

RIPASSO DI TERMODINAMICA

Velocità variazione energia = Energia in - Energia out

In un sistema termodinamico si fanno tre scambi energetici

U = Energia interna

Q = Calore fornito al sistema

L = Lavoro compiuto dal sistema

Se il sistema passa dallo stato ① allo stato ②

$$\Delta U \triangleq U_2 - U_1 = Q - L$$

$$dU = \delta Q - \delta L$$

Esempio: ~~GAS~~ Sistemi P, V, T

Nei gas lo stato è descritto da 3 variabili

T : temperatura

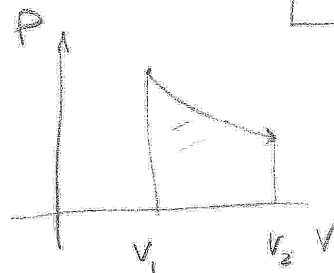
P : pressione

V : Volume

Energia interna $U = U(T, P, V)$

$$\delta L = p dV \quad (\text{Forza per spostamento}) \rightarrow \boxed{dU = \delta Q - p dV}$$

$$L = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$



Nei gas esiste un vincolo tra

T, P e V . Es. $T = T(V, P)$

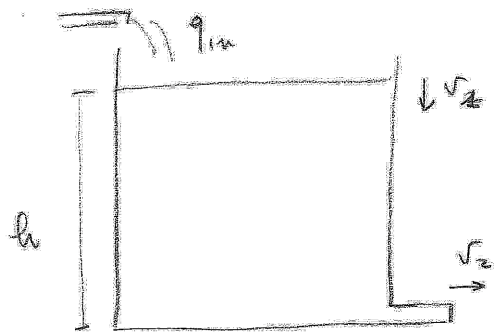
Nei gas perfetti $PV = nRT$

$$\rightarrow U = U(P, V)$$

n = numero moli

R = costante

Esempio: Dinamica del Serbatoio



h: altezza del liquido

q_{in} Flusso volumetrico in ingresso

Applichiamo Bernoulli

$P_1 = P_2 \approx$ pressione atmosferica

$$\frac{dh}{dt} = -v_2 + \frac{q_{in}}{S_1}$$

$$dV = v_1 S_1 dt$$

S_1 area della sezione del serbatoio

$$dV = v_2 S_2 dt$$

$$\Rightarrow v_1 S_1 = v_2 S_2$$

S_2 area del tubo uscente

$$\cancel{P_{atm}} + \frac{1}{2} \rho v_1^2 + h \rho g = \cancel{P_{atm}} + \frac{1}{2} \rho v_2^2$$

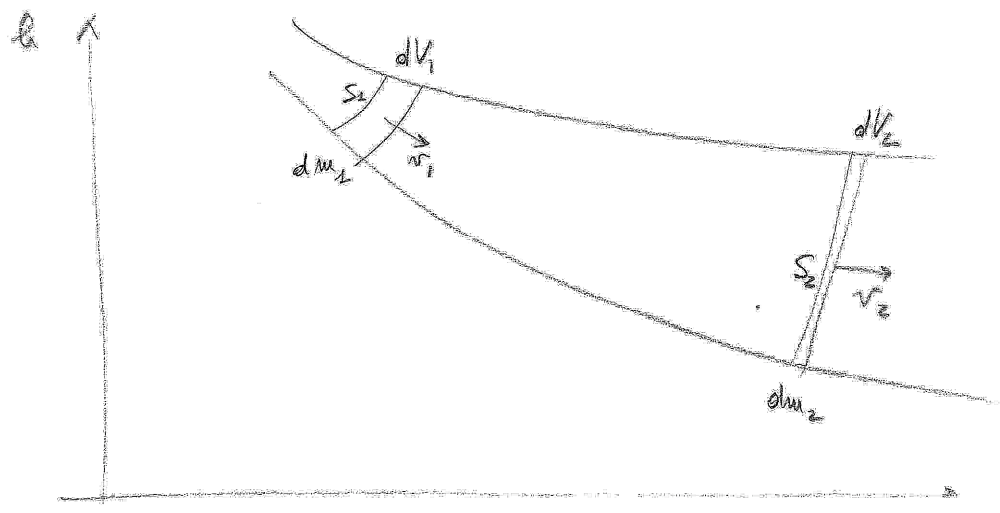
$$v_2^2 - v_1^2 = 2 g h$$

$$\left(\frac{S_2^2}{S_1^2} - 1 \right) v_1^2 = 2 g h$$

supponiamo che $S_2 \gg S_1$

$$\frac{dh}{dt} = - \sqrt{\frac{2 g h}{\frac{S_2^2}{S_1^2} - 1}} + \frac{q_{in}}{S_1} \approx \frac{S_1}{S_2} \sqrt{2 g h} + \frac{q_{in}(t)}{S_2}$$

