

APPUNTI DI INGEGNERIA DEI SISTEMI BIOLOGICI

Formule fondamentali, Definizioni e Descrizioni e spiegazioni

ENERGIA DI UN SISTEMA

L'energia è la capacità di un sistema di compiere lavoro ed essa può esser misurata a livello macroscopico, subatomico o molecolare.

Tale energia è somma di tutte le energie caratteristiche di un sistema e fra esse hanno cruciale importanza l'energia cinetica e l'energia potenziale. Le altre tipologie di energia sono, ad esempio, l'energia subatomica, l'energia di legame, l'energia associata alla radiazione...

Parlare di un corpo in termini di energia vuol dire studiarne la sua evoluzione in termini energetici nel tempo o nello spazio. Non ha molto senso parlare quindi di valori istantanei di energia se non per discuterne l'evoluzione a seguito di un fenomeno.

Energia Cinetica

E' l'energia associata al movimento traslazionale, vibrazionale o rotazionale di un corpo. Esiste una relazione che lega l'energia cinetica di un corpo alla sua temperatura (a livello molecolare).

E' definita come:

$$E_{CIN} = \frac{1}{2} m V^2$$

Siccome:

$$pV = \frac{2}{3} N E_{CIN} \quad e \quad pV = \frac{3}{2} \frac{n}{N} RT \quad (\text{dove } T = \text{temperatura sistema})$$

Allora:

$$E_{CIN} = \frac{3}{2} \frac{n}{N} RT$$

L'energia cinetica media di un gas dipende in maniera direttamente proporzionale dalla sua temperatura (assoluta) e cresce al crescere di essa.

Energia Potenziale

E' l'energia di un oggetto/corpo associata alla sua posizione in un campo di forze. Esistono varie tipologie di energia potenziale, tutte associate a campi di forze differenti e in particolare si vanno a riconoscere:

- Energia potenziale Macroscopica: ossia quella comunemente associata, ad esempio, al lavoro di una forza lungo una traiettoria. Un tipico caso è l'energia gravitazionale. Come per tutte le altre tipologie di energia potenziale, si ricava dall'integrale di linea della forza (ossia il calcolo del lavoro)
- Energia potenziale Intermolecolare: è l'energia associata alle forze che agiscono a livello molecolare. Per una trattazione più rigorosa si dovrebbe passare per la meccanica quantistica ma, visto che tale trattazione sarebbe impossibile per molecole complesse, è più efficace un approccio più generale che prende in considerazione:
 - Forze elettrostatiche tra molecole cariche o bipoli
 - Forze d'induzione tra dipoli e molecole neutre che subiscono induzione da parte di molecole dipolari
 - Legami chimici deboli (forze di Van der Waals)
 - Forze di attrazione e repulsione tra molecole non polari (forze chimiche specifiche)

Forze elettrostatiche tra molecole cariche

Sono le forze descritte dalla legge di Coulomb per l'elettrostatica per la quale:

$$F \propto \frac{QiQj}{r^2}$$

(Con Qi,Qj cariche e r la distanza). Integrando questa equazione, si ottiene la relazione dell'energia potenziale associata:

$$u_{elet} \propto \frac{QiQj}{r}$$

L'esponente di r da una valida misura dell'intensità di tale relazione e, essendo minimo, si ha che le forze elettrostatiche sono forze a lungo raggio. Agiscono cioè a distanze "elevate" (rispetto alle scale subatomiche).

La presenza di distribuzioni di carica in una molecola la rende un dipolo. Essa pertanto avrà una certa energia potenziale associata al momento di dipolo che genera questa particolare distribuzione che è:

$$u_{dipolo-dipolo} = \frac{-\varepsilon_{dipolo}}{r^6 kT} \quad \text{energia tra due molecole dipolari}$$

Tale energia, definita negativa, è associata a una forza attrattiva e spiega, nella sua formulazione, come le molecole polari siano in grado di avere una discreta coesione fra esse. I fluidi sono liquidi proprio grazie a tale energia e la dipendenza da $1/r^6$ implica che tali forze sono a corto raggio.

Forze di induzione

Quando una molecola dipolare incontra, interagisce con una apolare la carica positiva del dipolo tende ad attrarre la nube elettronica negativa della neutra, inducendo in essa un momento di dipolo istantaneo non nullo. L'intensità di tale dipolo dipende dalla forza del dipolo "originario" e dalla proprietà delle molecole apolari detta "polarizzabilità". Si definisce quindi:

$$u_{in} = \frac{-\varepsilon_{in}}{r^6}$$

Forze deboli di attrazione e repulsione (forze di Van der Waals)

Quando due molecole non polari interagiscono, possono comunque indursi a vicenda dei bipoli (deboli) e dunque delle forze attrattive/repulsive. In particolare, si può definire l'energia potenziale associata all'attrazione come:

$$u_{Att,deb} = \frac{-\varepsilon_{att}}{r^6}$$

Mentre, per quanto riguarda la repulsione:

$$u_{Rep,deb} = \frac{\varepsilon_{rep}}{r^{12}}$$

Le forze di repulsione sono dovute alla sovrapposizione delle nubi atomiche delle molecole/atomi in considerazione. Chiaramente, non è una forza per nulla intensa e pertanto spesso viene chiamata forza "dispersiva" piuttosto che "repulsiva". Da notare che i segni delle due equazioni sono opposti.

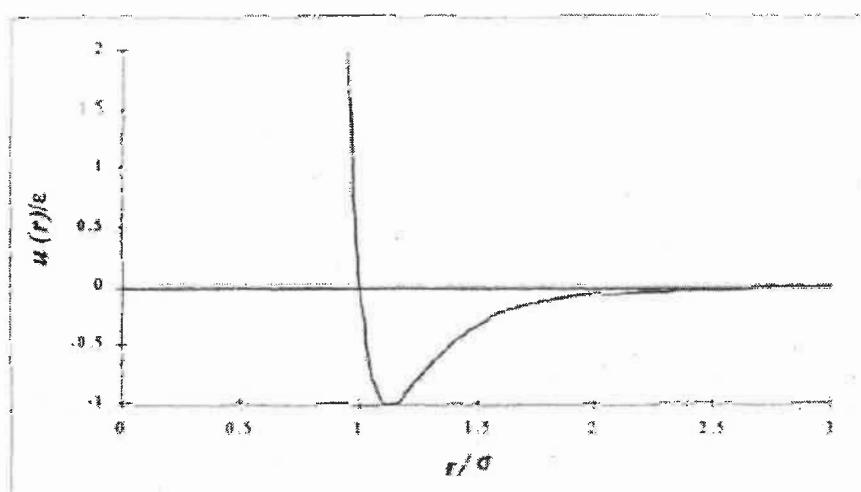
La forza di repulsione così definita è un esempio di forza a cortissimo raggio.

Infine, si è fatto uso del simbolo: ε ossia l'energia al minimo del potenziale

Forze chimiche specifiche

Quando l'interazione tra due atomi è tale da imporre una ben determinata orientazione fissa ad essi, non ha senso parlare di simmetrie sferiche o di forze medie sulla "superficie". Si osservano forze di natura completamente diversa che esulano dalla trattazione, ma che sono molto particolari. Ad esempio, sono troppo forti per esser considerate forze d'attrazione e troppo deboli se trattate come reazioni chimiche. Sono le forze che, ad esempio, si hanno nel caso del legame idrogeno. Tali forze sono considerate come forti nella trattazione ingegneristica.

MODELLO DI POTENZIALE



$$u(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

The Lennard-Jones potential

La figura mostra un tipico modello di andamento dell'energia potenziale in funzione del raggio di distanza tra due molecole. In realtà si va a usare il raggio sulla densità di molecole per una trattazione più generale.

Si osserva che:

1. La curva ha asintoto verticale su 1, e ciò deriva dal fatto che tale è il limite di sovrapposizione dei volumi degli oggetti/molecole considerati (teoricamente con 1 si ha il diametro della molecola)
2. La curva ha minimo dove si ha l'equilibrio energetico
3. Essendo la forza definita come $F(x) = -du(x)/dx$ si ha che la forza è attrattiva dall'equilibrio in poi (segno di u negativo) mentre repulsiva tra 1 e l'equilibrio (segno di u positivo)
4. L'attrazione è dovuta anche dalla variazione di densità, in particolare, la variazione del parametro densità (σ) porta a una dilatazione/compressione della curva.
5. Un gas ideale non fa esperienza del potenziale. Ha cioè sola energia cinetica! Tale caratteristica permette di idealizzare un gas reale con un modello nel quale non vi sono urti ma soprattutto non vi sono interazioni (forze) tra le molecole. E' chiaro che ciò "funziona" se la densità è piuttosto bassa.

DEFINIZIONI FONDAMENTALI PER LA TRATTAZIONE TERMODINAMICA

Sistema

E' un modello semplificato di una piccola porzione di Universo che viene presa in considerazione. E' un corpo o un insieme di corpi ben definito, nel senso che esiste un criterio in base al quale è sempre possibile stabilire l'appartenenza o meno di un corpo a tale insieme. Un sistema è definito da un contorno (boundary). Un sistema può essere chiuso, aperto, isolato.

- *Sistema chiuso*: è un sistema termodinamico che può scambiare con l'esterno energia ma non materia;
- *Sistema aperto*: è un sistema che puo' scambiare con l'esterno sia energia che materia;
- *Sistema isolato*: è un sistema che non può scambiare con l'esterno né energia né materia. In realtà è un concetto puramente teorico perché qualsiasi sistema scambia energia con l'esterno seppure in maniera molto lenta. L'Universo è l'unico vero sistema isolato.

Energia

L'energia è una grandezza fisica scalare associata allo stato di un corpo o di un sistema di corpi. Misura la capacità di un corpo o di un sistema fisico di compiere lavoro.

Energia Interna U

E' l'energia posseduta all'interno di un sistema e che riguarda le *entità molecolari* di cui è composto il sistema. Tiene conto del contributo dell'energia cinetica e dell'energia potenziale che si sviluppano a livello molecolare. *L'energia interna può essere aumentata sia fornendo calore (Q) che eseguendo lavoro meccanico (L) sul corpo.*

Permette una trattazione più generale dei fenomeni senza scendere nel dettaglio delle interazioni intramolecolari. Essa è funzione di temperatura e densità (cinetica e potenziale).

Lavoro W

E' l'energia trasferita ad un corpo da una forza o da un altro corpo tramite una forza. E' proporzionale sia allo spostamento effettuato che alla forza impiegato. Una forza *che accresca l'energia del corpo effettua un lavoro positivo* mentre una forza *che riduce l'energia del corpo effettua un lavoro negativo*.
(Convenzione egoistica di Mozzon)

Calore Q.

E' una forma di energia interna a un corpo legata all'agitazione termica delle particelle che lo compongono e che viene trasferita tra due sistemi o tra due parti dello stesso *sistema senza esser imputabile ad un lavoro*. Si trasmette spontaneamente *da corpi a più alta temperatura a corpi a più bassa temperatura*. Il calore è *positivo quando viene assorbito dal sistema e negativo quando viene emesso dal sistema*.

Entropia S

L'entropia è un modo per sapere se un determinato stato è raggiungibile da un sistema per mezzo di una trasformazione naturale e spontanea. Consideriamo due stati di un sistema isolato, A e B. Se l'entropia è maggiore nello stato B, questo può essere raggiunto spontaneamente dallo stato A. Viceversa lo stato A non può essere raggiunto dallo stato B senza rompere l'isolamento. Un sistema isolato che compie una trasformazione spontanea irreversibile evolve sempre verso stati che implicano un aumento della sua entropia.

Il primo principio della termodinamica afferma *che la variazione di energia interna di un sistema (ΔU) è uguale alla differenza tra il calore fornito al sistema (Q) e il lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente (L)*. Matematicamente si esprime mediante la formula:

$$\Delta U = Q - L$$

E' semplicemente la legge di conservazione dell'energia generalizzata per includere il calore come forma di energia. Non fa alcuna distinzione tra calore e lavoro e non pone alcuna restrizione sui tipi di conversione di energia che possono avere luogo. Il primo principio della termodinamica non escluderebbe l'eventualità che un corpo più freddo possa cedere spontaneamente calore ad uno più caldo. Tale eventualità è esclusa dal secondo principio.

Secondo Principio della Termodinamica

Il secondo principio della termodinamica regola la direzionalità dei processi termodinamici e afferma che è impossibile realizzare una trasformazione in cui l'unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo a una data temperatura a un altro a temperatura maggiore.

Il secondo principio della termodinamica stabilisce quali processi possano o non possano avvenire in natura. Alcuni esempi di processi consistenti col primo principio della termodinamica ma che possono avvenire in un ordine regolato dal secondo principio della termodinamica:

1. Quando due oggetti a temperature diverse sono messi a contatto termico tra loro, il calore si trasferisce dall'oggetto più caldo a quello più freddo ma mai da quello più freddo a quello più caldo.
2. Quando una palla viene lasciata cadere per terra rimbalza parecchie volte e poi si ferme. Il processo opposto non avviene.

Un sistema, spontaneamente, evolve verso il massimo disordine ossia all'aumento dell'entropia.

Equilibrio (Termodinamico)

Un sistema termodinamico è all'equilibrio quando le grandezze fisiche che lo caratterizzano (temperatura, pressione, volume, ...) si mantengono di valore **costante nel tempo e non ci sono gradienti all'interno di un sistema**.

Un sistema *in equilibrio termodinamico* è un sistema in cui vi è **equilibrio meccanico, chimico e termico**.

Concetto da distinguere dallo stato stazionario di un sistema, che è costante nel tempo, in cui sono presenti gradienti di temperatura, pressione o concentrazione.

- *Equilibrio meccanico*: non esistono forze e momenti non equilibrati né all'interno del sistema, né fra sistema e ambiente circostante.
- *Equilibrio chimico*: non si verificano reazioni chimiche o trasferimenti di materia da una parte del sistema ad un'altra.
- *Equilibrio termico*: tutte le parti del sistema si trovano alla stessa temperatura. La condizione di equilibrio tende ad essere stabile perché un sistema non in equilibrio tende spontaneamente a evolvere per raggiungere tale condizione.

Stato Termodinamico

Lo stato termodinamico di un sistema è caratterizzato dai valori della concentrazione, volume, pressione e temperatura del sistema.

Equazioni di Stato

Gli stati di equilibrio termodinamico possono essere descritti tramite coordinate macroscopiche misurabili (T, P, V, n) in cui non compare il tempo. Se il sistema è in uno stato di equilibrio termodinamico esisterà una precisa relazione tra le coordinate termodinamiche e tale relazione prende il nome di *Equazione di stato*.

Per un gas ideale (che è un modello specifico privo di attrazioni fra molecole e dove esse sono puntiformi) vale la legge dei gas ideal:

$$PV = nRT, \text{ per aperti: } P\dot{V} = \dot{n}RT$$

Tale legge (e le sue formulazioni equivalenti) è più un modello della realtà, è anzi estremamente distante da quello che è il comportamento di un gas reale.

Ciò nonostante, è sufficientemente accurato per alcuni casi particolari quali acqua, ossigeno, azoto aria in condizioni ambiente.

Bilancio di materia e ruolo della massa

Dato un processo generico, si può scrivere un bilancio di massa (accumulo) come:

$$\left[\begin{array}{l} \text{rate of mass} \\ \text{accumulation within} \\ \text{system boundaries} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{rate of mass flow} \\ \text{into system} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{rate of mass flow} \\ \text{out of system} \end{array} \right]$$
$$\dot{m} = \sum_{\text{inlets}} \dot{m}^{\text{in}} - \sum_{\text{outlets}} \dot{m}^{\text{out}}$$

Tale bilancio è scritto in termini di tempo (portata) e i valori assoluti di massa entrante ed uscente (nel tempo). Sono pertanto relazioni differenziali (di grandezze definite positive).

In funzione del valore della portata si hanno:

- **Bilanci in regime stazionario:** l'accumulo è pari a zero (invariante nel tempo).
- **Bilanci in regime transiente:** l'accumulo è una funzione del tempo.

Proprietà intensive

Proprietà indipendenti dalla dimensione del sistema (es. temperatura, densità, colore, conducibilità elettrica)

Proprietà extensive

Proprietà che dipende dalla quantità del campione di materia considerato e quindi dalla sua dimensione. Massa, volume, lunghezza, Entropia, Energia sono proprietà extensive (quando non riferite a unità di massa)

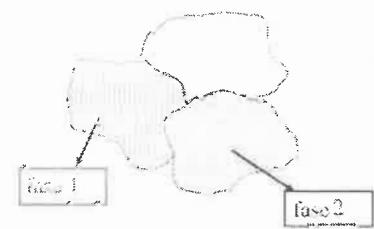
Fase o stato della materia

Una fase si definisce come una porzione di materia chimicamente e fisicamente omogenea, delimitata da superfici di separazione ben definite. Omogeneo vuol dire che se si vanno a "campionare" i punti della sostanza, essi hanno tutte le stesse proprietà (in tal caso chimiche e fisiche). La differenza più comune tra una fase e un'altra è la densità di essa.

Sistemi di un solo componente possono essere a una o più fasi (in tal caso si parla di sistemi eterogenei). Chiaramente un sistema di una fase e di una sostanza è un sistema omogeneo.

Le fasi "naturali" (ossia quelle più comuni in natura) di una specie chimica sono dovute alle forze di legame intramolecolari che tendono a formare le molecole che la costituiscono. Un gas nobile sarà sempre in fase

gassosa in quanto non tende a formare legami stabili o comunque a corto raggio con altre molecole simili (infatti esso non crea legami idrogeno, può solo avere un minimo di attrazione dovuta alle attrazioni deboli tra specie chimiche identiche e repulsioni deboli). L'acqua, molecola polare e incline ai legami idrogeno, è molto più comune in fase liquida in quanto tali legami tendono a dare un certo impacchettamento alle molecole stesse. Le interazioni tra molecole rendono gli urti tra esse più o meno inclini a formare "aggregati", maggiore è la forza di tali interazioni maggiore sarà la probabilità di avere tali insiemi di molecole e dunque fasi liquide/solide. Un discorso simile si può fare con i diagrammi di stato per un gas/fluido reale, osservando che la fase naturale è quella che si ha in condizioni ambiente (ma ciò deriva dalla tendenza delle molecole a formare un certo tipo di legame).



Numero di variabili minimo per definire lo stato termodinamico di un sistema

Per capire quante variabili termodinamiche occorrono per descrivere un sistema si può andare ad usare la regola delle fasi. Essa fa uso di

- C: tipologie di gas/fluidi (ad esempio per una miscela, $C>1$)
- P: fasi del sistema (ad esempio acqua in bottiglia, con il suo vapore, sono due fasi: liquido e vapore)

Le variabili di stato che descrivono il sistema sono variabili intensive, sono pertanto tipicamente indipendenti dalla massa (spesso espresse in termini di volume specifico).

$$\text{Regola delle fasi } F=C-P+2$$

Esempi:

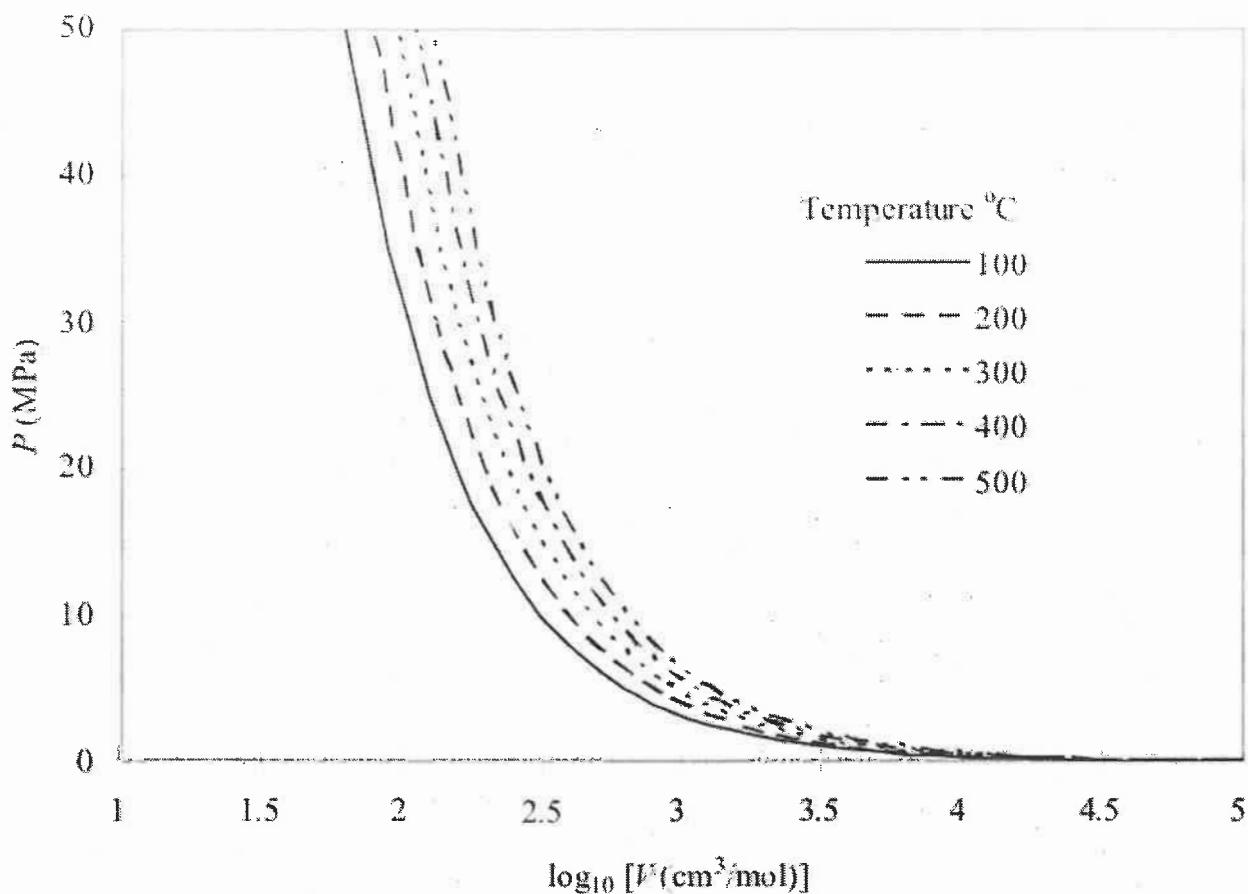
1. Un gas ideale ha una fase, sicché $F=1-1+2=2$ variabili di stato necessarie (diagrammi PV,PT,VT)
2. L'acqua in bottiglia ha un certo vapore (bottiglia chiusa) su di essa. Allora per descrivere il sistema servono $F=1-2+2=1$ variabili di stato (diagramma di pressione dell'acqua)
3. Un recipiente dove coesistono acqua liquida, vapore acqueo e ghiaccio è un sistema che necessita di $F=1-3+2=0$ variabili. Tale sistema in effetti è quello del punto triplo dell'acqua, definito univocamente.

Tale regola è utile per capire se si hanno gli estremi per il calcolo richiesto e se quindi è possibile risolvere il problema (anche nella realtà, per orientarsi alla misurazione di una o più grandezze). Se il problema è risolvibile, allora devo avere un numero di variabili note, misurabili, pari a F (calcolato con la regola). Da notare che F è il numero di variabili indipendenti del sistema considerato.

Osservazione importante: La regola delle fasi vale per fasi omogenee del sistema, ossia fasi (stati) ben distinguibili. Se si hanno ad esempio due fasi liquide di due sostanze diverse (acqua ed olio ad esempio), nella formula si ha $C=2$ e $P=2$. Vice versa se la fase è omogenea (miscela di 2 sostanze es.) si ha $C=2$ e $P=1$.

Diagrammi di fase di un GAS REALE

Un gas reale ha un diagramma di fase (ossia un digramma che mette in relazione due o più coordinate termodinamiche) fatto in questo modo:



I diagrammi di fase si costruiscono a partire (per un gas ideale) dalla relazione $Pv=nRT$ e andando a esplicitare la grandezza che si vuole calcolare in funzione delle altre due. Si fa uso del volume specifico "v" per avere grandezze esclusivamente intensive e si sottintende l'utilizzo di un sistema chiuso.

Si può notare che:

1. Su di esso si possono tracciare tutte le consuete trasformazioni termodinamiche (isocore, isobare, isoterme), basta fissare una grandezza e "muoversi" sul digramma in funzione di essa.

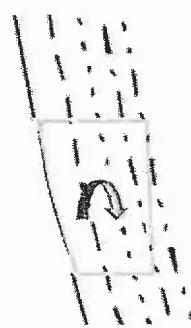
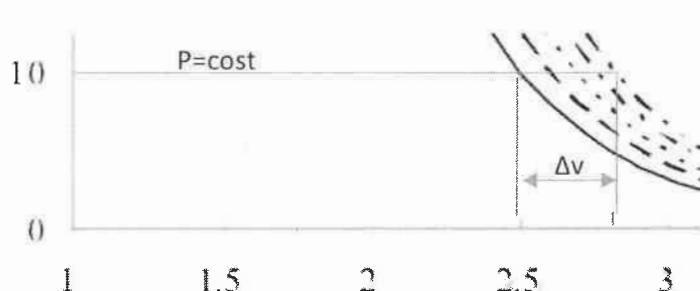
Ad esempio:

$$Pv=nRT \rightarrow P=(Nrt)/v$$

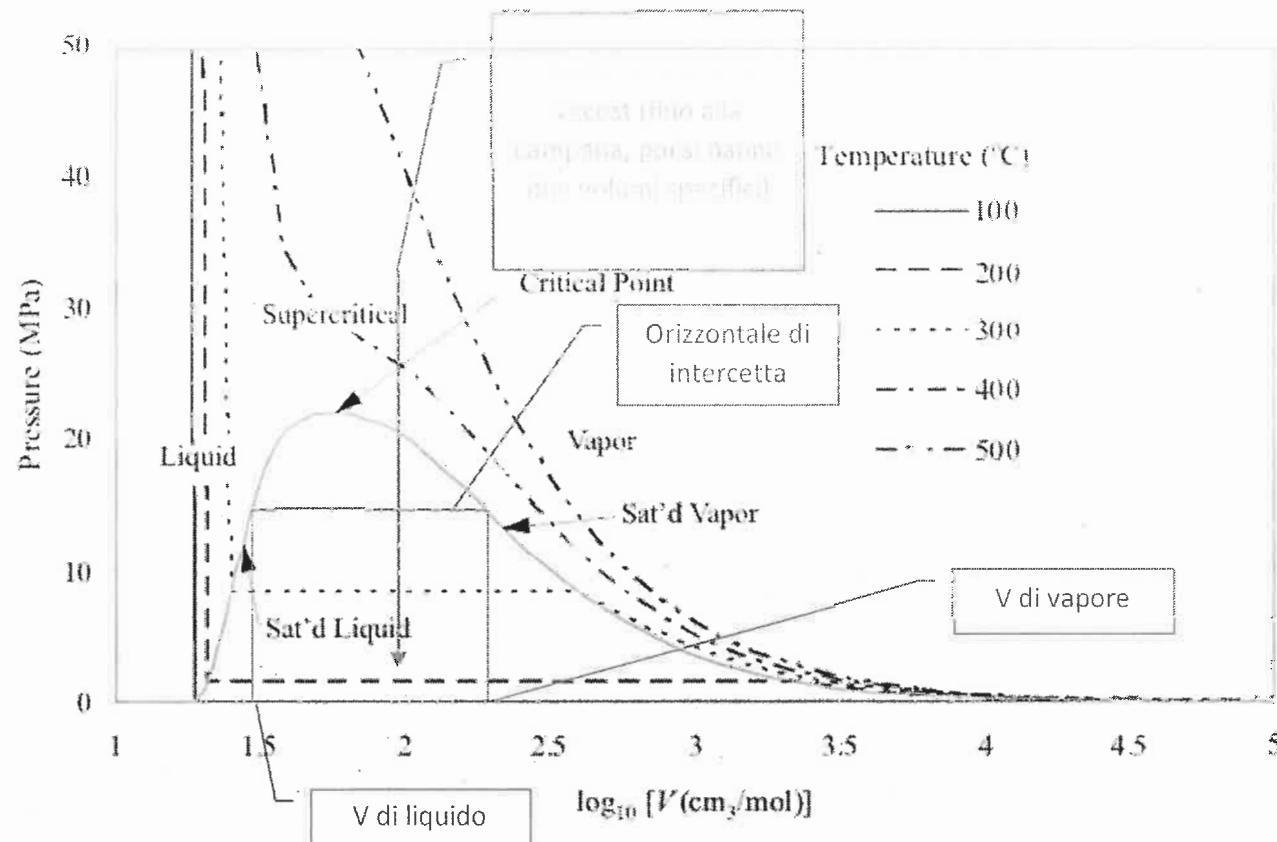
Fissata T si può calcolare il ΔP tra due volumi differenti (iniziale e finale). Con " Δ " si intende sempre la grandezza "finale" meno l' "iniziale". ($P_{\text{fin}} - P_{\text{iniz}}$)

Importante è non sbagliare le u.d.m., in particolare quelle per la temperatura (K) al fine di evitare incongruenze nei calcoli.

2. E' possibile pertanto calcolare, note due grandezze, tutte le altre, entropia ed entalpia comprese. Si hanno quindi diagrammi in termini di grandezze misurabili (P, v, T) o no (entropia ed entalpia).
3. Su di esso è possibile riconoscere trasformazioni e cicli:



Diagrammi di fase per un FLUIDO REALE



Per essi, non si ha un andamento regolare, ma si hanno diagrammi composti da zone particolari. Di notevole importanza sono le curve di vapore saturo e liquido saturo che costituiscono la campana di coesistenza liquido-vapore. Si possono fare alcune considerazioni:

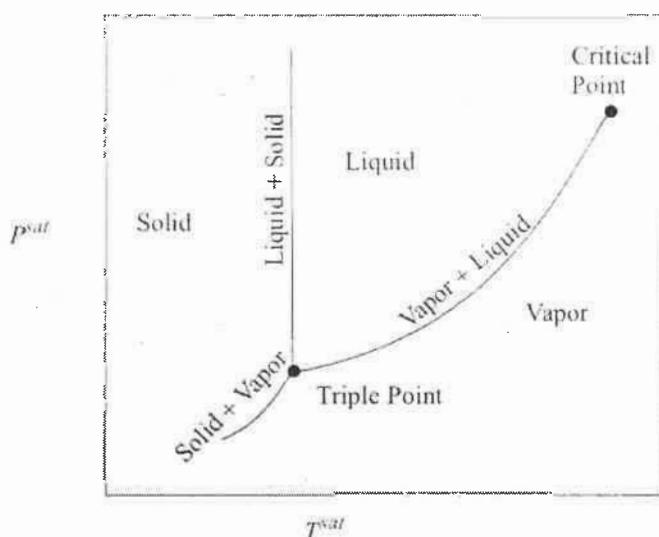
1. L'andamento del fluido reale è circa uguale a quello di un gas ideale nella misura in cui ci si pone a volumi specifici piuttosto alti (nel grafico, da 3 in poi). Prima, si ha un'azione delle interazioni intramolecolari non indifferente.
2. I punti particolari del diagramma possono esser riassunti come segue:
 - a. **Campana di coesistenza liquido-vapore**
 - b. **Punto critico** (e per esso passa l'isoterma critica): oltre esso non si può avere coesistenza vapore-liquido. Ossia per $T > T_{\text{critica}}$ non si hanno tali fasi e il fluido è gassoso. Al punto critico si ha il vincolo $V_{\text{vap}} = V_{\text{liq}}$ (volumi specifici)
 - c. **Zona supercritica** (stesse considerazioni del punto critico, esistenza di una fase unica)
3. Chiaramente, anche su questi diagrammi sarà possibile costruire trasformazioni, ma si andrà incontro a fasi differenti rispetto a quelle di un gas ideale. In ogni caso, per cambiare fase, si osserva che non serve per forza raffreddare o riscaldare ma si può agire sulla pressione o sul volume (si va a toccare anche la temperatura, ma la sua variazione è una conseguenza).

Ulteriori considerazioni sulla campana di coesistenza liquido-vapore

Tale zona è molto particolare. Un punto in essa intercetterà, mediante una linea orizzontale, le curve di liquido e vapore saturi. Su tali intercette sarà possibile leggere il volume specifico della porzione di vapore e della porzione di liquido. Si deve fare attenzione al fatto che tali punti NON sono le percentuali di vapore e liquido, ma solo i volumi specifici di queste fasi a quella temperatura (e dunque densità). La percentuale si ottiene diversamente e è proporzionale alla vicinanza a una o l'altra curva (più vicino a vapore=più vapore).

Infine, si può giustificare il motivo per il quale certi fluidi sono incompressibili. Guardando la linea tratteggiata dei 100°, si osserva che una ulteriore compressione a T=costante sarebbe possibile per pressioni elevatissime. Ecco spiegata quindi questa caratteristica.

Diagramma di fase in P e T



Tale diagramma mostra tre curve. Su di esse si muoverà un ipotetico punto che rappresenta una trasformazione. Infatti, per un fluido reale, si avrà sempre una coesistenza di almeno due stati (se non tre nel punto triplo). Questo è dovuto al fatto che siamo sotto il punto critico e dunque non è possibile avere un'unica fase (tendenzialmente, la gassosa).

BILANCIO ENERGETICO, LAVORO, CALORE

Un sistema generalmente può subire/compiere lavoro, cedere/assorbire calore, vedere variare le sue caratteristiche di energia cinetica e potenziale nel corso di una trasformazione. Per analizzare i fenomeni energetici che intercorrono in una trasformazione si usano i concetti di seguito illustrati.

Lavoro di ESPANSIONE E COMPRESSIONE

Se si pensa al tipico esempio di un cilindro con un gas all'interno, se su di esso agisce un pistone si possono avere compressioni o espansioni del sistema stesso. Ne consegue che le dimensioni (volume) del sistema devono cambiare, cosa che non avviene quando si parla di lavoro associato al flusso di materia.

Il lavoro di espansione/compressione viene definito (per una forza lungo l'asse x):

$$\underline{\delta W} = \underline{F}_{\text{applied}} \delta x = -\underline{F}_{\text{system}} \delta x$$

Dove l'underscore al di sotto di W ricorda che si parla di proprietà estensive. La formulazione della stessa legge per una forza costante e assumendo il lavoro compiuto dal sistema come "ceduto" e pertanto negativo diviene:

$$W = -F \Delta x \quad \text{Se però } F \text{ è funzione di } x \text{ si deve integrare:} \quad W = - \int F dx$$

Se infine si considera la relazione tra forza e pressione data una superficie, si ha che:

$$F = P A \Rightarrow F = P \cdot A$$

$$W_{EC} = - \int P A dx = - \int P dV$$

E questa è la relazione più generale per questo tipo di lavoro. Si nota che esso è funzione di grandezze termodinamiche e che in questa formulazione è estensivo. Se si usasse il volume specifico, si andrebbe ad avere un lavoro intensivo. Infine, il differenziale usato nella prima relazione per indicare la variazione di

lavoro NON è un differenziale esatto. Non è cioè funzione del solo stato finale/iniziale del sistema ma rappresenta piuttosto un puro scambio energetico.

Lavoro DI ROTAZIONE

Se si pensa a un sistema aperto nel quale si ha un'elica in rotazione, si può associare al movimento del fluido un lavoro compiuto dall'elica stessa. Si definisce il lavoro di Rotazione (Shaft Work) come:

$$W_S = \int_{in}^{out} V dP \text{ reversible shaft work, flowing system}$$

Tale lavoro è definito per generalmente per ogni sistema, ma diventa molto semplice da calcolare per fluidi a volume costante (incomprimibili). Per essi, il lavoro risultante dipende dalla sola pressione e il volume riempito dal fluido non cambia.

Lavoro associato AL FLUSSO

Se si prende una situazione simile alla precedente e si va a considerare quello che succede al flusso (e non all'elica) quando esso "attraversa" la superficie del sistema (carica elettrostatica, portata idrica...) si può pensare di analizzare il quantitativo di materia che entra e che esce in certo istante di tempo (non ha senso in questo caso parlare di grandezze non funzioni del tempo).

Di seguito i puntini sulle variabili indicano variazioni nel tempo.

