\partial C^*}{\partial z^*} \right) \cdot L &= D_{ij} \frac{\partial^2 C^*}{\partial z^{*2}} \cdot \frac{1}{\langle v \rangle} \\ \left(v^* \frac{\partial C^*}{\partial z^*} \right) \frac{\langle v \rangle L}{D_{ij}} &= \frac{\partial^2 C^*}{\partial z^{*2}}\end{aligned}$$

Si sono ottenuti a sinistra il contributo convettivo e il numero di Peclet, mentre a destra il contributo diffusivo.

NB: per adimensionalizzare il primo membro, si moltiplica per $\frac{L}{C_0 \langle v \rangle}$; per adimensionalizzare il secondo membro, si moltiplica per $\frac{L^2}{C_0^2}$ e poi si moltiplica per l'mcm $\frac{L^2}{C_0^2 \langle v \rangle}$.

v

15. Descrivere l'equazione di Laplace per la tensione superficiale

L'equazione di Laplace per la tensione superficiale è: $(P_{IN} - P_{OUT}) = \frac{2\sigma}{R}$.

Questa equazione è valida per geometrie sferiche ed è fondamentale per comprendere i fenomeni capillare, bolle, gocce e altre forze all'interfaccia dei fluidi. σ è la tensione superficiale intesa come forza di coesione delle molecole per mantenere l'interfaccia fra interno ed esterno, R è il raggio di curvatura della sfera, ΔP è la differenza di pressione fra interno ed esterno della sfera.

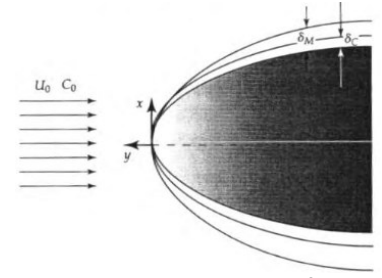
P_{IN} è maggiore di P_{OUT} in seguito all'azione di σ per mantenere l'interfaccia.

Per sistemi con geometrie diverse da quella sferica, la differenza di pressione fra interno ed esterno si esprime come:

$$(P_{IN} - P_{OUT}) = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

16. Descrivere la teoria dello strato limite per la quantità di moto

Si consideri un flusso ad elevata velocità che incontra una superficie con la quale interagisce (attriti, reazioni, ecc.), causando una variazione della quantità di moto delle componenti del flusso prossime alla superficie. Si assume che la concentrazione del soluto nel fluido è C_0 e la velocità iniziale è U_0 , mentre alla superficie la concentrazione e la velocità siano nulle. Questo scenario porta alla formazione di due strati limite: δ_M per la quantità di moto e δ_C per la concentrazione, all'interno dei quali quantità di moto e concentrazione variano da zero fino ai valori costanti esterni.



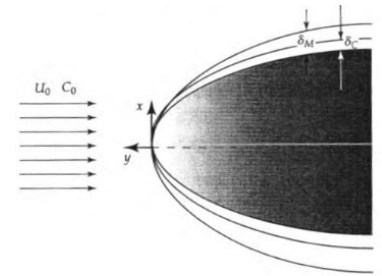
La teoria dello strato limite della quantità di moto descrive la regione in cui si sviluppano gradienti di velocità significativi. In questa zona, gli effetti viscosi prevalgono sulle forze inerziali. Sotto lo strato limite, il flusso è rallentato dai fenomeni viscosi, favorendo i processi diffusivi. Lo spessore dello strato limite per la quantità di moto dipende dalla viscosità cinematica: maggiore è la viscosità, maggiore sarà δ_M . Esso è proporzionale all'inverso della radice quadrata del numero di Reynolds:

$$\delta_M \propto L Re^{-\frac{1}{2}}$$

dove $Re = \frac{UL}{\nu}$ è il numero di Reynolds, U la velocità del flusso, L la lunghezza caratteristica e ν la viscosità cinematica. Lo spessore dello strato limite aumenta con la distanza dal corpo rigido e dipende dall'equilibrio tra forze viscosi e inerziali.

17. Descrivere la teoria dello strato limite per il trasporto di materia diffusivo-convettivo

La teoria dello strato limite ipotizza l'esistenza di uno strato limite, ovvero una zona di flusso dove gli effetti causati dalla prossimità della parete sono molto più marcati ed evidenti sperimentalmente rispetto alla zona oltre lo strato limite. La teoria serve inoltre a capire quali forze dominano una reazione, facilitando il processo di risoluzione del bilancio di materia scritto come $v \nabla C_i = D_{ij} \nabla^2 C_i$.