Equazione di Bernoulli



Fluidi incompressibili $\Rightarrow$ $dm_1 = \rho dV_1$
 $dm_2 = \rho dV_2$

Prendiamo il caso in cui $dV_1 = dV_2 = dV \Rightarrow dm_1 = dm_2 = dm$

$$dV_1 = S_1 v_1 dt$$

$$dV_2 = S_2 v_2 dt$$

Conservazione di energia meccanica (impulso non interagisce)
 teniamo termica

1) Lavoro compiuto o causa della variazione

$$dL_1 = \underbrace{P_1}_{\text{Forza}} \underbrace{S_1 v_1 dt}_{\text{spostamento}} = P_1 dV$$

$$dL_2 = P_2 dV$$

2) Energia cinetica

$$E_{c1} = \frac{1}{2} dm_1 v_1^2 = \frac{1}{2} \rho dV v_1^2 \quad E_{c2} = \frac{1}{2} \rho dV v_2^2$$

3) Energia potenziale

$$E_{p1} = h_1 dm_1 g = h_1 \rho dV g$$

$$E_{p2} = h_2 \rho dV g$$

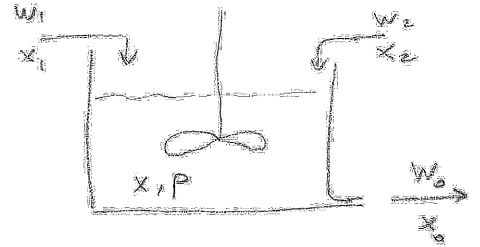
Conservazione energia

$$dL_1 + E_{c1} + E_{p1} = dL_2 + E_{c2} + E_{p2} \Rightarrow \boxed{P_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 + h_1 \rho g = P_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 + h_2 \rho g}$$

Esempio: Miscelatore

x_i frazione di componenti
(concentrazione di componenti scolti
nel solvente)

w_i flusso



$$\frac{d(VP)}{dt} = w_1 + w_2 - w_0$$

$$\frac{d(xVP)}{dt} = x_1 w_1 + x_2 w_2 - x_0 w_0$$

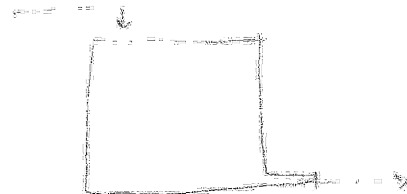
2 equazioni, una totale e una sul componente.

In maniera equivalente potremmo avere 2 equazioni
sul componente e una sul solvente

Esercizio Seccatore GAS (Pag 37 del Beghin)

Bilancio di Massa

Differenziale



Nel periodo di tempo da t a $t+dt$

entra un massa dm_{in} e esce un massa dm_{out}

Quindi la massa globale varia

$$M(t+dt) = M(t) + dm_{in} + dm_{out}$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{M(t+dt) - M(t)}{dt} = \frac{dm_{in}}{dt} - \frac{dm_{out}}{dt}$$

Se $p(t)$, $p_{in}(t)$, $p_{out}(t)$ sono le densità interne, di ingresso e di uscita

Se $V(t)$ è il volume interno e $F_{in}(t)$, $F_{out}(t)$

sono i flussi di ingresso e di uscita, si ottiene

$$M(t) = p(t)V(t)$$

$$F_{in}(t) = \frac{dV_{in}}{dt}$$

$$dm_{in} = p_{in}(t) F_{in}(t) dt$$

$$dm_{out} = p_{out}(t) F_{out}(t) dt$$

Quindi

$$\frac{d}{dt} (V(t) p(t)) = p_{in}(t) F_{in}(t) - p_{out}(t) F_{out}(t)$$

Se ci sono n componenti, si scrive una equazione per ciascun componente

In un gas quindi, poiché $U = U(V, T)$ allora

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V=V_0, T=T_0} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V=V_0, T=T_0} dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V=V_0, T=T_0} dV$$

inoltre, si cerca $H = H(P, T)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P=P_0, T=T_0} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{P=P_0, T=T_0} dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{P=P_0, T=T_0} dP$$