Se quindi si considera il lavoro nel tempo come: $dW/dt=Fdx/dt$ (assunta F costante) e osservando che $dW/dt=P$, $dx/dt=v$ (velocità), che $A*v=V$ (sezione per velocità è il volume) e infine che il volume lo si può esprimere come prodotto tra il volume specifico e la portata massica si ha che:

$$\dot{W}_{flow}^{in} = (PA\dot{x})^{in} = (\dot{PV})^{in} = (\dot{PV})^{in}\dot{m}^{in} \quad \dot{W}_{flow}^{out} = -(PA\dot{x})^{out} = -(\dot{PV})^{out} = -(\dot{PV})^{out}\dot{m}^{out}$$

Dove W è (con questa simbologia, con il puntino) una potenza, x è una velocità, m è la portata massica (Kg/s) e V è il volume specifico (intensivo, senza underscore). Le due espressioni sono equivalenti, una è per il flusso in entrata e una è per il flusso in uscita. Pertanto, il lavoro di flusso (Potenza) complessivo è:

$$\dot{W}_{flow} = (\dot{PV})^{in}\dot{m}^{in} - (\dot{PV})^{out}\dot{m}^{out}$$

Alcune osservazioni importanti:

1. Si è definita la portata massica (Kg/s), esiste anche la volumetrica (m^3/s). La relazione tra le due è: $V=V*m$ (in grassetto le portate, V è il volume specifico)
2. Non si può a priori assumere che la Potenza entrante (lavoro del flusso in entrata) sia uguale a quella uscente (Lavoro del flusso in uscita)
3. Il passaggio Lavoro-Potenza è $P=\Delta t*L$

SISTEMI IDEALI E SISTEMI REALI

Per cosa differiscono tali sistemi? La risposta è molto semplice è deriva dal concetto di lavoro. Un sistema ideale può cedere un lavoro pari a quello assorbito. Un sistema reale non potrà mai fare altrettanto. Ne consegue che per un sistema ideale vale la conservazione dell'energia e la reversibilità del lavoro mentre per un sistema reale no. Un sistema reale subisce perdite a causa di attriti, agitazioni tra molecole, dispersioni per calore... e tale caratteristica lo rende molto distante dal reale. Pertanto la modellazione di una situazione ideale a una reale risulta essere "il caso migliore", quello a energia minima, reversibile, con rendimento massimo. Per rendere un sistema reale quasi ideale lo si può studiare mediante trasformazioni

molto lente, tutte passanti per stati di equilibrio termodinamico. In questo modo ogni stato successivo permette il ritorno al precedente e, portando al limite tale idealizzazione, si giunge a una trasformazione continua reversibile (adiabatica, isoterna, isocora o isobara).

Flusso di CALORE

Quando si fa esperienza di una variazione di temperatura, di un contatto tra due corpi che si assestano a una temperatura comune, si fa esperienza di un passaggio di calore. Il calore è definito come un flusso di energia interna. Non è una proprietà del sistema ma una forma di energia che si trasmette tra le superfici dello stesso. La velocità di passaggio di energia interna è proporzionale al calore scambiato per unità di tempo (potenza termica).

$$\underline{Q}_{block\ 1} = -\underline{Q}_{block\ 2}$$

In un infinitesimo, il calore scambiato è:

$$d\underline{Q} = \underline{Q} dt$$

Mentre in termini differenziali di energia interna si ottiene:

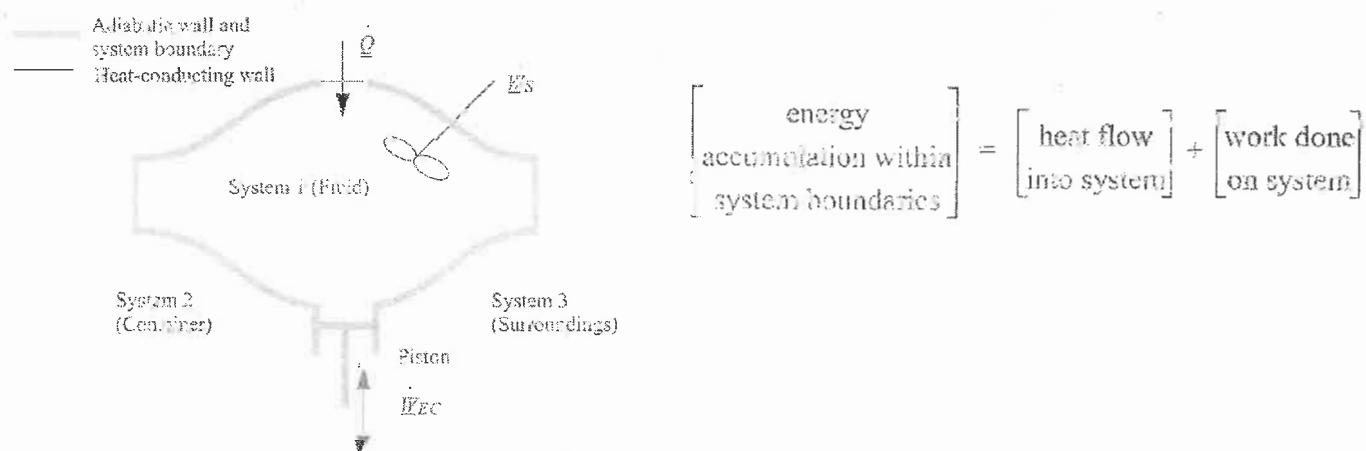
$$d\underline{U} = d\underline{Q} \quad \text{or} \quad \frac{d\underline{U}}{dt} = \dot{\underline{Q}}$$

Bisogna sempre ricordare che il calore è un gradiente di energia, il suo differenziale non è esatto. Si definisce diatermica una parete che non permette il passaggio di massa ma solo di calore.

OSSERVAZIONE: calore e lavoro dipendono dal percorso di trasformazione (integrazione). Significa che essi sono diversi da zero (generalmente) all'interno di un ciclo, sebbene le variazioni nette delle grandezze di stato siano nulle.

Bilancio Energetico per SISTEMI CHIUSI: Primo Principio della Termodinamica

In tali sistemi si ha la conservazione della massa. Su di essi il lavoro svolto può esser potenzialmente qualunque (di quelli discussi) ma in generale si avrà che i contributi maggiori sono quelli dei lavori di compressione/espansione. Non potendo scambiare massa, un sistema chiuso può interagire con l'esterno solo scambiando calore o lavoro. Per un sistema chiuso, il totale calore/lavoro scambiato in un ciclo è nullo. Pertanto, in un percorso non ciclico si avranno delle variazioni di calore e lavoro non nulle nette.



Il bilancio energetico si rifà a un'equazione di più termini:

1. La quantità di energia del sistema, espressa in termini di energia interna, energia cinetica ed energia potenziale (questi ultimi termini riferiti al centro di massa)
2. Il calore scambiato (flusso)
3. Il lavoro ceduto o assorbito a seguito di compressioni/espansioni o elementi rotanti

Tale bilancio può esser scritto in termini estensivi o intensivi. Solitamente è espresso in termini indipendenti dalla massa e pertanto assume la forma:

$$d \left[U + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{g_z}{g_c} \right] = dQ + dW_S + dW_{EC}$$

Mentre in forma integrale si ha:

$$\Delta \left(U + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{g_z}{g_c} \right) = Q + W_S + W_{EC}$$

Chiaramente continua a valere anche in termini di potenza/variazioni nel tempo:

$$\frac{d}{dt} \left[U + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{g_z}{g_c} \right] = \dot{Q} + \dot{W}_S + \dot{W}_{EC}$$

where $\dot{Q} = dQ/dt$, $\dot{W}_S = dW_S/dt$, and $\dot{W}_{EC} = dW_{EC}/dt$

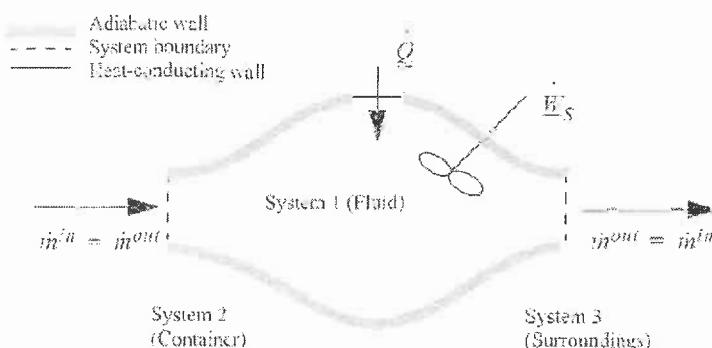
Orà, andando a osservare che per i sistemi termodinamici energia cinetica e potenziale sono trascurabili, oltre al fatto che tendenzialmente non si ha un contributo di lavoro associato a rotazioni, il bilancio diviene, sia in termini assoluti che di variazioni del tempo:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W}_{EC} \quad \text{or} \quad \Delta U = Q + W_{EC}$$

Bilancio energetico per SISTEMI APERTI: Entalpia

Per i sistemi aperti, i quali scambiano massa con l'esterno, si va a considerare il caso particolare di sistemi stazionari:

1. Le proprietà di stato del sistema sono invarianti nel tempo all'esterno del bordo di esso, possono variare nella posizione
2. Il sistema ha massa costante, ossia la massa entrante è pari (in modulo) alla uscente
3. Il centro di massa del sistema è fisso nello spazio



$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{l} \text{rate of energy} \\ \text{accumulation within} \\ \text{system boundaries} \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{l} \text{energy per unit} \\ \text{mass of fluid at inlet} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{mass} \\ \text{flow rate} \\ \text{in} \end{array} \right] \\ &- \left[\begin{array}{l} \text{energy per unit} \\ \text{mass of fluid at outlet} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{mass} \\ \text{flow rate} \\ \text{out} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{rate of heat flc} \\ \text{into system} \end{array} \right] \\ &+ \left[\begin{array}{l} \text{rate that work} \\ \text{is done on system} \end{array} \right] \end{aligned}$$

Sotto queste ipotesi il bilancio energetico diviene una lunga sommatoria di elementi ma i termini di energia accumulata dal sistema vanno a zero. Infatti, se all'esterno del sistema le proprietà si mantengono costanti, non si può avere un gradiente di energia scambiata all'esterno dal sistema stesso. Pertanto, si ha che:

$$0 = \sum_{inlets} \left[U + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right]^{in} \dot{m}^{in} - \sum_{outlets} \left[U + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right]^{out} \dot{m}^{out} + \underline{Q} + \dot{W}_S + \dot{W}_{flow}$$

Chiaramente le componenti legati ai flussi di massa (energia cinetica di essi, potenziale e interna) continuano ad esserci e sono parte dell'energia del sistema all'interno dei suoi confini. Andando a riscrivere il lavoro associato al flusso di massa nella sua forma estesa e unendo le sommatorie risultanti si ha che:

$$0 = \sum_{inlets} \left[U + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right]^{in} \dot{m}^{in} - \sum_{outlets} \left[U + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right]^{out} \dot{m}^{out} + \underline{Q} + \dot{W}_S \\ + \sum_{inlets} (PV)^{in} \dot{m}^{in} - \sum_{outlets} (PV)^{out} \dot{m}^{out}$$

and combining flow terms:

$$0 = \sum_{inlets} \left[U + PV + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right]^{in} \dot{m}^{in} - \sum_{outlets} \left[U + PV + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right]^{out} \dot{m}^{out} + \underline{Q} + \dot{W}_S$$

Entalpia

Come si nota, la quantità $U+PV$ è una quantità fondamentale del bilancio, sicché ad essa si attribuisce il nome di entalpia, definita come la somma dell'energia interna del sistema e del prodotto pressione-volume del sistema stesso nello stato associato a tali coordinate. Essendo somma di grandezze di stato è anch'essa una grandezza di stato.

Introdotta tale grandezza si ha il bilancio come:

$$0 = \sum_{inlets} \left[H + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right]^{in} \dot{m}^{in} - \sum_{outlets} \left[H + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right]^{out} \dot{m}^{out} + \underline{Q} + \dot{W}_S$$

Se inoltre si considera che l'energia potenziale e cinetica del sistema sono associate alla quantità di materia che attraversa il sistema e non quella interna ad esso, si ha il solo contributo di tali energie:

$$0 = \left[H + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right]^{in} \dot{m}^{in} - \left[H + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right]^{out} \dot{m}^{out} + \underline{Q} + \dot{W}_S \quad (\text{one inlet/outlet})$$

Se però anche queste energie sono trascurabili:

$$0 = -\Delta H \dot{m} + \underline{Q} + \dot{W}_S \quad (\text{one inlet/outlet})$$

$$\Delta H \approx H^{out} - H^{in}$$

E infine, se si divide tutto per la portata massica si ha:

$$\Delta H = Q + W_S \quad (\text{one inlet/outlet})$$

Quindi, per sistemi aperti, per quanto il bilancio energetico sia certamente più complesso, si è giunti a una riscrittura di esso in termini di una nuova grandezza di stato che non è più l'energia interna ma l'entalpia del sistema. Tale grandezza è funzione delle variabili di stato del sistema e non dipende dalla massa in entrata o in uscita quanto piuttosto dal lavoro necessario a muovere tale massa (W_S e i contributi interni dovuti al flusso) e dal calore scambiato in tale processo.

Un'ulteriore equazione importante è l'equazione dei gas ideali per sistemi aperti:

$$P\dot{V} = \dot{n}RT$$

Dove \dot{V} è la portata volumetrica, \dot{n} è il flusso di moli.

Termodinamica del GAS IDEALE

Un gas ideale è una modellazione del gas reale. Un gas reale è un gas soggetto a urti intramolecolari, cosa che non "sente" il gas ideale. Ora, sotto queste ipotesi, si può andare a scrivere una serie di equazioni valide per tali gas.

Un'importante conseguenza dell'assenza di urti intramolecolari è il fatto che l'energia interna, che viene definita come funzione di pressione e temperatura, dipende dalla sola temperatura. Infatti non essendoci pressione associata alle interazioni (forze) intramolecolari, allora resta solo la componente di temperatura. (si parla di pressione in termini di interazioni e non di pressione esercitata sul gas). Questa proprietà unita alla relazione di stato (intensiva) ci dà le due leggi base della termodinamica del gas ideale:

$$PV = RT$$

$$U = U(T)$$

RELAZIONI FONDAMENTALI PER UN GAS IDEALE

Poiché un gas ideale per esser descritto necessita di due variabili (per la regola delle fasi, un elemento, una fase, $F=2$) e i processi termodinamici si interessano di scambio di lavoro e calore, si andrà a derivare delle relazioni per il calcolo di tali grandezze in funzione di coppie di variabili termodinamiche. Si introducono prima i concetti di calori specifici a volume e pressione costanti.

Calore specifico a Volume Costante

Esprime la capacità di un gas di assorbire energia a volume costante:

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = C_V(T)$$

definizione

Calore specifico a Pressione Costante

Esprime la capacità di un gas di assorbire energia a pressione costante:

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{dH}{dT} = C_P(T)$$

definizione

Come il C_V è espressione della sola temperatura.

Relazione Fondamentale tra Cv e Cp

Poiché $H=U+PV$ e per un gas ideale $PV=RT$ (intensivo) e $U=U(T)$ si ha che: $H=U(T)+RT=H(T)$; l'entropia è funzione della sola temperatura. Inoltre, si ha che:

$$C_P = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + R = C_V + R$$

(dimostrabile derivando $H(T)$ e riconoscendo C_V)

Questo vuol dire che fissata T , C_P e C_V differiscono per R e che in generale essi mantengono costante la loro differenza (ma possono ovviamente variare, anche se in intervalli piccoli di temperatura sono considerati costanti).

Dall'introduzione del C_V e del C_P si possono dedurre le seguenti relazioni per il calcolo della variazione di entalpia ed energia interna:

$$dU = C_V dT$$

$$dH = C_P dT$$

$$\Delta U = \int C_V dT$$

$$\Delta H = \int C_P dT$$

Equazioni termodinamiche per gas ideali soggetti a processi reversibili e in sistemi chiusi

Sono stati introdotti tutti gli elementi necessari alla trattazione. Partendo SEMPRE dal primo principio:

$$dU = \partial Q + \partial W = C_V dT$$

1. e riscrivendo il lavoro come $-PdV$ si ottiene:

$$dW = -P dV$$

$$dQ = C_V dT + P dV$$

2. Se invece si pone $P=RT/V \rightarrow -PdV=-(RTdV)/V$:

$$dQ = C_V dT + RT \frac{dV}{V}$$

$$dW = -RT \frac{dV}{V}$$

3. Oppure con $V=RT/P$ e derivando prima rispetto a T e poi P :

$$dQ = C_V dT + P \left(\frac{R}{P} dT - \frac{RT}{P^2} dP \right)$$

4. Raccogliendo dT ai primi due membri e riconoscendo C_P :

$$dQ = C_P dT - RT \frac{dP}{P}$$

Dove il lavoro si osserva essere:

$$dW = -R dT + RT \frac{dP}{P}$$

5. Infine posto $T=PV/R$:

$$dQ = C_V \left(\frac{V}{R} dP + \frac{P}{R} dV \right) + P dV$$

che porta a :

$$dQ = \frac{C_V}{R} V dP + \frac{C_P}{R} P dV$$

dove il lavoro è:

$$dW = -P dV$$

Queste espressioni sono tutte equivalenti e sono tutte funzioni di solo due variabili termodinamiche. Le si può derivare partendo dal primo principio e riscrivendo le grandezze mediante la relazione di stato.

Equazioni per Trasformazioni Fondamentali

Ora si possono ricavare le espressioni per trasformazioni fondamentali: fissata una grandezza si esprime lavoro e calore in termini delle variabili.

Processi isobari

$$\Delta U = \int C_V dT \quad \text{and} \quad \Delta H = \int C_P dT$$

$$Q = \int C_P dT \quad \text{and} \quad W = -R(T_2 - T_1)$$

$$Q = \Delta H = \int C_P dT \quad (\text{const } P)$$

Processi Isocori

$$\Delta U = \int C_V dT \quad \text{and} \quad \Delta H = \int C_P dT$$

$$Q = \int C_V dT \quad \text{and} \quad W = 0$$

$$Q = \Delta U = \int C_V dT \quad (\text{const } V)$$

Processi adiabatici

Supposti costanti C_p e C_v , per $Q=0$ si ha la relazione (derivante dalla 1):

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \frac{dV}{V}$$

Da essa, integrando con i calori specifici costanti si hanno le relazioni:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_P}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{C_P/C_V}$$

Che vengono riassunte in:

$$TV^{\gamma-1} = \text{constant}$$

$$TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{constant}$$

$$PV^\gamma = \text{constant}$$

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V}$$

$$\Delta H = \int C_P dT$$

$$\Delta U = \int C_V dT = L$$

Processi isotermi

$$\Delta U = 0 \rightarrow W = Q$$

$$\Delta H = 0 (\Delta U + \Delta PV = \Delta H = \Delta U + R\Delta T = 0)$$

$$W = Q = RT \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

OSSERVAZIONI:

- Spesso (anzi quasi sempre) C_p e C_v sono costanti, questo vuol dire che gli integrali si riducono alle relazioni lineari del tipo $C_p \Delta T$.
- Tutta la trattazione è stata fatta sul gas ideale che, per ipotesi, ha 1 mole. In ogni caso tutte le equazioni sono ancora utilizzabili anche con n° moli diverso da 1 moltiplicando per n.

Significato e concetto di ENTROPIA

Si è parlato di processi ideali e reali ma non nello specifico di cosa li distingue. Questa è l'entropia: misura di evoluzione del sistema o anche di disordine del sistema. Il disordine è lo stato più probabile di un sistema, quello che richiede meno energia per mantenersi. Ogni processo reale non utilizza tutta l'energia che l'alimenta, questo perché si hanno inevitabili fenomeni di dissipazione. L'entità dell'energia dispersa è meglio comprensibile mediante il concetto e la definizione di entropia. L'aumento di disordine (e quindi di interazioni intramolecolari) porta a una riduzione del lavoro effettivamente svolto dal sistema.

L'entropia può esser vista sia come misura del disordine (e dunque dell'inefficienza del sistema reale rispetto all'ideale senza "usare" il rendimento) che anche come grandezza di stato in quanto tale.

L'entropia può esser definita sia microscopicamente che macroscopicamente: la definizione microscopica è legata alla termodinamica statistica e permette di definire il concetto di disordine, quindi studiare quale stato è più probabile nell'evoluzione del sistema. La definizione macroscopica invece usa il concetto di calore e temperatura per osservare la direzione di evoluzione del processo considerato.

Definizione MACROSCOPICA: è definita in modo intensivo ed è una proprietà di stato del sistema. Per un sistema chiuso e semplice (senza gradienti di temperatura/composizione, senza pareti rigide, adiabatiche o impermeabili, in pratica un sistema libero di modificarsi), l'entropia è definita come il calore scambiato lungo una trasformazione reversibile (ideale) diviso la temperatura assoluta della superficie nella quale viene trasferito calore:

$$dS \equiv \frac{dQ_{rev}}{T_{sys}}$$

Definizione MICROSCOPICA: misura il disordine del sistema e il suo valore è correlato al numero di microstati associati a un certo macrostato. Se le particelle sono N si ha:

$$S_i \equiv k \ln(p_i) \quad \text{or} \quad \Delta S \equiv k \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

dove p_i è il numero di microstati all'i-esimo macrostato, $k=R/Na$ (numero di avogadro). K è detta costante di Boltzmann.

Microstati, Macrostati, Entropia

La definizione di entropia microscopica è del tutto statistica e si rifà al concetto di microstato e macrostato. Un sistema è costituito da molecole e esse sono dotate di velocità, energia. Queste grandezze danno origine a quelle di stato. Si definiscono:

- Macrostati: stato del sistema identificabile attraverso le grandezze termodinamiche di pressione, volume e temperatura
- Microstati: stato microscopico del sistema, descritto da velocità e posizione delle molecole che lo costituiscono.

E' facile osservare che un sistema può trovarsi in un certo macrostato pur essendo costituito da una moltitudine di microstati.

Statistica applicata ai microstati: calcolo di Pi

Si deve immaginare di disporre un certo numero di molecole in un certo numero di macrostati. Assumiamo che ogni molecola possa andare in un qualsiasi indipendentemente dalle altre. Ora, si vuole studiare la probabilità di una certa configurazione (macrostato) rispetto alle altre. Il numero di molecole è n. Se mettiamo $k=n_1$ molecole di n in un macrostato e $n-k=n_2$ (nota $n=n_1+n_2$) in un altro, la probabilità di avere quel certo stato è data da:

$$P_i = C_{n,k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} = \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!}$$

In questo modo si può osservare che l'equidistribuzione delle molecole nei due stati (assunti per esempio) è la più probabile. Infatti continuando a guardare il sistema come diviso in macrostati, la configurazione più probabile è quella nella quale si ha lo stesso numero di molecole nei due macrostati (pensa all'esempio dell'espansione libera del gas).

Se si hanno un numero maggiore di macrostati (i) e dunque si può scegliere come disporre le molecole:

$$P_i = \frac{(n_1 + n_2 + \dots + n_i)!}{n_1! n_2! \dots n_i!}$$

L'equazione di Boltzmann unisce il concetto di "stato più probabile" con quello di "aumento dell'entropia"

RELAZIONI FINALI PER UN FLUIDO GENERICO

Fluidi omogenei, intensivi, in sistemi chiusi e trasformazioni per stati di equilibrio successivi

Se si va a riscrevere il primo principio in termini delle formulazioni di lavoro $-PdV$ e calore TdS (entrambi reversibili), considerati n moli di fluido si ha:

$$d(nU) = T d(nS) - P d(nV)$$

Ora, si va a introdurre i concetti di energia di Helmholtz (A) e energia di Gibbs (G). Ai fini della dimostrazione si riporta la definizione di entalpia:

$$A \equiv U - TS \quad G \equiv H - TS \quad H \equiv U + PV$$

Si va a moltiplicare per n la definizione di Entalpia e la si va a differenziare:

$$nH = nU + P(nV) \longrightarrow d(nH) = d(nU) + P d(nV) + (nV)dP$$

Sostituendo $d(nU)$ con quanto trovato prima:

$$d(nH) = T d(nS) + (nV)dP$$

Ora si fa la stessa cosa con l'energia di Helmholtz: (moltiplicazione, differenziazione, sostituzione di $d(nU)$):

$$d(nA) = -P d(nV) - (nS)dT$$

E analogamente con l'energia di Gibbs:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT$$

Riassunte queste sono le equazioni fondamentali per un fluido generico omogeneo in sistema chiuso e se la concentrazione è costante:

$$\begin{aligned} dU &= T dS - P dV \\ dH &= T dS + V dP \\ dA &= -P dV - S dT \\ dG &= V dP - S dT \end{aligned}$$

da esse si possono determinare tutte le successive.

Il problema del calcolo dell'entropia

Purtroppo l'entropia non è misurabile. Questo è un grosso limite per l'analisi del sistema e pertanto di vuole andare a derivare delle equazioni indipendenti da essa. Per farlo si usano le regole del calcolo differenziale introdotte da Maxwell. Sia $F(x,y)$ un generico campo, allora il suo differenziale è definito come:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

o in forma analoga:

$$dF = M dx + N dy$$

$$M = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \quad N = \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x$$

Ora si va a differenziare (parzialmente) il primo e secondo temine introdotti (M e N):

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}$$

Ora, poiché le derivate miste commutano, ovvero non differiscono se calcolate prima rispetto a una o l'altra variabile, si ha che i due termini devono esser uguali:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

Questa regola permette di riscrivere alcune relazioni fondamentali a partire da quelle 4 fondamentali scritte sopra. Ad esempio si considera la:

$$dA = -PdV - SdT \text{ (ossia } dF = Mdx + Ndy)$$

$$\text{allora si deve avere che: } -\frac{\partial P}{\partial T}|_V = -\frac{\partial S}{\partial V}|_T \text{ (ossia } -\frac{\partial M}{\partial y}|_x = -\frac{\partial N}{\partial x}|_y)$$

Tabella delle proprietà termodinamiche per sistemi chiusi e omogenei

Definition of H , A , and G

$$H = U + PV$$

$$A = U - TS$$

$$G = U + PV - TS = H - TS \approx A + PV$$

Fundamental Equations

$dU = TdS - PdV$	$dA = -SdT - PdV$
$dH = TdS + VdP$	$dG = -SdT + VdP$

Extensive Functions as Thermodynamic Potentials

$$dU_{S,V} \leq 0 \quad dA_{T,V} \leq 0$$

$$dH_{S,P} \leq 0 \quad dG_{T,P} \leq 0$$

Maxwell Relations Resulting from the Fundamental Equations

$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$
$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

Identities Resulting from the Fundamental Equations

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

Heat Capacities

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$$

Queste relazioni possono esser usate per fluidi reali e ideali! A cambiare sarà il fatto che i gas ideali seguono la legge dei gas ideali ma per il resto queste equazioni restano valide! (esempi quaderno)

Osservazione: le leggi dei potenziali derivano dalle condizioni di equilibrio: un fluido è in equilibrio quando la sua energia è minima (qui non si considerano cinetica e potenziale). In termini di derivate, le energie sono decrescenti fino all'equilibrio.

EQUILIBRIO DI FASE PER UN FLUIDO IN UN SISTEMA CHIUSO

Se si immagina un recipiente chiuso con all'interno un fluido reale, esso sarà in genere presente all'interno del recipiente in due stati (in funzione della temperatura), vapore e liquido, solido e liquido, solido e vapore. Si vuole andare a determinare un'equazione descrittiva della fase di equilibrio tra due fasi di un sistema chiuso.

Ricordando il diagramma P,T delle fasi, si era detto che un fluido si “muove” in funzione di T lungo le curve liquido-vapore, liquido-solido, solido-vapore, questo perché si ha sempre una certa coesistenza dovuta alle interazioni deboli tra molecole. Considerando un equilibrio liquido-vapore, si può immaginare che alcune molecole “sfuggano” dal liquido e altre ne rientrino dal vapore, andando a creare un “equilibrio dinamico”. Le caratteristiche analitiche di tale equilibrio sono note quando si conosce (per la regola delle fasi) una sola grandezza, ad esempio la temperatura. In genere si fissano temperatura e pressione in quanto facilmente controllabili. All'equilibrio le due fasi del fluido hanno stessa temperatura ma chiaramente densità diverse. Il sistema nel complesso è eterogeneo e per definirne le proprietà termodinamiche complessive si devono considerare le somme delle proprietà delle singole fasi (non ha senso parlare di proprietà generali del sistema ma solo di somma delle singole). Nel seguito si tratterà un equilibrio liquido-vapore.

Per iniziare, si considerano le espressioni fondamentali per l'energia libera di Gibbs:

$$G = U + PV - TS \quad dG = -SdT + VdP$$

Ora, se si è in equilibrio T e P sono costanti per le due fasi fintanto che esse esistono pertanto non si ha variazione di energia di Gibbs (che dipende da dT e dP):

$$dG^L = dG^V = 0$$

Rapportando all'intero sistema e scrivendo G come somma delle energie di Gibbs del vapore e del liquido (estensivo):

$$G = n^L G^L + n^V G^V, \text{ by the product rule} \Rightarrow dG = n^L dG^L + n^V dG^V + G^L dn^L + G^V dn^V$$

Poiché i termini in dG sono nulli per quanto detto, restano i termini in dn. Se però si considera il numero totale di moli come costante (sistema chiuso) allora vale che $n = n_V + n_L \rightarrow dn = 0 = dn_V + dn_L \rightarrow dn_L = -dn_V$ sicché:

$$0 = G^L - G^V \quad \rightarrow \quad G^L = G^V \quad \text{pure fluid phase equilibria}$$

Questo risultato è del tutto unico! Significa che per un sistema chiuso all'equilibrio l'energia delle due fasi è uguale! Questo vale per tutte le fasi in generale.

E' una descrizione matematica dell'affermazione: "all'equilibrio le fasi sono satute". Allora, se si ha una formulazione matematica, si può pensare di definire un'equazione in termini di una grandezza di saturazione ed è quello che viene fatto nel paragrafo successivo.

Equazioni di Clausius-Clapeyron

Vogliamo trovare una relazione che regoli la variazione della pressione di saturazione al variare della temperatura, in altre parole un dP/dT riscritto in termini di grandezze misurabili. Per iniziare, se l'energia di Gibbs per le due fasi si mantiene uguale, anche la variazione di essa deve essere uguale, ossia:

$$dG^L = dG^V \Rightarrow dG = V^V dP^{sat} - S^V dT = V^L dP^{sat} - S^L dT$$

Riordinando la seconda equazione si ha:

$$\Rightarrow (V^V - V^L) dP^{sat} = (S^V - S^L) dT$$

Ora, l'entropia non è misurabile, ma usando la definizione di G: $G: G^V = H^V - TS^V = H^L - TS^L = G^L$

$$S^V - S^L = \Delta S^{vap} = \frac{(H^V - H^L)}{T} = \frac{\Delta H^{vap}}{T}$$

dove con entalpia di vaporizzazione si intende l'entropia necessaria (è pur sempre un'energia) per vaporizzare il fluido del sistema. Sostituendo nella prima formulazione:

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{T(V^V - V^L)}$$

Equazione di Clausius, sistema chiuso, stato di equilibrio

Ora si vuole fare un passo ulteriore. Per farlo si assume che:

1. Il volume della fase liquida sia trascurabile rispetto al vapore
2. La pressione del gas sia tale da farlo risultare ideale pertanto $V=RT/P$

Possiamo fare:

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{sat}}{T RT/P} \rightarrow \frac{dP^{sat}}{P^{sat}} = \frac{\Delta H^{sat}}{R} \frac{dT}{T^2} \rightarrow d(\ln P^{sat}) = \frac{-\Delta H^{sat}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Dove l'ultimo passaggio è fatto riconoscendo i differenziali del logaritmo della pressione e dell'inverso della temperatura.

Questa relazione descrive l'andamento delle curve di Clausius-Clapeyron nel diagramma di saturazione P,T introdotto alla base della trattazione dei fluidi reali. Relazioni simili caratterizzano l'equilibrio solido-liquido, solido-vapore.

Nonostante le semplificazioni adottate, l'equazione è ancora piuttosto difficile da utilizzare. Viene quindi in aiuto l'**equazione di Antoine**:

$$\log_{10} P^{sat} = A - B/(T + C)$$

Limiti e applicazione:

1. È un'equazione empirica, pertanto vale per intervalli di temperatura fissati
2. Solitamente la temperatura è in Celsius
3. I coefficienti sono dati per alcuni fluidi più comuni e sono tabulati.

Sistemi termodinamici multicomponente

Cosa succede in un sistema chiuso formato da due fasi (ie. Liquido e vapore) di due componenti in miscela (ie. Acqua e Etanolo)?

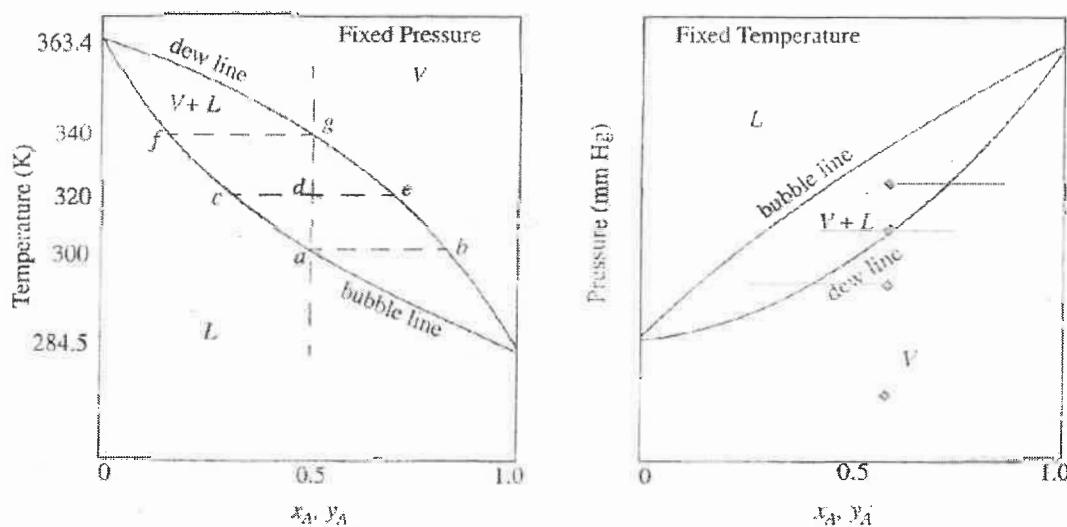
Per sistemi di questo tipo, nell'analisi, ci si serve di concetti simili a quelli dei sistemi monocomponenti. L'estensione dei risultati ottenuti in precedenza sarà piuttosto naturale.

Diagrammi di fase

Come per un monocomponente si avevano dei diagrammi con curve associate alle singole fasi, anche nei multicomponenti si hanno curve analoghe che descrivono le caratteristiche delle fasi in termini di miscela. Per una miscela binaria si necessita di 2 grandezze fissate per la completa trattazione e descrizione. Esse possono esser scelte tra T,P e le concentrazioni molari dei costituenti in soluzione, ad esempio per il fluido 1 si avrà X_1 e Y_1 , rispettivamente concentrazioni molari di 1 nel liquido e gas. Fissata una concentrazione e una grandezza tra T e P si ha la completa descrizione del della situazione, in particolare per quanto riguarda la coesistenza delle due fasi. Si vanno a definire i diagrammi (T,x,y) e (P,x,y) .

In essi si riconoscono:

1. Le "bubble line" e le "dew line": linee di comparsa della prima bolla di vapore e di goccia di condensazione.
2. Fissata una concentrazione e in ipotesi di equilibrio, ad esempio X (liquido), per quel componente si può conoscere (l'eventuale) concentrazione di Y (vapore) intersecando la corrispondente curva (bubble per liquido, dew per vapore). All'equilibrio la P è la stessa. Fuori dall'equilibrio si possono leggere solo le pressioni riferite alla concentrazione della specie in una sua fase.
3. La concentrazione fissata dipende dallo stato di partenza della considerata specie (se si parte da vapore, si fissa la concentrazione del vapore e vice versa)



Esempio di lettura:

Fissata $T = 340\text{ K}$ e $y_A = 0.5$ (in percentuale), si aumenta la pressione. Nel primo punto (dal basso) si ha solo vapore. Aumenta P finché si incontra la linea di condensazione: la lettura della concentrazione X del liquido è letta tirando l'orizzontale fino all'incrocio con la curva bubble. Aumenta P e si può leggere nel terzo punto (interno alle curve) le percentuali di X e Y fissata la composizione del sistema. Infine all'arrivo nella curva di bubble si ha liquido con la concentrazione di saturazione e il vapore con la sua rispettiva concentrazione. Infine oltre la bubble line si ha solo liquido.

In realtà nella fase tra le curve non è così semplice e si deve usare la regola della leva (non richiesta).

Generalizzazione ai multicomponenti

I sistemi monocomponenti necessitano di due variabili di stato per esser descritti, i multicomponenti sono anche funzione della concentrazione:

$$\text{e.g., } d\underline{U}(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) = \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial P}\right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial T}\right)_{P, n} dT + \sum_i \left(\frac{\partial \underline{U}}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$\text{e.g., } d\underline{G}(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i) = \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial P}\right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial T}\right)_{P, n} dT + \sum_i \left(\frac{\partial \underline{G}}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

Dove i termini sono stati calcolati con la regola di derivazione parziale generale. Nota che avendo fissato nei singoli termini la composizione come costante (quantomeno nei primi due), si definiscono proprietà necessariamente estensive.

Proseguendo nella trattazione si può notare che:

$$\Rightarrow (\partial \underline{G}/\partial P)_{T, n} = \underline{V} \quad \text{and} \quad (\partial \underline{G}/\partial T)_{P, n} = -\underline{S};$$

e pertanto la seconda equazione (G) può esser riscritta:

$$d\underline{G} = \underline{V}dP - \underline{S}dT + \sum_i (\partial \underline{G}/\partial n_i)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

All'interno della sommatoria si è definito il potenziale chimico:

$$\mu_i \equiv (\partial \underline{G}/\partial n_i)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Il quale descrive la variazione dell'energia di Gibbs a seguito di una variazione della concentrazione della specie i-esima.