Si supponga di avere un oggetto colpito da un fluido con concentrazione e velocità iniziali pari, rispettivamente, a C_0 e U_0 ; si supponga di trattare con una superficie reattiva tale per cui $C_s = 0$. Si supponga che il fluido sia newtoniano, incomprimibile, che si possa applicare la legge di Fick e che vi sia diluizione infinita e la pressione sia costante.

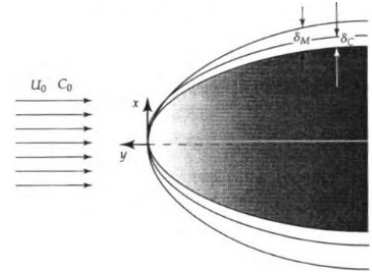
Si chiamano δ_M e δ_C rispettivamente lo strato limite della quantità di moto e della concentrazione.

Risolvendo l'equazione di Navier-Stokes si ha che δ_M è proporzionale a $L Re^{-\frac{1}{2}}$. Si definisce il numero di Schmidt come $Sc = \frac{Pe}{Re} = \frac{\nu}{D_{ij}}$. Linearizzando gli strati limite e assumendo che $v_x = U_0 \frac{y}{\delta_M} \approx U_0 \frac{\delta_C}{\delta_M}$ (velocità all'altezza dello strato limite)

Volendo rendere adimensionale il bilancio di materia $v \nabla C_i = D_{ij} \nabla^2 C_i$ e ipotizzando che il rapporto tra trasporto convettivo e diffusivo sia confrontabile, si ottiene che $\frac{\delta_C}{\delta_M} = Sc^{-\frac{1}{3}}$.

18. Spiegare perché lo strato limite della quantità di moto ha dimensioni maggiori di quello della diffusione

Si consideri un fluido che colpisce un oggetto con concentrazione e velocità iniziali pari, rispettivamente, a C_0 e U_0 . Si supponga che il fluido sia newtoniano, incomprimibile, che si possa applicare la legge di Fick e che vi sia diluizione infinita.



In un flusso bidimensionale e stazionario, quando un fluido ad alta velocità incontra una superficie reattiva o solubile, si adotta la teoria dello strato limite per descrivere sia la quantità di moto che il trasporto del soluto. Risolvendo l'equazione di Navier-Stokes si ottiene che lo spessore dello strato limite della quantità di moto è $\delta_M \propto L Re^{\frac{1}{2}}$.

Per lo strato limite della concentrazione, si applica la legge di conservazione per soluzioni diluite in un sistema bidimensionale stazionario, con accumulo e reazioni nulle. L'equazione di conservazione della massa in forma adimensionale è data da: $0 = -\nabla N_i$, con $N_i = -D_{ij} \nabla C_i + v C \rightarrow 0 = -D_{ij} \nabla^2 C_i + \nabla C v$.

Adimensionalizzando l'equazione di conservazione della massa, si ottiene uno strato limite per la concentrazione del tipo $\delta_C \propto L Sc^{-\frac{1}{3}} Re^{-\frac{1}{2}}$, dove Sc è il numero di Schmidt definito come $Sc = \frac{\nu}{D_{ij}}$. Poiché per la maggior parte dei soluti in solventi acquosi il numero di Schmidt è maggiore di uno, è valida l'ipotesi che $\delta_C \ll \delta_M$.

Dimostrazione: Si linearizzano i profili oltre lo strato limite: $v_x = U_0 \frac{y}{\delta_M} \approx U_0 \frac{\delta_C}{\delta_M}$

da cui $v_y = \int \frac{\partial v_x}{\partial x} dy \approx \frac{U_0 y^2}{\delta_M x} \approx \frac{U_0 y^2}{\delta_M L} \approx \frac{\delta_C^2}{\delta_M L}$

sapendo che il bilancio di materia è $\nabla C_i = D_{ij} \nabla^2 C_i = D_{ij} \nabla^2 C_i \Rightarrow v_x \frac{\partial C_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_i}{\partial y} = D_{ij} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \right)$

