

Practical Session 7

Timoteo Dinelli*, Marco Mehl†

18th of November 2025

1 Lagrange era un pazzo

Il metodo dei moltiplicatori di Lagrange prende il nome dal matematico e astronomo Joseph-Louis Lagrange (1736-1813). Questo metodo venne introdotto nel suo lavoro “Mécanique Analytique” del 1788, rivoluzionando l’approccio all’ottimizzazione vincolata. I moltiplicatori di Lagrange (λ) hanno un’interpretazione geometrica significativa: rappresentano la sensibilità della funzione obiettivo rispetto a variazioni dei vincoli. In termini più tecnici, il moltiplicatore λ misura quanto rapidamente la funzione obiettivo cambierebbe se modificassimo leggermente il vincolo. Il principio fondamentale si basa sull’osservazione che nel punto di ottimo vincolato, il gradiente della funzione obiettivo deve essere parallelo al gradiente del vincolo. Matematicamente, questo significa che deve esistere un coefficiente (il moltiplicatore λ) tale che:

$$\nabla f = \lambda \nabla g \quad (1)$$

Considerando il seguente problema, si chiede di **minimizzare**:

$$f(x, y, z) = x^2 + 2y^2 + 3z^2 \quad (2)$$

soggetto ai seguenti vincoli:

$$g_1(x, y, z) = x + y + z - 2 = 0$$

$$g_2(x, y, z) = xy + yz - 1 = 0$$

La Lagrangiana combina la funzione obiettivo e i vincoli in un’unica funzione:

$$\mathcal{L}(x, y, z, \lambda_1, \lambda_2) = x^2 + 2y^2 + 3z^2 - \lambda_1(x + y + z - 2) - \lambda_2(xy + yz - 1) \quad (3)$$

Il problema si riduce quindi all’azzeramento del seguente sistema non lineare (derivato applicando le condizioni di Karush-Kuhn-Tucker):

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} = 2x - \lambda_1 - \lambda_2 y = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial y} = 4y - \lambda_1 - \lambda_2(x + z) = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z} = 6z - \lambda_1 - \lambda_2 y = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda_1} = x + y + z - 2 = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda_2} = xy + yz - 1 = 0 \quad (8)$$

Risolvendo il seguente sistema si ottiene quindi il valore di minimo secondo le tre coordinate cartesiane (x, y, z) e i valori dei due moltiplicatori di Lagrange λ_1, λ_2 . Si chiede quindi di scrivere uno script in matlab per risolvere il sistema riportato qui sopra e trovare il punto di minimo e i valori dei due moltiplicatori.

*timoteo.dinelli@polimi.it

†marco.mehl@polimi.it

2 Svuotamento di un serbatoio

Un serbatoio cilindrico con raggio $R = 1\text{ m}$ ha un'altezza iniziale dell'acqua $h_0 = 2\text{ m}$. Il serbatoio ha un'uscita circolare sul fondo con raggio $r = 0.05\text{ m}$. Nota la legge di Torricelli, la velocità del fluido in uscita dal serbatoio vale:

$$v = C\sqrt{2gh} \quad (9)$$

dove:

- $g = 9.81\text{ m/s}^2$ è l'accelerazione di gravità
- h è l'altezza del fluido nel serbatoio in qualsiasi momento
- $C = 0.65$ è il coefficiente di scarico (o coefficiente di efflusso)

Il coefficiente di scarico C è un parametro adimensionale che tiene conto di diversi fattori tra cui: le perdite di carico dovute alla viscosità del fluido, la contrazione della vena fluida all'uscita del foro (*vena contracta*), gli effetti di attrito e turbolenza. Per orifici a spigolo vivo, tipicamente $C \approx 0.60\text{--}0.65$.