In realtà il potenziale chimico è un esempio di **Proprietà molare parziale**. Per qualsiasi proprietà termodinamica estensiva M si può scrivere che equivale:

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

dove T, P e le concentrazioni n delle altre specie sono mantenute costanti. Questo strumento matematico verifica la relazione:

$$M = \sum_i n_i \bar{M}_i \quad \text{or} \quad M = \sum_i x_i \bar{M}_i$$

Dove si deve fare attenzione al fatto che M è estensiva nella prima e intensiva nella seconda (x è una concentrazione). Allora, per G si può scrivere che:

$$G = \sum_i x_i \bar{G}_i = \sum_i x_i \mu_i$$

I risultati ottenuti saranno poi usati per la trattazione del criterio di equilibrio per fluidi multicomponente.

Criterio di Equilibrio per sistemi chiusi

All'equilibrio, come visto per fluidi puri, l'energia di Gibbs è minima e pertanto $dG=0$. Questo vale anche per un fluido multicomponente, infatti all'equilibrio P e T sono costanti e le moli delle singole specie sono costanti (chiusi), pertanto:

$$d\underline{G} = 0 \quad \text{at equilibrium, for constant } T \text{ and } P$$

Questa è la condizione base. Ora si vanno a fare delle considerazioni su fluidi binari e per essi si ha che $d\underline{G}=d\underline{G}^L+d\underline{G}^V=0$ per T e P costanti. Le moli si distribuiscono tra le due fasi sicché, aprendo la sommatoria:

$$\mu_1^L dn_1^L + \mu_2^L dn_2^L + \mu_1^V dn_1^V + \mu_2^V dn_2^V = 0$$

Notando che se una frazione di 1 lascia il liquido, deve andare in vapore e pertanto:

$$\Rightarrow dn_1^L = -dn_1^V \text{ and } dn_2^L = -dn_2^V$$

$$\Rightarrow (\mu_1^V - \mu_1^L) dn_1^V + (\mu_2^V - \mu_2^L) dn_2^V = 0$$

e l'unico modo per rendere nulla questa equazione è:

$$\boxed{\mu_1^V = \mu_1^L \text{ and } \mu_2^V = \mu_2^L}$$

I potenziali chimici delle fasi dei singoli costituenti del fluido devono esser uguali all'equilibrio!

Ponendo quindi i potenziali chimici, T e P di ogni fase uguali reciprocamente si va a definire una serie di equazioni che possono esser risolte per le singole fasi. Supponendo di conoscere le funzioni di $\underline{G}^L(x,T,P)$ e $\underline{G}^V(x,T,P)$ si hanno:

$$\left(\frac{\partial \underline{G}^L}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \left(\frac{\partial \underline{G}^V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad \left(\frac{\partial \underline{G}^L}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = \left(\frac{\partial \underline{G}^V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}; x_2 = 1 - x_1; y_2 = 1 - y_1$$

Nota: le ultime due derivano dal fatto che essendo concentrazioni riferite all'unità, la somma delle concentrazioni molari della specie nelle due fasi deve esser 1.

Osservazione: Il potenziale chimico per una specie pura è esattamente pari alla sua energia di Gibbs. Infatti, per esso fissate T e P si ha un'unica "partizione" di fluido (ossia un'unica specie a densità fissata) sicché:

$$\mu_i \equiv (\partial(nG) / \partial n_i)_{T,P} = G(\partial n / \partial n_i)_{T,P} + n(\partial G / \partial n_i)_{T,P}$$

Ora il primo termine alle derivate parziali è 1, infatti in questa situazione $dn_i=dn$, il secondo termine, non dipendente da n, ha una derivata parziale nulla, allora:

$$\boxed{\mu_{i,pure} = G}$$

Fugacità

Il problema del potenziale chimico è che non è proprio banale da calcolare. Pertanto, si preferisce definire una grandezza "affine" che descriva la "tendenza" del fluido a fuggire dalla miscela e vaporizzare. Questa è la fugacità. Il componente con maggiore fugacità tende a salire e andare nella fase di vapore.

La fugacità è definita in termini di variazioni di potenziale chimico a T costante:

$$RT d \ln \hat{f}_i \equiv d\mu_i$$

dove con "i" si intendono le grandezze del componente i-esimo.

Criterio di equilibrio in termini di fugacità

Se si integra in funzione della composizione per T fissata la definizione sopra citata, si ottiene il valore del potenziale chimico a meno di una costante. Ora, se questa costante è definita come il potenziale chimico della sostanza pura si può scrivere:

$$\mu_i^V - \mu_{i,pure} = RT \ln \frac{\hat{f}_i^V}{f_i}$$

dove f_i senza cappelletto indica la fugacità del puro a T fissata. Ripetendo per la fase liquida si ha che:

$$\mu_i^L - \mu_{i,pure}^L = RT \ln \left[\hat{f}_i^L / \hat{f}_{i,pure}^L \right] \approx 0$$

$$\boxed{\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L} \quad \text{at equilibrium.}$$

dove si è fatto uso dell'equivalenza dei potenziali chimici delle fasi di una specie all'equilibrio.

Osservazione: questa scrittura giustifica il calcolo del potenziale chimico come:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i \gamma_i) = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$$

per una singola fase (a = attività, μ_i° = potenziale del puro)

Miscele di Gas Ideali con la Fugacità all'equilibrio

Cosa succede se si miscelano gas ideali? Per queste miscele le proprietà sono piuttosto semplici, ad eccezione dell'entropia che vede la comparsa di un termine.

Per quanto riguarda l'energia interna:

$$\boxed{U^{ig} = \sum_i y_i U_i^{ig}} \quad \text{or} \quad \boxed{U^{ig} = \sum_i n_i U_i^{ig}}$$

e per il volume:

$$\boxed{V^{ig} = \left(RT \sum_i n_i \right) / P}$$

e combinandole per calcolare l'entalpia:

$$H^{ig} = \sum_i n_i U_i^{ig} + RT \sum_i n_i = \sum_i n_i (U_i^{ig} + RT) = \sum_i n_i H_i$$

oppure

$$H^{ig} = \sum_i y_i H_i^{ig}$$

Ora si va a calcolare l'entropia. Per essa si deve sommare, oltre all'entropia dei singoli gas associata alle loro configurazioni, anche la variazione di entropia associata alla configurazione assunta dalla miscela nel suo complesso (mix). Tale termine non è trascurabile in quanto il modello di gas ideale vuole che le molecole non siano in grado di combinarsi e dunque sono assunte discrete. Perciò:

$$\underline{S}^{ig} = \sum_i n_i S_i^{ig} + \Delta S_{mix} = \sum_i n_i S_i^{ig} - R \sum_i n_i \ln y_i \quad \text{or} \quad S^{ig} = \sum_i y_i S_i^{ig} - R \sum_i y_i \ln y_i$$

E questa ha delle ripercussioni sul calcolo dell'energia G:

$$G^{ig} = H^{ig} - TS^{ig} = \sum_i n_i H_i^{ig} - T \left(\sum_i n_i S_i^{ig} - R \sum_i n_i \ln y_i \right) = \sum_i n_i G_i^{ig} + RT \sum_i n_i \ln y_i$$

Per quanto riguarda il potenziale chimico, si ha che, dalla definizione e dalla scrittura di G estensivo di cui sopra:

$$\mu_i^{ig} = (\partial G^{ig} / \partial n_i)_{T, P, n_{j \neq i}} = G_i^{ig} + RT \left(\partial \left(\sum_i n_i \ln y_i \right) / \partial n_i \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Tale derivata è calcolabile ricordando che $y_i = n_i / n_{tot}$:

$$\left(\partial \left(\sum_i n_i \ln n_i - \ln n \sum_i n_i \right) / \partial n_i \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \ln n_i + 1 - 1 - \ln n = \ln y_i$$

therefore

$$\mu_i^{ig} = G_i^{ig} + RT \ln y_i$$

Allora questo ci porta a dire che, combinando la relazione della definizione di fugacità, l'ultimo risultato e la condizione di equilibrio:

$$\mu_i^{ig} - \mu_{i, pure}^{ig} = RT \ln \frac{\hat{f}_i^{ig}}{\hat{f}_{i, pure}^{ig}} = RT \ln y_i \quad \text{or} \quad \hat{f}_i^{ig} = y_i f_{i, pure}^{ig}$$

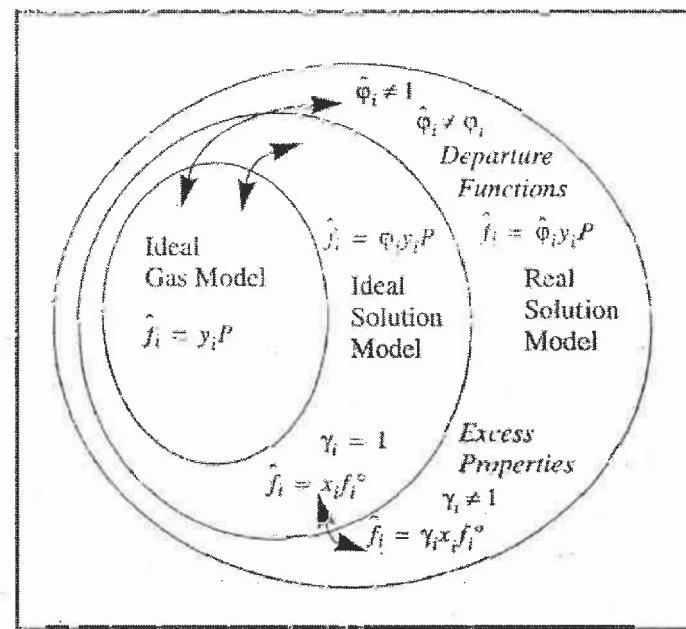
Ora, di fatto si ha che la fugacità del gas ideale puro è pari alla sua pressione parziale nella miscela, e pertanto la fugacità del componente i-esimo di una miscela di ideali è:

$$\hat{f}_i^{ig} = y_i P$$

Per un gas ideale la fugacità del componente i-esimo è pari alla Pressione della miscela moltiplicata per la frazione molare del componente, ossia è pari alla sua pressione parziale.

Fugacità in Soluzioni Ideali

I risultati ottenuti con le miscele di gas ideali sono sicuramente semplici da gestire ma molto distanti dal reale. Lo scopo però è quello di usare la fugacità del gas ideale per eseguire i calcoli anche su miscele liquide ideali (modello delle soluzioni ideali) e su miscele reali. Per farlo si sfrutta uno schema di questo tipo:



Definizione di soluzione ideale: soluzione (liquida generalmente) nella quale i singoli componenti non interagiscono fra loro ma le molecole dei costituenti sì.

Come si nota, le fugacità sono calcolate a partire da coefficienti, in particolare, per soluzioni reali, le deviazioni dall'idealità sono quantificate da:

$$\text{"Activity"} \quad a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^*};$$

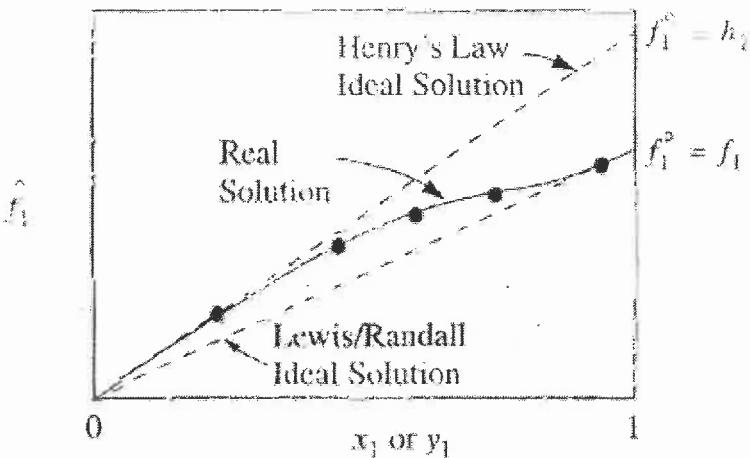
$$\text{"Activity coefficient"} \quad \gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^*} \quad \text{i GAMMA sono anche tabulati empiricamente (per ideali è 1)}$$

Dove f_i^* è la fugacità a condizioni standard. Per condizioni standard si intende il componente puro a T e P del sistema. Perciò è la fugacità che avrebbe il componente se fosse puro quella T e P.

Ora per un sistema L-V con una pressione del vapore relativamente bassa (genericamente è spesso accettabile), si può calcolare la fugacità della specie i-esima nella fase liquida come funzione della Pressione di saturazione (calcolata con la legge di Antoine ad esempio):

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i P_i^{sat}$$

Se però, come spesso accade, si lavora a T maggiori della $T_{critica}$ per un certo gas (e questo accade spesso), non è possibile definire la Pressione di saturazione. Allora si ricorre alla Legge di Henry per il calcolo della fugacità di una specie in una soluzione ideale. Essa utilizza un coefficiente, funzione della sola temperatura, che fornisce buoni risultati per la concentrazione del componente in esame che tende a zero ($x_i \rightarrow 0$) e si ottiene sostanzialmente dalla tangente al grafico della fugacità reale in x prossimo a zero, come mostrato nel digramma.



Riassumendo, per un sistema L-V si può dire che:

1. Per la fase di vapore vale: $f_i = y_i P$
2. Per la fase liquida (soluzione ideale) si ha:
 - a. $f_i = \gamma_i x_i P_i^{sat}$ (T minori della critica)
 - b. $f_i = x_i H_i$ (T maggiori critica, $x \rightarrow 0$, H =coefficiente di Henry)

La formula 2.a vale anche, con una certa approssimazione, per soluzioni reali.

Come utilizzare questi risultati?

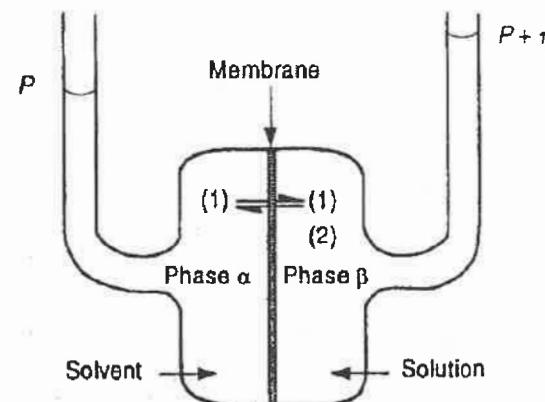
Per una generica miscela all'equilibrio, si può scrivere per ogni fare una relazione del tipo:

Fugacità specie nella fase 1 = Fugacità della specie nella fase 2

Ad esempio: $\begin{cases} f_1^L = f_1^V \\ f_2^L = f_2^V \end{cases}$ e si può andare a sostituire con il calcolo della fugacità. Da qui si può determinare la pressione di saturazione (e cioè la pressione di equilibrio del sistema).

Pressione Osmotica

E' un fenomeno che caratterizza i sistemi biologici modellabili come sistemi disgiunti separati da membrane semipermeabili. Consideriamo il sistema:



Dove la semi-membrana è permeabile al solvente ma non al soluto, vuol dire che il solvente può passare liberamente tra le due camere. Questo induce una variazione di pressione π che è l'osmotica. Da cosa dipenderà? Per rispondere consideriamo il sistema all'equilibrio, per il sovente si ha che:

$$\mu_1^\alpha = \mu_{\text{pure } 1}^\alpha(T, P)$$

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$$

dove $\mu_1^\beta = \mu_{\text{pure } 1}^\beta(T, P + \pi) + RT \ln a_1$

Si è riscritto il potenziale chimico del soluto nella camera beta come somma del puro e del termine legato all'attività (gamma) del solvente moltiplicato per la frazione molare del solvente nella fase.

Per un fluido pure, si va a usare la relazione (ricordando che $\mu = G$ per il puro):

$$(\partial \mu / \partial P)_T = v$$

assumendo che il volume molare sia costante nella pressione per il solvente (incomprimibile), differenziando il potenziale del puro in fase beta si ha:

$$\mu_{\text{pure } 1}(P + \pi) = \mu_{\text{pure } 1}(P) + \pi v_{\text{pure } 1}$$

pertanto (in qualche passaggio) si può riscrivere l'equilibrio come:

$$-\ln a_1 = \frac{\pi v_{\text{pure } 1}}{RT}$$

Ora si assume che la soluzione sia molto diluita, sicché la concentrazione molare del solvente e la sua attività sono prossime all'unità. Con questa ipotesi:

$$-\ln x_1 = \frac{\pi v_{\text{pure } 1}}{RT}$$

Se $x_2 \ll 1$ (diluito), si ha $\ln(x_1) = \ln(1-x_2) \approx -x_2$. Il che porta:

$$\pi v_{\text{pure } 1} = x_2 RT$$

E volendo riscrivere in termini di volume estensivo, usando che per $x_2 \ll 1$, $n_2 \ll n_1$ e $x_2 = n_2 / n_1$:

$$\pi V = n_2 RT$$

Soluzioni molto diluite

Soluzioni incomprimibili

dove $V = n_1 V_{\text{puro}1}$ è il volume "a disposizione" di n_2 moli di soluto. Ossia il volume di solvente a disposizione.

Per rispondere quindi alla domanda iniziale, la pressione osmotica dipende dalla Temperatura e dalla concentrazione di soluto in soluzione (non di solvente!)

Sistemi solido-liquido all'equilibrio

Prima di trattare i sistemi di equilibrio, si vuole dare una formulazione più rigorosa della stabilità di un sistema allo stato solido e liquido. Perché a una certa T (e P) si hanno solidi piuttosto che liquidi? Per rispondere si deve di nuovo far riferimento all'energia di Gibbs. Si può dire che una specie chimica a una certa (T, P) si troverà nello stato di minor energia libera di Gibbs, il solido ad esempio sarà più stabile del liquido a $T = -8^\circ$ e P ambiente per l'acqua, perché G è minore. Ma perché G deve scendere per avere stabilità di una o l'altra fase?

A P fissata si scrive G come:

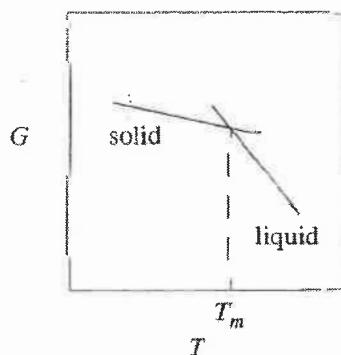
$$dG = -S dT + V dP \quad dG = -S dT \text{ (constant } P\text{)}$$

Ma poiché $P = \text{cost}$:

Questo porta:

$$(\partial G / \partial T)_P = -S$$

Si nota quindi come l'entropia, sempre maggiore di zero, tende a far decrescere l'energia G in modo dipendente dalla Temperatura. Quello che si ha per $G(T)$ per un puro è un andamento di questo tipo:



Notiamo che la fusione del solido all'aumentare della temperatura avviene spontaneamente poiché S aumenta (e questo ci dà il verso della trasformazione termodinamica) e pertanto per un $\Delta S \geq 0$ si ha una $\Delta G \leq 0$.

Definizione di solubilità e relazione fondamentale

Si vuole andare a determinare una relazione che lega le grandezze conosciute e descriva le curve di solubilità di un solido in un liquido. Cosa determina la concentrazione di solido che si va a solubilizzare in un liquido entro un sistema L-S a T e P fissate? Per rispondere, bisogna fare un'astrazione. Si è studiata la condizione di equilibrio tramite il potenziale (pari G per un puro):

$$\bar{G}_2 - G_2^S = 0$$

dove con 2 si indica la specie solida del sistema L-S

Si era detto che il potenziale chimico della specie nelle sue fasi del sistema deve esser lo stesso. Abbiamo in questo caso un solido però, per il quale non è semplice definire un processo di miscelamento con il liquido (fonde? No? Si solubilizza? Come definirlo per tutti?). Per venire incontro a questa problematica, si immagina che:

- il solido fonde a T costante in un liquido (ipotetico). Per il processo si calcola la variazione di G a T fissata:

$$\Delta G_T^{fus} = G_2^{hypL} - G_2^S$$

- Il liquido ipotetico, si mescola con il liquido del solvente. Non avendo una soluzione ideale, la variazione di energia di Gibbs per il componendo soluto (il liquido ipotetico) è:

$$\bar{G}_2 - G_2^{hypL} = RT \ln(x_2 \gamma_2)$$

Dove si prende come stato di riferimento il G del liquido ipotetico.

L'equilibrio del componente 2 (il solido solubilizzato) pone:

$$\bar{G}_2 - G_2^S = (\bar{G}_2 - G_2^{hypL}) + (G_2^{hypL} - G_2^S) = RT \ln(x_2 \gamma_2) + \Delta G_f^{fus}$$

e questa quantità è nulla (equilibrio) se:

$$\boxed{\Delta G_f^{fus} = -RT \ln(x_2 \gamma_2)}$$

Abbiamo ottenuto una prima equivalenza. Ora si vuole terminare calcolando più agevolmente il $\Delta G_f^{fus,T}$.

Vogliamo scriverla in termini di $\Delta H_f^{fus,T}$ la quale è tabulata (è il calore necessario a fondere in un sistema chiuso senza operare lavoro). Per farlo, Si riscrive:

$$\Delta G_T^{fus} = \Delta H_T^{fus} - T \Delta S_T^{fus}$$

Ora, si assume che i valori ΔH_T^{fus} e ΔS_T^{fus} siano circa uguali rispettivamente a ΔH_{Tm}^{fus} e ΔS_{Tm}^{fus} dove con Tm si indica la T di fusione (melting) :

$$\Delta G_T^{fus} = \Delta H_{Tm}^{fus} - T \Delta S_{Tm}^{fus} \text{ (errore circa 10%)}$$

Dove T è ancora la temperatura del sistema.

Quanto vale ΔS_{Tm}^{fus} ? Per capirlo consideriamo l'equilibrio alla T di fusione, per il quale: $\Delta G_{Tm}^{fus} = 0$. Questo implica che:

$$\Delta G_{Tm}^{fus} = \Delta H_{Tm}^{fus} - T_m \Delta S_{Tm}^{fus} = 0 \leftrightarrow \Delta S_{Tm}^{fus} = \frac{\Delta H_{Tm}^{fus}}{T_m}$$

Allora, sostituendo nella prima equazione e raccogliendo a fattor comune l'entalpia:

$$\Delta G_T^{fus} = \Delta H_{T_{m,2}}^{fus} \left(1 - \frac{T}{T_{m,2}} \right)$$

Criterio di equilibrio per un sistema L-S

A questo punto, si è giunti alla relazione di equilibrio per questa tipologia di sistemi. In realtà la condizione sul potenziale continua a valere ma è poco utile. Si preferisce usare la solubilità (Quantità massima di soluto che si può disciogliere in una data quantità di solvente ad una temperatura data), la cui relazione è data dall'unione delle formule sopra dimostrate:

$$\ln x_2 \gamma_2 = -\frac{\Delta H_2^{fus}}{RT_{m,2}} \left(\frac{T_{m,2}}{T} - 1 \right)$$

$$\ln x_1 \gamma_1 = -\frac{\Delta H_1^{fus}}{RT_{m,1}} \left(\frac{T_{m,1}}{T} - 1 \right)$$

Dove di nuovo con 2 si intende il composto che ha anche la fase solida e con 1 il composto che ha sola fase liquida. x_2 è la frazione molare di solido che entra in soluzione nel liquido! Ecco che si ha una relazione che descrive, secondo T (a P fissata) la quantità di solido che solubilizza nel liquido. Poiché anche il liquido potrebbe solidificare, la relazione vale anche per il composto 1.

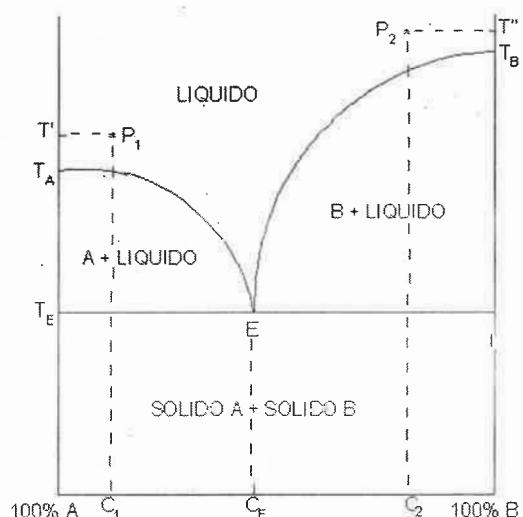
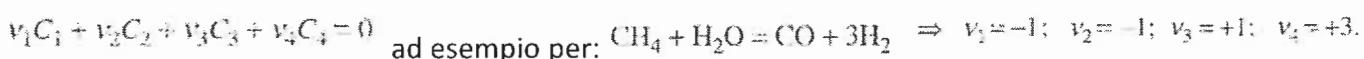


Diagramma di fase Liquido+Solido:

- Le curve seguono la funzione esponenziale decrescente
- Sotto E, il punto eutettico, si ha tutto solido. I due composti solidificano in cristalli differenti.
- Sopra E, si possono avere, in funzione della concentrazione, uno o l'altro composto liquido (o solido).
- In E si passa da liquido a solido senza che uno dei due composti solidifichi per primo

Equilibrio di reazione chimica

Quando si analizza una reazione chimica del tipo $A+B \rightarrow C+D$ si vanno a analizzare due aspetti: la termodinamica e la cinetica. La termodinamica di una reazione ne stabilisce la direzionalità (e quando si parla di direzionalità si parla di G) mentre la cinetica ne stabilisce la velocità. Per studiare una reazione chimica si fa uso della **coordinata di reazione** la quale descrive l'avanzamento della reazione in termini di moli. Per definirla consideriamo una generica reazione:



Ad esempio, immaginiamo che una certa quantità di 1 reagisca con 2 per dare 3 e 4. A mantenersi costante nel tempo è, per definizione stessa di numero stechiometrico (i vari v), il rapporto $\frac{dn_1}{v_1} / \frac{dn_2}{v_2}$:

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} \text{ and similarly: } \frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_3}{v_3}$$

Ora visto che questi rapporti sono fra loro uguali, si può definire la coordinata di reazione:

$$d\xi = dn_i / v_i$$

Per capirne il significato e l'utilità, andiamo a integrarla tra due istanti che chiamiamo iniziale e finale. Questi possono esser qualsiasi, non necessariamente l'inizio e la fine della reazione:

$$\int_0^{\xi} d\xi = \frac{1}{v} \int_{n^i}^{n^f} dn$$

$$\xi = \frac{1}{v} (n^f - n^i)$$

Questo porta alla riscrittura più comune per il componente i-esimo:

$$n_i^f = n_i^i + v_i \xi$$

La coordinata di reazione agisce come fosse una "velocità" sulla variazione del numero di moli di una specie. Se la reazione avviene in un sistema aperto attraverso il quale si possono aggiungere elementi:

$$\dot{n}_i^{out} = \dot{n}_i^{in} + v_i \dot{\xi}$$

Se infine vogliamo studiare l'andamento complessivo del numero di moli in termini del totale, si può sommare tutti i contributi:

$$\text{statico: } \sum n_i^{finale} = \sum n_i^{iniziale} + \varepsilon \sum v_i, \quad \text{dinamico: } \sum n_i^{out} = \sum n_i^{in} + \varepsilon \sum v_i$$

Ora, la coordinata di reazione può essere negativa o positiva, l'unico limite (ovvio) è che $n_i^{out/fin} \geq 0$.

La coordinata di reazione è un termine di fatto operativo, non necessariamente da calcolare, che permette una descrizione quantitativa della reazione nel suo insieme. Ovviamente nei conti per i reagenti si tiene la coordinata con il segno meno (si consumano) mentre per i prodotti il segno positivo (aumentano).

Costante di equilibrio

Per descrivere l'andamento di una reazione si è soliti studiarne l'equilibrio. Questo perché la coordinata di reazione non è molto pratica e nemmeno semplice da calcolare. Per un sistema la cui composizione cambia si ha:

$$d\underline{G} = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{Recall } \mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_{i \neq j}})$$

Il fatto che una specie si decomponga a favore di un'altra non altera la reazione. Poiché P e T sono costanti:

$$d\underline{G} = \sum_i \mu_i dn_i$$

Sostituendo l'espressione della coordinata di reazione e osservando che all'equilibrio $\underline{G}=0$:

$$d\underline{G} = \sum_i \mu_i v_i d\xi \quad \frac{d\underline{G}}{d\xi} = \sum_i \mu_i v_i = 0$$

che quindi diviene

Abbiamo una descrizione della coordinata di reazione in termini di qualcosa di misurabile. Si deve ancora fare qualche passaggio prima di definire la costante di equilibrio. Ricordando la definizione di fugacità e integrandola da uno stato standard ($^\circ$) a quello di interesse:

$$\int_{G_i^\circ}^{\mu} dG = RT \int_{f_i^\circ}^{\hat{f}_i} d\ln f_i \Rightarrow \mu - G_i^\circ = RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right] \Rightarrow \mu = G_i^\circ + RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right]$$

Sostituendo questo risultato nella relazione precedentemente trovata:

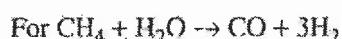
$$0 = \sum_i v_i \left\{ G_i^\circ + RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right] \right\}$$

or

$$0 = \sum_i v_i G_i^\circ + RT \sum_i v_i \ln \left[\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right]$$

Dove abbiamo introdotto il termine della energia di Gibbs allo stato standard $\sum v_i G_i^\circ$ che denoteremo ΔG_T° . Ora, come si calcola questa grandezza? La si può determinare dalle energie di formazione di Gibbs dei singoli reagenti:

$$\Delta G_T^\circ = \sum_i v_i G_i^\circ = \sum_{products} |v_i| \Delta G_{f,i}^\circ - \sum_{reactants} |v_i| \Delta G_{f,i}^\circ$$



$$\Delta G_T^\circ = \sum_i v_i G_i^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{CO}_{(g)}) + 3\Delta G_f^\circ(\text{H}_{(g)}) - \Delta G_f^\circ(\text{CH}_4) - \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)})$$

Questo ci porta a dire che:

$$\Delta G_T^\circ = \sum_i v_i \Delta G_{f,i}^\circ$$

Dove le singole energie di formazione $\Delta G_{f,i}^\circ$ sono tabulate per stati standard (298.15K e 1 bar). Di seguito si capirà come variare la T. Per quanto riguarda i valori tabulati, essi sono nulli per le specie che a condizioni standard si trovano sotto forma di molecole (tipo idrogeno).

Ora, riscrivendo il risultato precedente (nel riquadro grande) si ha che:

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = \sum_i v_i \ln \left[\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right]$$

poiché la somma dei logaritmi è il logaritmo dei prodotti. Questo ci porta definire la costante di equilibrio come:

$$\sum_{i=1}^{NC} v_i \ln \left[\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right] = \ln \left[\prod_{i=1}^{NC} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} \right]$$

Possiamo quindi introdurre il termine della costante di equilibrio:

$$K_a = \prod \left[\frac{\hat{f}_i^{v_i}}{f_i^o} \right]$$

All'equilibrio possiamo scrivere che, dalla prima equazione:

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

e infine, se consideriamo fasi gassose per reagenti e prodotti, assumiamo stato standard alla P di un bar e perciò $f^o = P = 1$ bar:

$$\prod \hat{f}_i^{v_i} = \exp(-\Delta G_T^\circ / RT)$$

Nota che questo vale solo a seguito di questa assunzione. Dobbiamo esser a 1bar! (e questa è la pressione alla quale le energie di formazione sono tabulate).

Equilibrio di reazione per soluzioni ideali

La costante di equilibrio con il suo andamento descrive in termini di T l'andamento della reazione. Ora, si era assunto, nella discussione precedente, l'idealità del gas. Una reazione però non avviene se non in presenza di specie chimiche diverse e siccome di solito l'energia necessaria per attivare una reazione è piuttosto alta, i reagenti sono spesso in fase gassosa. Allora si assumono soluzioni ideali di gas $\hat{f}_i^{is} = y_i \varphi_i P$ o gas ideali $\hat{f}_i^{is} = y_i P$.

Per una soluzione ideale in fase gassosa, la sostituzione della fugacità porta:

$$\prod \hat{f}_i^{v_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right) = K_a$$

$$(\prod \varphi_i^{v_i})(\prod y_i^{v_i})P^{\sum v_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right) = K_a$$

e siccome i vari termini φ_i sono uguali a 1 per le soluzioni ideali:

$$(\prod y_i^{v_i})P^{\sum v_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}\right) = K_a$$

Questa è la forma maggiormente utilizzata della costante di equilibrio.

Ora, resta il problema della valutazione della costante di equilibrio in stati diversi dello standard. Questo problema era già stato introdotto prima e è determinante per il calcolo della ΔG_T° . Per considerare gli effetti della temperatura si procede come di seguito illustrato.

Effetti della temperatura sulla deviazione dallo stato standard (cenni)

Per studiarli, applichiamo le consuete trasformazioni della termodinamica per la variazione di G nella T:

$$\frac{\partial(\Delta G / RT)}{\partial T} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P - \frac{\Delta G}{RT^2} = -\frac{\Delta S}{RT} - \left(\frac{\Delta H}{RT^2} - \frac{\Delta S}{RT} \right)$$

e questa porta all'equazione di Van't Hoff nelle sue formulazioni:

$$\boxed{\frac{\partial(\Delta G_T^\circ / RT)}{\partial T} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2}}$$

$$\boxed{\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = - \int_{T_R}^T \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} dT + \frac{\Delta G_R^\circ}{RT_R}}$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_R^\circ + \int_{T_R}^T \Delta C_p dT$$

Anche in questo caso si ha uno stato di riferimento (R=reference) dal quale si "parte". Questo stato è potenzialmente qualsiasi ma, essendo facile misurare l'entalpia allo stato di 1 bar e 298,15K e soprattutto essendo questi dati tabulati, ci riferiremo ad essi.

La presenza del Cp nell'integrale rende tutto più complicato, infatti il suo calcolo potrebbe essere piuttosto complesso. Per questo motivo useremo una formulazione semplificata.

Riscrivendo l'equazione di Van't Hoff nella forma generale:

$$\frac{\partial(\Delta G_T^\circ / RT)}{\partial T} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} = -\frac{\partial \ln(K_a)}{\partial T}$$

Supponiamo che l'entalpia allo stato standard sia indipendente dalla temperatura. Possiamo integrare direttamente ottenendo l'**equazione di Van't Hoff semplificata**:

$$\boxed{\ln\left(\frac{K_a}{K_{aR}}\right) = \frac{\Delta G_R^\circ}{RT_R} - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = \frac{-\Delta H_R^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R}\right)}$$

E' un metodo rapido ma semplificativo, non applicabile a range di T maggiori di +/- 100K. Quello che mostra di interessante è che per reazioni esotermiche ($\Delta H < 0$) la costante di equilibrio decresce e viceversa per le endotermiche. Questo implica che l'equilibrio di reazione si alza all'alzarsi della temperatura per endotermiche e viceversa per esotermiche (si abbassa per T che aumenta).

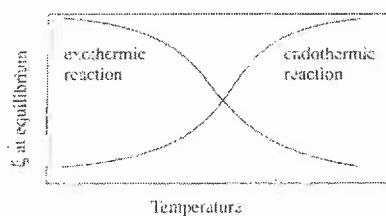


Figure 14.1 Qualitative behavior of equilibrium conversion for exothermic and endothermic reactions.

FENOMENI DI TRASPORTO NEI SISTEMI BIOLOGICI

Molti fenomeni di trasporto tipici del corpo umano sono spiegabili mediante le leggi della termodinamica. Fenomeni diffusivi, enzimatici sono alla base dei trasporti e l'idea alla base di questa sezione è quella di determinare quanto tempo è necessario al processo.

Fenomeni di trasporto: Diffusione e Convezione

Essenzialmente esistono due modi per trasportare materia (in realtà si ha trasporto di materia, temperatura, quantità di moto): convezione, trasporto associato al moto della materia nel suo complesso, e diffusione, associata al movimento randomico delle molecole.

La **diffusione** come anticipato deriva dai fenomeni di urto e interazioni tra molecole. Il movimento è randomico e una molecola segue una traiettoria di fatto casuale nel tempo. Il processo diffusivo è dovuto al movimento netto delle molecole attraverso un sistema. Chiaramente il processo diffusivo è influenzato da grandezza delle molecole, la temperatura, viscosità...

I processi diffusi sono visibili macroscopicamente quando il soluto si diffonde in un solvente, pensa ad esempio all'inchiostro nell'acqua. Più oggettivamente, i fenomeni diffusi evolvono sempre a favore del gradiente di concentrazione, ossia la diffusione avviene verso regioni meno concentrate di soluto. Poiché quindi il movimento netto delle molecole è diverso da zero, considerata una superficie chiusa e limitata, si può andare a definire il flusso della sostanza. (Il flusso può esser definito tanto per la materia quanto per il calore, la quantità di moto, per corpi di dimensioni maggiori delle molecole quali, ad esempio, le cellule).

La relazione tra flusso e fenomeni diffusivi è descritta dalla Prima Legge di Fick, trattata in seguito, la quale descrive bene un certo tipo di fenomeni, è cioè una legge costitutiva, descrive il comportamento di un materiale.