che si vuole rendere adimensionale: $C^* = \frac{C_i}{C_0}$, $x^* = \frac{x}{L}$, $y^* = \frac{y}{L}$, $v_x^* = \frac{v_x}{U_0}$, $v_y^* = \frac{v_y}{U_0}$, con $v_x = U_0 \frac{\delta_C}{\delta_M}$ e $v_y = \frac{U_0 y^2}{\delta_M L}$

$$\begin{aligned} \left(U_0 \frac{\delta_C}{\delta_M} \frac{C_0}{L} \right) v_x^* \frac{\partial C^*}{\partial x^*} + \left(\frac{U_0 \delta_C^2}{\delta_M} \frac{C_0}{L} \right) v_y^* \frac{\partial C^*}{\partial y^*} &= D_{ij} \left[\left(\frac{C_0}{L^2} \right) \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} + \left(\frac{C_0}{\delta_C^2} \right) \frac{\partial^2 C^*}{\partial y^{*2}} \right] \\ \frac{U_0 \delta_C}{\delta_M L} C_0 \left(v_x^* \frac{\partial C^*}{\partial x^*} + v_y^* \frac{\partial C^*}{\partial y^*} \right) &= \frac{D_{ij}}{Sc} C_0 \left(\frac{\partial^2 C^*}{\partial y^{*2}} \right) \\ \frac{U_0 \delta_C^3}{\delta_M L} \left(v_x^* \frac{\partial C^*}{\partial x^*} + v_y^* \frac{\partial C^*}{\partial y^*} \right) &= D_{ij} \left(\frac{\partial^2 C^*}{\partial y^{*2}} \right) \end{aligned}$$

Se il rapporto tra trasporto convettivo e diffusivo è confrontabile, allora $\frac{U_0 \delta_C^3}{D_{ij} \delta_M L} = 1$, se invece

$\frac{U_0 \delta_C^3}{D_{ij} \delta_M L} \gg 1$ il sistema è puramente convettivo, se invece $\frac{U_0 \delta_C^3}{D_{ij} \delta_M L} \ll 1$ il sistema è puramente diffusivo.

Quindi, $\frac{U_0 \delta_C^3}{D_{ij} \delta_M L} = \frac{U_0 \delta_C^3}{\left(L Re^{-\frac{1}{2}} \right) L D_{ij}} = \frac{U_0 L}{D_{ij}} \frac{\delta_C^3}{Re^{-\frac{1}{2}} L^3} = \frac{Pe}{Re^{-\frac{1}{2}} L^3} = 1$

Da cui $\delta_C = L \left(\frac{Re^{-\frac{1}{2}}}{Pe} \right)^{\frac{1}{3}} = L \left(\frac{Re}{Pe} \cdot Re^{-\frac{3}{2}} \right)^{\frac{1}{3}} = L Sc^{-\frac{1}{3}} Re^{-\frac{1}{2}} = \left(L Re^{-\frac{1}{2}} \right) Sc^{-\frac{1}{3}} = \delta_M Sc^{-\frac{1}{3}}$, ovvero $\frac{\delta_C}{\delta_M} = Sc^{-\frac{1}{3}}$.

19. Descrivere il trasporto di materia in un'operazione di emodialisi

In un'apparecchiatura di emodialisi ci sono due principali meccanismi di trasporto di materia:

- Il *processo convettivo-diffusivo* generato dallo scorrimento del sangue e del fluido emodialitico all'interno delle membrane con porosità controllata. La portata molare del componente i-esimo è proporzionale all'area della superficie della membrana, al coefficiente di scambio globale e dipende dalle concentrazioni ai bulk del componente i-esimo nel sangue e nel dializzato: $d\dot{M}_i = K_0(C_{iB} - C_{iD}) dA_M$, dove $K_0 = \left(\frac{1}{K_D} + \frac{1}{P_m} + \frac{1}{K_B}\right)^{-1}$ è il coefficiente di scambio globale e dA_M l'elemento d'area di membrana. K_B è il coefficiente di scambio di materia del sangue, K_D è il coefficiente di scambio di materia del dializzato e P_m è la permeabilità della membrana. Si evince che la differenza di concentrazione è la forza motrice ed essa tiene conto delle resistenze al trasporto.
- L'*ultrafiltrazione* vale $Q_l = k_{ultrafiltrazione}(P_B - P_D - \pi) = k_{ultrafiltrazione}TMP$
Con TMP la pressione transmembrana.