2.1 Bilancio di Massa

Consideriamo un bilancio di massa sul serbatoio. La variazione di volume nel serbatoio deve essere uguale al volume che esce dal foro:

$$A_{\text{cilindro}} \cdot dh = -a_{\text{foro}} \cdot v \cdot dt \quad (10)$$

dove:

- $A_{\text{cilindro}} = \pi R^2$ è l'area della sezione trasversale del serbatoio
- $a_{\text{foro}} = \pi r^2$ è l'area del foro di uscita
- Il segno negativo indica che l'altezza h diminuisce nel tempo

2.2 Sostituzione della Legge di Torricelli

Sostituendo l'espressione di v dalla legge di Torricelli:

$$A_{\text{cilindro}} \cdot dh = -a_{\text{foro}} \cdot C\sqrt{2gh} \cdot dt \quad (11)$$

2.3 Separazione delle Variabili

Riorganizzando l'equazione per separare le variabili h e t :

$$dt = -\frac{A_{\text{cilindro}}}{a_{\text{foro}} \cdot C\sqrt{2g}} \cdot \frac{dh}{\sqrt{h}} \quad (12)$$

Sapendo che vale la seguente relazione:

$$dt = -\frac{A_{\text{cilindro}}}{a_{\text{foro}} C\sqrt{2g}} \frac{dh}{\sqrt{h}} \quad (13)$$

2.4 Calcolo del Tempo di Svuotamento

Viene chiesto di calcolare il tempo necessario affinché il serbatoio risulti vuoto attraverso la risoluzione dell'opportuno integrale definito:

$$\int_{t_0}^{t_f} dt = \int_{h_0}^0 -\frac{A_{\text{cilindro}}}{a_{\text{foro}} C\sqrt{2g}} \frac{dh}{\sqrt{h}} \quad (14)$$

Ovvero:

$$t_{\text{svuotamento}} = \int_{h_0}^0 -\frac{A_{\text{cilindro}}}{a_{\text{foro}} C\sqrt{2g}} \cdot h^{-1/2} dh \quad (15)$$

2.5 Soluzione Analitica

L'integrale può essere risolto analiticamente. Ricordando che:

$$\int h^{-1/2} dh = 2\sqrt{h} + \text{costante} \quad (16)$$

si ottiene:

$$t_{\text{svuotamento}} = -\frac{A_{\text{cilindro}}}{a_{\text{foro}} C \sqrt{2g}} \cdot \left[2\sqrt{h} \right]_{h_0}^0 \quad (17)$$

$$= -\frac{A_{\text{cilindro}}}{a_{\text{foro}} C \sqrt{2g}} \cdot (0 - 2\sqrt{h_0}) \quad (18)$$

$$= \frac{2A_{\text{cilindro}}}{a_{\text{foro}} C \sqrt{2g}} \cdot \sqrt{h_0} \quad (19)$$

Questa è la **soluzione analitica** del problema, riportata di seguito:

$$t_{\text{svuotamento}} = \frac{2A_{\text{cilindro}}}{a_{\text{foro}} C} \cdot \frac{\sqrt{h_0}}{\sqrt{2g}} \quad (20)$$

Si chiede di confrontare la soluzione ottenuta numericamente con la seguente relazione analitica riportata di seguito:

$$t_{\text{svuotamento}} = \frac{2A_{\text{cilindro}}}{a_{\text{foro}} C \sqrt{2g}} \sqrt{h_0} \quad (21)$$

3 Sintesi dell' Ammoniaca

Si chiede di diagrammare la conversione del processo di produzione dell'ammoniaca rispetto alla temperatura [600K–900K], sapendo che la reazione è controllata dall'equilibrio termodinamico. La reazione di sintesi dell'ammoniaca (processo Haber-Bosch) è:



Dove:

- $\Delta H = -22 \text{ kcal/mol}$ (reazione esotermica)
- $\Delta S = -47.35 \text{ cal/mol/K}$ (diminuzione di entropia)
- $\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S$ (energia libera standard di Gibbs)
- $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$ (costante di equilibrio)
- La reazione è **esotermica** ($\Delta H < 0$): rilascia calore
- L'entropia **diminuisce** ($\Delta S < 0$): passaggio da 4 moli di gas a 2 moli
- La temperatura influenza l'equilibrio secondo il principio di Le Chatelier
- Temperature più basse favoriscono la formazione di ammoniaca (reazione esotermica)