In una soluzione binaria, il legame tra il flusso diffusivo e il gradiente di concentrazione è descritto dal *coefficiente di diffusione binario* D_{ij} , dove i indica il soluto e j il solvente. Tale coefficiente è:

1. Dipendente da T e P
2. Dipendente dalla natura del solvente/soluto, nei gas è elevato, nei liquidi scende di circa 10-100 mila volte, nelle membrane biologiche è ancora più ridotto a seguito delle interazioni tra le molecole del soluto (proteine ad esempio) e la membrana.
3. La sua formulazione più recente è quella di Einstein:

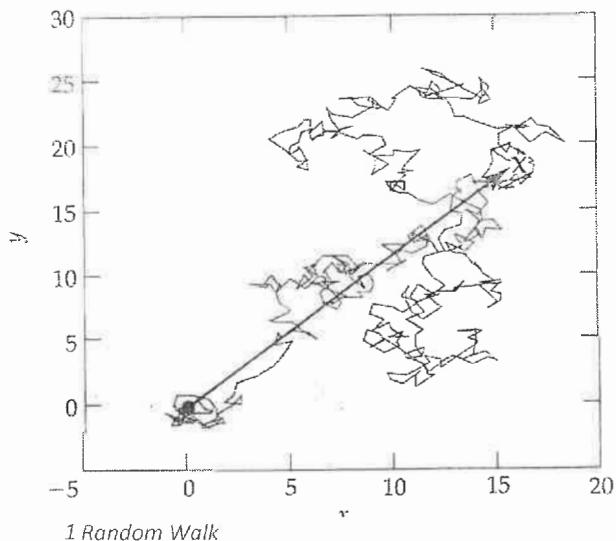
$$D_{ij} = \frac{\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle}{4t}$$

si nota che il tempo necessario alla diffusione aumenta con il quadrato della distanza (immaginando che il processo avvenga in due dimensioni, x e y), questo giustifica il fatto che i processi diffusivi sono molto svantaggiosi per trasporti "a lunga distanza", per i quali intervengono i processi convettivi.

4. La prima legge di Fick (usata in ambito biologico) in realtà fa uso di un coefficiente di diffusione binaria differente, che prende il nome di coefficiente di diffusione effettivo D_{eff} . Esso caratterizza la diffusione di una molecola in un'altra (ad esempio l'ossigeno in acqua) comprendendo però anche i fenomeni di interazione tra molecole costituenti ad esempio la membrana cellulare.

Range of Values for the Binary Diffusion Coefficient, D_{ij} , at Room Temperature

Diffusing quantity	Diffusion coefficients ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
Gases in gases	0.1 to 0.5
Gases in liquids	1×10^{-7} to 7×10^{-5}
Small molecules in liquids	1×10^{-5}
Proteins in liquids	1×10^{-7} to 7×10^{-7}
Proteins in tissues	1×10^{-7} to 7×10^{-10}
Lipids in lipid membranes	1×10^{-9}
Proteins in lipid membranes	1×10^{-10} to 1×10^{-12}



La convezione è un meccanismo di trasporto che interessa il sistema nel suo complesso, ossia il modo integrale del fluido (ad esempio in un vaso, si ha il flusso ematico, convezione, e i processi diffusivi a livello capillare). Il meccanismo è tanto più presente quanto la distanza di trasporto aumenta. In realtà convezione e diffusione sono sempre presenti, ma ci sono casi nei quali l'una può esser trascurata a favore dell'altra (sempre il sangue, a livello capillare continua a scorrere ma il trasporto avviene per fenomeni diffusivi, fenomeni che non avvengono a livello aortico). I fenomeni convettivi sono legati all'entità delle forze (tipicamente pressorie) agenti sul fluido in questione. Queste forze generano sforzi di taglio, essendo rivolte nella direzione del flusso e dunque ortogonali alla sezione del condotto. Chiaramente, l'applicazione di queste forze unite ai gradienti di concentrazione originano i fenomeni di moto (trasporto) tipicamente interessanti per i tessuti biologici.

Viene ora spontaneo cercare di capire come caratterizzare la prevalenza di uno piuttosto che un altro tipo di moto. Si è detto che la velocità del flusso è un primo indicatore per la dominanza della diffusione o della convezione, se diminuisce aumenta la diffusione e viceversa. Per parlare di velocità di un fluido è necessario introdurre il concetto di viscosità.

La viscosità si definisce come la misura della resistenza del fluido al flusso. Per fluido puro, essa dipende termodinamicamente da temperatura e pressione e questo ci fa capire che i gas avranno una viscosità minima, mentre per i liquidi sarà decisamente maggiore. Il calcolo non è banale, infatti per i fluidi si usa la legge di Newton per la viscosità, ma anche questa è una legge costitutiva, per le miscele è ancora diversa.

Ricordando la definizione di **densità**, ossia quanto le molecole sono impacchettate in uno stato di materia e ricordando che essa varia in funzione di P e T, si può andare a definire la **viscosità cinematica** come il rapporto viscosità/densità:

TABLE 1.2

Range of Values for Viscosity, Density, and Kinematic Viscosity at Room Temperature

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

	Viscosity, $\mu (\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1})$	Density, $\rho (\text{g cm}^{-3})$	Kinematic viscosity, $\nu = \mu/\rho (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$
Gases	10^{-4}	0.001	0.1
Liquids			
Water	0.01	1.0	0.01
Glycerol	10	1	10
Blood	0.03	1.2	0.025

La viscosità cinematica misura l'efficienza del trasporto di quantità di moto. In un sistema meccanico, le forze generano moti e il moto è associato a una certa quantità di moto. Analogamente, per un fluido lo spostamento di esso sposta anche i vettori che ne definiscono la velocità e le masse, da qui il concetto di flusso di quantità di moto. Si nota che la viscosità cinematica è l'analogo per la quantità di moto del coefficiente di diffusione: le unità di misura sono le stesse! Questo ci dice che tale parametro descrive come la quantità di moto "diffonde" nel sistema.

Esiste una relazione di proporzionalità tra energia, massa, quantità di moto trasportata, riassumibile in:

$$\left(\begin{array}{l} \text{Flux of quantity} \\ \text{being transported} \end{array} \right) \propto - \left(\begin{array}{l} \text{Gradient of quantity} \\ \text{being transported} \end{array} \right).$$

Il segno meno serve a indicare il fatto che il trasporto avviene secondo gradiente di concentrazione da zona più concentrate a zone meno concentrate.

Numeri di Reynolds

Come si è detto, la viscosità dipende da temperatura e pressione per un fluido puro; segue la legge di Newton per diversi casi ma, per i casi reali (miscele) non è modellata da tale legge. Si rende necessaria l'introduzione di alcuni coefficienti: i numeri di Reynolds.

Tali numeri sono rapporti tra forze: quelle che si oppongono al flusso (viscose) e quelle che tendono a mantenerlo (inerzie):

$$Re = \frac{\text{inertial forces/volume}}{\text{viscous forces/volume}} = \frac{\rho v^2/L}{\mu v/L^2} = \frac{\rho Lv}{\mu},$$

dove L è la lunghezza caratteristica e V è la velocità caratteristica.

La grande utilità del numero di Reynolds è che sopra certi valori il flusso cambia radicalmente da laminare a turbolento, con conseguenti problematiche. Nel corpo umano il flusso è tipicamente laminare.

Quantificazione dell'importanza relativa di diffusione e convezione

Si è detto che si vuole capire quale delle due avviene, quale delle due prevale. Si è detto che velocità e distanza influiscono sullo spostamento verso l'uno o l'altro fenomeno. Nei sistemi biologici la convezione interviene quando la diffusione sarebbe troppo lenta. Ciò nonostante, questo non può essere un criterio oggettivo ma solo generale, infatti i tessuti biologici sono così particolari da dover considerare per essi situazioni molto differenti. La dominanza dell'uno o dell'altro processo dipende fortemente dalla situazione e può esser valutata in due modi. Il primo è mediante il numero di Peclet:

$$Pe = \frac{\text{Mass transport by convection}}{\text{Mass transport by diffusion}} = \left(\frac{L^2}{D_{ij}} \right) \left(\frac{v}{L} \right) = \frac{vL}{D_{ij}},$$

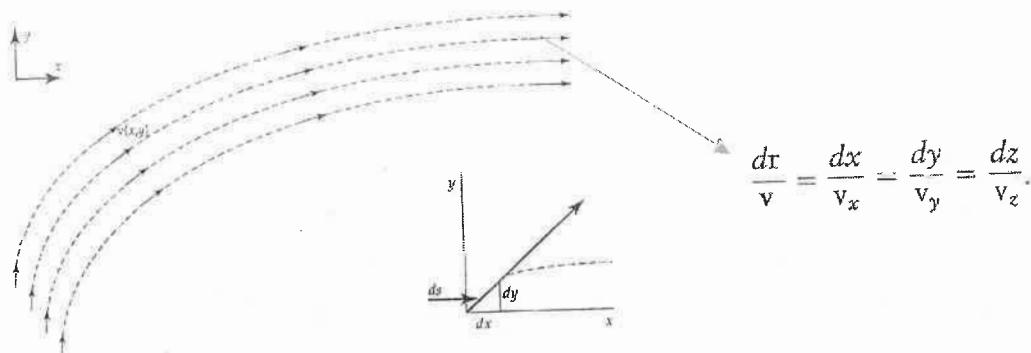
dove L è la lunghezza caratteristica e V è la velocità caratteristica (in genere la media). Quando il numero è molto minore di 1, la diffusione domina sulla convezione (è ossia più rapida), viceversa, se il rapporto è molto maggiore di 1, si avrà la dominanza della convezione.

Si può dimostrare che il numero di Peclet è anche dato dal rapporto tra i tempi caratteristici dei fenomeni.

CONCETTI BASE DELLO STUDIO DEL MOTO DEI FLUIDI

L'idea è quella di giungere alla formalizzazione dell'andamento delle velocità (e con esse della quantità di moto). Nota la variazione di velocità di un fluido nel suo percorso è possibile definire le relazioni relative agli sforzi di taglio e pressioni.

Per rappresentare l'andamento della velocità di un fluido si fa uso delle linee di flusso. Esse sono traiettorie disegnate tangenti alla velocità punto per punto. Esse sono disegnate a partire dalla definizione di tangente stessa, ossia variazione di spazio lungo un asse sulla variazione di velocità:



E' possibile, a partire dall'equazione sopra riportata, ricostruire le traiettorie descritte dai vettori velocità in funzione dei punti dello spazio.

Conservazioni di massa e quantità di moto

Un sistema fluidodinamico, per la sua descrizione, necessita di bilanci (relazioni di conservazione) di massa e quantità di moto, di equazioni costitutive (che modellano l'andamento per una certa famiglia di fluidi/materiali) e condizioni di contorno.

Il bilancio di massa può esser scritto come:

$$[\text{Rate of accumulation of mass in control volume}] = [\text{Flow of mass into control volume}] - [\text{Flow of mass out of control volume}].$$

Dove per scriverlo si è supposto un volume fisso nel quale passa una certa quantità di flusso nel tempo. In generale, questa formulazione non è valida. In essa, infatti, manca il componente relativo alla formazione di nuove specie chimiche (nel caso si presentino reazioni). Tuttavia, questa eventualità esula dalla nostra trattazione.

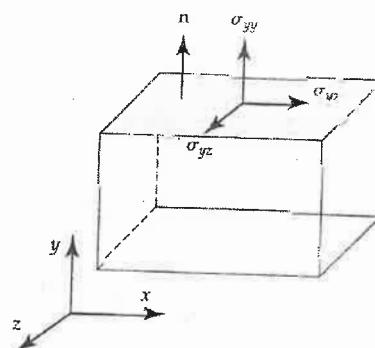
Per la quantità di moto si può scrivere il bilancio:

$$[\text{Rate of momentum accumulation}] = [\text{Rate of momentum flow to control volume}] - [\text{Rate of momentum flow from control volume}] + [\text{Sum of forces acting on control volume}].$$

La qdm in meccanica è solitamente $m*v$, ma in fluidodinamica si preferisce definirla come prodotto densità per velocità ρv , rendendola di fatto intensiva e potendo così definire il flusso di quantità di moto come il prodotto di essa (in termini di densità) per la portata volumetrica del fluido.

Forze in ambito fluidodinamico

Le forze agenti su un volume fissato sono, in fluidodinamica, forze di volume e forze di superficie. Le forze di volume agiscono sul corpo nel suo insieme, mentre le forze di superficie agiscono sulle superfici del corpo stesso. In ogni caso per una forza è possibile definire la corrispondente tensione in termini di forza per unità di area. La matrice che rappresenta il tensore delle tensioni è formata da 9 termini, 3 per ogni direzione dello spazio. Perché? Perché ogni forza che genera stress può agire su un piano (e ve ne sono 3) e in direzione concorde all'asse normale al piano, ortogonale e concorde a uno o all'altro asse (e sono 3), da qui $3 \times 3 = 9$ la dimensione della matrice tensore. I singoli sforzi costituenti le coordinate dei tensori sono in genere definite come σ_{ij} dove "i" indica il piano di azione della forza e j la direzione di essa:



Anche guardando il cubo in figura si osserva che esistono:

1. Sforzi tangenziali (o di taglio) : agenti tangenti alla superficie
2. Sforzi ortogonali alle superfici: con indici uguali

Le proprietà fondamentali dei tensori dei fluidi sono:

1. Gli stress e i momenti sono in equilibrio in ogni punto: Le forze agenti su due superfici differenti adiacenti sono uguali e opposte.
2. Il tensore è una matrice simmetrica: è sufficiente conoscere 6 valori di sforzi agenti sul volume considerato

Infine, si va fare un ulteriore passo verso la forma finale del tensore dei fluidi. Si fa l'ipotesi che un fluido non possa resistere a sforzi di taglio, sicché se sollecitato mediante essi, comincia a scorrere. Inoltre, un fluido, è soggetto a sforzi normali alle superfici che sono esclusivamente di natura pressoria e agenti solo sulle superfici dell'elemento di volume. Allora il tensore si riduce a:

$$\sigma = -pI + \tau.$$

Dove I è la matrice identità e T è la matrice degli sforzi di taglio (tangenti). Il segno – è introdotto per una convenzione sui segni che viene fatta: le forze di compressione sono negative.

La forza totale agente sulla superficie è data dall'integrazione:

$$F = \int_S \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} dS.$$

Condizioni al contorno

Per semplicità di comprensione, si assuma un condotto cilindrico nel quale il fluido scorre. Si vuole definire le condizioni relative superficie-fluido nei punti di contatto (pareti). Per esse si ipotizza che:

1. La velocità sia zero nei punti di contatto
2. La pressione sia la medesima sulla superficie interna del condotto

Ve ne sono altre in realtà, ma per il momento bastano queste.

FLUIDOSTATICA

Siamo dunque in grado di definire le relazioni della fluidostatica. In essa un fluido e ogni suo elemento di volume sono statici. Le uniche forze agenti sulle superfici sono pressorie e gravitazionali. Poiché siamo in condizioni statiche:

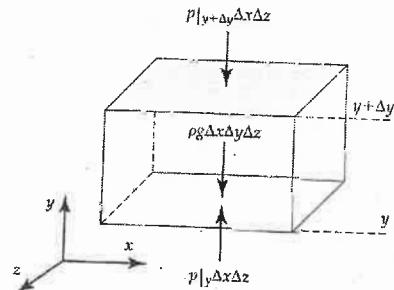
$$\mathbf{F}_g + \mathbf{F}_p = 0.$$

Lungo le 3 direzioni dello spazio (pensa a un cubo di dimensioni $\Delta x, \Delta y, \Delta z$):

$$x \text{ direction } (p|_x - p|_{x+\Delta x})\Delta y \Delta z = 0,$$

$$y \text{ direction } -\rho g \Delta x \Delta y \Delta z + (p|_y - p|_{y+\Delta y})\Delta x \Delta z = 0,$$

$$z \text{ direction } (p|_z - p|_{z+\Delta z})\Delta x \Delta y = 0.$$



La gravità agisce solo lungo y e essendo una forza peso è definita come prodotto g per la massa dell'elemento, ossia densità per volume. Portando al limite si ha:

$$\frac{(p|_x - p|_{x+\Delta x})}{\Delta x} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial x} = 0,$$

$$-\rho g + \frac{(p|_y - p|_{y+\Delta y})}{\Delta y} = 0, \quad \Rightarrow \quad -\rho g - \frac{\partial p}{\partial y} = 0,$$

$$\frac{(p|_z - p|_{z+\Delta z})}{\Delta z} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial z} = 0.$$

Che in forma compatta, le equazioni si riducono a:

$$\rho g - \nabla p = 0.$$

Se la pressione è uniforme nelle direzioni x e z, ovvero se si ha un semplice colonna di fluido resta la **legge di Stevino**:

$$\boxed{\frac{dp}{dy} = -\rho g. \quad \Rightarrow \quad p = p_0 - \rho gy.}$$

Nella seconda formulazione, si è integrato ponendo $p=p_0$ per $y=0$.

Infine, riarrangiando la relazione integrale delle forze agenti su una superficie (sez. tensori) per le forze pressorio si può derivare che le forze dovute a pressione sono:

$$\mathbf{F}_p = - \int_V \nabla p \, dV. \quad \Rightarrow \quad \mathbf{F}_p = -\rho g V_p.$$

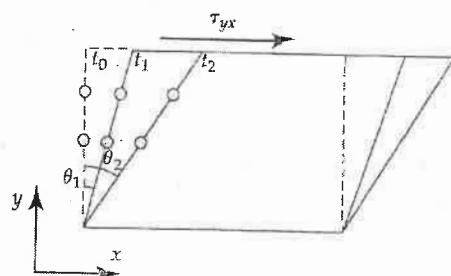
La seconda formulazione è conosciuta come **legge di Archimede** e deriva dal fatto che $\rho g = \nabla p$ per un fluido (o meglio, per un solido in esso).

RELAZIONI COSTITUTIVE

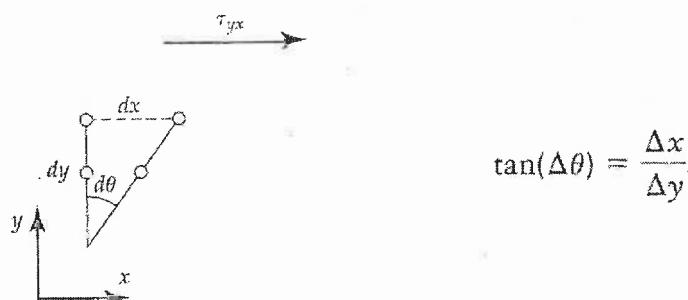
Legge di Newton per la viscosità

La legge di Newton è una rappresentazione euristica di quella che è la relazione tra stress e gradiente di velocità. Essa è valida per (pochi in realtà) tipi di fluidi.

Per derivarla, si è fatto un ragionamento "grafico". Per riconoscere l'entità di uno sforzo agente su una superficie, immaginando di vincolare ad esempio la base di un solido, si va a misurare in funzione della tensione di taglio la variazione dell'angolo tra le superfici del solido stesso. L'intensità della deformazione è così definita come $\frac{d\theta}{dt}$.



L'entità di deformazione è correlata al gradiente di velocità. Per capire come, consideriamo la tangente dell'angolo θ , come se la deformazione (ricorda, per un fluido si parla di scorrimento, si usa un modello solido per semplicità di comprensione) fosse di natura geometrica:



Dove per Δx si è intesa la deformazione lungo x, analogo per y. Per variazioni di angolo infinitesime ($\Delta\theta \ll 1$) si ha che:

$$\tan(\Delta\theta) \approx \Delta\theta.$$

Ora, la posizione x di ogni punto è data dal prodotto velocità (lungo x) per tempo, sicché la variazione di angolo è:

$$\Delta\theta = \frac{v_x|_{y+\Delta y} \Delta t - v_x|_y \Delta t}{\Delta y} = \frac{(v_x|_{y+\Delta y} - v_x|_y) \Delta t}{\Delta y} = \frac{\Delta v_x \Delta t}{\Delta y}, \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta\theta}{\Delta t} = \frac{\Delta v_x \Delta t}{\Delta t \Delta y} = \frac{\Delta v_x}{\Delta y}.$$

E a questo punto è semplice passare al limite:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{dv_x}{dy}.$$

A sinistra si ha la variazione dello sforzo di taglio, a destra la variazione di velocità.

Il gioco è quasi fatto. Ora, una relazione costitutiva è in generale nella forma: $\tau_{yx} = f(\dot{\gamma}_x)$.

Ossia tensione funzione della variazione di velocità (il gamma). Una prima riformulazione della relazione fondamentale sopra riportata è appunto quella di Newton, che assume l'andamento delle tensioni come funzioni lineari del gradiente di velocità, di pendenza pari alla viscosità μ :

$$\boxed{\tau_{yx} = \mu \dot{\gamma}_x = \mu \frac{dv_x}{dy}},$$

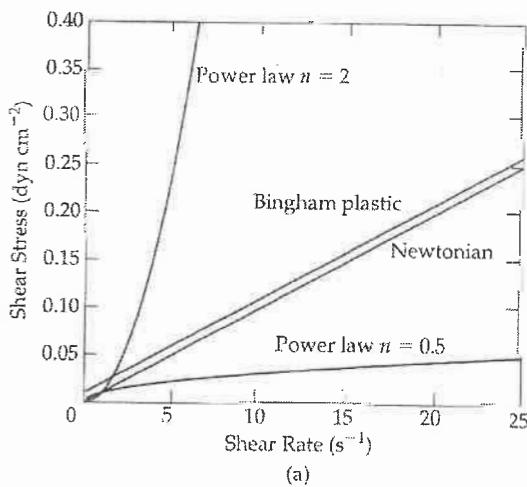
Un fluido che segue questa legge è detto fluido Newtoniano.

Fluidi non Newtoniani

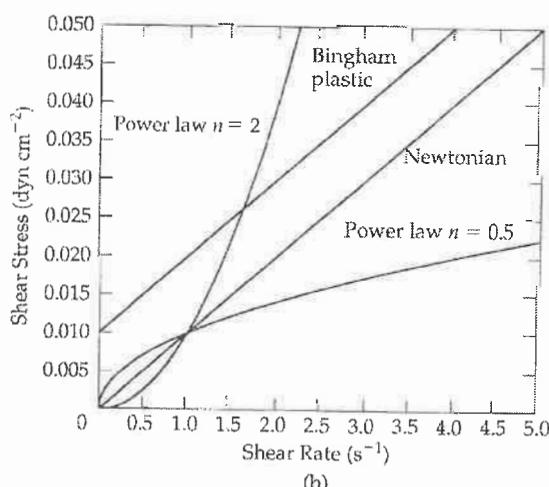
Come anticipato, la stragrande maggioranza dei fluidi reali non segue la relazione di Newton, anzi, segue andamenti completamente diversi. Per i fluidi non newtoniani, la viscosità dipende dal gradiente di velocità:

$$\eta_{app}(T, p, \dot{\gamma}_x) = \frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}_x}.$$

Prende il nome di viscosità apparente in quanto non è possibile definire una viscosità unica per il fluido ma si deve considerare le condizioni di utilizzo. In altre parole, il rapporto tra sforzi di taglio e gradiente di velocità dipende dal gradiente di velocità stesso.



(a)



(b)

I grafici introducono alcuni tipi di fluidi. In particolare si ha:

1. Fluidi perfettamente Newtoniani, con viscosità costante
2. Plastiche di Bingham: i quali non si comportano come fluidi (non scorrono) fino a quando non si ha una certa entità di sforzo di taglio
3. Fluidi con viscosità in relazione esponenziale: per essi, la viscosità ha un andamento esponenziale e differisce enormemente dall'andamento della viscosità newtoniana. Per $n=0.5$ si ha un esempio di pseudoplastica (ie. Liquido sinoviale), mentre per $n=2$ si ha un esempio di fluido dilatante (ie. Miscela di amido e acqua)

Fluidi a legge esponenziale

lez. 07.06

I fluidi a relazione esponenziale sono molto simili, come modello, ai reali. Pertanto per essi si dedica una sezione a parte. Sono i fluidi del punto 3 del paragrafo precedente. Per essi, la viscosità apparente è definita dalla relazione:

$$\eta_{app} = m |\dot{\gamma}_x|^{n-1}$$

dove la variazione della viscosità apparente è funzione del gradiente di velocità nel punto (questo gradiente è anche detto velocità di taglio).

I coefficienti m e n dipendono dal tipo di fluido, in particolare ne è adimensionale ma le udm di m dipendono dal valore di n , infatti essendo n all'esponente, m ha dimensione ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{n-2}$). I valori di n sono assunti:

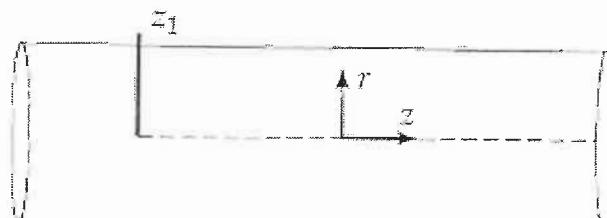
- $n=1$: fluidi Newtoniani
- $n>1$: fluidi pseudoplastici
- $n<1$: fluidi dilatanti

Flussi laminari e turbolenti

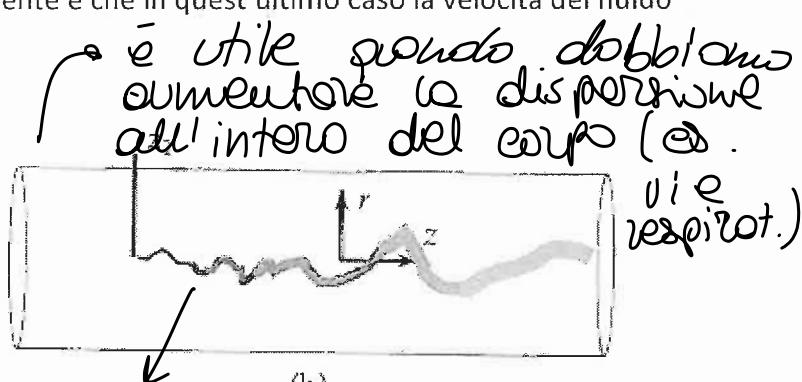
perfettamente riproducibile
FLUSSI LAMINARE E TURBOLENTI → è difficile da descrivere

I fluidi hanno un comportamento variabile in funzione della velocità di scorrimento. Per velocità basse, le linee di flusso sono rette e la velocità del flusso è indipendente dal tempo. In questa condizione, parliamo di **flusso laminare (a)**. All'aumentare della velocità, moto delle molecole costituenti il fluido diviene sempre più turbolento, finché esso non risulta del tutto stocastico (randomico), si parla di **flusso turbolento (b)**. Tale variazione da flusso laminare a turbolento dipende dalla velocità, dal raggio del condotto e dalle proprietà del fluido stesso. Per comprendere meglio i fenomeni diffusivi/convettivi dei quali si era discusso in precedenza, un flusso laminare viaggia a velocità che facilitano la diffusione, mentre nel caso turbolento è la convezione ad essere favorita.

Un'importante differenza tra fluido laminare e turbolente è che in quest'ultimo caso la velocità del fluido dipende dal tempo, dall'istante di osservazione.



(a)
si lavora + spesso
con questo



(b)
è un moto non prevedibile,
le molecole non ha mai
le stesse traiettoria

Per discriminare oggettivamente se un fluido è laminare o turbolento, si fa uso del **numero di Reynolds**:

$$\text{è ADIMENSIONALE} \leftarrow \text{Re} = \frac{\rho v L}{\mu} \xrightarrow{\substack{\text{densità} \\ \text{viscosità}}}$$

dove oltre a densità e viscosità ($\text{g cm}^{-3} \text{s}^{-1}$), è presente anche L , lunghezza caratteristica e v , velocità caratteristica, in genere assunta come la media. Per lunghezza caratteristica s'intende la dimensione nella quale si sviluppa il capo di velocità, nel caso delle tubature è il **diametro**. Per condotti di forma non circolare si usa una conversione in quello che viene chiamato **diametro idraulico**.

$$D_b = \frac{4(\text{Cross-sectional area})}{\text{Perimeter}}$$

$\rightarrow \text{Re} > 4000 \rightarrow$ molto turbolento, sensibile alla rugosità della sup.

Un flusso in un condotto cilindrico è laminare per $\text{Re} < 2100$. Per Re maggiori il fluido giunge in una zona di transizione dove si hanno solo episodi isolati o comunque circoscritti di turbolenza e infine giunge al regime turbolento propriamente detto. Oltre alla velocità, la forma dei condotti contribuisce a rendere il fluido turbolento (curve o angoli) e, ricordando la definizione di Re in termini di forze, anche ovviamente il rapporto relativo tra le forze d'inerzia e le forze legate alla viscosità.

TABLE 2.3

Human Airway Dimensions, Velocities, and Reynolds Numbers

Generation	Internal diameter (cm)	Length (cm)	Quiet breathing ($Q = 0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$)		Vigorous breathing ($Q = 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$)	
			\bar{v} (cm s^{-1})	Re	\bar{v} (cm s^{-1})	Re
Trachea	1.80	12.0	197	2,325	790	9,324
1	1.22	4.76	215	1,719	859	6,876
2	0.83	1.90	235	1,281	941	5,124
3	0.56	0.76	250	921	1,002	3,684
4	0.45	1.27	202	594	809	2,376
5	0.35	1.07	161	369	643	1,476
10	0.13	0.46	38	32	151	12.7
15	0.066	0.20	4.4	1.9	17.8	7.6
20	0.045	0.083	0.3	0.09	1.2	0.37

Source: Reproduced from Ref. [18], with permission of www.annualreviews.org © 1977.

TABLE 2.4

→ il sangue nel corpo ha sempre un comportamento laminare

Dimensions, Velocities, and Reynolds Numbers in the Canine Cardiovascular System

Vessel	Internal diameter (cm)	Length (cm)	Peak blood velocity (cm s^{-1})	Re _{peak}	Mean blood velocity (cm s^{-1})	Re _{mean}
Ascending Aorta	1.5	5	120	4,500	20	750
Descending Aorta	1.3	20	105	3,400	20	648
Abdominal Aorta	0.9	15	55	1,250	15	341
Femoral Artery	0.4	10	100	1,000	10	100
Arteriole	0.005	0.15	75	0.09	0.5–1	0.0006–0.0012
Capillary	0.0006	0.06	7	0.001	0.02–0.17	$2.86–24.3 \times 10^{-6}$
Venule	0.004	0.15	35	0.035	0.2–0.5	0.0002–0.0005
Inferior Vena Cava	1.0	30	25	700		
Main Pulmonary Artery	1.7	3.5	70	3,000	0.15	6.43

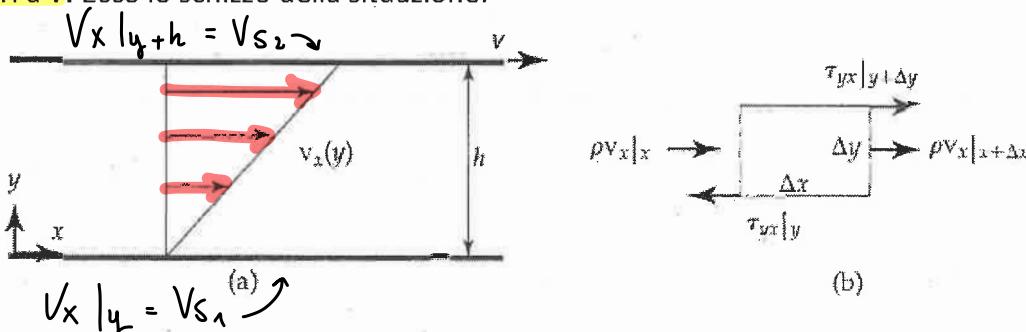
APPLICAZIONI DEL BILANCIO DI QUANTITA' DI MOTO: MODELLAZIONE DI FLUSSI

Il numero di problemi relativi ai flussi che si possono risolvere in modo analitico è piuttosto limitato. Per fare i conti, si modellano delle situazioni ideali sulle quali si vanno poi a mettere delle condizioni di contorno per la risoluzione delle equazioni differenziali.

Flusso indotto dallo scorrimento di un piano

Consideriamo un flusso laminare che avviene tra due piani. Uno di essi è fermo mentre l'altro si muove in una direzione lungo x a una velocità fissata V . In questa situazione, le uniche forze presenti sono quelle tangenziali indotte dal piano che scorre, sicché si avranno solo tensioni di taglio. Non vi sono gradienti di pressione, gli effetti di bordo sono trascurabili (i piani sono molto estesi), le velocità sono costante lungo x punto per punto, mentre varia lungo y .

Inoltre, siccome ci si pone in condizioni di "non scivolamento", la velocità per $y=0$ è nulla, mentre per $y=h$ è massima e pari a V . Ecco lo schizzo della situazione:



Consideriamo quindi un volume di controllo rettangolare e per esso scriviamo il bilancio di quantità di moto:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Sum of forces acting} \\ \text{in the } x \text{ direction} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Rate of momentum} \\ \text{flow out at } x + \Delta x \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Rate of momentum} \\ \text{flow in at } x \end{array} \right]$$

In forma analitica:

$$(T_{yx|y+\Delta y} - T_{yx|y}) \Delta x \Delta z = (p v_x v_{x|x+\Delta x} - p v_x v_{x|x}) \Delta y \Delta z.$$

Rate → portata di quantità di moto

dove a sinistra abbiamo tensioni per superfici, pertanto forze, mentre a destra abbiamo le qdm in termini di densità per velocità il tutto moltiplicato per la sezione del condotto. Nota che l'analisi dimensionale porta ad avere a destra dell'uguale una dimensione di $\text{Kg} \cdot \text{m} / \text{s}^2$, l'unità di misura delle forze.

Poiché la velocità non cambia lungo x per ipotesi, alla quota y fissata si ha l'annullamento delle velocità per x per $x+\Delta x$, sicché la parte destra dell'equazione è pari a zero.

Ora, si vuole avere una legge in termini di y , vorremmo valutare la variazione di velocità e tensioni lungo quest'asse. Per farlo, dividiamo per $\Delta x \Delta y \Delta z$ per avere:

$$\frac{T_{yx|y+\Delta y} - T_{yx|y}}{\Delta y} = 0.$$

Passando al limite e ricordando la definizione di derivata:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f(t + \Delta t) - f(t)}{\Delta t} = \frac{df}{dt} \Rightarrow \frac{d\tau_{yx}}{dy} = 0.$$

Ora, per proseguire si fa l'ipotesi che il fluido sia Newtoniano e si fa utilizzo delle ipotesi delle condizioni di contorno:

$$\begin{aligned} y = 0 & \quad v_x = 0, \\ y = h & \quad v_x = V. \end{aligned}$$

Integrando la relazione trovata, risulta chiaro che affinché la derivata sia nulla, allora le tensioni di taglio devono essere costanti. Nell'ipotesi di fluido Newtoniano:

$$\tau_{yx} = \mu \frac{dv_x}{dy} = C_1.$$

L'integrazione di questa equazione porta a:

$$v_x = \frac{C_1}{\mu} y + C_2.$$

ma per le condizioni di contorno, si ha che per $y=0$ la velocità è 0 se e solo se $C_2=0$, mentre per $y=h$, la velocità è V se e solo se:

$$C_1 = \mu \frac{V}{h}.$$

Abbiamo quindi la relazione del campo di velocità lungo y :

$$v_x = V \frac{y}{h}.$$

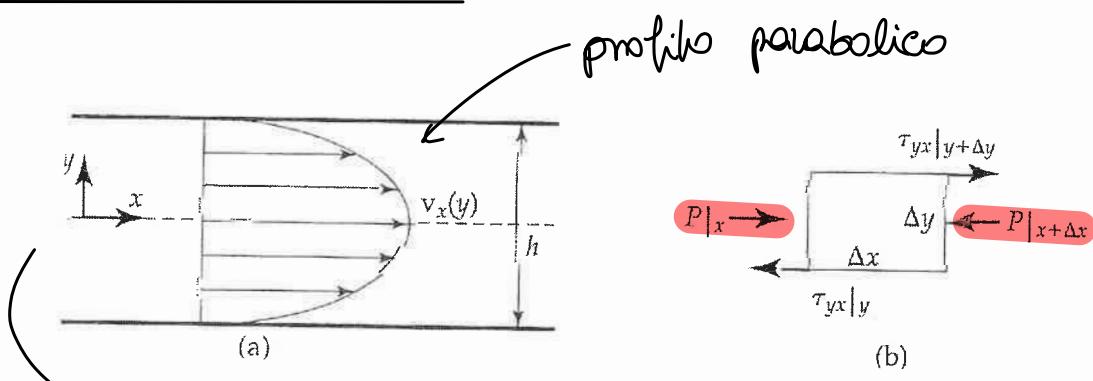
E da essa ricaviamo l'entità della tensione lungo y dall'ipotesi di fluido Newtoniano:

$$\tau_{yx} = \mu \frac{dv_x}{dy} \Big|_{y=h} = \mu \frac{V}{h}.$$

Pertanto, gli sforzi di taglio sono positivi nella direzione di x e sono la causa del flusso, concorde poi con essi (in questo caso).