20. Derivare il coefficiente di scambio di materia in un sistema convettivo-diffusivo

Sappiamo che il flusso medio sulla superficie S è: $\langle N_{iy}(y=0) \rangle = k_m(C_0 - C_\infty) = k_m\Delta C_i = -\frac{1}{S} \int_S D_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial y} \Big|_{y=0} dS$, da cui $k_m = -\frac{1}{S(C_0 - C_\infty)} \int_S D_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial y} \Big|_{y=0} dS$

21. Derivare il coefficiente di materia globale nel caso in cui ci siano più resistenze in serie

Si consideri un sistema con due mezzi diversi, liquido e gas; ogni mezzo ha la sua resistenza al trasferimento di materia.

La resistenza in fase gassosa è $\frac{1}{K_G}$, con K_G il coefficiente di cambio della fase gassosa.

La resistenza in fase liquida è $\frac{1}{K_L}$, con K_L il coefficiente di cambio della fase liquida.

Considerando il flusso della specie A per le due fasi:

$$N_A^G = K_G(C_{A,G} - C_{A,int}) \quad \text{e} \quad N_A^L = K_L(C_{A,int} - C_{A,L})$$

con $C_{A,G}$ la concentrazione A in fase gassosa, $C_{A,int}$ la concentrazione A all'interfaccia e $C_{A,L}$ la concentrazione A in fase liquida.

All'equilibrio si ha che $C_{A,int} = HC_{A,L}$, H la costante di Henry.

$$N_A^G = K_G(C_{A,G} - HC_{A,L}) \quad \text{e} \quad N_A^L = K_L(HC_{A,L} - C_{A,L})$$

Dividendo per i rispettivi coefficienti di trasferimento K_G e K_L e sommando le espressioni:

$$C_{A,G} - H \cdot C_{A,L} + HC_{A,L} - C_{A,L} = (C_{A,G} - C_{A,L}) = \frac{N_A^G}{K_G} + \frac{N_A^L}{K_L}$$

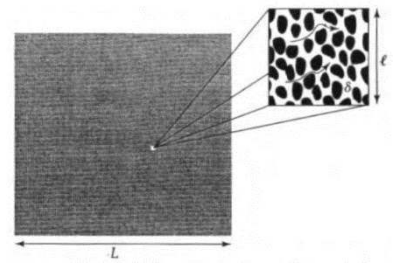
$$N_A^G = N_A^L \Rightarrow (C_{A,G} - C_{A,L}) = N_A \left(\frac{1}{K_G} + \frac{1}{K_L} \right)$$

Definendo $\frac{1}{K_O} = \frac{1}{K_G} + \frac{1}{K_L}$ il coefficiente di cambio locale cercato, si ottiene la resistenza globale come:

$$R_O = \frac{1}{K_O}$$

22. Descrivere il trasporto di materia in un mezzo poroso e l'equazione di Darcy

Si definisce un mezzo poroso come un materiale che presenta una certa porosità, identificata dal parametro $\varepsilon = \frac{V_{pori}}{V_{totale}}$, che influisce sul passaggio del flusso in base alla pressione. Quando il mezzo poroso è trattato come un sistema omogeneo, in cui ogni elemento è rappresentativo dell'intero sistema ($L \gg l_0$), si deve considerare che il trasporto di materia può essere influenzato dalla pressione. In questo contesto, non si può sempre assumere a priori che $P - C = 0$, bisogna valutare caso per caso, imponendo che $\nabla v = \phi_B - \phi_L$.



In particolare, questa condizione fu corretta da Darcy scrivendo l'equazione $\nabla(\varepsilon v_f) = \phi_B - \phi_L$ che si applica ai valori di Reynolds. Darcy definì poi l'equazione omonima: $v = -K \nabla p$, in cui K rappresenta la conduttività idraulica. Per i sistemi omogenei si assume il cosiddetto "creep flow", in cui le forze inerziali sono molto meno influenti rispetto a quelle viscose ($Re \ll 1$).