Nota che quindi

$$H_s(T) = \int_{T_{ref}}^T C_P^s(T) dT$$

$$U_s(T) = \int_{T_{ref}}^T C_V^s(T) dT$$

liquidi e solidi

In qualche caso $C_P^s(T)$, $C_V^s(T)$ sono indipendenti da T e quindi

$$H_s(T) = C_P^s (T - T_{ref})$$

$$U_s(T) = C_V^s (T - T_{ref})$$

Esempio: GAS PERFETTI

Nei gas perfetti si ha che

$$1) PV = nRT$$

$$2) U \text{ è funzione solo di } T \quad U = U(T)$$

$$C_V(\bar{T}) = \left. \frac{dU}{dT} \right|_{T=\bar{T}}$$

per i GAS
 $dU = \delta Q - P dV$

$$C_V(\bar{T}) + nR$$

$$C_P(\bar{T}) = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{T=\bar{T}, P=P_{ref}} = \left. \frac{dU + P dV}{dT} \right|_{T=\bar{T}, P=P_{ref}} = C_V(\bar{T}) + P \frac{dV}{dT}$$

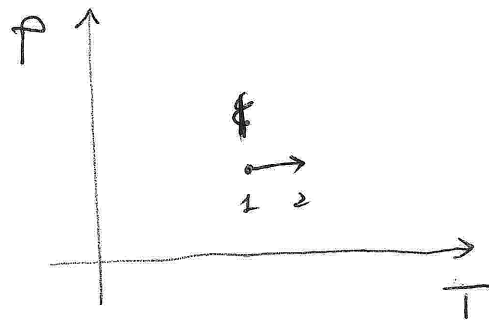
A mesma equação

Conversão real em U, H, V em função de P, T

$$P = P_0$$

$$H = H(P_0, T) = H_0(T)$$

$$V = V(P_0, T) = V_0(T)$$



$$(1) \xrightarrow{\delta Q} (2)$$

$$P_0 \rightarrow P_0$$

$$V_0 \rightarrow V_2 + dV$$

$$T_0 \rightarrow T_2 + dT$$

$$H_1 \rightarrow H_2 + dH$$

A mesma equação

$$\delta Q = dH = H_2 - H_1$$

$$\frac{\delta Q}{dT} = \frac{dH}{dT} = \frac{dH_0}{dT} = C_p(P_0, T)$$

obtida em função de P_0, T

$$H(T) = \int_{T_{ref}}^T C_p(P_0, T) dT$$

$$C_p(P, T)$$

Sistema P, V, T

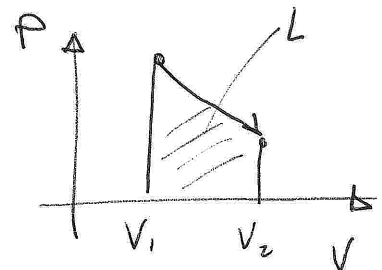
- In questi sistemi 1) l'energia interna dipende da P, V, T
2) Solo due delle 3 variabili sono indipendenti.
 $\Rightarrow T = T(P, V) \quad \circ \quad V = V(P, T) \quad \circ \quad P = P(V, T)$

Da ciò segue che U dipende solo da due delle 3 variabili.

$$3) \delta L = P dV \Rightarrow L = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

Da ciò segue che

$$dU = \delta Q - P dV$$



esempio: GAS PERFETTI

$$\frac{PV}{T} = (nR)$$

Capacità termica

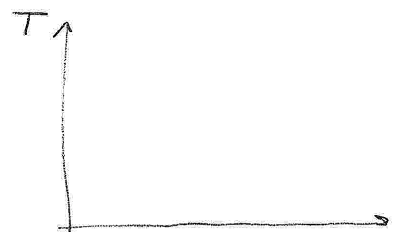
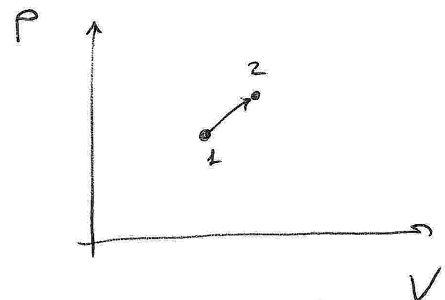
$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