Flusso originato da gradiente di pressione in un condotto rettangolare

Il flusso in questo caso è indotto da un gradiente di pressione tra i due estremi del condotto che, come anticipato dal titolo, ha sezione rettangolare. L'idea è quella di capire come le tensioni di taglio e il flusso sono influenzati dalla geometria del condotto. Consideriamo un condotto di altezza h e larghezza w :



Si mantiene l'**ipotesi di non scivolamento**, sicché **si deve avere la velocità nulla sulle pareti del condotto** ($y=+/- h/2$). Inoltre, si assume che:

1. La pressione varia solo nella direzione del flusso
2. La densità del fluido è costante, è incomprimibile
3. Il flusso è stazionario, velocità, tensioni e pressioni non cambiano nel tempo
4. Il fluido è Newtoniano
5. Il fluido è completamente "esteso", ossia si assume che $h \ll w$, in modo che il fluido si sviluppi sul piano, in 2 dimensioni
6. Gli effetti di bordo sono trascurabili
7. Il flusso è laminare

La 1 e la 5 implicano che esista solo tensione di taglio a alimentare il flusso agente lungo x e tale tensione bilancia la pressione. Con solo componente di taglio, la velocità ha un'unica componente, lungo x e siccome il fluido è considerato "esteso" allora le tensioni di taglio e le velocità lungo x a una certa quota non cambiano, perciò la velocità è funzione della sola quota y e il flusso netto di qdm lungo x è nullo.

Poiché le pareti non si muovono, le velocità oltre a esser nulla sui bordi ha un andamento simmetrico rispetto al centro del condotto, motivo per cui si è presa l'origine al centro di esso.

Assumiamo quindi un volume di controllo. Per esso si osserva subito che se il flusso della qdm deve esser nullo e il flusso è stazionario, la somma delle forze deve essere pari a zero. Poiché agiscono sole forze pressoriose e tangenziali, il bilancio di qdm è:

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

Dividendo per $\Delta x \Delta y \Delta z$ e portando al limite per Δx e Δy , Δz va a zero (non vi sono termini per esso) e si ha:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{d\tau_{yx}}{dy}.$$

La pressione è funzione della sola posizione x , mentre lo sforzo di taglio è funzione di y , con leggi del tipo:

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{dg(y)}{dy}.$$

Ora, entrambe le parti di questa equazione sono uguali se e solo se la derivata della pressione e della tensione è uguale a una certa costante, diciamo C_1 . Costante perché se così non fosse non si avrebbe pressione o tensione funzione di una sola variabile (x o y che sia). Consideriamo la pressione, integrando la quantità di sinistra:

$$p = C_1 x + C_2.$$

La pressione può esser ben determinata in entrata e in uscita. Se ipotizziamo che per $x=x_0$, $p=p_0$ e per $x=x_L$, $p=p_L$, in modo che $\Delta p = (p_0 - p_L)$ e $x_0 - x_L = L$ la lunghezza considerata in analisi, la pressione la possiamo definire, in un punto x come:

$$p = p_0 + \frac{\Delta p}{L} (x_0 - x),$$

In modo che l'equazione differenziale di partenza divenga:

$$-\frac{\Delta p}{L} = \frac{d\tau_{yx}}{dy}.$$

Ora, integrando:

$$\tau_{yx} = -\frac{\Delta p}{L}y + C_3.$$

Le tensioni non sono note ai bordi, ma le velocità sì. Nell'ipotesi di fluido newtoniano sostituiamo la tensione con la corrispettiva definizione in termine di velocità:

$$\mu \frac{dv_x}{dy} = -\frac{\Delta p}{L}y + C_3.$$

E integrando:

$$v_x = -\frac{\Delta p}{2\mu L}y^2 + \frac{C_3}{\mu}y + C_4.$$

Ora si applicano le ipotesi di contorno. Per averle si deve avere necessariamente che $C_3=0$ mentre $C_4 = \Delta ph^2/8\mu L$. Il profilo di velocità diviene:

$$v_x = \frac{\Delta ph^2}{8\mu L} \left(1 - \frac{4y^2}{h^2} \right).$$

profilo parabolico

E si nota che la velocità è simmetrica attorno $y=0$. Questa viene spesso usata come ipotesi di simmetria anche in trattazioni successive.

Alcune osservazioni sui risultati. La velocità descrive un andamento parabolico con massimo per $y=0$ pari a:

distanza fra i 2 piatti

$$v_{\max} = \frac{\Delta ph^2}{8\mu L},$$

lunghezza

profilo massimo di velocità

Nota come la velocità sia linearmente dipendente dalla pressione, in relazione quadratica diretta con lo spessore del condotto e inversamente proporzionale a viscosità e lunghezza. Il campo di velocità può esser riscritto come:

$$v_x = v_{\max} \left(1 - \frac{4y^2}{h^2} \right).$$

La portata volumetrica può esser quindi calcolata come l'integrale della velocità attraverso la sezione di condotto, ossia:

$$Q = \int_{-h/2}^{h/2} \int_0^w v_x dz dy = v_{\max} w \int_{-h/2}^{h/2} \left(1 - \frac{4y^2}{h^2} \right) dy \implies Q = v_{\max} w \left(y - \frac{4y^3}{3h^2} \right) \Big|_{-h/2}^{h/2} = \frac{2v_{\max} wh}{3}.$$

ampiezza

area di passaggio
↳ $w = \text{ampiezza}$

velocità media

è definita come la velocità media per la sezione di passaggio

Ora, la velocità media nel condotto è:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{A} \int_A v_x dA = \frac{1}{wh} \int_{-h/2}^{h/2} \int_0^w v_x dz dy,$$

Riconosciamo come ultimo termine la forma integrale della portata volumetrica. Possiamo quindi riscrivere come:

$$Q = \langle v \rangle wh.$$

Inoltre, rispetto alla velocità massima, usando le relazioni appena trovate per la portata, la velocità media è semplicemente:

$$\langle v \rangle = \frac{2}{3} v_{\max} \cdot \langle v \rangle = \frac{Q}{A}$$

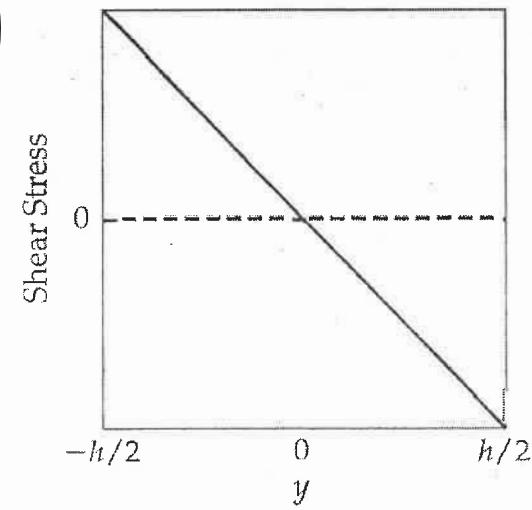
Infine, poiché il coefficiente C3 è pari a zero, la tensione di taglio ha un andamento descritto da:

sforzo di taglio
applicato al
fluido

$$\tau_{yx} = -\frac{\Delta p}{L} y$$

E' interessante osservare che la tensione è positiva per $y < 0$
e negativa per $y > 0$ e ha un andamento lineare come il
grafico mostra:

Caduta di
pressione tra
ingresso e uscita

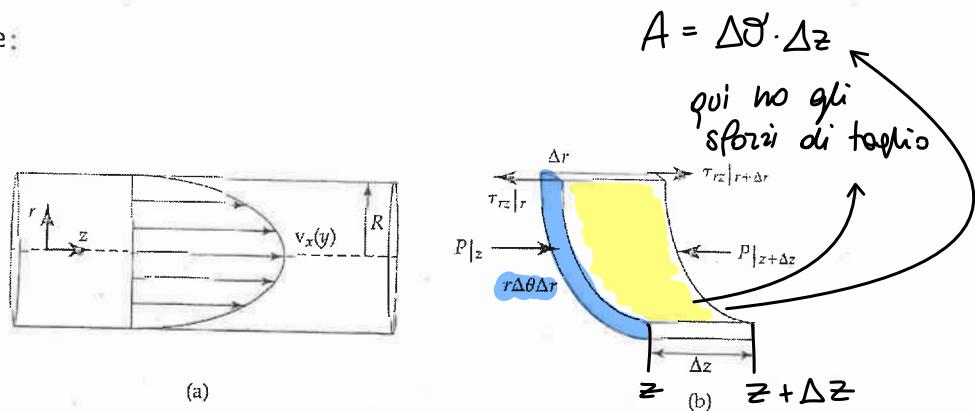


Flusso attraverso un canale cilindrico generato da gradiente di pressione

Consideriamo un flusso generato da un gradiente di pressione per un fluido Newtoniano in flusso laminare che scorre in un cilindro. Usiamo le coordinate cilindriche per rappresentare la situazione e facciamo alcune assunzioni:

1. La velocità dipende solo dalla coordinata r e non da z
2. La velocità avrà un andamento simmetrico rispetto all'asse del cilindro

Abbiamo la situazione:



E scriviamo il bilancio di quantità di moto:

$$\underbrace{(p|_z - p|_{z+\Delta z})r\Delta\theta\Delta r}_{\text{forze di pressione}} + \underbrace{((r + \Delta r)\tau_{rz}|_{r+\Delta r} - r\tau_{rz}|_r)\Delta\theta\Delta z}_{\text{sforni di taglio}} = 0.$$

Dividendo per $r\Delta\theta\Delta r\Delta z$ (il volume di un elemento infinitesimo) si ha:

$$-\frac{p|_{z+\Delta z} - p|_z}{\Delta z} + \frac{(r + \Delta r)\tau_{rz}|_{r+\Delta r} - r\tau_{rz}|_r}{r \Delta r} = 0.$$

Portando al limite per Δr e Δz che tendono a zero, usando la definizione di derivata si ha che:

$$\frac{dp}{dz} = \frac{1}{r} \frac{d(r\tau_{rz})}{dr}$$

→ mi descrive il moto all'interno di un cilindro

Notare che questa equazione è l'analogo in coordinate cilindriche dell'equazione alle derivate per la sezione rettangolare.

Ora la componente a sinistra è una funzione di z , mentre a destra si ha una funzione di r . Come già visto in precedenza, le due quantità per essere uguali devono essere costanti. Perciò a sinistra si ha che:

$$\frac{dp}{dz} = C_1.$$

E la variazione di pressione in z non è altro che il gradiente di pressione sulla lunghezza L , quelle che sono anche dette perdite di carico, ossia:

$$-\frac{dp}{dz} = \frac{\Delta p}{L},$$

Dove $\Delta p = p_0 - p_L$ e L è la distanza tra i due punti di misura delle pressioni e il segno meno è inserito perché la variazione è una perdita di pressione. Sostituendo nell'equazione differenziale per avere:

$$\frac{1}{r} \frac{d(r\tau_{rz})}{dr} = -\frac{\Delta p}{L}.$$

Ora si moltiplica a destra e sinistra per r e si integra rispetto r per ottenere:

$$\tau_{rz} = -\frac{\Delta pr}{2L} + \frac{C_2}{r} \quad \rightarrow \quad \tau_{rz} = -\frac{\Delta pr}{2L}$$

Siccome la tensione deve esser nulla (simmetrie) per r=0, allora C2 deve esser zero. Si guardi la forma riscritta senza C2: le tensioni variano linearmente. Per studiare il campo di velocità, per la legge di Newton sulla viscosità:

$$\tau_{rz} = \mu \frac{dv_z}{dr}.$$

La variazione di velocità è quindi:

$$\frac{dv_z}{dr} = -\frac{\Delta pr}{2\mu L}.$$

Si integra rispetto a r per avere:

$$v_z = -\frac{\Delta pr^2}{4\mu L} + C_3.$$

e si pone la condizione di contorno di "non scivolamento" per r=R e si ha, risolvendo per C3:

$$C_3 = \frac{\Delta p R^2}{4\mu L}.$$

Inserendo quindi C3 nell'equazione di v_z e riarrangiando:

$$v_z = \frac{\Delta p R^2}{4\mu L} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right).$$

Velocità massima

paraboloidale

E notiamo che la velocità è una funzione parabolica del raggio con un valore massimo per r=0 che è:

$$v_{\max} = \frac{\Delta p R^2}{4\mu L}.$$

La velocità media è in coordinate cilindriche è l'integrale della velocità nella sezione attraversata dal fluido diviso la sezione del cilindro stesso:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{A} \int_A v_z dA = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R \int_0^{2\pi} v_z r d\theta dr.$$

Pertanto, la **velocità media** è, usando i risultati precedentemente trovati nell'integrale:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{2} v_{\max}$$

Infine, la **portata volumetrica** è:

$$Q = \frac{\Delta p \pi R^4}{8 \mu L}$$

ho un legame diretto fra la pressione e la portata

→ velocità media per area (πR^2)

Questa funzione della portata prende il nome di **legge di Poiseuille**. La cosa più importante di essa è la forte dipendenza dal raggio della portata, che porta a grandi variazioni di essa per piccole variazioni di raggio.

Ci si può chiedere quanto "lungo" deve esser il condotto per riuscire ad avere una modellazione veritiera della situazione, ossia dopo quale lunghezza il flusso si stabilizza in un andamento parabolico. Questa è la lunghezza di entrata L_e definita e misurata per fluidi Newtoniani con flusso laminare in sezione cilindrica:

$$L_e = 0.058 D Re,$$

Dove D è il diametro del cilindro.

FLUIDODINAMICA APPLICATA AL FLUSSO EMATICO

Misurazione della viscosità del sangue

La misurazione della viscosità può essere fatta in modi differenti, utilizzando viscosimetri, reometri, o criteri empirici.

Ora, esistono dei criteri empirici che graficano l'andamento della viscosità e modellano poi un certo andamento. Per i nostri scopi è sufficiente conoscere la **legge di Casson** per la viscosità del sangue:

$$\eta_N = \eta_p (1 + 2.5 Hct + 7.35 Hct^2)$$

Dove con Hct s'intende la percentuale di ematocrito del sangue.

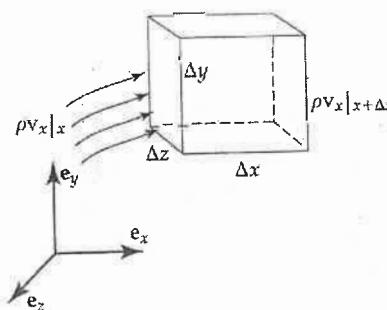
E' importante ricordare che il sangue è un fluido non newtoniano prodotto dalla somma di un fluido newtoniano (plasma) e uno non (restante). Per certe situazioni esso si comporta come un newtoniano ma sono casi molto particolari. Ciò nonostante, i modelli sopra descritti per il flusso di fluido in condotti cilindrici sono una discreta approssimazione dell'andamento del sangue nei vasi.

GENERALIZZAZIONE DELLA MODELLAZIONE FLUIDODINAMICA

Gli esempi visti finora sono molto particolari e specifici. Si vuole trovare una modalità più generale per risolvere i sistemi più complessi del mondo reale, in una, due o tre dimensioni. L'idea è quella di ottenere due equazioni descrittive del bilancio di massa e quantità di moto in termini di un elemento infinitesimo di volume indipendentemente dalle dimensioni del sistema nel quale esso è posto. Poi si usa il calcolo vettoriale per formalizzare i risultati in diversi sistemi di coordinate.

Forma differenziale del bilancio di massa in tre dimensioni: LEGGE DI CONTINUITÀ'

Consideriamo un elemento di volume infinitesimo, nel quale passano delle generiche linee di campo di velocità e quindi un certo flusso di materia nel tempo.



Avevamo scritto il bilancio di massa come:

$$\begin{array}{c} \text{Accumulo} \\ \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} \right] = \left[\text{Flow rate of mass into control volume} \right] - \left[\text{Flow rate of mass from control volume} \right]. \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Entrata} \\ \left[\rho v_x|_x - \rho v_x|_{x+\Delta x} \right] \Delta y \Delta z \\ + \left[\rho v_y|_y - \rho v_y|_{y+\Delta y} \right] \Delta x \Delta z \\ + \left[\rho v_z|_z - \rho v_z|_{z+\Delta z} \right] \Delta x \Delta y. \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Uscita} \\ \left[\rho v_x|_{x+\Delta x} - \rho v_x|_x \right] \Delta y \Delta z \\ - \left[\rho v_y|_{y+\Delta y} - \rho v_y|_y \right] \Delta x \Delta z \\ - \left[\rho v_z|_{z+\Delta z} - \rho v_z|_z \right] \Delta x \Delta y. \end{array} \quad (3.2.1)$$

Per un elemento di volume cubico, la massa è il prodotto della densità per il volume dell'elemento $\Delta x \Delta y \Delta z$.

Il flusso di massa è il prodotto della densità per la velocità (locale generalmente) per la sezione trasversale attraversata dal flusso, per ogni asse si ha:

$$\Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho}{\partial t} = [\rho v_x|_x - \rho v_x|_{x+\Delta x}] \Delta y \Delta z + [\rho v_y|_y - \rho v_y|_{y+\Delta y}] \Delta x \Delta z \\ + [\rho v_z|_z - \rho v_z|_{z+\Delta z}] \Delta x \Delta y.$$

Dividendo per il volume di controllo $\Delta x \Delta y \Delta z$ si ha che:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{(\rho v_x|_x - \rho v_x|_{x+\Delta x})}{\Delta x} + \frac{(\rho v_y|_y - \rho v_y|_{y+\Delta y})}{\Delta y} + \frac{(\rho v_z|_z - \rho v_z|_{z+\Delta z})}{\Delta z}.$$

Portando al limite questo risultato e usando la definizione di derivata si ha che:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left(\frac{\partial \rho v_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho v_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho v_z}{\partial z} \right).$$

Questo è il bilancio di massa in coordinate cartesiane.

Usando le regole dell'algebra, il risultato precedentemente trovato può esser riscritto in forma compatta. La componente a destra dell'uguaglianza è il un gradiente nelle tre direzioni:

$$\nabla = \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z},$$

dove sono stati messi in evidenza i vettori della base canonica in tre dimensioni. Riconosciamo la definizione di divergenza della variazione di massa per unità di area, ρv , ossia il prodotto scalare:

$$\nabla \cdot (\rho v) = \frac{\partial \rho v_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho v_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho v_z}{\partial z}.$$

Allora possiamo ottenere la legge di continuità:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\rho v) &= \nabla \cdot \nabla p + \rho \nabla \cdot \nabla \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} &+ \nabla \cdot (\nabla p) = -\rho \nabla \cdot \nabla \end{aligned}$$

L'interpretazione fisica è la seguente. Il risultato è questo: la variazione di densità di un fluido nel tempo è pari alla divergenza della densità per la velocità. Ora il termine a sinistra indica la variazione di densità nel tempo, ossia la variazione di massa nell'unità di volume nel tempo. A destra troviamo la variazione di flusso di massa nell'unità di tempo, quindi si ha un'associazione del concetto di flusso con il concetto di variazione.

TABLE 3.1

The Conservation of Mass (Continuity Equation)

derivata della
densità nel
tempo

derivata
della densità
nello spazio

$$\text{Rectangular coordinates } (x, y, z) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\left(\frac{\partial \rho v_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho v_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho v_z}{\partial z} \right)$$

$$\text{Cylindrical coordinates } (r, \theta, z) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\left(\frac{1}{r} \frac{\partial(\rho r v_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho v_\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} \right)$$

$$\text{Spherical coordinates } (r, \theta, \phi) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial(\rho r^2 v_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(\rho v_\theta \sin \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(\rho v_\phi)}{\partial \phi} \right)$$

Equazione di continuità per fluidi incomprimibili

Per un fluido incomprimibile, la densità è fissata costante, ma questo implica che:

$$\nabla \cdot v = 0.$$

useremo sempre
l'i poter di
fluido incompi-
mibile

A temperatura costante, tutti i fluidi singoli sono incomprimibili, mentre le soluzioni sono incomprimibili se "ben mescolate". I gas sono incomprimibili se le loro velocità sono inferiori a quella del suono. In generale però, se ci sono importanti gradienti di temperatura l'ipotesi di incomprimibilità non può esser fatta.

Quindi questo risultato ci dice che se vogliamo eseguire il calcolo delle velocità per fluidi incomprimibili, ci basta porre il prodotto scalare $\nabla \cdot v$ uguale a zero (densità è costante e ha senso semplificarla). Per due dimensioni di ottiene:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0.$$

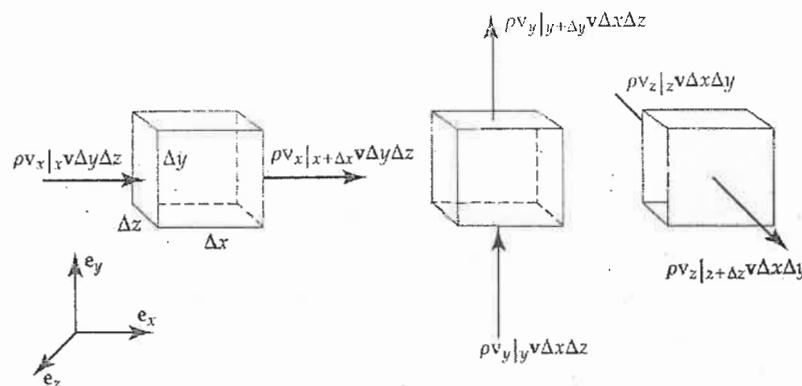
Forma generale del bilancio di quantità di moto

Il bilancio di quantità di moto (Accumulo=Entrata – Uscita + Forze di volume e superficie) è molto simile al bilancio di massa, con eccezione che la qdm è una grandezza vettoriale:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Rate of momentum} \\ \text{accumulation} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Rate of momentum} \\ \text{flow in} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Rate of momentum} \\ \text{flow out} \end{array} \right] + \sum \text{forces.} \quad (3.3.1)$$

Consideriamo il volume di controllo come già assunto, immerso in un sistema generico, quindi:

$$m \cdot a = F$$



Costruiamo i singoli termini. Per esso, l'accumulo (variazione nel tempo di qdm per volume) di quantità di moto è:

$$\left(\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} \right) \Delta x \Delta y \Delta z = \frac{m V}{t}$$

Per quanto riguarda il flusso di qdm, esso deriva dal moto stesso del fluido ed è il prodotto della portata volumetrica (velocità per area) per la quantità di moto per unità di volume $\rho \mathbf{v}$ (come avevamo già osservato nel caso del cilindro). Pertanto il flusso totale di quantità di moto (entrata e uscita) è:

$$(\rho \mathbf{v} v_x|_x - \rho \mathbf{v} v_x|_{x+\Delta x}) \Delta y \Delta z + (\rho \mathbf{v} v_y|_y - \rho \mathbf{v} v_y|_{y+\Delta y}) \Delta x \Delta z + (\rho \mathbf{v} v_z|_z - \rho \mathbf{v} v_z|_{z+\Delta z}) \Delta x \Delta y.$$

Andiamo quindi a sostituire per avere:

$$\Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = \Delta x \Delta y \Delta z \left[\frac{(\rho \mathbf{v} v_x|_x - \rho \mathbf{v} v_x|_{x+\Delta x})}{\Delta x} + \frac{(\rho \mathbf{v} v_y|_y - \rho \mathbf{v} v_y|_{y+\Delta y})}{\Delta y} + \frac{(\rho \mathbf{v} v_z|_z - \rho \mathbf{v} v_z|_{z+\Delta z})}{\Delta z} \right] + \sum F.$$

Portando al limite per lunghezze $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ che tendono a zero si ha che:

$$dV \frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = -dV \left[\frac{\partial \rho v_x \mathbf{v}}{\partial x} + \frac{\partial \rho v_y \mathbf{v}}{\partial y} + \frac{\partial \rho v_z \mathbf{v}}{\partial z} \right] + \sum F,$$

dove con dV si intende la variazione infinitesima di volume $dxdydz$. Ora, abbiamo ottenuto un'equazione vettoriale, la quale può esser scritta in modo più semplice. Il termine tra parentesi quadre è, come abbiamo visto in modo simile per la massa, la **divergenza**:

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

Sostituendo tale risultato nell'equazione di partenza:

$$dV \left[\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) \right] = \sum F.$$

Ora, la divergenza $\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v})$ può esser scritta come:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} + \mathbf{v} \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}).$$

E sostituendo questo risultato espandendo la derivata rispetto al tempo del momento si ha:

$$dV \left[\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} + \boxed{\mathbf{v} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \cdot (\rho \mathbf{v})} \right] = \sum F.$$

Ora, il terzo e quarto termine dell'equazione sono nulli, infatti sono la somma dei due termini della legge di continuità, quindi si annullano. Allora l'equazione si semplifica a:

termine associato al tempo \rightarrow variazione di velocità nel tempo

$$dV \left[\widehat{\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right] = \sum F.$$

termine associato allo spazio \rightarrow velocità che cambia nello spazio

Si noti che il primo componente, la derivata della velocità nel tempo, è l'accelerazione del fluido. Il suo significato è che a causa delle forze, il fluido accelera (niente di nuovo se ci si pensa). Anche la seconda, il prodotto scalare del vettore \mathbf{v} per il gradiente del vettore stesso, è un'accelerazione (accelerazione convettiva).

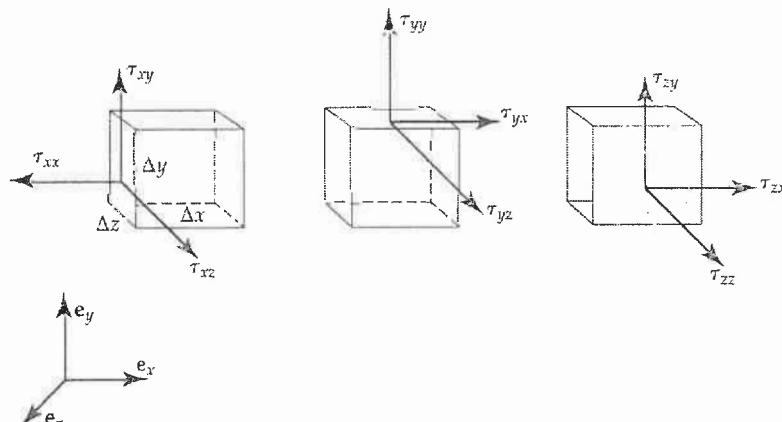
Ora lavoriamo sulle forze. Si era detto che le forze sono di superficie F_s e volume F_b . Come forza di volume (che in generale sono dovute all'interazione con un campo), consideriamo solo la componente di gravità, ossia:

$$F_b = F_g = \rho g \Delta x \Delta y \Delta z.$$

Le forze di superficie invece possono essere di pressione e di viscosità. Come si era già detto, la pressione si applica normalmente alle superfici, mentre la viscosità origina tensioni di taglio. Quindi il tensore (somma di forze di pressione e viscosità) si era già detto essere:

$$\sigma = \tau - I p,$$

Dove appunto si ricorda che la viscosità è una funzione dello spazio, generalmente cambia nelle tre direzioni dello spazio. La pressione è una forza sempre normale e isotropa, quindi è semplicemente un'identità il cui segno meno è dato dal fatto che si usa la convenzione di forze negative se di compressione. Graficamente abbiamo:



Mentre espandendo la matrice del tensore (nelle coordinate della canonica) e usando la notazione a pedici:

$$\sigma_{ij} = \begin{vmatrix} \tau_{xx} - p & \tau_{yx} & \tau_{zx} \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} - p & \tau_{zy} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \tau_{zz} - p \end{vmatrix}$$

Quindi se vogliamo conoscere la forza netta, non ci resta che moltiplicare per la superficie. Ad esempio, lungo x avremo 4 forze: una di pressione e 3 di taglio:

$$F_{S_x} = -[p|_{x+\Delta x} - p|x] \Delta y \Delta z + [\tau_{xx}|_{x+\Delta x} - \tau_{xx}|_x] \Delta y \Delta z + [\tau_{yx}|_{y+\Delta y} - \tau_{yx}|_y] \Delta x \Delta z + [\tau_{zx}|_{z+\Delta z} - \tau_{zx}|_z] \Delta x \Delta y.$$

per y e per z analogamente:

$$F_{S_y} = -[p|_{y+\Delta y} - p|_y] \Delta x \Delta z + [\tau_{xy}|_{x+\Delta x} - \tau_{xy}|_x] \Delta y \Delta z + [\tau_{yy}|_{y+\Delta y} - \tau_{yy}|_y] \Delta x \Delta z + [\tau_{zy}|_{z+\Delta z} - \tau_{zy}|_z] \Delta x \Delta y$$

$$F_{S_z} = -[p|_{z+\Delta z} - p|_z] \Delta x \Delta y + [\tau_{xz}|_{x+\Delta x} - \tau_{xz}|_x] \Delta y \Delta z + [\tau_{yz}|_{y+\Delta y} - \tau_{yz}|_y] \Delta x \Delta z + [\tau_{zz}|_{z+\Delta z} - \tau_{zz}|_z] \Delta x \Delta y.$$

Mettendo insieme tutte le forze e raccogliendo il volume sui tre assi si ha:

$$F_{S_x} = \Delta x \Delta y \Delta z \left[-\frac{p|_{x+\Delta x} - p|x}{\Delta x} + \frac{\tau_{xx}|_{x+\Delta x} - \tau_{xx}|_x}{\Delta x} + \frac{\tau_{yx}|_{y+\Delta y} - \tau_{yx}|_y}{\Delta y} + \frac{\tau_{zx}|_{z+\Delta z} - \tau_{zx}|_z}{\Delta z} \right],$$

$$F_{S_y} = \Delta x \Delta y \Delta z \left[-\frac{p|_{y+\Delta y} - p|_y}{\Delta y} + \frac{\tau_{xy}|_{x+\Delta x} - \tau_{xy}|_x}{\Delta x} + \frac{\tau_{yy}|_{y+\Delta y} - \tau_{yy}|_y}{\Delta y} + \frac{\tau_{zy}|_{z+\Delta z} - \tau_{zy}|_z}{\Delta z} \right],$$

$$F_{S_z} = \Delta x \Delta y \Delta z \left[-\frac{p|_{z+\Delta z} - p|_z}{\Delta z} + \frac{\tau_{xz}|_{x+\Delta x} - \tau_{xz}|_x}{\Delta x} + \frac{\tau_{yz}|_{y+\Delta y} - \tau_{yz}|_y}{\Delta y} + \frac{\tau_{zz}|_{z+\Delta z} - \tau_{zz}|_z}{\Delta z} \right].$$

Portando al limite per $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ e riscrivendo in forma vettoriale quanto trovato si ha che:

$$\begin{aligned} F &= \mathbf{e}_x F_x + \mathbf{e}_y F_y + \mathbf{e}_z F_z \\ &= -dV \left(\mathbf{e}_x \frac{\partial p}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial p}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial p}{\partial z} \right) + dV \mathbf{e}_x \left(\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \right) \\ &\quad + dV \mathbf{e}_y \left(\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} \right) + dV \mathbf{e}_z \left(\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right). \end{aligned}$$

Per scrivere in modo più compatto, notiamo che la prima parentesi, quella delle parentesi, è il gradiente della pressione ∇p . I componenti della viscosità (τ) sono invece il prodotto scalare (divergenza) del gradiente della base per il tensore delle tensioni di viscosità: $\nabla \cdot \tau$. Allora unendo finalmente tutte e due le parti dell'equazione:

$$dV \left[\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} \right] = dV [-\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho g].$$

A questo punto i dV si può semplificare per ottenere la **conservazione della quantità** di moto:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \nabla \cdot \mathbf{v} = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho g.$$

Si noti che nel caso di assenza di moto, gli unici termini che "sopravvivono" sono quelli legati alla statica, ossia:

$$\nabla p = \rho g.$$

TABLE 3.2

Conservation of Linear Momentum

Rectangular coordinates

x component

$$\rho \left[\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right] = \rho g_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \left[\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \right] \quad (3.3.18a)$$

y component

$$\rho \left[\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right] = \rho g_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \left[\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} \right] \quad (3.3.18b)$$

z component

$$\rho \left[\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right] = \rho g_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \left[\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right] \quad (3.3.18c)$$

Cylindrical coordinates

r component

$$\rho \left[\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} - v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right] = \rho g_r - \frac{\partial p}{\partial r} + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial (r \tau_{rr})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta r}}{\partial \theta} - \frac{\tau_{\theta \theta}}{r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} \right] \quad (3.3.19a)$$

θ component

$$\rho \left[\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right] = \rho g_\theta - \frac{\partial p}{\partial \theta} + \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \tau_{\theta \theta})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta \theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{z\theta}}{\partial z} \right] \quad (3.3.19b)$$

z component

$$\rho \left[\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right] = \rho g_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial (r \tau_{zz})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} \right] \quad (3.3.19c)$$

Spherical coordinates

r component

$$\begin{aligned} \rho \left[\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} - \frac{v_\theta^2 + v_\phi^2}{r} \right] &= \rho g_r - \frac{\partial p}{\partial r} + \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \tau_{rr})}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \tau_{\theta r}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{\phi r}}{\partial \phi} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \tau_{\phi \theta}}{\partial \phi} - \frac{\tau_{\theta \theta} + \tau_{\phi \phi}}{r} \right] \end{aligned} \quad (3.3.20a)$$

component

$$\rho \left[\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta}}{r \sin \theta} + \frac{v_r v_\phi \cot \theta}{r} + \frac{\tau_{rr} \cos \theta}{r} \right] = \rho g_r - \frac{\partial p}{\partial r} \\ + \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \tau_{rr}}{\partial r^2} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \tau_{r\phi}}{\partial \phi} + \frac{\tau_{r\theta}}{r} + \frac{\tau_{r\phi}}{r} - \frac{\cot \theta}{r} T_{inh} \right] \quad (3.3.2.3b)$$

ϕ component

$$\rho \left[\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta}}{r \sin \theta} + \frac{v_r v_\phi}{r} + \frac{v_\theta v_r \cot \theta}{r} \right] = \rho g_\theta - \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial p}{\partial \theta} \\ + \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \tau_{r\theta}}{\partial r^2} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \tau_{\theta\phi}}{\partial \phi} + \frac{\tau_{r\theta}}{r} + \frac{\tau_{\theta\phi}}{r} \right] \quad (3.3.2.3c)$$

Equazioni di Navier-Stokes per un fluido newtoniano incompressibile

Nell'**ipotesi di fluido newtoniano incompressibile**, si può scrivere la legge di Newton per la viscosità come (non dimostrato):

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad \longrightarrow \quad \tau = \mu (\nabla v + (\nabla v)^T),$$

Ora, questa è una relazione non del tutto generalizzata, ma per gli scopi biologici è sufficiente. In forma vettoriale è nella forma, non dimostrata, sulla destra.

Ora, sostituendo questa equazione nelle equazioni dei tensori delle tensioni di taglio si ha:

TABLE 3.3

Shear-Stress Tensor for an Incompressible Newtonian Fluid

Rectangular coordinates

$$\begin{aligned} \tau_{xx} &= 2\mu \frac{\partial v_x}{\partial x} \\ \tau_{xy} = \tau_{yx} &= \mu \left(\frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \\ \tau_{xz} = \tau_{zx} &= \mu \left(\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \\ \tau_{yy} &= 2\mu \frac{\partial v_y}{\partial y} \\ \tau_{yz} = \tau_{zy} &= \mu \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \\ \tau_{zz} &= 2\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{aligned}$$

Cylindrical coordinates

$$\begin{aligned} \tau_{rr} &= 2\mu \frac{\partial v_r}{\partial r} \\ \tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} &= \mu \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} \left(\frac{v_r}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right) \\ \tau_{rz} = \tau_{zr} &= \mu \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \\ \tau_{\theta\theta} &= 2\mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_r}{r} \right) \\ \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} &= \mu \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} \right) \\ \tau_{zz} &= 2\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{aligned}$$

Spherical coordinates

$$\begin{aligned} \tau_{rr} &= 2\mu \frac{\partial v_r}{\partial r} \\ \tau_{rm} = \tau_{mr} &= \mu \left(r \frac{\partial v_r}{\partial r} \left(\frac{v_r}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right) \\ \tau_{r\phi} = \tau_{\phi r} &= \mu \left(r \frac{\partial v_\phi}{\partial r} \left(\frac{v_r}{r} \right) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} \right) \\ \tau_{rm} &= 2\mu \left(r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} \right) \\ \tau_{r\phi} = \tau_{\phi r} &= \mu \left(\frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial v_\phi}{\partial r} \left(\frac{v_r}{r} \right) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} \right) \\ \tau_{\phi\phi} &= 2\mu \left(\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\phi}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r} + \frac{v_\theta \cot \theta}{r} \right) \end{aligned}$$

Ora, la **forma finale dell'equazione di Navier-Stokes**, compatta deriva dalle equazioni generali con sostituite le tensioni di taglio secondo Newton:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho g.$$

Abbiamo i termini di accelerazione a sinistra, mentre a destra in ordine si ha il gradiente di pressione (F superficiali), le tensioni taglio dovute alla viscosità secondo Newton e infine il contributo associato alla gravità. Queste equazioni, purtroppo, se non in casi particolarmente semplici non sono risolvibili se non con metodi computazionali.