Se, invece, il mezzo poroso è trattato come un sistema eterogeneo, il singolo elemento microscopico non è rappresentativo dell'intero sistema. Conoscendo la struttura del mezzo, è possibile risolvere l'equazione di Navier-Stokes per determinare i profili di velocità. In questo caso, è utile l'uso dell'equazione di Brinkman: $\mu \nabla^2 v - \frac{1}{k} v - \nabla p = 0$, che, a differenza dell'equazione di Darcy, tiene conto della viscosità del fluido. Questo si riferisce al "squeeze flow".

Infine, il bilancio di materia in un sistema poroso eterogeneo è descritto dall'equazione $\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla N_i + R_i$ con $N_i = -D \nabla C + C v f$, in cui f è il coefficiente di ritardo.

23. Descrivere il trasporto di materia trans-vascolare in un capillare arterioso-venoso e la legge di Starling

In generale, il trasporto di materia avviene nella zona capillare, che infatti presenta una parete molto spessa. In linea teorica, il trasporto può essere sia convettivo (per azione del fluido interstiziale prodotto dal capillare) o diffusivo (per gradiente di concentrazione o pressione). L'equazione del flusso porge $N_i = -D_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i v_s$, ma se ciò è vero, il tessuto si riempie di liquido, cosa che non avviene per effetto della pressione osmotica π .

Se la pressione osmotica del sangue è maggiore di quella interstiziale, il sangue fluisce verso l'interno. Quando la pressione diminuisce, la pressione osmotica favorisce l'ingresso del sangue, creando un flusso convettivo che esce dalla parte arteriosa, attraversa il tessuto e ritorna. Questo processo comporta uno scambio sia convettivo che diffusivo, con una velocità determinata dall'equazione di Darcy.

A livello ingegneristico, considerando un vaso, si ha: $C_i^{IN} Q - C_i^{OUT} Q + J_s = 0$, in cui $J_s = P \Delta C_s + J_v C_s (1 - \sigma_f)$, con P la permeabilità, J_v il trasporto convettivo e σ_f il fattore di riflessione. J_v ha una formulazione specifica, data dalla legge di Starling: $J_v = L_p S (\Delta p - \Delta \pi)$.

24. Descrivere la velocità di reazione di una cinetica di primo o secondo ordine

- a. Reazione del primo ordine: $A \rightarrow B + C$

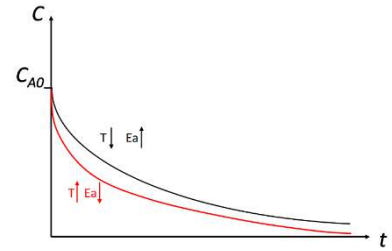
$A = E - U + P - C$ ($E = U = 0$ lo trascuro perché voglio sapere come varia la concentrazione all'interno).

$$\frac{dc_A}{dt} = -\nabla N_A - R_A = -\nabla N_A - k_1 c_A = -k_1 c_A$$

Integrando:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A \Rightarrow \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = - \int_0^t k_1 dt \Rightarrow \ln\left(\frac{c_A}{c_{A0}}\right) = -k_1 t$$

$$\Rightarrow c_A = c_{A0} \exp(-k_1 t)$$



- b. Reazione del secondo ordine tipo: $A + A \rightarrow A_2$

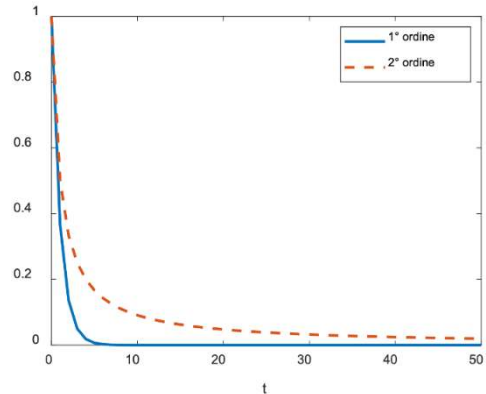
$$\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A^2$$

Integrando:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A^2 \Rightarrow \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = \int_0^t k_2 dt \Rightarrow \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = k_2 t$$

$$= k_2 t \Rightarrow \frac{c_A - c_{A0}}{c_A c_{A0}} = k_2 t$$

$$\Rightarrow c_A(1 - c_{A0} k_2 t) = c_{A0}$$



- c. Reazione del secondo ordine tipo: $A + B \rightarrow AB$

$\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A c_B$, in cui $\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt}$ (il consumo di A eguaglia il consumo di B, integrando $C_A - C_{A0} = C_B - C_{B0}$)