(1) $\xrightarrow{\delta Q}$ (2)

P_1 P_2

V_1 V_2

$T(P_1, V_1)$ $T(P_2, V_2)$



$$C = \frac{\delta Q}{T(P_2, V_2) - T(P_1, V_1)}$$

CAPACITÀ TERMICA E CALORE SPECIFICO

In una trasformazione infinitesimale di equilibrio
il lavoro di calore δQ e una variazione di
temperatura dT sono in relazione

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{capacità termica}$$

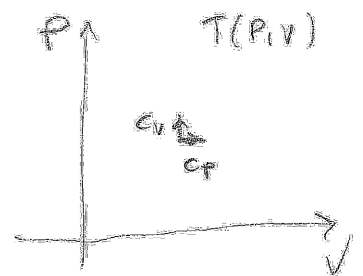
C dipende (anche fissato il stato termodinamico)
dalla trasformazione.

In particolare γ a ^{in un gas} pressione costante

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{P=P_0, \text{cost}} = \left(\frac{dH}{dT} \right)_{P=P_0, \text{cost}}$$

invece a volume costante

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V=V_0, \text{cost}} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{V=V_0, \text{cost}}$$



$$H = H(P, V)$$

$$U = U(P, V)$$

Se facciamo riferimento a massa e massa molare

in cui si hanno H_s e U_s , si le capacità termiche
verranno dette calori specifici

$$C_P^s = \frac{1}{M} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{P=P_0, \text{cost}} = \left(\frac{dH_s}{dT} \right)_{P=P_0, \text{cost}}$$

$$C_V^s = \frac{1}{M} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V=V_0, \text{cost}} = \left(\frac{dU_s}{dT} \right)_{V=V_0, \text{cost}}$$

Nei solidi il volume è approssimativamente costante
e quindi la capacità termica è

$$C \approx C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{V=V_0}$$

Se abbiamo una trasformazione da stato (1) a stato (2)
a pressione costante.

$$(1) \xrightarrow{Q} (2)$$

$$T_1 \quad T_2$$

$$P \quad P$$

$$V_1 \quad V_2$$

$$\Delta U = Q - P(V_2 - V_1)$$

Se abbiamo una trasformazione a volume costante

$$(1) \xrightarrow{Q} (2)$$

$$T_1 \quad T_2$$

$$P_1 \quad P_2$$

$$V \quad V$$

$$\Delta U = Q$$

Definizione di Entalpia

$$H \triangleq U + PV$$

$$\text{Per i gas } H = H(P, V)$$

o in maniera alternativa (Entalpia Specifica)

$$H_s \triangleq U_s + \frac{P}{\rho}$$

dove U_s qui indica energia interna specifica
cioè energia interna per unità di massa.

$$\text{Nota che } H_s = \frac{H}{M} \quad \text{dove } M \text{ è la massa}$$

Esempio: Gas

$$\text{A pressione costante} \quad dH = dU + P dV = \delta Q - P dV + P dV = \delta Q$$

quindi $\boxed{\Delta H = Q}$

$$\text{A volume costante} \quad \boxed{\Delta U = Q}$$

Tipicamente $\mu(-)$ ha la seguente forma

$$\mu(C_{A_1}, \dots, C_{A_n}, C_{B_1}, \dots, C_{B_k}) = K C_{A_1}^{a_1} \dots C_{A_n}^{a_n} \quad a_i \geq 0$$

dove K dipende dalla temperatura

$$K = K(T) = K_0 e^{-E_a/RT}$$



K_0 - fattore di pre-esponenzialità (dipende da?)

E_a - energia di attivazione (modificabile con catalizzatori)

R - costante dei gas perfetti = $1.987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$

T - temperatura assoluta

a_i ordine della reazione rispetto al componente A_i

$\sum a_i$ ordine globale della reazione

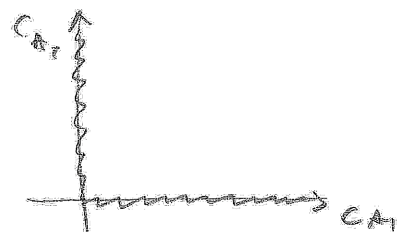
Punti di equilibrio $\dot{x} = \sqrt{\mu(x)}$

x_e è tale che $\mu(x_e) = 0$

Anche si sono molti punti di equilibrio corrispondenti a stati in cui $C_{A_i} = 0$ (e $a_i > 0$) e le altre concentrazioni qualsiasi

esempio

$$\mu = K C_{A_1} C_{A_2}^2$$



Modello di stato

$$\frac{d}{dt} R(t) = M(C_{A_1}(t), \dots, C_{A_n}(t), C_{B_1}(t), \dots, C_{B_k}(t))$$

