

# Gas/fluido confinato

- Sono dati  $N$  punti materiali racchiusi in una sfera di raggio  $R$  e interagenti via un potenziale di Lennard-Jones

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{12}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{12}} \right)^6 \right]$$

dove  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$

- calcolate le traiettorie e i momenti delle particelle  $\vec{r}_i(t)$ ,  $\vec{p}_i(t)$  con  $i = 1, \dots, N$ , data una certa configurazione iniziale  $\vec{r}_i^{(0)}(t)$ ,  $\vec{p}_i^{(0)}(t)$

## Difficoltà e problemi

- scrivete le equazioni del moto di Newton
- fate attenzione alle condizioni iniziali ...
- ... e alle condizioni al contorno
- definite bene lo schema di discretizzazione (suggerimento: *algoritmo di Verlet*)

## Bonus

ogni step salvo le coordinate e costruisco sequenza di fotogrammi delle molecole che si muovono

- make a movie

Condizioni al contorno?  
Grafica ?

Interazione atomo-atomo secondo Lennard-Jones, studio attraverso equazioni differenziali: risolvibile solo numericamente.

$N$  particelle racchiuse in un contenitore sferico. Scrivo prima l'equazione del moto, poi stabilisco le condizioni iniziali in un tempo  $t=0$ . Inizialmente le dispongo in maniera arbitraria, poi valuto la velocità iniziale e la posizione. Poi risolvo le equazioni del moto. Cosa succede poi nel tempo? Si manterrà la stessa energia cinetica? Come confino le particelle nei confini della parete, ossia sorta di urto elastico? Poi la parte algoritmica di propagazione nel tempo. Poi in caso verifico con la legge dei gas perfetti.



# Gas (classico) di elettroni 1D

elettroni intesi come particelle classiche in scatola, il confinamento è dato dalle due cariche  
NON CONSIGLIATO PER FORZA A LUNGO RAGGIO, PUO DARE PROBLEMI DI VARIA NATURA

- Supponete di avere  $N$  elettroni chiusi in una scatola monodimensionale di lato  $L$ , con le pareti impenetrabili. Assumete che gli elettroni siano particelle classiche di massa  $m_e$  e carica  $-e$ .
- Calcolate, data una certa configurazione iniziale, le traiettorie e i momenti degli elettroni
- Supponete che le pareti non siano impenetrabili, ma siano invece sede di due cariche  $q_1$  e  $q_2$

## Difficoltà e problemi

- Soluzione numerica di un sistema di ODE

## Bonus

- Modello estremamente semplificato di un'interfaccia

Soluzione numerica via  
differenze finite  
Calcolo valori di attesa e  
densità elettronica

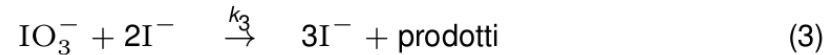
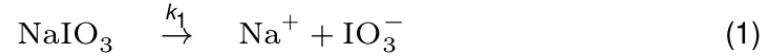
# Reazione oscillante

- È dato il meccanismo di reazione

Su matlab è tutto già fatto in alcuni drive, su python vanno cercate le librerie.

Cinetica chimica, reazione oscillanti. Vengono generati dei termini non lineari che presentano delle strutture lineari e/o spaziali periodiche o quasi periodiche. Solitamente la reazione raggiunge uno stato di equilibrio dopo un tot di tempo, ma non tutte arrivano all'equilibrio. Ho a che fare con un sistema di equazioni differenziali non lineari, posso avere anche un tipo di comportamento inaspettato in condizioni normali.

Far vedere come le reazioni di evolvono e oscillano nel tempo. Se le Boundries conditions non sono ben impostate, i risultati non sono quelli attesi.