Integrando:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A (c_A + c_{B0} - c_{A0}) \Rightarrow \int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A (c_A + c_{B0} - c_{A0})} = \int_0^t k_2 dt \Rightarrow \ln\left(\frac{c_{A0}}{c_A}\right) - \ln\left(\frac{c_{B0}}{c_B}\right) = k_2 t$$

$$= k_2 (c_{B0} - c_{A0}) t$$

con $c_{A0} \ll c_{B0}$: $\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = -k_2 c_{B0} t$

25. Descrivere il meccanismo di una cinetica enzimatica e derivare l'equazione di Michaelis-Menten

In un meccanismo in cui sia presente un enzima catalizzatore, la reazione è $R + E \rightleftharpoons E + P$.

Il reagente si lega al sito attivo dell'enzima e forma un complesso che richiede meno energia per far proseguire la reazione. In questo modo, l'enzima riduce l'energia di attivazione rispetto a quella necessaria per la reazione senza il suo intervento. Così facendo, aumenta la velocità delle reazioni termodinamicamente favorite, che altrimenti richiederebbero tempi troppo lunghi per essere osservate. Si ha: $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} E + P$.

La velocità di scomparsa del substrato è data dall'equazione di Michaelis-Menten: $R_S = \frac{R_{max} C_S}{K_M + C_S}$, con

$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ la costante di Michaelis

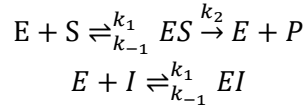
Se $K_M \ll C_S$, la reazione tenderà a essere di ordine zero (non dipende dalla concentrazione del reagente) con $R_S \approx R_{max}$.

Se $K_M \gg C_S$, la reazione tenderà ad essere di primo ordine con $R_S = \frac{R_{max} C_S}{K_M}$.

26. Descrivere i vari schemi cinetici in reazioni enzimatiche (competitive, inibizioni, ...)

La velocità di una reazione enzimatica può essere regolata dal substrato, dai prodotti stessi o da altre molecole che interagiscono con l'enzima. Un eccesso di accumulo di prodotti può richiedere troppa energia o interferire con gli altri cammini metabolici; la regolazione del substrato può portare all'attivazione o all'inibizione della reazione.

- a. Nell'**inibizione competitiva** le molecole di inibitore si legano al sito attivo e impediscono che si leghi il substrato:



Si assume di essere in stato stazionario e $k_i = \frac{k_i}{k_{-i}}$, si ha che

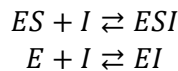
$$C_{E0} = C_E + C_{ES} + C_{EI} \text{ con } C_{ES} = \frac{k_1 C_E C_S}{k_{-1} + k_2} = \frac{C_E C_S}{K_M} = \frac{C_{E0} C_S}{K_M + C_S + \frac{K_M C_I}{C_I}}$$

$$C_E = \frac{C_{E0}}{1 + \frac{C_S}{K_M} + \frac{C_I}{K_I}}$$

Quindi la velocità di formazione del prodotto è $\frac{dC_p}{dt} = k_2 C_{ES} = \frac{k_2 C_{E0} C_S}{K_M + C_S + \frac{K_M C_I}{K_I}}$

e viene definita la costante di Michaelis apparente $K'_M = K_M \left(1 + \frac{C_I}{K_I}\right)$; quindi un inibitore competitivo influenza la costante apparente di Michaelis e un aumento della concentrazione di inibitore diminuisce la velocità di formazione del prodotto.

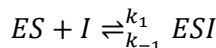
- b. Nell'**inibizione non-competitiva** l'inibitore si lega solo al complesso substrato-enzima:



Si ha che $\frac{dC_p}{dt} = k_2 C_{ES} = \frac{k_2 C_{E0} C_S}{K_M \left(1 + \frac{C_I}{K_I}\right) + C_S \left(1 + \frac{C_I}{K_I} \frac{C_S}{C_{ES}}\right)}$

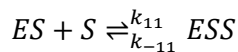
quindi viene alterata la costante di Michaelis e la velocità massima di reazione è ridotta.