Navier-Stokes Equation for an Incompressible Fluid

Rectangular coordinates

x direction

$$\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left[\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right] + \rho g_x \quad (3.3.26a)$$

y direction

$$\rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left[\frac{\partial^2 v_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial z^2} \right] + \rho g_y \quad (3.3.26b)$$

z direction

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] + \rho g_z \quad (3.3.26c)$$

Cylindrical coordinates

r direction

$$\rho \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta v_r}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{v_z v_r}{r} \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (rv_r)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_r}{\partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right] + \rho g_r \quad (3.3.27a)$$

θ direction

$$\rho \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right) = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial (rv_\theta)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2} \right] + \rho g_\theta \quad (3.3.27b)$$

z direction

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta v_z}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] + \rho g_z \quad (3.3.27c)$$

Spherical coordinates

r direction

$$\begin{aligned} \rho \left[\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta v_r}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{v_\phi v_r}{r \sin \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} - \frac{v_\theta^2 + v_\phi^2}{r} \right] &= -\frac{\partial p}{\partial r} + \rho g_r \\ &+ \mu \left[\left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 v_r}{\partial \phi^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} - \frac{2}{r^2} v_\theta \cot \theta - \frac{2}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} \right] \end{aligned} \quad (3.3.28a)$$

θ direction

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_\phi v_\theta}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\theta}{\partial \phi} + \frac{v_\theta v_r}{r} - \frac{v_\phi^2 \cot \theta}{r} \right) &= -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \mu \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \right) \right. \\ &\left. + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \phi^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta}{r^2 \sin^2 \theta} - \frac{2 \cos \theta}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} \right] + \rho g_\theta \end{aligned} \quad (3.3.28b)$$

φ direction

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial v_\phi}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\phi}{\partial r} + \frac{v_\theta v_\phi}{r} \frac{\partial v_\phi}{\partial \theta} + \frac{v_\phi v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} + \frac{v_\phi v_r}{r} + \frac{v_\theta v_\phi}{r} \cot \theta \right) &= -\frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial p}{\partial \phi} + \mu \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v_\phi}{\partial r} \right) \right. \\ &\left. + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial v_\phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 v_\phi}{\partial \phi^2} + \frac{2}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial v_\theta}{\partial \phi} - \frac{v_\phi}{r^2 \sin^2 \theta} + \frac{2 \cos \theta}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial v_r}{\partial \phi} \right] + \rho g_\phi \end{aligned} \quad (3.3.28c)$$

Analisi dimensionale di flussi di fluidi

Le equazioni sopracitate sono purtroppo troppo complesse per esser risolte a mano e di solito si ricorre a metodi computazionali. Un'alternativa alla risoluzione analitica è quella dell'**analisi dimensionale**, attraverso un modello semplificato (e spesso un modello in scala). In pratica, di un modello in scala ci si chiede:

1. Che dimensioni deve avere?
2. Quali condizioni devo dare al fluido?
3. Quale range di grandezze fluidodinamiche devo considerare e mi servono per descrivere completamente il sistema?

Al fine dell'**analisi dimensionale**, è fondamentale il **teorema di Buckingham** che enuncia:

Se un processo fisico consiste di V variabili (x_1, x_2, x_3, \dots) e D dimensioni fondamentali (massa, lunghezza, tempo, temperatura...), allora le V variabili dimensionali possono essere combinate in

$$Z \leq V - D$$

Gruppi adimensionali indipendente, ognuna nella forma $Z_i = x_1^a x_2^b x_3^c \dots x_n^k$. Inoltre, ogni variabile di V deve comparire in almeno uno dei gruppi indipendenti. Il numero di gruppi può esser minore in particolari condizioni, non trattate.

I vantaggi di tale teorema sono due:

1. Si riducono il numero di variabili
2. Se due sistemi alle stesse condizioni hanno stessi gruppi adimensionali Z , allora il flusso è lo stesso per entrambi i fluidi.

Questo teorema, con le sue implicazioni, verrà usato nella trattazione di casi specifici.

Analisi dimensionale di un sistema cilindrico in flusso laminare di un fluido Newtoniano

Consideriamo quindi un cilindro di raggio R e lunghezza L , vogliamo trovare le relazioni tra il gradiente di pressione Δp e le altre grandezze, viscosità, diametro, lunghezza, velocità media e densità. Funzionalmente il gradiente di pressione è una funzione del tipo:

$$\Delta p = f(\rho, \mu, L, D, \langle v \rangle).$$

Dai conti già fatti, si può dimostrare che:

$$\Delta p = \frac{32\mu\langle v \rangle L}{D^2}.$$

Questa equazione non è ovviamente valida per tutti i fluidi e flussi. In ogni caso, in questo esempio si hanno 6 dimensioni variabili (densità, viscosità, lunghezza, diametro, velocità media e il gradiente di pressione) definite sostanzialmente da tre dimensioni fondamentali (massa, lunghezza e tempo). In accordo con il teorema di Buckingham si hanno 3 possibili gruppi adimensionali distinti e indipendenti. Per costruirli dobbiamo quindi usare delle coppie di variabili tali che il loro prodotto sia adimensionale.

Consideriamo quindi:

1. Il rapporto L/D
2. Il secondo, per usare il numero Re , è proprio la sua definizione: $\rho\langle v \rangle D / \mu$
3. Il terzo infine è il rapporto $\Delta p / \rho\langle v \rangle^2$

Sicché la funzione di partenza della pressione (non la formula finale) assume la forma:

$$\frac{\Delta p}{\rho(v)^2} = g \left(\frac{\rho(v)D}{\mu}, \frac{L}{D} \right).$$

Questi gruppi non si ottengono "semplicemente" invertendo una formula, ma bisogna di fatto scrivere un'equazione in modo che l'analisi dimensionale delle grandezze sia un numero puro (ricorda che pressione è $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$).

Ora, possiamo osservare che il gradiente di pressione è proporzionale alla lunghezza, infatti fissate le altre variabili, raddoppiando la lunghezza del tubo raddoppia il gradiente, sicché il rapporto $\Delta p/L$ si mantiene costante. Allora possiamo rendere l'equazione più semplice portando fuori dalla funzione il rapporto L/D :

$$\frac{\Delta p}{\rho(v)^2} = \frac{L}{D} g \left(\frac{\rho(v)D}{\mu} \right).$$

E questo ci permette di introdurre un gruppo adimensionale spesso usato in ingegneria, il fattore d'attrito:

$$f = \frac{\Delta p}{2\rho(v)^2 L} \cdot \frac{D}{L}.$$

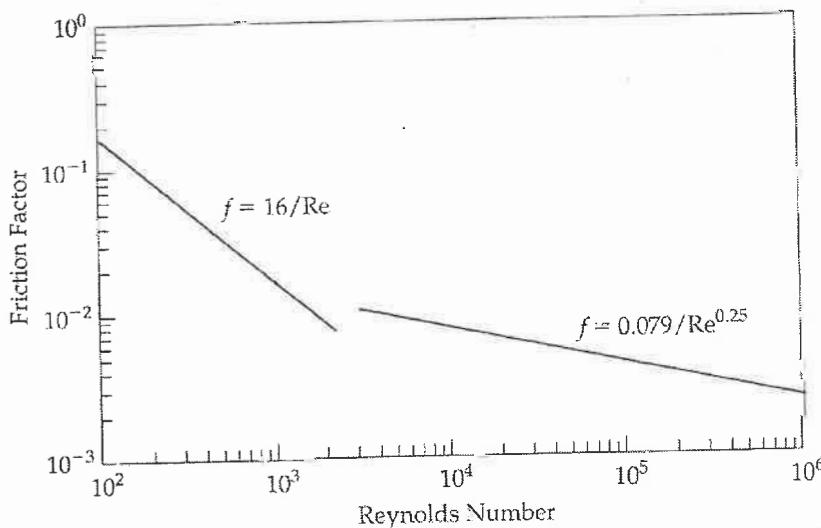
La sua proprietà è che per flussi laminari, il rapporto d'attrito (e quindi le perdite di carico Δp) è semplice da calcolare e dipende dal solo numero di Reynolds, in particolare, per tutti i flussi laminari:

$$f = \frac{16}{Re}$$

Allora da qui si può calcolare tutto invertendo la formula di questo fattore e lo possiamo fare in qualsiasi diametro/cilindro. Applicare lo stesso metodo per flussi turbolenti è oltremodo possibile e usa il fattore d'attrito:

$$f = 0.079/Re^{0.25}$$

Questi risultati ci dicono che due flussi sono formalmente uguali se hanno lo stesso numero Re . In tal caso pressione (e portata di conseguenza) sono simili e si parla di **similitudine fluidodinamica** (gli esperimenti confermano quanto detto, in effetti queste sono relazioni empiriche).



Analisi dimensionale applicata alle Equazioni di Navier-Stokes

Matematicamente, le variabili dipendenti e indipendenti possono esser trasformate in controparti adimensionali dividendo i parametri per le stesse dimensioni. Questi parametri, che poi prendono il nome di parametri caratteristici, sono scelti in modo che le nuove grandezze adimensionali non abbiano dimensione maggiore dell'unità.

Partiamo dall'equazione NS per la direzione x, per due dimensioni x e y:

$$\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \right) + \rho g_x.$$

Immaginiamo, ai fini dell'esempio, che le lunghezze caratteristiche e le velocità lungo x siano le stesse che lungo y, in modo che la lunghezza caratteristica sia unica: L e la velocità caratteristica sia una: la velocità media lungo x. Infine il tempo è reso adimensionale mediante il tempo caratteristico T. Definiamo quindi le variabili adimensionali:

$$\begin{aligned} x^* &= x/L & y^* &= y/L, \\ v_x^* &= v_x / \langle v_x \rangle & v_y^* &= v_y / \langle v_y \rangle, \\ p^* &= p / \rho \langle v_x \rangle^2 & g_x^* &= g_x / g, \\ t^* &= t/T \end{aligned}$$

Nota che in questo modo tutte le dimensioni sono "normalizzate".

Mentre le derivate sono rese adimensionali in questo modo:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = \frac{\partial v_x^* \langle v_x \rangle}{\partial (x^* L)} = \frac{\langle v_x \rangle}{L} \frac{\partial v_x^*}{\partial x^*}.$$

In modo analogo si procede con y. Per le derivate di ordine successivo si ha:

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 v_x^* \langle v_x \rangle}{\partial (x^* L)^2} = \frac{\langle v_x \rangle}{L^2} \frac{\partial^2 v_x^*}{\partial x^{*2}}.$$

Mettendo insieme tutti i termini l'equazione in termini adimensionali diviene:

$$\frac{\rho \langle v_x \rangle^2}{L} \left(\frac{L}{\langle v_x \rangle T} \frac{\partial v_x^*}{\partial t^*} + v_x^* \frac{\partial v_x^*}{\partial x^*} + v_y^* \frac{\partial v_x^*}{\partial y^*} \right) = - \frac{\rho \langle v_x \rangle^2}{L} \frac{\partial p^*}{\partial x^*} + \frac{\mu \langle v \rangle}{L^2} \left(\frac{\partial^2 v_x^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 v_x^*}{\partial y^{*2}} \right) + \rho g_x.$$

Possiamo semplificare l'equazione dividendo per $L/\rho \langle v_x \rangle^2$ per ottenere:

$$\left(St \frac{\partial v_x^*}{\partial t^*} + v_x^* \frac{\partial v_x^*}{\partial x^*} + v_y^* \frac{\partial v_x^*}{\partial y^*} \right) = - \frac{\partial p^*}{\partial x^*} + \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial^2 v_x^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 v_x^*}{\partial y^{*2}} \right) + \frac{1}{Fr} g_x^*,$$

In essa sono stati introdotti:

1. Il numero di Strouhal $St = L/T \langle v_x \rangle$: Parte di tempo necessario a muovere il fluido in L
2. Il numero di Froude $Fr = \langle v_x \rangle^2 / gL$: Rapporto tra le forze inerziali e gravitazionali
3. Oltre che il numero di Reynolds

Pertanto, il sistema è univocamente identificato dal valore di questi tre numeri, inoltre il numero di Froude è genericamente utile quando si hanno a che fare con flussi superficiali (tipo aerodinamica), pertanto in fisiologia non è molto utilizzato.

Infine, se il sistema è in stato stazionario (indipendente dal tempo) anche il numero di Strouhal viene meno (comportamento dinamico), sicché resta solo il numero Re a caratterizzare il sistema. Quindi sistemi anche molto diversi, con Re uguali avranno termini adimensionali uguali.

Nel flusso sanguineo, il flusso di sangue è correlato alla frequenza di pulsazione del cuore ω . Pertanto, il tempo caratteristico sono modulati su di essa, infatti il profilo di velocità si ripete ciclicamente a ogni battito. Invece di St quindi si usa il numero di Womersley:

$$\alpha = \sqrt{\omega \frac{R^2}{v}}$$

Nel quale è facile vedere che il termine R^2/v è l'accelerazione centripeta alla quale è soggetto il flusso (ossia il tempo necessario a far cambiare di direzione radiale le forze) mentre $\omega=2\pi f$ è la pulsazione in radianti, con f frequenza di pulsazione. Il numero assume valori tra 2 e 10.

Concludendo, un flusso bidimensionale può esser univocamente rappresentato e determinato dai suoi tre numeri caratteristici e flussi dimensionalmente diversi con numeri uguali hanno stesso comportamento adimensionale. Si possono avere anche delle analogie parziali; ad esempio flussi con stesso Re hanno stesso carattere laminare, turbolento o transitorio; flussi con stesso St hanno stesso comportamento di accelerazione nel tempo e flussi con stesso Fr hanno stesso comportamento in termini di accelerazioni convettive.

METODI APPROSSIMATI PER L'ANALISI DI FLUIDI FISIOLOGICI COMPLESSI

Molto spesso i flussi sono troppo complicati per esser analizzati con la forma integrale delle leggi sopra riportate, è più semplice rifarsi a dei modelli derivanti da esse. I modelli sono di fatto risoluzioni integrali dei bilanci di massa e quantità di moto.

Forma integrale dell'equazione di conservazione della Massa (Continuità)

Consideriamo la forma differenziale della legge di continuità e la andiamo a integrare sul volume per avere l'andamento generale, medio, del fluido:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho v). \quad \Rightarrow \quad \int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \int_V \nabla \cdot (\rho v) dV.$$

Possiamo notare che l'integrale della derivata rispetto al tempo della densità per il volume infinitesimo è la variazione di massa nel tempo:

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_V \rho dV \right) = \frac{dm}{dt}.$$

Per il teorema della divergenza, possiamo trasformare il secondo integrale di volume in un integrale di superficie come:

$$\int_V \nabla \cdot (\rho v) dV = \int_S \rho v \cdot n dS.$$

Dove n è il vettore normale diretto dalla superficie di controllo al fluido. L'integrale così ottenuto è la un integrale di superficie che rappresenta il flusso di massa passante nella superficie S .

Otteniamo quindi la seguente forma del principio di continuità:

$$\frac{dm}{dt} = - \int_S \rho v \cdot n dS.$$

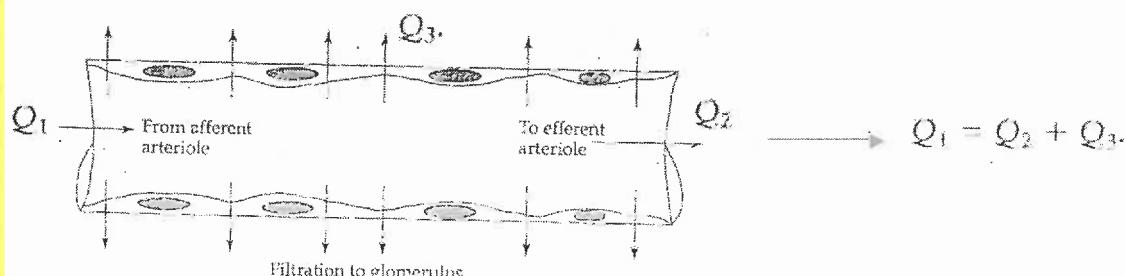
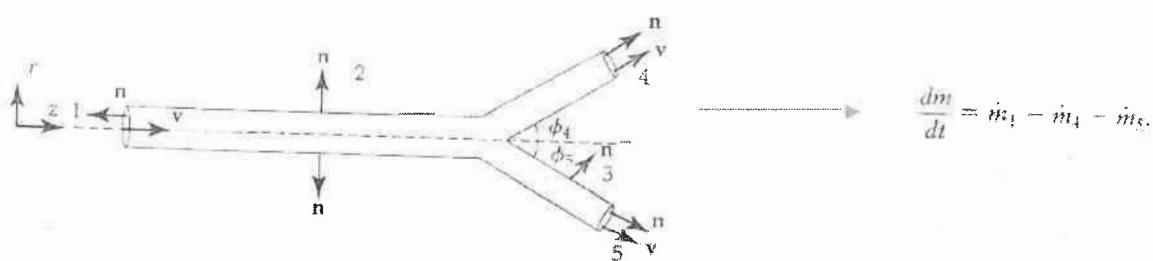
Questo vuol dire, in parole, che la variazione di massa nel volume infinitesimo è pari alla massa che passa che attraverso la superficie orientata S . Notiamo che l'integrale è positivo ma ha un segno meno, a indicare il fatto che la massa nel tempo va a diminuire.

Una forma molto semplice del bilancio di massa è la seguente. Consideriamo un sistema con p entrate e q uscite, l'integrale si scrive semplicemente:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_{i=1}^p \dot{m}_i - \sum_{j=1}^q \dot{m}_j.$$

E se, come spesso accade, si vuole mantenere la massa costante nel tempo, sicché la sua derivata sia nulla, allora la somma delle variazioni di massa in entrata (portata massica, ossia il prodotto densità*portata volumetrica) è pari a quella in uscita. Si può facilmente applicare nei due casi sotto riportati. Il sottostante bilancio è in termini di portata volumetrica a densità costante.

$$\left(\sum_{i=1}^p Q_i \right)_{\text{in}} = \left(\sum_{j=1}^q Q_j \right)_{\text{out}}$$



Vogliamo andare a studiare il trasporto diffusivo di massa attraverso tessuti e strutture biologiche.

Flussi di soluti in miscela

concentrazione · portata volumetrica

superficie

→ con.

velocità

La velocità e il flusso dei vari componenti di una miscela devono essere definiti in modo molto preciso. La velocità del componente i-esimo dipende dalla velocità di diffusione V_d e dalla velocità complessiva della miscela V . In termini analitici:

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_d + \mathbf{v}$$

La velocità di diffusione, come visto, insorge in modo randomico nel tempo a causa delle collisioni con le molecole di solvente e soluto. La velocità complessiva invece può esser anche vista come velocità della miscela, una sorta di "pesa" del contributo delle singole componenti alla velocità del sistema. In generale essa viene presa come la velocità media sulla massa:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{v}_i = \sum_{i=1}^n \omega_i \mathbf{v}_{i*}$$

dove si somma su n componenti della miscela, ognuno con la sua densità, velocità e si divide per la densità complessiva della miscela. Il rapporto tra la densità del componente i-esimo e la densità del sistema è la sua frazione molare ω . In modo analogo si può definire la velocità media molare come:

$$\mathbf{v}^* = \frac{1}{C} \sum_{i=1}^n C_i \mathbf{v}_i = \sum_{i=1}^n x_i \mathbf{v}_i$$

Dove con C_i si intende la concentrazione molare (moli su volume) e x_i è la frazione molare del componente i-esimo.

Un flusso è definito sia in sistemi di coordinate fissi che mobili e sia in termini di massa che numero di moli. Per sistemi con coordinate fisse, il flusso di massa e moli sono, rispettivamente, per il componente i-esimo:

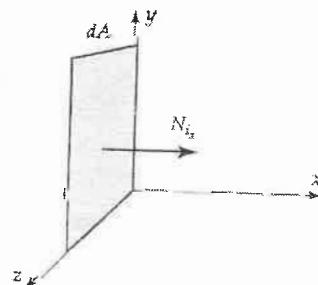
$$\mathbf{n}_i = \rho_i \mathbf{v}_i$$

$$N_i = C_i \mathbf{v}_i$$

Inserendo questo risultato nell'espressione della velocità complessiva (bulk) e nell'espressione della velocità media molare:

$$\rho \mathbf{v} = \sum_{i=1}^n \mathbf{n}_i$$

$$C \mathbf{v}^* = \sum_{i=1}^n N_i$$



Sono espressioni globali, medie del sistema.

Ora, le velocità medie complessive sono quelle che vengono chiamate velocità di convezione nella sezione dedicata ai flussi diffusivi e convettivi. Questo vuol dire che se consideriamo un sistema di coordinate

mobili, possiamo definire per ogni elemento il **flusso diffusivo di massa j** e il **flusso diffusivo di moli J** come:

$$j_i = \rho_i(v_i - v) = \rho_i v_d$$

$$J_i = C_i(v_i - v) = C_i v_d$$

Dove notiamo che si è definita la velocità di diffusione come la velocità random del componente al netto della velocità del sistema.

Le stesse espressioni si possono ricavare in termini di velocità molare media:

$$\bar{j}_i^* = \rho_i(v_i - \bar{v}^*)$$

$$\bar{J}_i^* = C_i(v_i - \bar{v}^*).$$

Abbiamo quindi 4 definizioni di flussi differenti, legate come segue. Si tenga sempre a mente che i termini j , J sono coordinate mobili (flussi diffusivi) mentre i termini n , N sono fisse (flussi convettivi, generali):

$$j_i = n_i - \rho_i v,$$

$$\bar{j}_i^* = n_i - \rho_i \bar{v}^*,$$

$$J_i = N_i - C_i v,$$

$$\bar{J}_i^* = N_i - C_i \bar{v}^*.$$

A titolo d'esempio, si considera una soluzione binaria ($i=1,2$) e si vuole ricavare il flusso molare del componente 1 relativamente alla variabile fissata N_1 . Partendo dalla quarta si ha:

$$N_1 = J_1^* + C_1 v^*.$$

la velocità molare può esser riscritta come:

$$v^* = \frac{1}{C}(N_1 + N_2),$$

e inserendo nell'equazione di partenza:

$$N_1 = J_1^* + x_1(N_1 + N_2) \quad \rightarrow \quad N_1 = \frac{1}{1+x_1}(J_1^* + x_1 N_2).$$

Un'altra osservazione che si può fare è che un flusso di un componente è definito non solo da termini diffusivi, ma anche di campi elettrici, pressione, temperatura. Tutti questi elementi compongono il flusso dell'elemento i -esimo:

$$J_i^* = J_i^{*D} + J_i^{*E} + J_i^{*P} + J_i^{*T}.$$

Soluzioni molto diluite

Le precedenti osservazioni fatte sui flussi sono generali, ma i flussi biologici sono molto diluiti e questo porta ad alcune semplificazioni. Una soluzione diluita è definita come una soluzione dove il solvente è il componente dominante. Detti C_s e x_s la concentrazione molare e la frazione molare del solvente, l'ipotesi di soluzione diluita pone:

$$C_s \gg C_i \text{ or } x_s \approx 1 \gg x_i \quad \text{for } i = 1, 2, \dots, n, \quad i \neq s.$$

Questo porta a dire che le densità della soluzione è pressoché costante proprio a causa dell'elevata diluizione. Allora, per una soluzione diluita, la velocità media di massa equivale alla massa media molare della specie solvente, perché entrambe sono pari alla velocità del solvente stesso:

$$v^* \approx v_s$$

$$v \approx v_s$$

$$v \approx v^*$$

Allora, per $J_i^* = J_i$ si ha che il flusso molare relativo a coordinate fisse si riduce a:

$$N_i = J_i + C_i v_s$$

Conservazione della massa per una miscela

Abbiamo già visto cosa accade in generale e abbiamo introdotto la legge di continuità, ora vogliamo andare a studiare il comportamento del comportamento i-esimo della miscela. Prima l'equazione di continuità era scritta per un sistema monocomponente, nel quale non si andavano a discriminare variazioni di massa dovute a reazioni chimiche. Per un componente in miscela però esse esistono, pertanto il bilancio di massa diviene, per un volume di controllo:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Rate of} \\ \text{accumulation} \\ \text{of } i \text{ within volume} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Moles of } i \\ \text{entering across} \\ \text{surface of area } S \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Moles of } i \\ \text{leaving across} \\ \text{surface of area } S \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Rate of production of } i \\ \text{by chemical reaction} \\ \text{within volume} \end{array} \right]$$

Questo bilancio verrà poi definito, chiarito in termini di flussi relativi a sistemi fissi, pertanto il soluto può entrare e uscire da componente di volume sia per flussi diffusivi che convettivi. Per lo studio dei flussi sarà necessario definire, per passare dall'infinitesimo all'integrale, delle condizioni al contorno e infine sarà necessario introdurre una legge costitutiva che ponga in relazioni tensioni e velocità.

Condizioni al contorno

La prima legge che pone un vincolo sulla concentrazione del fluido sulla superficie del volume di controllo.

Questa è fissata mediante la legge di Henry che è stata introdotta precedentemente (termodinamica) in termini di pressioni parziali. Possiamo quindi scrivere che:

$$C_{i1} = H_i C_{i2} \quad \text{costante della legge di Henry} \quad C_{i1} = \Phi_i C_{i2} \quad \text{coefficiente di ripartizione}$$

Dove viene usata la costante di Henry (in termini di una sorta di coefficiente di diffusione) e nella seconda il coefficiente di partizione, un termine che mette in relazione la fugacità del componente nelle due superfici, ad esempio tra interno ed esterno. La concentrazione all'interno (1) del volume di controllo sarà pari a quella che vi sarà all'esterno (2). Si noti che per scrivere queste equazioni sono scritte nell'ipotesi di equilibrio e i coefficienti sono dati. Essi "mascherano" la trattazione termodinamica già vista.

Un'altra condizione di contorno è quella di parete impermeabile, nel senso che non vi sono flussi netti attraverso le superfici per una certa specie, allora, in tal caso:

$$N_{ix}|_2 = 0 \rightarrow \text{la parete è impermeabile e la molecola non passa} \rightarrow \text{flusso pari a zero}$$

Nel caso invece di permeabilità tra le superfici, si ha che:

$$N_{ix}|_1 = k(\Phi_i C_{i2} - C_{i1}) \rightarrow \text{conduttorza (k) per una forza motrice (differenza di concentrazione)} \rightarrow \text{permeabilità} (\Rightarrow \text{velocità})$$

dove $\Phi_i = \gamma_{i2}/\gamma_{i1}$. La k è la permeabilità. Questa condizione è spesso usata per flussi attraverso membrane, dove si hanno scambi di materia tra flusso ematico ad esempio e endotelio cellulare.

Inoltre, se si considera un flusso di due liquidi immiscibili o di una miscela gas-liquido, allora per i due componenti si avrà il medesimo flusso, ad esempio lungo una direzione x si avrà che:

$$N_{ix}|_1 = N_{ix}|_2$$

\rightarrow più una parete è permeabile più una molecola va veloce

Infine, se intervengono reazioni chimiche, si deve imporre che il flusso sulla superficie equivalga all'andamento della reazione:

$$N_{ix} = R_{ix}$$

Dove se $R < 0$ si avrà consumo, per $R > 0$ si avrà produzione.

Relazioni costitutive

Le relazioni di conservazione dipendono dal flusso del soluto. Le equazioni costitutive servono per mettere in relazione l'andamento del flusso in termini di concentrazioni.

Legge di Fick per la diffusione per soluzioni diluite

Fick ha studiato due leggi fondamentali per la diffusione. La prima è valida per soluzioni diluite mentre la seconda è valida per diffusioni in sistemi binari non stazionari privi di reazioni chimiche.

La prima legge di Fick per la diffusione (soluzioni diluite) è:

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

lungo la direzione x

lezione 24.09

Nota che il flusso J del componente i -esimo lungo la direzione x può esser sostituita con la sua controparte N se la velocità del sistema è nulla. Il termine D_{ij} è il coefficiente di diffusione binario introdotto precedentemente e è riferito al soluto i nel solvente j (viene misurato). Generalmente, per soluzioni molto diluite, è funzione della sola temperatura e pressione. Inoltre, la derivata è fatta rispetto alla concentrazione del soluto, il quale andrà a diminuire (passa da zone più concentrate a zone meno concentrate), motivo per cui la derivata è negativa e si pone il meno davanti a D .

Infine, questa legge introdotta può esser estesa alle tre dimensioni:

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

E infine se è presente un moto convettivo e si analizza il sistema da un SdR inerziale si può scrivere che:

$$N_i = -D_{ij} \nabla C_i + C_i v_s$$

Legge della diffusione per soluzioni concentrate

La prima legge di Fick non è sufficiente per descrivere il processo diffusione, infatti il coefficiente di diffusione in essa è solo dipendente da T e P , non dalla concentrazione di solvente e soluto. Il problema è che nella realtà non è così! Si usa pertanto una descrizione del flusso che si rifà al potenziale chimico come "motrice" della diffusione:

$$J_{ix} = -\frac{D_{ij} C_i}{RT} \nabla \mu_i$$

Dove il potenziale è:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i x_i)$$

dove con μ_i^0 si intende il potenziale di riferimento e con γ_i si intende il coefficiente di attività per le interazioni soluto-solvente. Se andiamo a sostituire il gradiente del potenziale, otteniamo la legge:

$$J_{ix} = -D_{ij}C_i \nabla \ln(\gamma_i x_i).$$

che sarà valida (per noi) a T e P costanti, in modo da poter considerare il potenziale di riferimento costante in T e P.

Ora si vuole andare a definire meglio il coefficiente di diffusione. Per farlo a partire dall'equazione precedente si applica la regola della catena per ottenere:

$$J_{ix} = -\frac{D_{ij}C_i}{\gamma_i x_i} \nabla \gamma_i x_i = -\frac{D_{ij}C_i}{\gamma_i x_i} [x_i \nabla \gamma_i + \gamma_i \nabla x_i].$$

Ora, poiché γ_i è una funzione della sola x_i , applicando la regola della catena a $\nabla \gamma_i$ si ha:

$$\nabla \gamma_i = \frac{d\gamma_i}{dx_j} \nabla x_j.$$

Andando quindi a sostituire e notando che $C_i = x_i C$:

$$J_{ix} = -\frac{D_{ij}C}{\gamma_i} \left[x_i \frac{d\gamma_i}{dx_i} \nabla x_i + \gamma_i \nabla x_i \right] = -D_{ij}C \left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln x_i} \right) \nabla x_i.$$

Ora notando che per soluzioni a densità costante: $C \nabla x_i = \nabla C_i$, abbiamo la legge di Fick in termini di un "nuovo" coefficiente di attività, detto apparente e definito come:

$$D_{app} = D_{ij} \left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln x_i} \right).$$

Questo ci mostra il contributo delle interazioni tra soluto e solvente, cosa che non consideriamo non avvenire in soluzioni diluite. In effetti osservando la sua riscrittura, se la concentrazione del x del soluto tende a zero (diluito) il coefficiente di diffusione apparente tende a quello ideale (detto anche per soluzioni infinitamente diluite). Il coefficiente di diffusione apparente è un discreto modello per capire quanto si discosta il reale dal caso ideale di Fick.

Random Walk come modello diffusivo

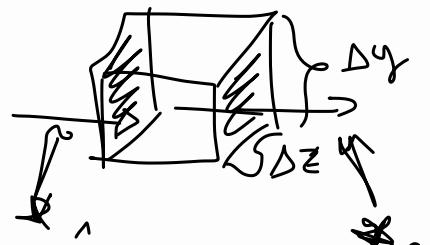
Si va a descrivere la diffusione in termini chimici, cercando di comprenderne la dinamica in termini statistici. L'idea è capire come la concentrazione di una data specie in una certa zona sia correlata al tempo di osservazione e alla posizione delle sue molecole nel sistema.

Diffusione in coordinate cartesiane

Consideriamo una diffusione in un sistema rettangolare (piano, ma si può estendere la trattazione a ogni direzione). Questo modella bene situazioni dove la curvatura del tessuto non è evidente e dove la larghezza è molto maggiore della lunghezza. Andiamo a scrivere il bilancio di massa per la specie i-esima lungo la direzione x. La diffusione avviene normalmente all'area A del parallelepipedo (sezione trasversale) e quindi attraverso il volume $A \Delta x$. Il bilancio scritto a inizio sezione diviene:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} A \Delta x = (N_{ix}|_x - N_{ix|x+\Delta x}) A + R_i A \Delta x$$

$$A = \Delta y \Delta z$$



2

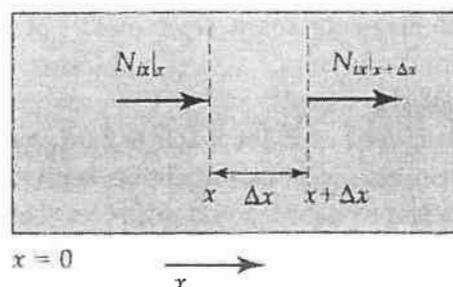
Dove l'accumulo è pari alla variazione di concentrazione nel volume più il **termine della produzione** R_i introdotta in precedenza (potrebbe esser la cinetica di scomparsa ad esempio).

Dividendo l'equazione per il volume $A \Delta x$ si ha:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{(N_{ix}|_x - N_{ix|x+\Delta x})}{\Delta x} + R_i$$

Portando al limite per Δx che tende a zero e andando a usare la definizione di derivata, si ha la seguente relazione differenziale per la **conservazione di massa in un trasporto monodimensionale in coordinate cartesiane**:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial N_{ix}}{\partial x} + R_i$$



Questo bilancio ha validità generale. Se inoltre non si hanno reazioni chimiche, $R=0$ e si ha una versione ancora più semplice ma ancora generalmente valida.

Se consideriamo flussi solo diffusivi, la velocità convettiva è nulla e il flusso J è pari al flusso N stazionario (sempre riferito alla specie i -esima in direzione x), sostituendo la prima legge di Fick si ottiene:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + R_i$$

Ora, se non si hanno nemmeno reazioni, $R=0$ e la relazione diviene:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}$$

Questa è la **seconda legge di Fick**, la quale vale per sistemi solo diffusivi (sistemi fermi) in assenza di reazioni chimiche. Si osserva inoltre che allo stato stazionario, la concentrazione non varia nel tempo nei singoli punti. Pensa ad esempio a un sistema dove l'ossigeno diffonde, allo stato stazionario, equilibrio fluidodinamico, la concentrazione dell'ossigeno nei punti del sistema sarà costante nel tempo.

Trasporto diffusivo attraverso una membrana singola

A titolo d'esempio consideriamo un trasporto stazionario attraverso una sottile membrana di spessore L . In riferimento alla figura, a $x=0$ si ha $C_m = \Phi C_o$ mentre a $x=L$, $C_m = \Phi C_L$ dove $\Phi (<1)$ è il coefficiente di partizione. Costruiamo un'espressione per il flusso.

Per un trasporto in stato stazionario in assenza di reazioni chimiche, si ha la seconda legge di Fick come:

$$0 = D_{i,\text{eff}} \frac{d^2 C_m}{dx^2}$$

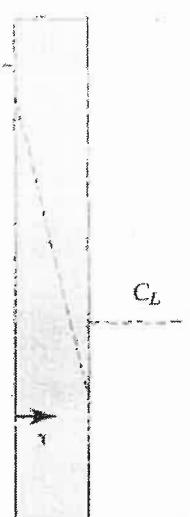
Dove C_m è la concentrazione del soluto nella membrana (d'altronde ci chiediamo come diffonde in essa).

Le condizioni al contorno sono:

$$x = 0 \quad C_m = \Phi C_0$$

$$x = L \quad C_m = \Phi C_L$$

CHIEDERE APPUNTI



E la soluzione dell'equazione differenziale è nella forma:

$$C_m = Ax + B$$

Si noti che è lineare, questo risulta dall'integrazione della formula di partenza. Inoltre questo lo si vede bene a partire dall'immagine, dove la concentrazione del soluto scende linearmente tra le due parti della membrana mentre diffonde in essa.

Applicando le condizioni al contorno alla forma della risoluzione, si ha che:

$$x = 0 \quad \Phi C_0 = B,$$

$$x = L \quad \Phi C_L = AL + \Phi C_0,$$

Quindi il termine A è:

$$A = -\frac{\Phi(C_0 - C_L)}{L}.$$

Nota che è stato calcolato a partire dalla forma della soluzione ponendo $x=0$ e $x=L$ e imponendo che si verifichino le condizioni al contorno.

Pertanto, la concentrazione del soluto nella membrana è:

$$C_m = \Phi C_0 - \Phi(C_0 - C_L) \frac{x}{L}.$$

profilo di concentrazione

E per la definizione di flusso diffusivo, il flusso del soluto attraverso la membrana è:

$$N_{ix|_{x=0}} = J_{ix} = -D_{i,\text{eff}} \frac{dC_m}{dx} = -\frac{D_{i,\text{eff}} \Phi}{L} (C_0 - C_L),$$

flusso puramente diffusivo attraverso membrana

OSSERVAZIONE: questo esempio è l'applicazione della seconda legge di Fick nel caso di diffusione attraverso membrane. Ora, per esse, il coefficiente di diffusione non è molto appropriato e si va ad utilizzare un coefficiente effettivo di diffusione $D_{i,\text{eff}}$ il quale considera le proprietà della membrana che non può esser ovviamente vista come un solvente liquido dove diffondere.

Nota che se $C_0 > C_L$ si ha flusso positivo lungo x , viceversa negativo. Inoltre, quando $\Phi < 1$ si ha una riduzione del flusso (pendenza < 0) e con $D_{i,eff} \Phi / L$ si definisce la permeabilità ed è ciò che viene effettivamente reso noto al progettista quando si vanno a fare questi conti, è un dato del problema.

Si noti che l'udm del flusso è moli/tempo*m^2. Questo può esser utile per definire quanta superficie di membrana è necessaria per garantire una certa portata (flusso) di soluto. Ad esempio se si volesse ossigenare del sangue da una saturazione (p.parziale) del 2% a una del 5%, è necessario definire quanta membrana è necessaria allo scopo.