- Assumendo un mescolamento perfetto, calcolate l'andamento delle concentrazioni delle specie  $A = \text{NaIO}_3$ ,  $B = \text{IO}_3^-$ ,  $C = \text{I}^-$ ,  $D = \text{I}_2$  nel tempo; dati suggeriti:

$$k_1 = 0.001 \text{ min}^{-1},$$

$$k_2 = 0.01 \text{ min}^{-1}, k_3 = 2.5 \times 10^9 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}, k_4 = 1 \text{ min}^{-1} \text{ e}$$

$$c_A^{(0)} = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}, c_B^{(0)} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, c_C^{(0)} =$$

$$1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, c_D^{(0)} = 0 \text{ mol dm}^{-3}$$

## Difficoltà e problemi

- scrivete attentamente le equazioni della cinetica
- potete usare un driver di MatLab per la soluzione, ma attenzione alla *stiffness* del problema

## Bonus

- reazioni chimiche oscillanti!

Ho oscillazioni temporali e spaziali, ma può essere molto complicato. è interessante il risultato, sono chiamati orologi chimici ad esempio.

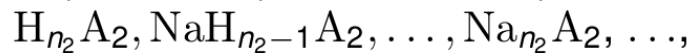
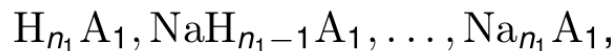
*Bray–Liebhafsky reaction*

Inclusione di proprietà di trasporto?

Alternativa: reazione di Briggs–Rauscher

# Calcolo del pH di una miscela di acidi deboli e loro sali

- Dati  $M$  acidi deboli e loro sali in soluzione acquosa:



$$K_1^{(1)}, K_2^{(1)}, \dots, K_{n_1}^{(1)}, K_1^{(2)}, K_2^{(2)}, \dots, K_{n_2}^{(2)}, \dots,$$

$$K_1^{(M)}, K_2^{(M)}, \dots, K_{n_M}^{(M)} \text{ e concentrazioni iniziali}$$

$$c_1^{(1)}, c_2^{(1)}, \dots, c_{n_1+1}^{(1)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}, \dots, c_{n_2+1}^{(2)}, \dots,$$

$$c_{n_1+1}^{(M)}, c_1^{(M)}, c_2^{(M)}, \dots, c_{n_M+1}^{(M)} \text{ calcolate il pH del sistema}$$

## Difficoltà e problemi

- ricavate con attenzione l'equazione non-lineare polinomiale

## Bonus

- *app* per il calcolo di diagrammi logaritmici

Sali poco solubili ?

Grafica ?

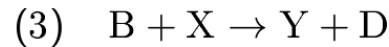
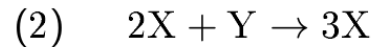
Software distribuibile?

Studi di tipo termochimico: il problema matematico non è più sistemi di equazioni differenziali o alle derivate parziali, bensì per i problemi all'equilibrio ho un insieme di equazioni non lineari da risolvere: es. per trovare le concentrazioni all'equilibrio. Parto da un sistema generico di acidi o basi deboli e riconduco tutto alla risoluzione della equazioni polinomiale per ricavare  $\text{H}^+$ . Scrivo bilanci di massa, equilibri e ottengo equazione per  $\text{H}^+$  da risolvere numericamente. Poi ho tutto per costruire il diagramma logaritmico del sistema.

# Brusselator

- Il *Brusselator* è un modello di meccanismo di reazione proposto da I. Prigogine per descrivere le reazioni autocatalitiche

Prigogine era un fisico, premio nobel per la chimica, il suo lavoro parte da sistemi non all'equilibrio. Sempre problema reazione chimica oscillante, ma più generale e meno sensibile alle costanti cinetiche.



Possibile generalizzazione a due dimensioni con trasporto

Supponete che la reazione avvenga in un recipiente chiuso, a volume e temperatura costante etc.

- Calcolate, le concentrazioni iniziali diverse da zero solo delle specie A e B, l'andamento nel tempo delle concentrazioni di tutte le sostanze; assumete tutte le costanti cinetiche pari a 1.