- c. Nell'**inibizione uncompetitiva** l'inibitore si lega solo al complesso substrato-enzima:



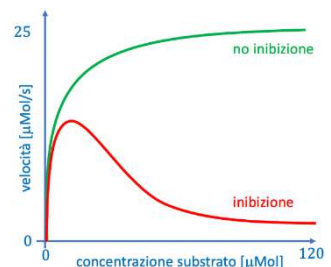
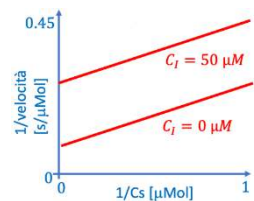
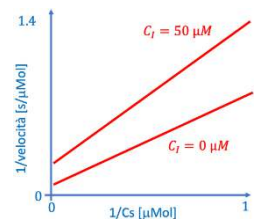
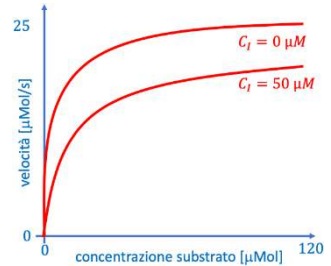
Si ha che $\frac{dC_p}{dt} = k_2 C_{ES} = \frac{k_2 C_{E0} C_S}{K_M + C_S \left(1 + \frac{C_I}{K_I}\right)}$

- d. L'**inibizione con substrato** avviene se un substrato si lega ad un sito secondario dell'enzima che non porta alla formazione di prodotto:



Si ha che $\frac{dC_p}{dt} = k_2 C_{ES} = \frac{k_2 C_{E0} C_S}{K_M + C_S \left(1 + \frac{C_S}{K_{D11}}\right)}$

Quindi l'inibizione con substrato può ridurre drasticamente la velocità massima di reazione che si raggiunge a $C_S = \sqrt{K_M K_{D11}}$.



27. Come si può introdurre il contributo di una reazione chimica nel bilancio di materia microscopico in un sistema omogeneo e in un sistema eterogeneo?

In un sistema omogeneo, in cui trasporto di materia e reazioni avvengono nella stessa fase, il contributo di una reazione chimica rientra nel bilancio di materia perché avviene all'interno del sistema stesso. In un sistema eterogeneo, in cui trasporto di materia e reazioni avvengono in fasi diverse, il contributo di una reazione chimica rientra nelle condizioni al contorno.

Quindi, ad esempio, la differenza di concentrazione all'interno del sistema sarà stimata tenendo conto che all'interfaccia ci sarà una reazione con una certa cinetica; in questo caso la velocità di reazione osservata sarà diversa da quella intrinseca in quanto l'eventuale convezione/diffusione modifica la velocità con cui il soluto reagisce.

28. Discutere il trasporto di materia all'esterno di un tessuto e di diffusione e reazione all'interno di un tessuto

Quando sulla superficie cellulare avvengono reazioni, nel momento in cui tali cellule sono in contatto con una fase fluida, a livello fisico accade che il fluido fluisce sulla superficie, i reagenti del fluido sono trasportati verso la superficie per convezione e diffusione. Ciò avviene, ad esempio, quando delle molecole si legano alla superficie di un recettore o con molecole che entrano nelle cellule attraverso un canale.

Le equazioni di convezione e diffusione possono essere risolte per casi semplici, ma vi è un approccio alternativo per ricavare il flusso di materia usando il coefficiente di trasferimento di massa. Si assume che il flusso eguali la velocità di produzione: $N_y = k_f(C_0 - C(y=0)) = k''C(y=0)$, con k_f il coefficiente di trasferimento di massa in fase liquida e C_0 la concentrazione di soluto distante dalla superficie.

Si ottiene: $C(y=0) = \frac{k_f C_0}{k'' + k_f} = \frac{k'' C_0}{1 + Da}$, in cui $Da = \frac{k''}{k_f} = \frac{L/k_f}{L/k''} = \frac{t. \text{ caratt. di trasferimento di massa}}{t. \text{ caratt. di reazione}}$

Si nota che per $Da \ll 1$ la reazione non è limitata dal trasporto di materia e dunque la velocità di reazione sarà pari a $R'' = k'' C_0$. Invece, per $Da \gg 1$ la reazione è limitata dal trasporto di materia, quindi la velocità di trasferimento non dipende dal coefficiente cinetico della reazione ma è limitata dalla velocità a cui la materia viene trasferita in superficie, risulta $R'' = k_f C_0$.