3.1 Formulazione del Problema di Equilibrio

Sapendo che la composizione di equilibrio può essere calcolata dall'equazione 23, e che le frazioni molari in fase gas y delle specie coinvolte nella reazione possono essere scritte in funzione di una variabile λ detta **grado di avanzamento della reazione**, basata sulla conversione dell'azoto come indicato nelle espressioni indicate come Eqs. 25, mappare il valore di λ nello spazio delle T e delle P utilizzando la funzione `contourf` nello spazio da 600 K a 900 K e da 50 atm a 600 atm.

Si scriva una funzione che calcoli il valore della K di equilibrio in funzione della temperatura. Costante di equilibrio in funzione delle frazioni molari

$$\frac{y_{\text{NH}_3}^2}{y_{\text{H}_2}^3 \cdot y_{\text{N}_2}} \cdot \frac{1}{P^2} = K_p(T) \quad (23)$$

con:

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{tot}}}; \quad y_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot}}}; \quad y_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{tot}}} \quad (24)$$

3.2 Bilancio di Materia

Espressioni delle moli in funzione del grado di avanzamento λ

$$n_{\text{tot}} = 4 - 2\lambda \quad (25)$$

$$n_{\text{NH}_3} = 2\lambda \quad (26)$$

$$n_{\text{H}_2} = 3 - 3\lambda \quad (27)$$

$$n_{\text{N}_2} = 1 - \lambda \quad (28)$$

3.3 Interpretazione del Grado di Avanzamento

Il grado di avanzamento λ rappresenta:

- $\lambda = 0$: nessuna reazione (solo reagenti)
- $\lambda = 1$: conversione completa dell'azoto
- $0 < \lambda < 1$: equilibrio chimico

Assumendo che inizialmente si abbia una miscela stechiometrica di N_2 e H_2 :

- $n_{\text{N}_2,0} = 1$ mole
- $n_{\text{H}_2,0} = 3$ moli
- $n_{\text{NH}_3,0} = 0$ moli
- $n_{\text{tot},0} = 4$ moli

3.4 Equazione da Risolvere

Sostituendo le Eqs. 25 nell'Eq 23, si ottiene l'equazione non lineare in λ :

$$\frac{\left(\frac{2\lambda}{4-2\lambda}\right)^2}{\left(\frac{3-3\lambda}{4-2\lambda}\right)^3 \cdot \left(\frac{1-\lambda}{4-2\lambda}\right)} \cdot \frac{1}{P^2} = K_p(T) \quad (29)$$

Semplificando:

$$\frac{4\lambda^2 \cdot (4-2\lambda)^2}{27(1-\lambda)^4 \cdot P^2} = K_p(T) \quad (30)$$

Questa equazione deve essere risolta numericamente per λ per ogni coppia (T, P) .

3.5 Analisi dei Risultati Attesi

3.5.1 Effetto della Temperatura

- **Temperature basse:** favoriscono la formazione di NH_3 (λ alto)
- **Temperature alte:** sfavoriscono la formazione di NH_3 (λ basso)
- Questo è coerente con il principio di Le Chatelier per reazioni esotermiche

3.5.2 Effetto della Pressione

- **Pressioni alte:** favoriscono la formazione di NH_3 (λ alto)
- **Pressioni basse:** sfavoriscono la formazione di NH_3 (λ basso)
- La reazione riduce il numero di moli ($4 \rightarrow 2$), quindi è favorita da alte pressioni

3.5.3 Condizioni Industriali Ottimali

Il processo Haber-Bosch industriale opera tipicamente a:

- Temperatura: 400–500°C (673–773K)
- Pressione: 150–300 atm
- Presenza di catalizzatore (Fe_3O_4 con K_2O , Al_2O_3)

Queste condizioni rappresentano un compromesso tra:

- Termodinamica (equilibrio favorevole)
- Cinetica (velocità di reazione accettabile)
- Considerazioni economiche e di sicurezza