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} C_{A_i}(t) = -\alpha_i \frac{d}{dt} R(t) = -\alpha_i M(C_{A_1}, \dots, C_{A_n}, C_{B_1}, \dots, C_{B_k}) \\ \frac{d}{dt} C_{B_i}(t) = \beta_i \frac{d}{dt} R(t) = \beta_i M(C_{A_1}, \dots, C_{A_n}, C_{B_1}, \dots, C_{B_k}) \end{cases}$$

In forma compatta

$$X = \begin{bmatrix} C_{A_1} \\ \vdots \\ C_{A_n} \\ C_{B_1} \\ \vdots \\ C_{B_k} \end{bmatrix} \quad V = \begin{bmatrix} -\alpha_1 \\ \vdots \\ -\alpha_n \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} \quad \dot{X} = V M(X)$$

Punti di equilibrio sono X_e tali che $M(X_e) = 0$
 1 condizione con $n+k$ incognite $\Rightarrow$ molti punti di equilibrio

$$X(t) = X(0) + R(t) V$$

$$\text{Definiamo } f_{X,V}: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$$

$$z \mapsto M(X(0) + zV)$$

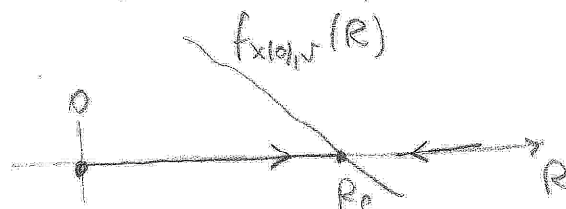
$$\begin{cases} \frac{d}{dt} R(t) = M(X(t)) = M(X(0) + R(t)V) = f_{X(0),V}(R(t)) \\ R(0) = 0 \end{cases}$$

Sistema nonlineare scalare

Punti equilibrio $M(X(0) + R_e V) = 0$

$R(t)$ tende o cresce

e si ferma nel primo punto di equilibrio



CINETICA CHIMICA

Nota che si ottiene



Si verifica che la reazione avviene esattamente
quando un gruppo di α_1 molecole A_1
e α_n molecole A_n

si incontrano, reagiscono e producono β_1 molecole B_1
 β_k molecole B_k

Quindi se $N_{A_i}(t)$ è il numero di molecole A_i
allora ad ogni reazione

$$N_{A_i}(t^+) = N_{A_i}(t^-) - \alpha_i \quad N_{B_i}(t^+) = N_{B_i}(t^-) + \beta_i$$

Per un generale

$$N_{A_i}(t) = N_{A_i}(0) - \alpha_i \bar{R}(t)$$

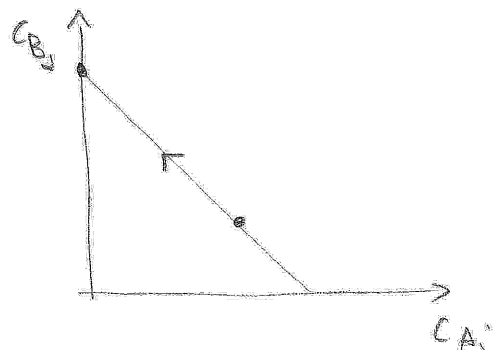
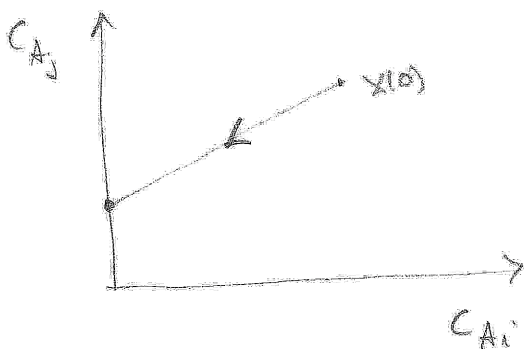
$$N_{B_i}(t) = N_{B_i}(0) + \beta_i \bar{R}(t)$$

$$C_A = \frac{\text{numero moli } A}{\text{Volume}} = \frac{N_A / N_{\text{Avogadro}}}{\text{Volume}}$$