## Difficoltà e problemi

- Soluzione numerica di un sistema di ODE

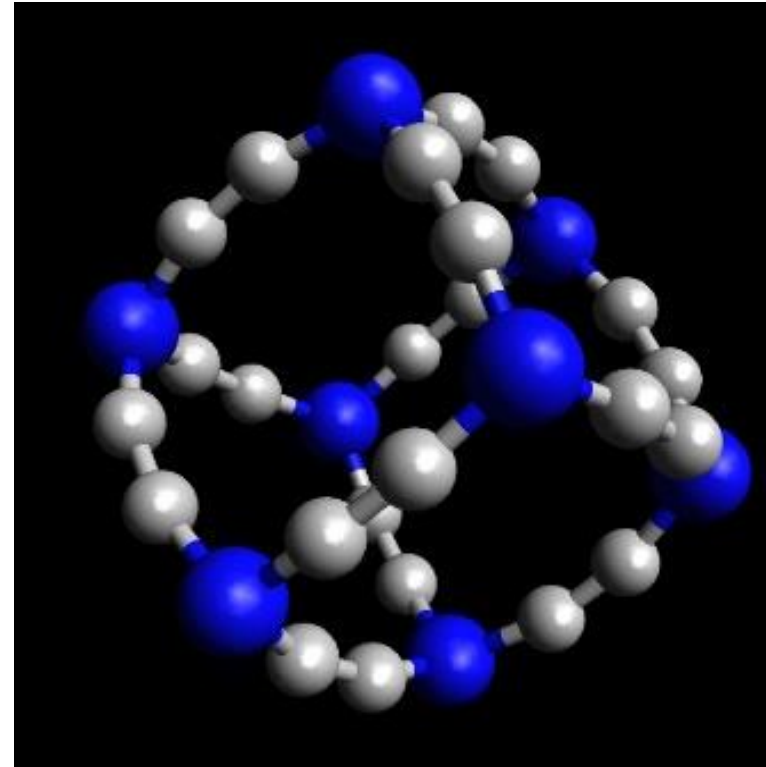
## Bonus

- Modello di cinetica chimica oscillante

# Distribuzione di un elettrone in un cubo

QUI CI SONO DEI  
PROBLEMI, si risolve con  
problemi di calcolo quantistico,  
con un sistema approssimato  
arrivo molto lontano dalla  
soluzione vera

- Modello per la descrizione di un elettrone solvatato in  $\text{NH}_3$ .
- Pareti impenetrabili oppure no?
- Distribuzione di carica (dipoli) ai vertici oppure no?
- Soluzione dell'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo con metodi variazionali o differenze finite.



# Descrizione di un sistema di oscillatori armonici accoppiati via *deep learning*

Posso proporre anche un problema simile, anche in due dimensioni.

- Si consideri un insieme di  $N$  oscillatori armonici accoppiati
- L'insieme delle frequenze dei modi normali degli oscillatori dipende dalla distribuzione delle masse e dalla matrice delle curvature dell'energia potenziale.
- Possiamo utilizzare una rete neurale per associare una distribuzione di massa/parametri di potenziale ad un insieme di frequenze?

Applicazione sulle reti neurali. La raccolta dati è la parte meno banale, quindi i dati bisogna crearseli da soli in questa evenienza. Crea una serie di pseudo molecole, posso immaginare una infinità di situazioni, da queste calcolo una serie di frequenze che sono i modi normali. I picchi li metto nello spettro IR. Insegno alla rete a lavorare con problemi già risolti, assegnando masse e costanti di forza, e chiedo alla rete neurale per confrontare il dato esatto con la predizione. Su matlab ci sono molte reti già pronte.