Trasporto diffusivo attraverso una membrana doppia

lezione 03.05

In questo caso si va a considerare, per la trattazione, un passaggio in due fasi distinte, come se avessimo un sistema composto di 3 interfacce: liquido-membrana 1, membrana 1-membrana 2, membrana 2-liquido.

Un aspetto importante da considerare è che la permeabilità è tipicamente direzionale, si ha un comportamento anisotropo per il passaggio di soluto (diffusione unidirezionale). Questa ipotesi ci permette di eseguire questi conti senza preoccuparci di un "ritorno".

Consideriamo ad esempio una proteina in soluzione 1 di coefficienti di diffusione $D_{1,1}$ e $D_{1,2}$ per le due membrane. La lunghezza x dello strato complessivo di membrana è $L = L_1 + L_2$, dove L_1 e L_2 sono le dimensioni delle membrane rispettivamente. Si fanno le solite condizioni al contorno per le concentrazioni tra i due lati della membrana.

Riscriviamo la legge di Fick come sopra visto che siamo nelle stesse ipotesi:

$$\frac{d^2C_i}{dx^2} = 0.$$

Ora dividiamo la soluzione nelle sue due parti, ovvero nelle due membrane. In modo analogo a quanto sopra per le due membrane si ha:

$$C_1 = A_1 + B_1x, \quad C_2 = A_2 + B_2x.$$

Usiamo le condizioni al contorno per trovare le costanti, ponendo le prime due:

$$x = 0 \quad C_1 = \Phi_1 C_0, \quad x = L, \quad C_2 = \Phi_2 C_L.$$

E le altre due condizioni sono:

$$C_1/\varphi_1 = C_2/\varphi_2, \quad N_{1x} = N_{2x} \frac{C_1}{\varphi_1}$$

Applicando le prime si ottiene il valore delle costanti A come:

$$A_1 = \phi_1 C_0 \quad A_2 = \phi_2 C_L - B_2 L$$

Mentre per le B si va a usare le altre due condizioni al contorno:

$$C_0 + B_1 L_1 / \Phi_1 = C_L - B_2 L_2 / \Phi_2,$$

$$D_{1,1} B_1 = D_{1,2} B_2.$$

Risolvendo per le due equazioni sulle concentrazioni di partenza:

$$0 < x < L_1 \quad C_1 = \Phi_1 C_0 - \frac{D_{i,2} \Phi_1 \Phi_2 (C_0 - C_L) x}{D_{i,2} \Phi_2 L_1 + D_{i,1} \Phi_1 L_2},$$

$$L_1 < x < L_2 \quad C_2 = \Phi_2 C_1 - \frac{D_{i,1} \Phi_1 \Phi_2 (C_0 - C_L) (x - L_1)}{D_{i,2} \Phi_2 L_1 + D_{i,1} \Phi_1 L_2},$$

$$\Rightarrow N_{1x} = N_{2x} = \frac{D_{i,1} D_{i,2} \Phi_1 \Phi_2 (C_0 - C_L)}{D_{i,2} \Phi_2 L_1 + D_{i,1} \Phi_1 L_2}$$

Ora, il flusso (legge di Fick, si deriva) è indipendente da quale delle due membrane si è andata ad attraversare in un dato punto, pertanto di nuovo il flusso si può riscrivere come nell'esempio precedente:

$$N_{1x} = N_{2x} = \frac{\Phi_{\text{eff}} D_{\text{eff}}}{L} (C_0 - C_L),$$

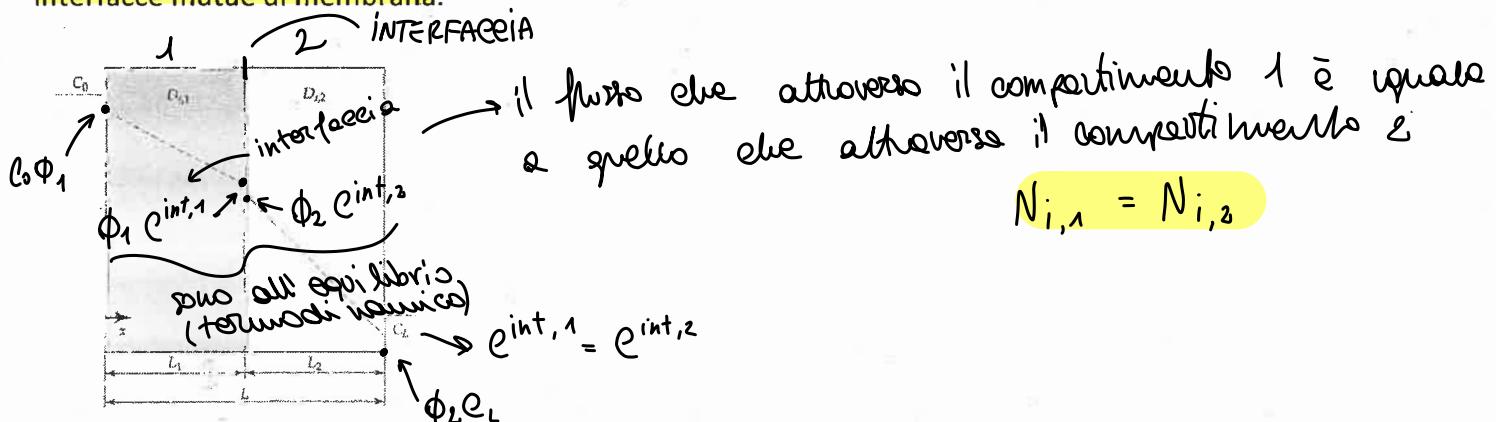
Ponendo pertanto:

$$\frac{L}{\Phi_{\text{eff}} D_{\text{eff}}} = \frac{L_1}{\Phi_1 D_{i,1}} + \frac{L_2}{\Phi_2 D_{i,2}},$$

Allora immaginiamo di iterare questa procedura, definendo il termine resistenza si ottiene che per n strati di membrana:

$$\frac{L}{\Phi_{\text{eff}} D_{\text{eff}}} = \frac{L_1}{\Phi_1 D_{i,1}} + \frac{L_2}{\Phi_2 D_{i,2}} + \dots + \frac{L_n}{\Phi_n D_{i,n}} = \sum_{j=1}^n \frac{L_j}{\Phi_j D_{i,j}},$$

Nota, questa formula funziona bene se si assume che non vi siano differenze di concentrazione tra le interfacce mutue di membrana.

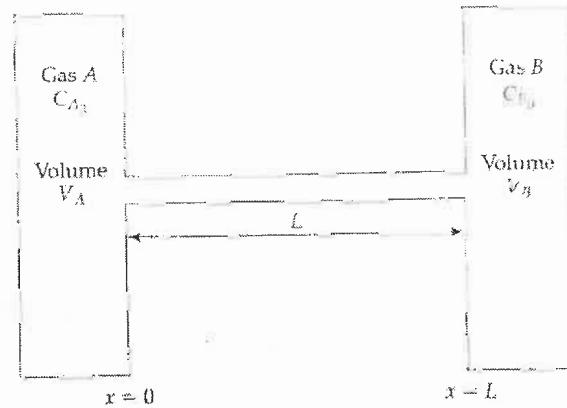


Diffusione nei Gas

La diffusione nei gas è più complessa di quella nei liquidi, questo perché non si può utilizzare l'ipotesi di soluzione diluita. In generale, il flusso di un componente in miscela induce il flusso di un altro componente della miscela stessa, nonostante l'assenza di moto d'insieme. In definitiva il flusso deve esser studiato a partire dalle equazioni generali (convettiva più diffusiva), assumendo che la concentrazione sia costante:

$$N_1 = -CD_{ij}\nabla x_1 + x_1(N_1 + N_2).$$

La relazione tra i flussi può esser determinata a partire dalla fisica del processo. Consideriamo ad esempio la situazione in figura.



Si assume che la concentrazione dei due elementi A, B sia costante, sicché in $x=0$, $C_A=C_{A0}$, $C_B=0$, mentre in $x=L$ $C_A=0$ e $C_B=C_{B0}$. La pressione è mantenuta costante e per un flusso in stato stazionario si ha che:

$$\frac{dN_{Ax}}{dx} = 0 \quad \frac{dN_{Bx}}{dx} = 0.$$

E per i due componenti, considerando che il flusso avviene lungo un'unica direzione:

$$N_{Ax} = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dx} + x_A(N_{Ax} + N_{Bx}),$$

$$N_{Bx} = -CD_{AB} \frac{dx_B}{dx} + x_B(N_{Ax} + N_{Bx}).$$

Si noti che queste equazioni hanno una certa simmetria e pertanto mostrano un comportamento di diffusione e contro-diffusione. Per questa simmetria si assume che $D_{AB}=D_{BA}$.

Visto che la pressione è costante ed è la stessa, il movimento di una molecola di A induce il movimento di una molecola di B nella direzione opposta ($N_{Bx}=-N_{Ax}$) e pertanto le due equazioni si riducono a una singola:

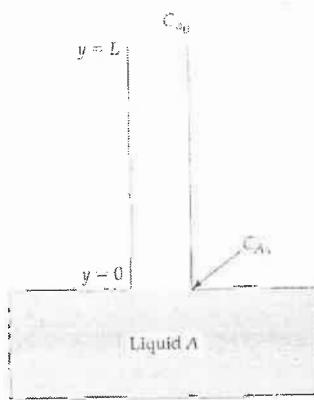
$$N_{Ax} = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dx} = -N_{Bx}.$$

Assumendo il modello dei gas ideale, si ha che $C_A=P_A/RT$ dove P_A è la pressione parziale di A e siccome la pressione totale è costante C è costante. Questo particolare esempio è detto flusso equi-molare di contro-diffusione.

Evaporazione di un liquido stazionario A in un gas B stagnante

L'ipotesi di gas stagnante significa che non c'è moto del gas sul liquido, in pratica verrà sospinto dall'evaporazione del liquido.

Consideriamo la figura sottostante. Il gas B lo poniamo insolubile in A in modo da avere due fasi ben distinte e si assume che per $y=L$, la concentrazione di A è zero. La pressione è uniforme. Determiniamo la distribuzione stazionaria di A.



Il bilancio di materia è quello sopra riportato:

$$\frac{dN_{A_y}}{dy} = 0 \quad \frac{dN_{B_y}}{dy} = 0.$$

Poiché il gas è insolubile nel liquido, la concentrazione di esso a $y=0$ sarà circa zero. Integrando la seconda relazione delle due scritte sopra, si ha che N_{B_y} deve esser una costante e per rispettare la condizione al contorno appena inserita per $y=0$, deve esser costantemente nullo. Il gas non ha moto diffusivo nel liquido e questo era un aspetto introdotto per ipotesi.

Risolviamo quindi rispetto ad A lungo la direzione Y, il flusso è, sia convettivo che diffusivo, per definizione:

$$N_{A_y} = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dy} + x_A N_{A_y},$$

E risolvendo per N_{A_y} :

$$N_{A_y} = -\frac{CD_{AB}}{1-x_A} \frac{dx_A}{dy}.$$

Inserendo questo risultato nella prima equazione delle due di partenza:

$$\frac{d}{dy} \left(\frac{1}{1-x_A} \frac{dx_A}{dy} \right) = 0.$$

Ora, le condizioni al contorno sono:

$$x_A = x_{A_0} \text{ at } y = 0 \text{ and } x_A = 0 \text{ at } y = L$$

Integrando l'equazione si ha che:

$$\ln(1-x_A) = -C_1 y + C_2.$$

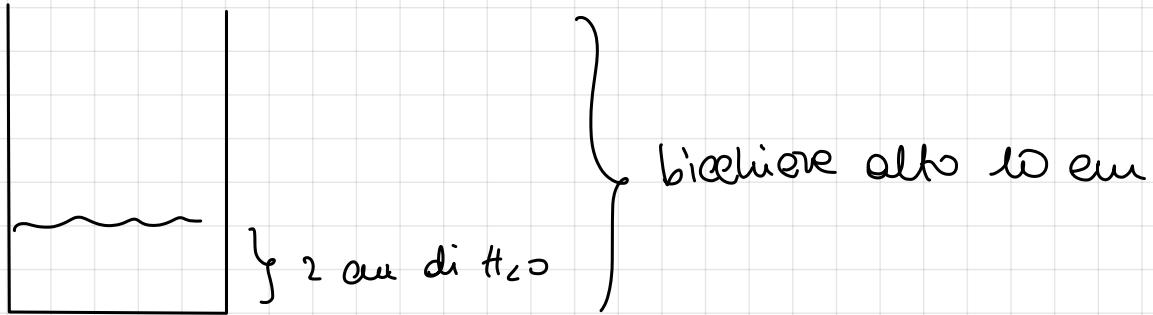
E dalle condizioni al contorno si ha per $y=0$, $C_2 = \ln(1-x_A)$. Per invece $y=L$ si ha che $C_1 = \ln(1-x_A)/L$. come risultato:

$$\ln(1-x_A) = \ln(1-x_{A_0}) - (y/L) \ln(1-x_{A_0}),$$

riarrangiando si ottiene l'andamento della frazione molare di A in B in funzione di y:

$$x_A = 1 - (1-x_{A_0})^{1-y/L}.$$

ESERCIZI



Quanto ci mette l'acqua ad evaporare?

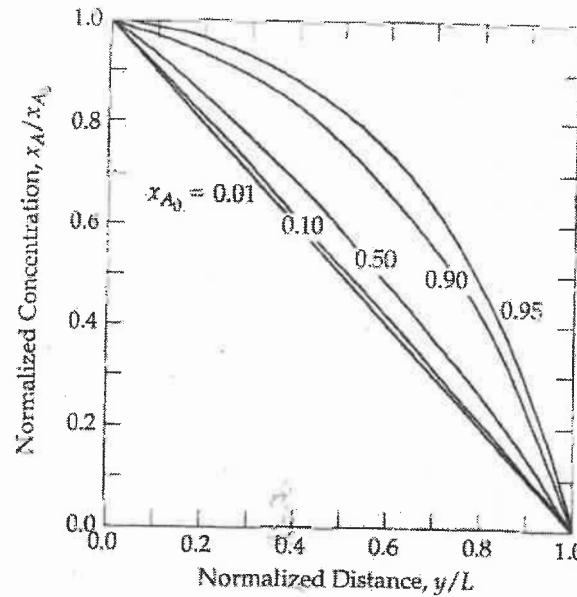
Osservazione: per grandi valori di x_{A_0} si osservano significanti deviazioni dal comportamento lineare, caso ideale quando $x_{A_0} \ll 1$ (tende a zero, diluita). Il caso ideale/lineare si ha espandendo in serie la relazione sopra riportata:

$$(1 - x_{A_0})^{1-y/L} \approx 1 - (1 - y/L)x_{A_0},$$

e quindi:

$$x_A \approx x_{A_0}(1 - y/L),$$

Questo si vede bene dal grafico.



TRASPORTI MISTI DI CONVEZIONE-DIFFUSIONE

L'idea è quella di derivare un sistema di calcolo semplificato per capire, descrivere il flusso di un sistema nel quale si hanno sia moti diffusi (esclusivi solo nella membrana) che moti convettivi, derivando la concentrazione dei componenti nei punti del sistema. Per farlo però cominciamo dall'aspetto computazionale.

Legge di Fick

Un elemento i-esimo in soluzione binaria segue, nella diffusione la legge:

$$\mathbf{J}_i = \dot{\mathbf{J}}_i = -CD_i \nabla x_i,$$

dove x_i è la frazione molare della specie i-esima.

La stessa legge può esser estesa al flusso totale (in termini molari) considerando il flusso convettivo in termini di velocità:

$$\mathbf{N}_i = -CD_i \nabla x_i + C_i \mathbf{v}^*,$$

Ora, per una soluzione diluita, si può osservare che la concentrazione della miscela è circa quella del solvente, la densità è costante e il coefficiente di diffusione è indipendente dalla concentrazione del soluto.

Inoltre, la velocità media del sistema e la velocità molare sono circa uguali alla velocità del solvente, sicché le due equazioni divengono:

$$\vec{J}_i = -D_i^0 \nabla C_i$$

$$\dot{N}_i = -D_i^0 \nabla C_i + C_i v,$$

Dove si è usato il coefficiente di diffusione all'infinita diluizione del componente i in j . Quanto detto vale per sistemi multicomponente, fissato j solvente.

Conservazione della massa per soluzioni diluite

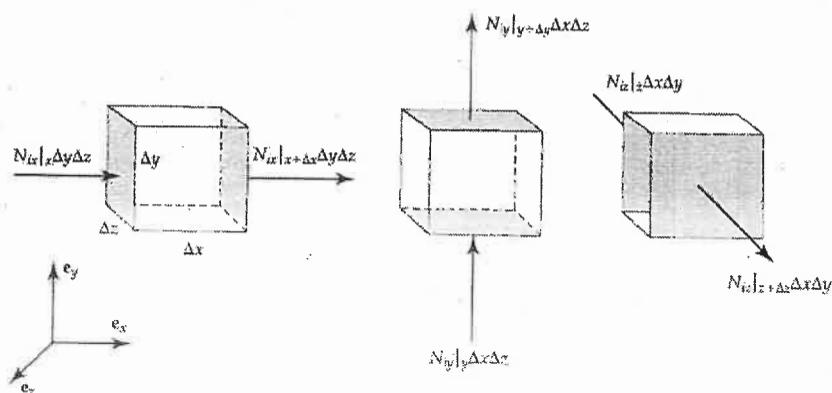
Dopo aver capito come i flussi convettivi e diffusivi avvengono, si va a determinare i bilanci nelle tre dimensioni.

Per un componente i -esimo il bilancio di massa in parole è:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Rate of accumulation} \\ \text{of } i \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Net rate of flow of} \\ i \text{ across surface } S \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Rate of production of } i \\ \text{by chemical reaction} \end{array} \right].$$

Se i è un reagente, esso si consuma nel corso della reazione e la "produzione" è negativa.

Consideriamo quindi i flussi mostrati dall'immagine:



E andiamo a riscrivere l'equazione del bilancio di massa come:

$$\Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = [n_{ix}|_x - n_{ix}|_{x+\Delta x}] \Delta y \Delta z + [n_{iy}|_y - n_{iy}|_{y+\Delta y}] \Delta x \Delta z + [n_{iz}|_z - n_{iz}|_{z+\Delta z}] \Delta x \Delta y + r_i \Delta x \Delta y \Delta z,$$

dove con n si intende il numero di moli e con r si intende il tasso di reazione. Dividendo per il volume e portando al limite per le 3 dimensioni che tendono a zero:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \frac{n_{ix}|_x - n_{ix}|_{x+\Delta x}}{\Delta x} + \frac{n_{iy}|_y - n_{iy}|_{y+\Delta y}}{\Delta y} + \frac{n_{iz}|_z - n_{iz}|_{z+\Delta z}}{\Delta z} + r_i.$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\left(\frac{\partial n_{ix}}{\partial x} + \frac{\partial n_{iy}}{\partial y} + \frac{\partial n_{iz}}{\partial z} \right) + r_i.$$

Questa è la forma del bilancio di massa per un sistema multicomponente.

In termini vettoriali si ha che:

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{n}_i + r_i.$$

E estendendo all'intero sistema i=1...n:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla \cdot \sum_{i=1}^n \mathbf{n}_i + \sum_{i=1}^n r_i.$$

Osservando che la somma dei flussi di massa è $\rho \mathbf{v}$, mentre siccome a livello globale il tasso di reazione è nullo (nulla si crea nulla si distrugge) il bilancio di massa diviene semplicemente:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}).$$

Quindi il bilancio di massa è valido sia per sistemi multicomponente che monocomponente.

Ciò nonostante, ha ancora senso parlare di concentrazione nel tempo della specie i-esima e per essa ha senso parlare di tasso di reazione, pertanto, rispetto a coordinate fisse, si può derivare un'equazione simile per la variazione di concentrazione della specie i-esima nel tempo:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{N}_i + R_i$$

Nella tabella le varie espressioni in coordinate diverse.

Conservation of Mass Using Molar Fluxes Based on Fixed Coordinates

Rectangular	$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\left(\frac{\partial N_{i_x}}{\partial x} + \frac{\partial N_{i_y}}{\partial y} + \frac{\partial N_{i_z}}{\partial z}\right) + R_i$	(7.3.9a)
-------------	---	----------

Cylindrical	$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\left(\frac{1}{r} \frac{\partial(r N_{i_r})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial N_{i_\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{i_z}}{\partial z}\right) + R_i$	(7.3.9b)
-------------	--	----------

Spherical	$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 N_{i_r})}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(N_{i_\theta} \sin \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial N_{i_\phi}}{\partial \phi}\right) + R_i$	(7.3.9c)
-----------	---	----------

Ai nostri scopi si considerano fluidi incomprensibili e soluzioni diluite, pertanto si può andare a sostituire la legge di Fick nell'equazione del bilancio di massa per la specie i-esima, sicché:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ij} \nabla C_i - C_i \mathbf{v}) + R_i$$

Che in alcuni passaggi porta a:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (C_i \mathbf{v}) = D_{ij} \nabla^2 C_i + R_i \quad \rightarrow \quad \nabla \cdot (C_i \mathbf{v}) = C_i \nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \nabla C_i = \mathbf{v} \cdot \nabla C_i$$

per un fluido incomprensibile, il gradiente della velocità è chiaramente nullo in quanto essa si mantiene costante.

Quindi l'espressione generale del bilancio di massa per fluidi incomprimibili secondo Fick è:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla C_i = D_{ij} \nabla^2 C_i + R_i$$

Si noti che la componente a sinistra dell'equazione è sostanzialmente la derivata della concentrazione.

Si noti che quanto scritto equivale a dire che i processi convettivi equivalgono quelli diffusivi in termini di massa.

La tabella mostra i bilanci di massa nella forma infinitesimale.

Conservation Relations for Dilute Solutions

Rectangular	$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_x \frac{\partial C_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_i}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{ij} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) + R_i$	(7.3.13a)
-------------	---	-----------

Cylindrical	$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial C_i}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_{ij} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) + R_i$	(7.3.13b)
-------------	---	-----------

Spherical	$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_i}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial C_i}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial C_i}{\partial \phi} \\ = D_{ij} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C_i}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \phi^2} \right) + R_i \end{aligned}$	(7.3.13c)
-----------	---	-----------

Siamo quindi pronti a derivare le equazioni che regolano i flussi misti diffusivi e convettivi.

Diffusione e convezione messi assieme

Il bilancio di massa in un sistema biologico avviene sia secondo processi diffusivi che convettivi come abbiamo visto. Il loro equilibrio sarà funzione della velocità media del sistema, tanto sarà più elevata tanto sarà incentivato il flusso convettivo. Ciononostante, lungo la normale della superficie del vaso, i processi diffusivi sono ancora molto importanti.

Consideriamo un flusso stazionario, monodimensionale, dove avvengono sia convezione che diffusione in un condotto rettangolare di lunghezza L e altezza H, con H < L. Il flusso convettivo bilancia (per la conservazione della massa) il diffusivo sicché:

$$v_x \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_{ij} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \right)$$

Si vuole andare a usare il metodo dimensionale, quindi si va a rendere adimensionale le grandezze. Lungo x e y si normalizza secondo la lunghezza L, le concentrazioni sono normalizzate secondo la concentrazione di riferimento C₀ (ad esempio la concentrazione in entrata del canale), le velocità sono normalizzate secondo la velocità media per ottenere:

$$Pe_H \frac{H}{L} v_x^* \frac{\partial C_i^*}{\partial x^*} = \frac{H^2 \partial^2 C_i^*}{L^2 \partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial y^{*2}}$$

dove $Pe_H = \langle v \rangle H / D_{ij}$ (numero di Peclet). Poiché $H/L < 1$, e i termini adimensionali sono di ordine 1, moltiplicare per $(H/L)^2$ equivale a moltiplicare per qualcosa di molto minore dell'unità, perciò il contributo diffusivo lungo x è trascurabile mentre il contributo convettivo no in quanto Pe_H può esser

molto maggiore dell'unità. Come risultato si ha che la diffusione lungo la direzione del flusso è bilanciata dalla convezione lungo la stessa direzione (in questo caso il flusso avviene lungo y).

Nota che a sinistra dell'equazione si ha:

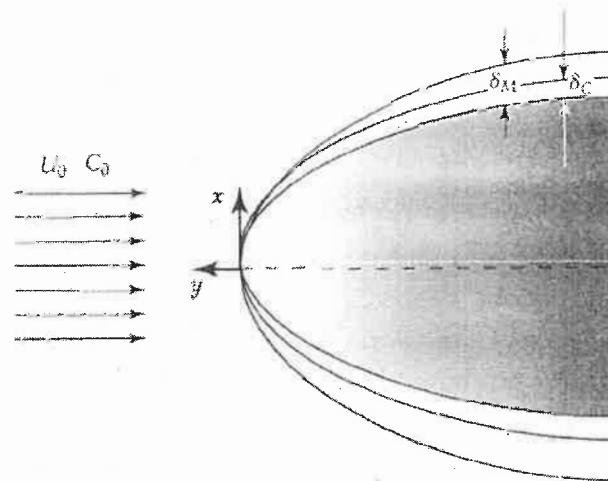
$$P_{eH} \frac{H}{L} = \frac{\langle v \rangle}{L} \frac{H^2}{D_{ij}}$$

Ossia un termine composto dal tempo caratteristico della convezione (in v) e di diffusione (in D).

Quantità di moto e strato limite

Ora, si è andati a osservare che diffusione e convezione di bilanciano. Ci si può chiedere quando prevalga la convezione (la diffusione sappiamo avvenire in membrane in modo esclusivo).

Consideriamo un flusso ad elevata velocità, il quale incontra una superficie con la quale reagisce (attriti, reazioni...). Per esso, all'entrata, la quantità di moto delle componenti di flusso prossime alla superficie varia a seguito del fatto che si hanno interazioni superficie-fluido. Per immaginarlo studiamo un flusso di velocità che incontra un corpo rigido. La concentrazione del soluto del fluido è C_0 , la velocità iniziale è U_0 . Assumiamo che il flusso reagisca con la superficie e che la concentrazione di soluto è nulla alla superficie, così come la velocità, e che la variazione di concentrazione varia secondo un profilo dettato dall'equilibrio diffusione-convezione. Quello che si osserva è la formazione di uno strato limite δ_C e δ_M (funzione di sola velocità), ovvero una zona nella quale la quantità di moto e la concentrazione non sono costanti e variano da zero al valore costante finale. Ora, gli strati limite rappresentano delle zone dove la quantità di moto e la materia diffondono. Cosa vuol dire? Sotto lo strato limite della concentrazione si ha una dominanza della diffusione, idealmente esclusiva. Mentre sotto lo strato limite della quantità di moto si ha il contributo alla velocità dei fenomeni di viscosità che rallentano il flusso, rendendo possibili i processi diffusivi in questa zona (aspetto che rende il δ_C dipendente da velocità e concentrazione)



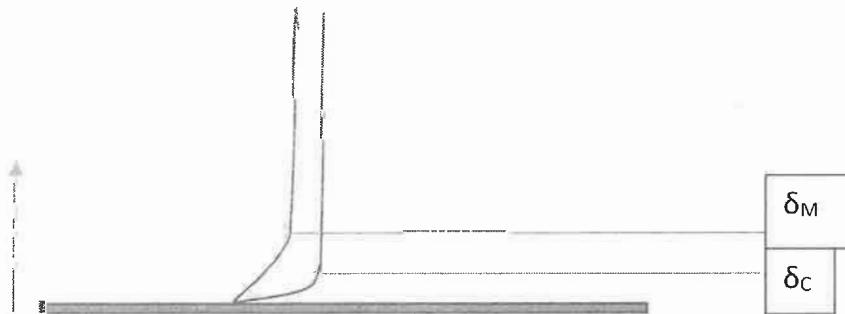
Questo equilibrio è quantificato dai numeri di Re e Pe che rispettivamente identificano il tipo di moto (e quindi la presenza di diffusione di quantità di moto) e l'equilibrio diffusione-convezione. La teoria dello strato limite permette di quantificare queste proprietà.

In generale la dimensione dei due strati limite non è identica e il loro rapporto relativo è dato dalla dimensione del Numero di Schmidt definito come rapporto tra viscosità cinematica (cm^2/s) e il coefficiente di diffusione:

$$S_c = \frac{v}{D}$$

Chiaramente, essendo il coefficiente di diffusione definito per un soluto nel soviente, è definito per il singolo componente.

Quello che di solito avviene è che S_C è tendenzialmente molto grande, a rappresentare il fatto che il $\delta_C \ll \delta_M$ (cioè lo spessore è molto maggiore nel δ_C che nel δ_M).



Al fine di comprendere l'entità dello strato limite di concentrazione, nell'ipotesi di soluzioni diluite per un fluido in stato stazionario e in assenza di reazioni chimiche, possiamo scrivere che:

$$v_x \frac{\partial C_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_i}{\partial y} = D_{ij} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} \right).$$

Ora, poiché il S_C è molto grande (circa sui 1000 o più), la diffusione di quantità di moto è molto più importante del processo diffusivo. Di conseguenza, il gradiente di concentrazione vicino alla superficie è limitato nella regione di variazione di quantità di moto (in pratica le curve di qdm sono maggiori di quelle della concentrazione, racchiudendole). Possiamo assumere che il profilo di concentrazione alla superficie nello strato limite sia lineare, funzione della dimensione y :

$$v_x \approx U_0 \frac{y}{\delta_M} \approx U_0 \frac{\delta_C}{\delta_M}.$$

Dove l'ultima espressione è ricavata da fatto che la velocità massima lungo x è si ha quando $y = \delta_C$.

Applicando la legge di conservazione della massa (il termine V_y , definito dal gradiente nella legge, è l'integrazione della derivata parziale di V_x derivata rispetto a x in dy), possiamo valutare il valore della velocità lungo y e il suo valore massimo:

$$v_y = \int \frac{\partial v_x}{\partial x} dy \sim U_0 \frac{y^2}{\delta_M L} \sim U_0 \frac{\delta_C^2}{\delta_M L}.$$

Trovata un'espressione della velocità lungo x e lungo y (quindi come scalano) e osservando che U_0 scala come C_0 , la coordinata x scala lungo la lunghezza L considerata e y scala secondo δ_C si può andare a fare l'analisi dimensionale riscrivendo l'equazione in termini adimensionali:

$$U_0 \frac{\delta_C}{\delta_M} \frac{C_0}{L} v_x^* \frac{\partial C^*}{\partial x^*} + U_0 \frac{\delta_C^2}{\delta_M L} \frac{C_0}{\delta_C} v_y^* \frac{\partial C^*}{\partial y^*} = D_{ij} \left(\frac{C_0}{L^2} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} + \frac{C_0}{\delta_C^2} \frac{\partial^2 C^*}{\partial y^{*2}} \right).$$

Raccogliendo si ottiene che:

$$\frac{U_0}{L} \frac{\delta_C}{\delta_M} \left(v_x^* \frac{\partial C^*}{\partial x^*} + v_y^* \frac{\partial C^*}{\partial y^*} \right) = \frac{D_{ij}}{\delta_C^2} \left(\frac{\delta_C^2}{L^2} \frac{\partial^2 C^*}{\partial x^{*2}} + \frac{\partial^2 C^*}{\partial y^{*2}} \right).$$

poiché $\delta_C \ll L$ la diffusione lungo x può essere trascurata. Riordinando si ottiene:

$$\frac{U_0}{D_{ij}L} \frac{\delta_C^3}{\delta_M} \left(v_x^2 \frac{\partial C_i^*}{\partial x^2} + v_y^2 \frac{\partial C_i^*}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial^2 C_i^*}{\partial y^2}.$$

Ora, se vogliamo che la diffusione sia equilibrata alla convezione, si deve avere che il rapporto tra i contributi diffusivi e convettivi deve essere circa 1, ossia:

$$\frac{U_0}{D_{ij}L} \frac{\delta_C^3}{\delta_M} \sim 1.$$

Si può dimostrare che lo strato limite della quantità di moto scali come $L \text{Re}^{1/2}$ e siccome $U_0 L / D_{ij} = \text{ReSc}$ lo strato limite di concentrazione scala come:

$$\delta_C \sim L \text{Sc}^{-1/3} \text{Re}^{-1/2} \sim \delta_M \text{Sc}^{-1/3}.$$

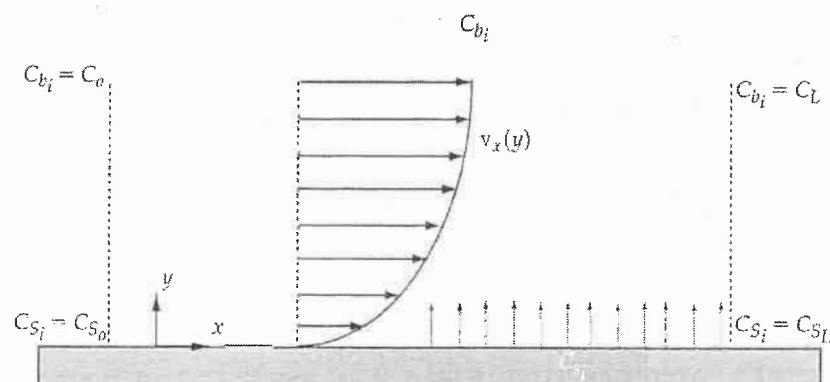
Usando quindi l'espressione di δ_C otteniamo (una stima) il flusso lungo y alla superficie, ossia quando $y=0$:

$$N_{ij}(y=0) = -D_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial y} \sim D_{ij} \frac{C_0}{\delta_C} \sim \frac{D_{ij} C_0}{L} \text{Sc}^{1/3} \text{Re}^{1/2}.$$

Siamo quindi in grado di definire quanto è spesso lo strato limite. Per esempio, se avessimo una lastra piana della quale conosciamo il valore dello strato limite di concentrazione esso è definito da Re e Sc ! In particolare, se conosciamo C_0 e δ_C il loro rapporto è il flusso di trasporto diffusivo (in quanto siamo sotto δ_C che è minore dello strato limite di quantità di moto) lungo y del sistema!

Coefficienti di trasporto di massa

Nei problemi siamo interessati ai flussi dei singoli componenti della miscela. Finché si hanno due elementi è relativamente semplice comprendere la dinamica del flusso ma quando gli elementi in soluzioni sono molti risolvere analiticamente diventa impossibile. I coefficienti di trasporto di massa vengono in aiuto in questa direzione. Consideriamo l'immagine e andiamo a calcolarne le grandezze:



Il flusso medie del soluto nel fluido è:

$$\langle N_{ij}(y=0) \rangle = -\frac{1}{S} \int_A D_{ij} \left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} dS,$$

dove S è la superficie totale del solido in contatto col fluido. Si può definire il coefficiente di scambio di materia (ha un'analogia con la conduttanza) che viene definito come:

$$N_i(y=0) = k_i \Delta C_i$$

Dove ΔC_i è il gradiente di concentrazione. Se il flusso avviene su una superficie "sommersa" dal fluido, si può andare a considerare la concentrazione all'infinito e in questo caso il coefficiente di scambio di massa diviene il coefficiente di scambio di massa medio:

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

Quindi il k_f generico può essere sia un valore medio (k_m) che locale (k_{loc}). In particolare, quindi possiamo che scrivere che, per un generico punto:

$$k_f = -\frac{1}{S \Delta C_i} \int_S D_{ij} \left(\frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} dS.$$

Il coefficiente di scambio di massa è funzione del gradiente di concentrazione e a sua volta dipende dalle proprietà del flusso. Usando l'analisi dimensionale, definendo:

$$C^* = \frac{C_i}{\Delta C_i} \quad \text{and} \quad y^* = \frac{y}{L},$$

si ha che:

$$\frac{k_f L}{D_{ij}} = \frac{1}{S} \int_S \left(\frac{\partial C^*}{\partial y^*} \right)_{y^*=0} dS.$$

Il numero adimensionale sulla sinistra prende il nome di *numero di Sherwood* e indica l'equilibrio (questa volta macroscopico) tra la massa che diffonde e la massa che viene trasportata in modo convettivo. Il numero di Sherwood dipende da Sc e Re secondo un'equazione del tipo:

$$\text{Sh} = f(\text{Re}, \text{Sc}) \longrightarrow \text{Sh} = a \text{Re}^b \text{Sc}^c.$$

Questi termini sono ottenuti empiricamente.

Ad esempio, consideriamo un flusso laminare stazionario in un vaso di sangue cilindrico di raggio 1cm. Determiniamo lo spessore oltre il quale la convezione domina nel trasporto di materia se

$$\langle v \rangle = 10 \frac{\text{cm}}{\text{s}}, D_{ij} = 1 * 10^{-6} \text{ con } v = 0.03 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Il numero di Sherwood rappresenta quanto del trasporto di avviene mediante diffusione. Dalle informazioni date si calcola Re e Sc e usando la tabella sottostante si ottiene il valore Sh ricercato.