Se volume è costante $C_A(t) = \frac{1}{\text{Vol} \cdot N_{\text{Av}}} N_A(t)$

$$C_{A_i}(t) = C_{A_i}(0) - \alpha_i \frac{\bar{R}(t)}{\text{Vol} \cdot N_{\text{Av}}} = C_{A_i}(0) - \alpha_i R(t)$$

$$C_{B_i}(t) = C_{B_i}(0) + \beta_i \frac{\bar{R}(t)}{\text{Vol} \cdot N_{\text{Av}}} = C_{B_i}(0) + \beta_i R(t)$$



Modellistica processi chimici

$$1 \text{ Mole di molecole } x = \frac{\text{peso molecole } x}{\text{peso atomo } ^{12}\text{C}} \cdot 12 \text{ grammi}$$

$$\text{Moto che } \frac{12 \text{ grammi}}{\text{peso atomo } ^{12}\text{C}} = N_{Av} \approx 6,023 \times 10^{23} \quad \text{Numero di Avogadro}$$

$$1 \text{ Mole di molecole } x = (\text{peso molecole } x) \times N_{Av}$$

Reazione chimica



+ in generale



$\alpha, \beta, \gamma, \eta$ reagenti

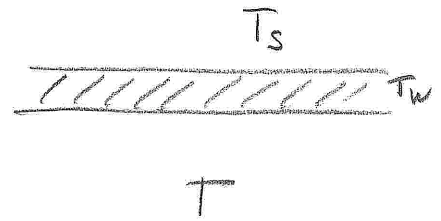
m_A molecole A + m_B molecole B creano m_C molecole C e m_D molecole D, La somma degli atomi di ciascun tipo è costante. Valore coincide con la somma degli atomi di ciascun tipo o reagente.



Carriolemano oio gli effetti della parte del tubo.

T_s temperaturus esterno

T_w temperaturus tubo



T_s dipende solo dal tempo e non da z .



Allora abbiamo la seguente equazione

$$\frac{\partial T_w}{\partial t}(t, z) = k_1 (T_s(t) - T_w(t, z)) + k_2 (T(t, z) - T_w(t, z))$$

Discretizz. nome Spazio

$$\frac{\partial T}{\partial z}(t, z_i) \approx \frac{T(t, z_i) - T(t, z_{i-1})}{z_i - z_{i-1}} = \frac{T_i(t) - T_{i-1}(t)}{\Delta}$$

A horizontal line with points marked $z_0, z_1, z_2, \dots, z_N$. Below the line, corresponding temperatures are marked $T_0, T_1, T_2, \dots, T_N$. The distance between points is labeled Δ .

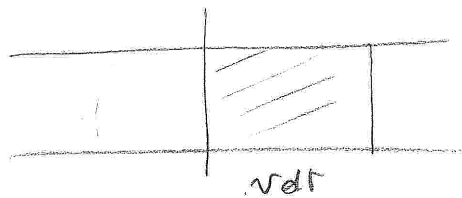
$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{\partial T}{\partial t}(t, z_i) = -\frac{\nu}{\Delta} (T_i - T_{i-1}) + \frac{1}{\tau} (T_{wi} - T_i)$$

$$\dot{T} = \begin{bmatrix} \dot{T}_1 \\ \dot{T}_2 \\ \vdots \\ \dot{T}_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{1}{\tau} + \frac{\nu}{\Delta}\right) & 0 & & 0 \\ -\frac{\nu}{\Delta} & -\left(\frac{1}{\tau} + \frac{\nu}{\Delta}\right) & & 0 \\ & \ddots & \ddots & \ddots \\ 0 & & -\frac{\nu}{\Delta} & -\left(\frac{1}{\tau} + \frac{\nu}{\Delta}\right) \end{bmatrix} T + \frac{1}{\tau} \begin{bmatrix} T_{w1} \\ \vdots \\ T_{wN} \end{bmatrix}$$

Sketches nella posizione z al tempo t .