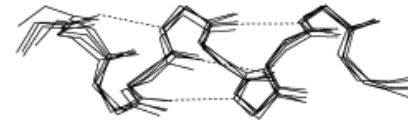


## Random coil

Coupling constant 6.6 Hz

NOE intensities

	$\alpha$ H-NH	NH-NH
i,i+1	33	23
i,i+2	1.6	0.9
i,i+3	0.9	0.3

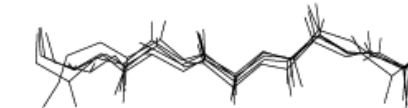


## $\alpha$ -helix

Coupling constant 4.8 Hz

NOE intensities

	$\alpha$ H-NH	NH-NH
i,i+1	4.4	17
i,i+2	1.0	1.6
i,i+3	5.5	0.8

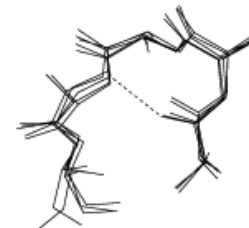


## $\beta$ -strand

Coupling constant 8.5 Hz

NOE intensities

	$\alpha$ H-NH	NH-NH
i,i+1	73	1.3
i,i+2	0	0
i,i+3	0	0



## Turn (type I)

Coupling constant 4.2 Hz (residue 2)  
7.9 Hz (residue 3)

NOE intensities

	$\alpha$ H-NH	NH-NH
2,3	5.5	27
3,4	7.8	43
2,4	3.9	2.8

# Sintesi di Haber

Calcolare la resa esatta di Haber non è banale, deo lavorare sulla ottimizzazione termodinamica.

- Considerate la reazione di Haber  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ ; la reazione avviene in fase gassosa in un reattore rigido chiuso di volume  $V$ , ad una temperatura mantenuta costante e pari a  $T$  e alla pressione totale  $p$ . Inizialmente sono presenti nel reattore  $n_{\text{N}_2}^{(0)}$ ,  $n_{\text{H}_2}^{(0)}$ ,  $n_{\text{NH}_3}^{(0)}$  moli di azoto, idrogeno e ammoniaca, rispettivamente. Considerate la miscela gassosa come ideale (Lewis-Randall) e procuratevi tutti i dati necessari con una ricerca bibliografica
- Valutate la **resa** rispetto alle moli di azoto inizialmente presenti in funzione di  $p$ ,  $V$ ,  $T$ .

## Difficoltà e problemi

- Ricavate con attenzione l'equazione non-lineare polinomiale

## Bonus

- Ottimizzazione di un processo dal punto di vista termodinamico





# Calcolo della solubilità di un acido e dei suoi sali poco solubili

È dato un acido debole  $H_nA$ , disciolto in acqua in presenza di sali (cloruri) di vari cationi  $Cat_1^{n_1+}, \dots, Cat_m^{n_m+}$ . Siano  $K_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) le costanti di acidità dell'acido e  $k_{ij}$  ( $i = 2, \dots, n, j = 1, \dots, m$ ) le costanti di solubilità di tutti i possibili sali presenti in soluzione. Supponete di aggiungere ad un certo volume d'acqua una massa  $M$  di acido e masse  $m_j$  dei vari cloruri

- Ignorando effetti di variazione di volume e assumendo che tutti i coefficienti di attività siano unitari, valutate le concentrazioni all'equilibrio delle varie specie
- Generalizzate il calcolo precedente valutando i coefficienti di attività delle specie ioniche usando la legge di Debye-Hückel

## Difficoltà e problemi

- Attenzione alle discontinuità e alle possibili condizioni

## Bonus

- App per il calcolo di equilibrio multipli



■ Coinvolge sia equazioni non lineari di equazioni chimiche che disequazioni. Bisogna fare molto lavoro teorico formale, equazioni da risolvere ma con i giusti presupposti. QUESTO E' DIFFICILE AL DIRE DEL PROF, servono "competenze" dei chimici

# Risonanza in un oscillatore di Morse

Autovalori e autofunzioni di Morse sono note, per verificare l'andamento temporale della soluzione e poi calcolare numericamente (in base all'approccio che uno decide di seguire). Posso imporre una oscillazione forzata a livello quantistico, il metodo di soluzione non è banale. Uso le differenze finite, discretizzo tempo e spazio. Oppure mi riconduco a un sistema di equazioni ordinarie, faccio una espansione.