A Selection of Mass Transfer Correlations

Physical system	Correlation	Comments
Laminar flow along a flat plate	$\frac{k_{loc}z}{D_{\eta}} = 0.323 \text{ Re}_{loc}^{1/2} \text{ Sc}^{1/3}$	$\text{Re}_{loc} = \langle v \rangle z / \nu$ $z = \text{distance along plate}$ $\langle v \rangle = \text{average fluid velocity}$
Laminar flow in a circular pipe	$\frac{k_{loc}D}{D_{\eta}} = 1.86 \left(\text{Re} \text{Sc} \frac{D}{L} \right)^{1/2}$	$\text{Re} = \langle v \rangle D / \nu$ $D = \text{diameter}$ $2 z/R /(\text{Re Sc}) < 0.02$
	$\frac{k_{loc}D}{D_{\eta}} = 3.657$	$2 z/R /(\text{Re Sc}) > 0.05$
Laminar flow in a channel	$\frac{k_{loc}4H}{D_{\eta}} = 3.1058 \left(\frac{\langle v \rangle H^2}{4D_{\eta}z} \right)^{1/3}$	$2H = \text{channel height}$ $\frac{4D_{\eta}z}{\langle v \rangle H^2} < 0.01$
	$\frac{k_{loc}2H}{D_{\eta}} = 3.770$	$\frac{4D_{\eta}z}{\langle v \rangle H^2} > 0.02$
Forced convection around solid sphere	$\frac{k_m D}{D_{\eta}} = 2.0 + 0.6 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3}$	$D = \text{sphere diameter}$ $\text{Re} = \langle v \rangle D / \nu$
Spinning disk	$\frac{k_m D}{D_{\eta}} = 0.62 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3}$	$\text{Re} = D^2 \omega / \nu$ $\omega = \text{angular speed (rad s}^{-1}\text{)}$
Packed bed	$\frac{k_m}{v^e} = 0.62 \text{Re}^{-0.42} \text{Sc}^{-0.67}$	$\text{Re} = D_p v^e / \nu$ $v^e = \text{superficial velocity}$ $D_p = \text{particle diameter}$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_{\eta}}$$

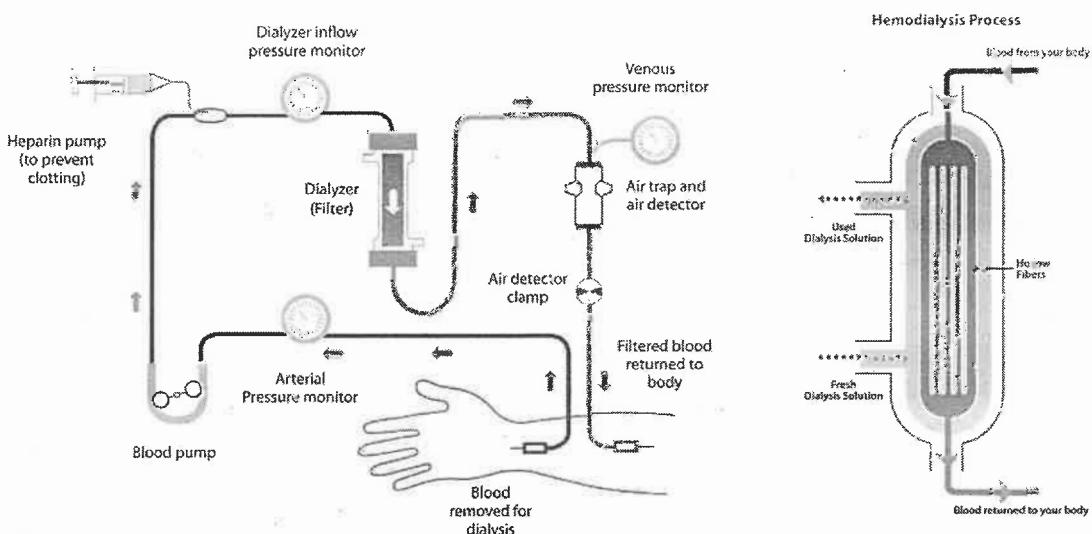
Il passaggio dal k locale al medio si fa integrando sulla superficie e dividendo per la superficie stessa il k locale (la media sulla superficie).

Noto Sh è possibile, usando la definizione di K_f (o K_m , K_{loc}) ricavare il valore di L nel caso. In particolare, la correlazione che definisce K_f è un dato (nonché una caratteristica della membrana).

ESEMPIO APPLICATIVO: DISPOSITIVO DI EMODIALISI

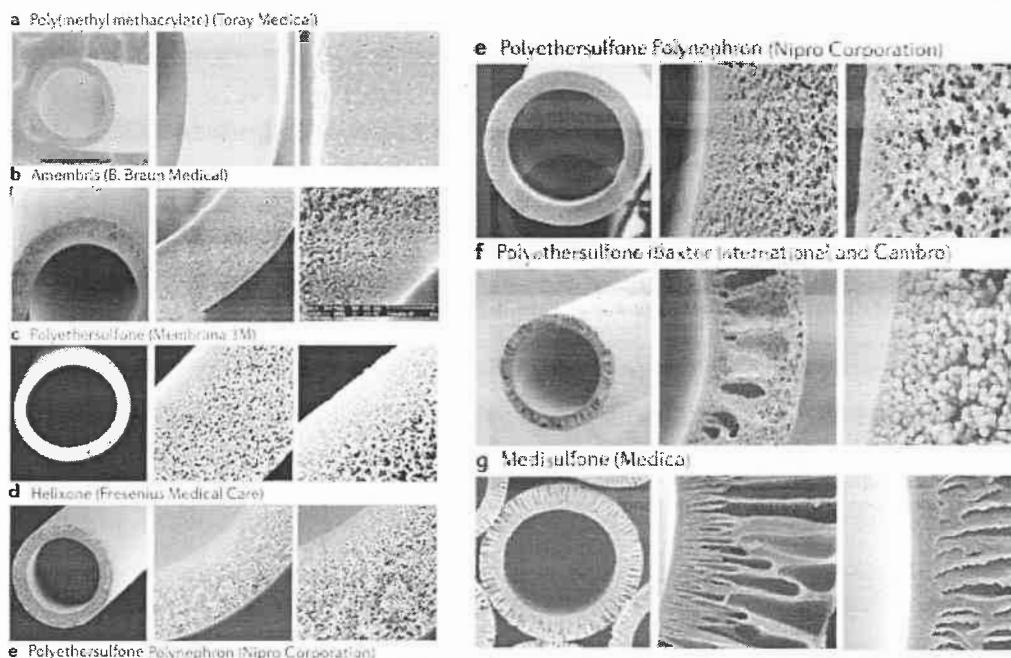
In caso di insufficienza renale, un paziente si vede costretto a depurare il sangue attraverso l'emo dialisi, andando quindi a eliminare in maniera selettiva il sangue (in modo analogo a quello che fa il rene) attraverso una macchina. Il sangue deve esser depurato dalla sua parte di scarto mentre devono essere mantenuti in esso tutte le particelle corpuscolari.

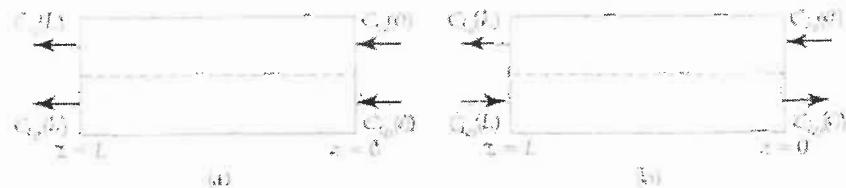
I metodi di dialisi sono essenzialmente due: diffusione e ultrafiltrazione. In quest'ultima la membrana è selettiva per peso molecolare, quindi le componenti di dimensioni compatibili con la membrana l'attraversano (e è un passaggio, non una diffusione, quindi si ha convezione) andando a esser separate dal sangue.



Come si vede anche dalle immagini, il sangue e il liquido di dialisi (soluzione salina che controbilancia i soluti nelle due fasi) possono entrare in modo equicorrente, ossia sangue e liquido percorrono il filtro nella stessa direzione, o controcorrente, quando sangue e liquido percorrono il filtro in direzioni opposte.

Il tutto è mosso da una pompa quindi ogni specie ha una certa portata. Ci chiederemo quale sarà la concentrazione della specie i -esima (scarto) prima e dopo il filtro. Per eseguire i conti, a noi interessa la portata della specie scambiata.





Scambio controcorrente

Una prima osservazione che si può fare è che, per un componente i che passa dal sangue al liquido di dialisi la variazione infinitesima della portata molare M è:

$$d\dot{M}_i = k_0(C_{i_B} - C_{i_D})dA_m,$$

dove si è introdotto il coefficiente di scambio di massa k_0 (globale) definito come la somma tra i coefficienti di scambio nel sangue (k_B), nel liquido (k_D) e nella membrana (permeabilità P_m):

$$\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_B} + \frac{1}{P_m} + \frac{1}{k_D}.$$

Questo perché il flusso del componente i -esimo che parte dal sangue e giunge al liquido di membrana attraverso la membrana è di fatto lo stesso in quanto siamo in una situazione stazionaria (non c'è accumulo di materia) e con fluido incompressibile. Il coefficiente di scambio globale può essere definito in analogia con le resistenze elettriche come:

$$R_g = R_B + R_m + R_D.$$

Infine, in classe si è partiti per ottenere questi risultati non tanto dalla portata molare quanto dalla definizione di flusso come:

$$N_{i,mezzo} = k_{mezzo}(C_i^{fase\ 1} - C_i^{fase\ 2})$$

Dove con mezzo si è inteso, a turno, Sangue, Membrana e Liquido di dialisi: (il flusso in realtà è indipendente dal mezzo).

Ora, poiché la permeabilità di membrana è data, cioè è un parametro della membrana, non va calcolata. Mentre per i liquidi sarà da calcolare usando i numeri di Sherwood e quindi di Reynold e Schmidt attraverso le correlazioni viste nella tabella.

SISTEMI CON TRASPORTO DI MATERIA E INTERAZIONI CHIMICHE

L'idea è quella di derivare una serie di relazioni che tengono conto della produzione e consumo dei componenti nel sistema. Ora, questo ha senso se si considerano le moli o comunque la presenza del componente i-esimo, mentre nel sistema generale le moli non cambiano. Si andrà a derivare una funzione della concentrazione che descrive produzione e consumo del componente.

Velocità di reazione

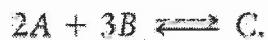
La cinetica di reazione di un componente, che rappresenta quanto ne viene prodotto e quanto consumato, ovvero le sue moli nel tempo, può essere valutata con la velocità di reazione, riferita in genere a un'unità di volume (o superficie):

$$R_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \quad R_i^s = \frac{1}{S} \frac{dN_i}{dt}$$

Dove si è usato a sinistra il volume e a destra la superficie. Il volume e la superficie sono quelle dove avviene la reazione.

In generale, le soluzioni omogenee possono esser descritte in termini di volume in quanto si ha un'unica fase. Le soluzioni non omogenee invece si prestano alle relazioni di superficie, in quanto le reazioni avvengono all'interfaccia tra le fasi distinte del sistema.

Per capire come derivare le relazioni che legano le cinematiche di reazione tra i componenti, consideriamo una reazione generica:



Il "tasso di comparsa" di C rispetto al "tasso di scomparsa" di A e B può esser scritto in termini dei coefficienti stechiometrici:

$$R_C = -\frac{1}{2}R_A = -\frac{1}{3}R_B.$$

Questi devono essere uguali e opposti, ad evidenziare che tutto si trasforma e chi si consuma lo fa a favore di chi si crea.

Generalizzando usando il coefficiente stechiometrico generico per il componente i-esimo si ha:

$$\frac{1}{v_i} R_i = \frac{1}{v_j} R_j,$$

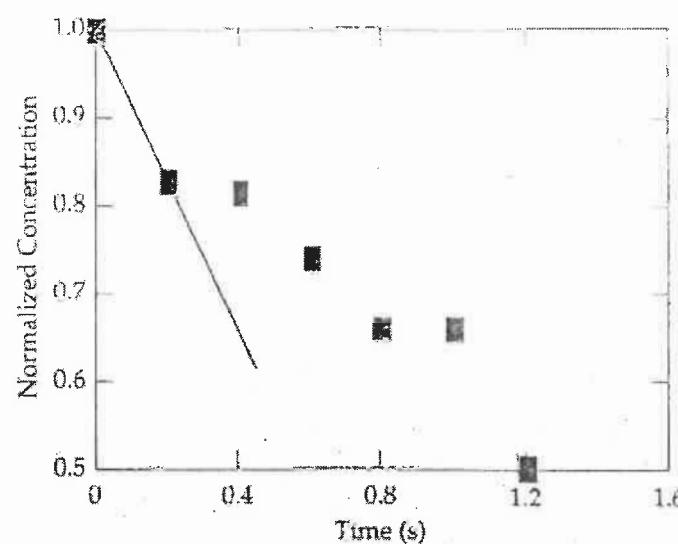
Dove il coefficiente è negativo per reagenti, positivo per prodotti.

La velocità di reazione non è quantificabile, misurabile. Per descriverla si fa l'opposto della definizione di derivata. Definita la R come una derivata continua, la approssimiamo con la sua definizione discreta per una variazione di t quantificabile:

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

La cinematica di reazione, quindi, può essere determinata sperimentalmente attraverso il rilievo di dati, in modo da predire l'evoluzione del sistema.

Il problema ora è misurare la velocità di reazione. Usando quanto detto in precedenza, si potrebbe definire la velocità R come la pendenza della retta nel punto iniziale nel grafico, creato per una reazione che viene lasciata evolvere nel tempo:



Questo però è un po' problematico, infatti la presenza di errori e soprattutto la possibilità di avere razioni estremamente rapide o estremamente lente, rende il sistema non molto praticabile, inoltre la concentrazione cambia nel tempo.

Un altro metodo per quantificare la velocità di reazione è quello di utilizzare un sistema aperto nel quale fluiscono continuamente e quindi la cinetica di reazione è dipendente dal tempo di permanenza. Il processo avviene all'interno di un reattore e i reagenti sono controllati in ingresso e in uscita.



All'equilibrio la reazione tra ingresso e uscita, che quantifica la velocità di reazione è:

$$-R_i = \frac{Q}{V} (C_{i0} - C_i),$$

Questo è un metodo sperimentale per misurare la velocità di reazione. Q è la portata volumetrica, V è il volume del reattore, con il pedice zero si indicano le reazioni finali e infine si definisce il rapporto V/Q come il *tempo di permanenza*. La velocità di reazione è quindi un termine di bilancio che quantifica la cinetica della reazione.

Meccanismi di reazione

Come abbiamo visto, la velocità di reazione è funzione della concentrazione del componente in esame. Per quantificare la velocità di reazione senza dover "rilevare dati" si può usare la relazione:

$$R = k C_A^a C_B^b C_C^c,$$

Dove le C sono le concentrazioni di prodotti, reagenti, gli esponenti sono l'ordine di reazione (e la loro somma è l'ordine complessivo di reazione) e infine k è il *coefficiente di velocità*, che dipende in generale dalla temperatura.

Tre sono i fattori che influenzano la cinetica di reazione di una molecola:

1. Le molecole devono diffondere e trovarsi in prossimità, aspetto che dipende dalla concentrazione e dalla capacità diffusiva della molecola. Se essa è scarsa, si dice che la reazione è limitata in diffusione.
2. Le molecole devono avere la giusta orientazione per reagire
3. Si deve avere un intermedio di reazione che giunge a conclusione della reazione stessa, in altre parole si deve superare l'energia di attivazione della reazione tra le due molecole.

Questi aspetti, uniti al fatto che la cinetica di reazione è funzione dell'ordine di reazione, in un senso che vedremo tra poco, giustificano la trattazione di tipologie diverse di reazione per la quantificazione di R.

Reazioni del primo ordine

Sono le reazioni che evolvono come:



La scomparsa di A, in termini di velocità, può esser scritta come:

$$C_A = C_{A_0} \exp(-k_1 t).$$

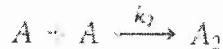
Dove il pedice 1 indica che si tratta di una reazione del primo ordine. Inoltre, in questo caso, l'udm di k è l'inverso del tempo. Assunta la concentrazione C_{0A} all'istante 0 e integrando si ha che:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 0.5}{k_1}.$$

Il tempo segue ovviamente un andamento logaritmico. Il tempo di dimezzamento è definito ponendo la concentrazione a 0.5 e risolvendo per il tempo:

Reazioni del secondo ordine irreversibili

Sono le reazioni nelle quali lo scontro di due molecole porta a una terza. Se uguali si ha:



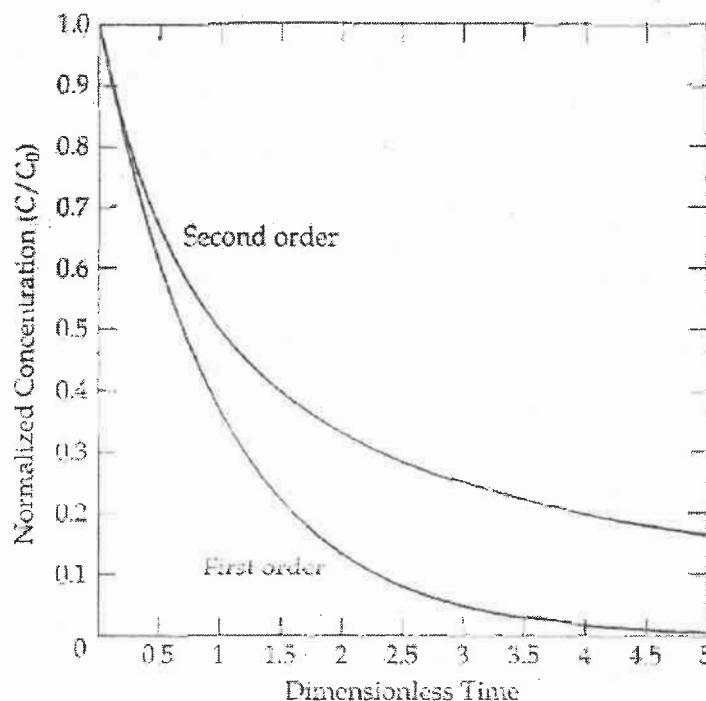
E la variazione di concentrazione di A è:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2.$$

Ora si vede che k ha udm diversa, in particolare $1/M^2 \cdot s$. Integrando e ponendo la reazione iniziale come lo zero:

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = k_2 t \Rightarrow \frac{C_A}{C_{A_0}} = \frac{1}{1 + k_2 C_{A_0} t}$$

Confrontando le reazioni di primo e secondo ordine si può osservare che le reazioni del secondo ordine evolvono più lentamente del primo:



Reazioni reversibili

In queste reazioni i prodotti possono riformare reagenti e si giunge a un equilibrio tra prodotti e reagenti.

Consideriamo la reazione:



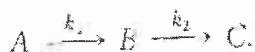
Andiamo a scrivere la velocità di reazione di C come:

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_A C_B - k_{-2} C_C$$

Dove sono stati introdotti i coefficienti di associazione e dissociazione (k_2 e k_{-2}).

Reazioni in sequenza

Consideriamo una reazione che porta da A a C attraverso B:



In ipotesi di stato quasi stazionario, possiamo scrivere che:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A, \quad \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B, \quad \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B.$$

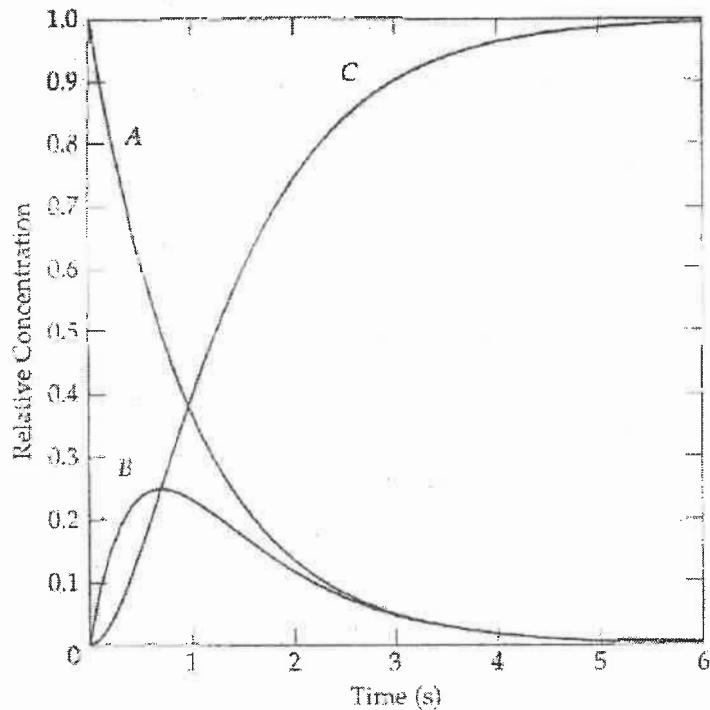
dove a $t=0$ $C_A=C_{A0}$ e $C_B=C_C=0$. La velocità complessiva di reazione dipende dalla velocità dei singoli stadi, in particolare se $A \rightarrow B$ è lento e $B \rightarrow C$ è veloce, è chiaro che il tempo di reazione è circa uguale a quello necessario a compiere la prima reazione.

Le soluzioni delle equazioni precedenti sono rispettivamente:

$$C_A = C_{A0} \exp(-k_1 t), \quad C_B = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)],$$

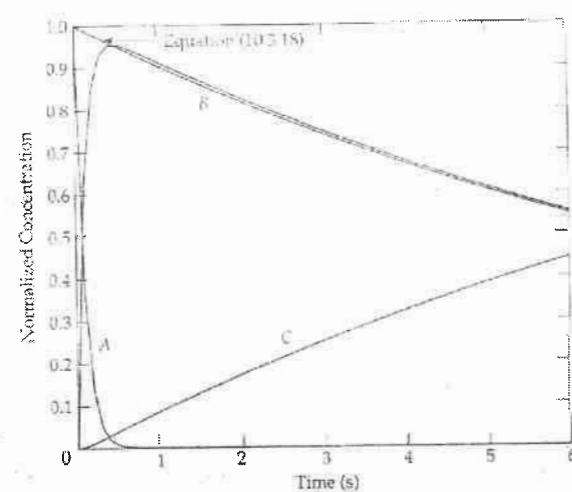
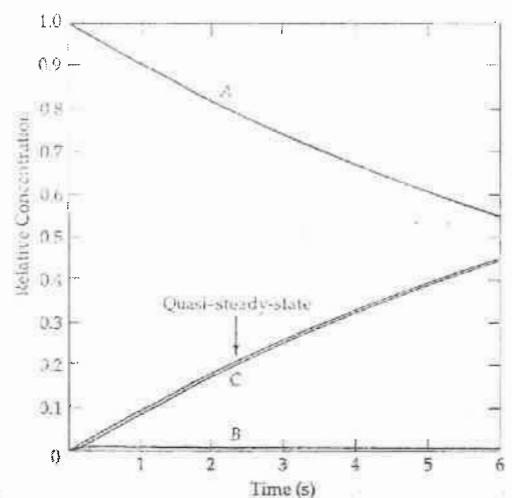
$$C_C = \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{k_2 - k_1} \left[\frac{1 - \exp(-k_1 t)}{k_1} - \frac{1 - \exp(-k_2 t)}{k_2} \right].$$

Il grafico che descrive questo andamento è:



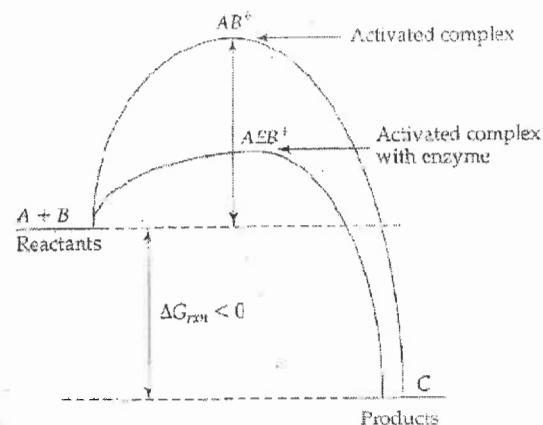
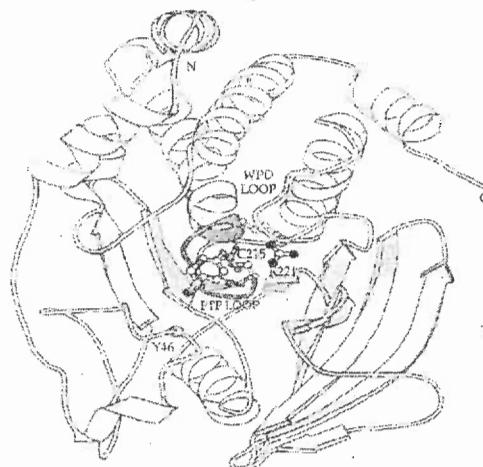
Nel quale si nota la degradazione di A e l'iniziale produzione di B, finché B è sufficiente da dare C e quindi inizia a consumarsi.

Se la k dei singoli stadi è differente, come in questo caso dove la k₂ è 100 volte maggiore della k₁, il B quasi non si forma e il C cresce molto rapidamente (sx), mentre nel secondo si ha la situazione opposta:



Reazioni enzimatiche

La presenza di enzimi negli organismi biologici è un espediente naturale per l'aumento di velocità di reazione. Essi lo fanno senza modificare la costante di equilibrio della reazione (che dipende dalla temperatura, è una funzione termodinamica), ne va ad alterare il livello di energia di attivazione. Sono altamente selettivi e attivabili mediante reazioni particolari come, ad esempio, la fosforilazione (cambiamenti post-traduzionali). Ovviamente un enzima catalizza una reazione che deve avvenire, ovvero con una variazione di energia di Gibbs minore di zero. L'enzima agisce legandosi ai reagenti attraverso il suo substrato.



Il substrato si consuma secondo la relazione (sperimentale) di Michaelis-Menten:

$$R_s = \frac{R_{\max} C_s}{K_M + C_s},$$

Dove R_s è la velocità di scomparsa del substrato e R_{max} è la velocità massima di reazione, C_s è la concentrazione di substrato, mentre K_m è detta Costante di Michaelis, ossia la concentrazione di substrato per la quale la reazione procede a velocità mezza della velocità massima. Questa relazione è del tutto empirica.

Derivazione dell'equazione di Michaelis-Menten

Il primo passo di una reazione enzimatica è quella di creare un legame tra l'enzima "E" e il substrato "S". Poi l'intermedio di reazione è instabile e tende a degradare in prodotto "P" ed enzima "E", in modo che l'enzima si conservi. Lo schema cinetico è:



La reazione (doppia) in catena, complessivamente, è composta di 3 elementi che si consumano/producono. Il substrato segue la relazione:

$$-R_S = \frac{dC_S}{dt} = -k_1 C_S C_E + k_{-1} C_{ES}.$$

Dove il primo termine a destra è il suo consumo a favore di ES, mentre il secondo è la sua produzione a partire da ES (reazione di equilibrio). L'intermedio di reazione ha cinetica:

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = k_1 C_E C_S - (k_{-1} + k_2) C_{ES}.$$

Dove il primo termine è la sua produzione a carica di E+S, mentre il secondo è la sua degradazione a favore di E, S e P.

Poiché l'enzima non si consuma nella reazione, la sua concentrazione è data dalla somma della concentrazione dell'enzima libero e dell'enzima legato al suo substrato:

$$C_E = C_E + C_{ES}.$$

Infine, la produzione di prodotto ha cinetica:

$$\frac{dC_P}{dt} = k_2 C_{ES}.$$

Al fine della dimostrazione, si fa un'assunzione forte: si assume che il tasso di produzione dell'intermedio sia nullo (ovvero l'intermedio resta a concentrazione costante), questo perché tanto viene prodotto, tanto ne viene consumato per degradazione e questo avviene sufficientemente velocemente per giustificare questa assunzione:

$$\frac{dC_{ES}}{dt} \approx 0.$$

Con questa assunzione, la concentrazione dell'intermedio è:

$$C_{ES} = \frac{k_1 C_E C_S}{k_{-1} + k_2}.$$

Andando a sostituire questo risultato nelle equazioni precedenti, si può ricavare le equazioni per le concentrazioni di enzima libero e intermedio in termini della concentrazione totale di enzima:

$$C_E = \frac{(k_{-1} + k_2)C_{E_0}}{(k_{-1} + k_2) + k_1 C_S}$$

$$C_{ES} = \frac{k_1 C_{E_0} C_S}{(k_{-1} + k_2) + k_1 C_S}$$

Andando a sostituire queste relazioni nella relazione di scomparsa del substrato del primo passo, si ottiene:

$$R_S = -\frac{dC_S}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_{E_0} C_S}{(k_{-1} + k_2) + k_1 C_S}$$

E andando a riarrangiare:

$$R_S = -\frac{dC_S}{dt} = \frac{k_2 C_{E_0} C_S}{[(k_{-1} + k_2)/k_1] + C_S}$$

$$R_S = \frac{R_{MAX} * C_S}{K_M + C_S}$$

$$R_{MAX} = k_2 C_{E_0}$$

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

Si possono fare delle osservazioni sul comportamento qualitativo delle reazioni regolate da questa relazione. Nell'ipotesi di bassa concentrazione di substrato, con $C_S \ll K_M$ la relazione risulta circa uguale a:

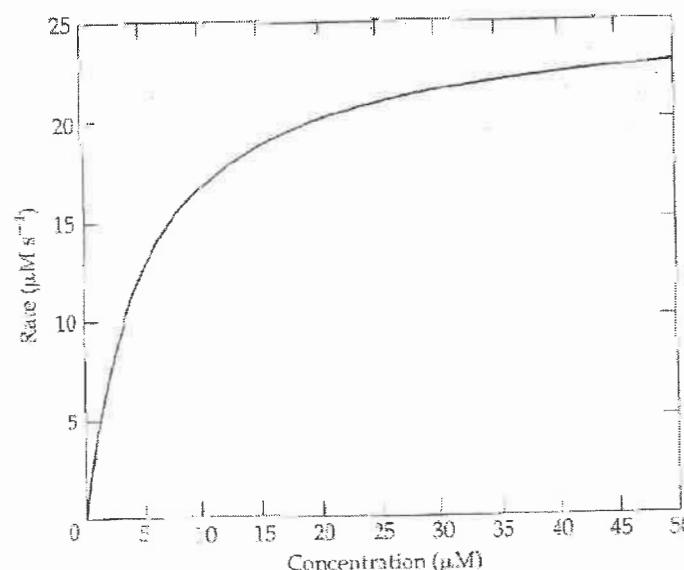
$$R_S = \frac{R_{MAX} C_S}{K_M}$$

L'andamento è circa lineare e corrisponde alla zona nell'intorno dell'origine per il grafico sottostante.

Al contrario, quando $C_S \gg K_M$ e quindi si ha molto substrato, la reazione ha la sua cinetica massima e la reazione è limitata dall'enzima, cioè è indipendente dalla concentrazione di substrato:

$$R_S = R_{MAX}$$

E questo corrisponde alla zona asintotica per C_S che tende a infinito nel grafico. La zona intermedia tra la zona lineare e asintotica è la zona dove K_M è ben confrontabile con C_S . Questa è la situazione tipica dei sistemi biologici.



TRASPORTO DI MATERIA IN PRESENZA DI UNA REAZIONE CHIMICA

Il passo conclusivo è "unire" i contributi cinetici di reazione al trasporto di materia, considerando cioè i termini di produzione e consumo di un componente. Come già anticipato, le reazioni chimiche possono avvenire all'interno di una fase omogenea o all'interfaccia tra due fasi (sistema eterogeneo).

I fenomeni di convezione e diffusione per esser compresi necessitano l'introduzione di due velocità di reazioni particolare: la *velocità di reazione intrinseca*, quella che avverrebbe se non ci fosse alcun tipo di trasporto, è la reazione lasciata libera di evolvere e che abbiamo analizzato fino a questo momento, e la *velocità di reazione realmente osservata*, che è quella che effettivamente si vede e misura, in genere di entità diversa da quella effettiva.

Soluzione con Reazioni e diffusione

Per capire il problema, consideriamo il flusso diffusivo di un ligando verso un recettore di raggio R_R . Assumiamo che il ligando sia molto minore del recettore. Quando il ligando reagisce con il recettore sulla superficie, lo fa secondo un coefficiente di velocità di secondo ordine intrinseco k_1 . Possiamo quindi scrivere che:

$$\frac{D_L}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_L}{dr} \right) = -k_1 C_L$$

Ora, assumiamo le seguenti condizioni al contorno. Alla superficie il flusso di massa sulla superficie equivale alla variazione di concentrazione (massa) di ligando:

$$r = R_R \quad -4\pi R_R^2 D_L \left(\frac{dC_L}{dr} \right) \Big|_{r=R_R} = -k_1 C_L \Big|_{r=R_R}$$

Lontano dalla superficie di recettori, il ligando ha concentrazione costante, in questo senso la soluzione è assimilabile a una molto diluita:

$$r \rightarrow \infty \quad C_L = C_{L_0}$$

La soluzione dell'equazione differenziale porta a:

$$C_L = C_{L_0} \left(1 - \frac{k_1 R_R / r}{k_1 + D_L 4\pi R_R} \right)$$

Per correlare la velocità di reazione con la concentrazione di Ligando lontano dalla superficie, possiamo definire:

$$\text{Rate} = -4\pi R_R^2 D_L \left(\frac{dC_L}{dr} \right) \Big|_{r=R_R} = -k_f C_{L_0}$$

dove, risolvendo per k_f si ottiene:

$$k_f = \frac{4\pi R_R D_L k_1}{4\pi R_R D_L + k_1}$$

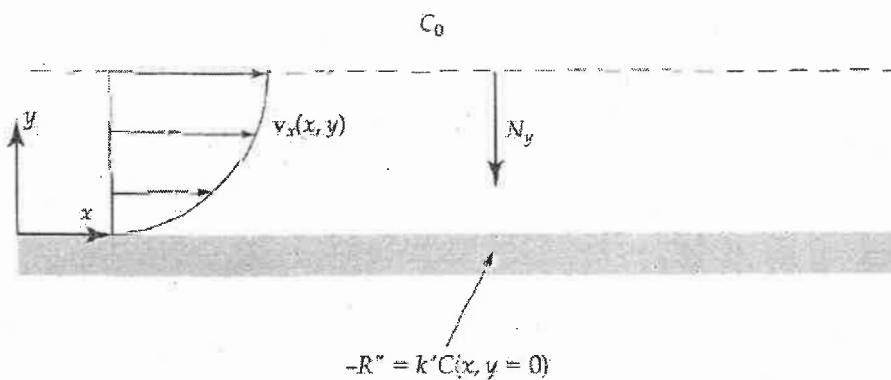
Dove k_f è ora il coefficiente di velocità di reazione apparente, funzione di quello che "si osserva lontano dalla superficie".

Si nota che se:

1. $k_f \gg 4\pi R_a D_L$ Allora la reazione è molto veloce e viene limitata dalla diffusione e il sistema è *limitato in diffusione*
2. $k_f \ll 4\pi R_a D_L$ Allora la reazione è molto lenta e anche se la diffusione avviene rapidamente il sistema è *limitato in reazione*

Generalizzazione ai flussi convettivi e diffusivi con reazioni

Piuttosto di risolvere equazioni di bilancio di massa per sistemi con diffusione e convezione, usiamo l'equazione per il flusso con i coefficienti di massa, ponendo il contributo del flusso pari a quello della reazione (il tutto ovviamente alla superficie, altrimenti non ha senso). Per il sistema:



l'equazione che lo descrive è:

$$N_y(y=0) = k_f(C_0 - C(y=0)) = k''C(y=0),$$

dove C_0 è la soluzione di soluto lontano dalla superficie, k_f è il coefficiente di massa (che può essere medio o locale in funzione della geometria del sistema) e k'' è il coefficiente di velocità di reazione per una cinetica del primo ordine (m/s). Risolvendo per le concentrazioni alla superficie e per la velocità di reazione si ha che:

$$C(y=0) = \frac{k_f C_0}{k'' + k_f}$$

$$-R'' = \frac{k'' k_f C_0}{k'' + k_f}$$

Si può quindi definire il numero di Damkohler $Da = k_f/k''$ che rappresenta il rapporto tra il contributo del trasporto di massa e reazione. Questo ci dice che nei fenomeni di trasporto con reazioni difficilmente si ha l'esclusività di sola cinetica di reazione o di solo trasporto di massa nella descrizione del flusso di un componente. Si noti che se il contributo cinetico è molto basso, la reazione di R soprastante risulta avere un contributo molto maggiore di trasporto di massa, infatti R è quasi puramente cinetico ma il k'' è molto piccolo. Viceversa, se k_f è molto maggiore di k'' , la cinetica di reazione sarà quasi ininfluente sulla variazione di concentrazione della specie considerata e perciò essa sarà funzione quasi esclusiva del flusso di massa.

FORMULARIO DEGLI ESERCIZI (O almeno le formule che sono uscite più spesso)

Conversioni

Lineari: $10^{\pm 1}$, Quadratiche: $10^{\pm 2}$, Cubiche: $10^{\pm 3}$, Litri: $1L = 10^{-3} m^3$

Pressioni: $1atm = 760 \text{ mmHg} = 1,013 \text{ bar} = 101325 \text{ Pa}$

$$1 \text{ Pa} = 9,87 * 10^{-6} \text{ atm} = 0,0075 \text{ mmHg}$$

$$1 \text{ mmHg} = 1,3 * 10^{-3} \text{ atm} = 133.322 \text{ Pa}$$

Costante dei Gas R: $R = 0,0821 \text{ L} * \text{atm} / \text{mol} * \text{K}$

$$R = 8,314 \text{ Pa} * m^3 / mol * K$$