- Una particella di massa  $m$  che si muove in una dimensione con coordinata  $x$  è soggetta a un potenziale di Morse  $U(x) = D[1 - e^{-a(x-x_0)}]^2$ . Supponete che la particella sia anche soggetta ad una perturbazione esterna, sotto forma di un potenziale dipendente dal tempo della forma  $U_1 = \epsilon \cos \omega t$ .
- Calcolate la funzione d'onda  $\Psi(x, t)$  risolvendo l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo, cercando di capire cosa succede al variare di  $\epsilon, \omega$

## Difficoltà e problemi

- Soluzione numerica di una PDE

## Bonus

- Si possono trovare le condizioni di risonanza?

# Voltammetria

- È dato un recipiente cilindrico di raggio  $R$  e altezza  $L$ , contenente una soluzione con una specie redox sulla superficie di un elettrodo circolare di raggio  $r$  posto alla base del cilindro



- inizialmente  $\text{Ox}$  e  $\text{Red}$  sono distribuite uniformemente, con concentrazioni che verificano l'equazione  $E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}^{\text{eq}}}{c_{\text{Red}}^{\text{eq}}} = 0$
- calcolate, in presenza di diffusione ( $D$  sia il coefficiente di diffusione) l'andamento nel tempo delle concentrazioni di  $\text{Ox}$  e  $\text{Red}$ , per una variazione lineare del potenziale elettrico imposto all'elettrodo,  $E_0 + \delta Et$ ; assumete che la convezione sia inesistente

## Difficoltà e problemi

- definite attentamente le condizioni al contorno, che dipenderanno dal tempo (Butler Volmer)
- usate la simmetria cilindrica del sistema e fate attenzione allo schema di discretizzazione

## Bonus

- modello tridimensionale di voltammetria

esperimento numerico per il calcolo del potenziale dell'elettrodo. devo mettere equazione di trasporto degli ioni al confine dell'elettrodo, devo verificare una delle approssimazioni date per scontate. Di solito si ignora la superficie dell'elettrodo.



# Equazione di Schrödinger - 1

- Una generica particella di massa  $m$  è soggetta a un potenziale a simmetria radiale, espresso in funzione della distanza  $r$  dall'origine come una generica funzione polinomiale di grado  $n$

$$U = \sum_{i=0}^n a_i r^i$$

dove  $\lim_{r \rightarrow +\infty} U = +\infty$

- calcolate le autofunzioni e gli autovalori del sistema per un generico potenziale  $U$  della forma data

## **Difficoltà e problemi**

- usate la simmetria sferica per ridurre la dimensionalità del problema e ...
- ... calcolate in modo numerico la parte non analitica della funzione d'onda

## **Bonus**

- rappresentazione grafica delle autofunzioni su superfici sferiche

# Equazione di Schrödinger - 2

Studio anche solo le autofunzioni per una geometria generica in 2D di una particella che si muove in una scatola bidimensionale. Problema che ha a che fare con le quantum technologies.

- È data una scatola bidimensionale quadrata di lato  $L$  divisa in due parti uguali da una parete perpendicolare a due lati e con una fessura centrale di lunghezza  $l$
- una particella di massa  $m$  è inizialmente preparata come un pacchetto d'onda in una posizione specifica della scatola

$$\psi(\vec{r}, 0) \propto \exp \left[ -\frac{(\vec{r} - \vec{r}_0)^2}{2\sigma^2} + i\vec{k}\vec{r} \right]$$

- calcolate l'andamento della funzione d'onda nel tempo

## Difficoltà e problemi

- la soluzione del problema è numerica; valutate la possibilità di usare un metodo variazionale

## Bonus

- diffrazione di onde di materia