Su note che

$$dV = A dz$$



Si osservi ora che

$$\dot{m} = \dot{V} = \frac{A v dt}{dt} = A v$$

dato che $A v dt$ è il volume di fluido che attraversa la sezione del periodo di tempo dt

Si osservi infine che

$$\bar{H}_m = \bar{H}(t, z - dz)$$

Si ottiene così

$$\rho dV \frac{\partial \bar{H}}{\partial t} = -\rho A v [\bar{H}(t, z) - \bar{H}(t, z - dz)] + \frac{dQ}{dt}$$

Facciamo anche qui l'ipotesi che

$$\bar{H}(T) = C_p (T - T_{ref})$$

Inoltre il flusso di calore $\frac{dQ}{dt}$ dipende dal flusso di calore attraverso la parete del tubo e dato che

$$\frac{dQ}{dt} = Rl dz [T_w(z, t) - T(z, t)]$$

Sostituendo otteniamo

$$\rho A dz C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho A v C_p [T(t, z) - T(t, z - dz)] + Rl dz [T_w - T]$$

Dividiamo per dz

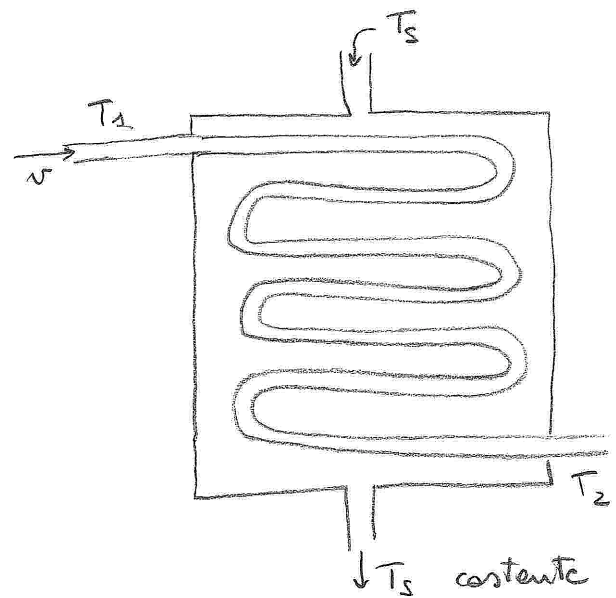
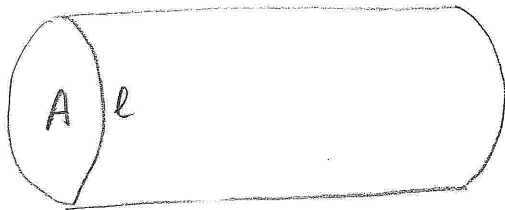
$$\rho A C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho A v C_p \frac{\partial T}{\partial z} + Rl [T_w - T]$$

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = -v \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{Rl}{\rho A C_p} (T_w - T)}$$

SCAMBIATORI DI CALORE

Nella serpentina finisce un fluido di densità ρ e capacità termica C_p

Perimetro del tubo

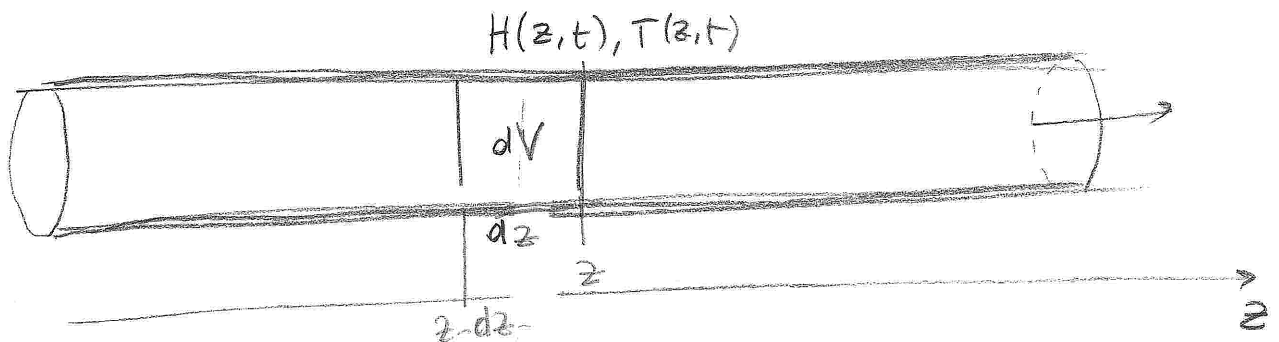


A = area dello sezione

l = perimetro dello sezione

R = resistenza termica della superficie del tubo per unità di area

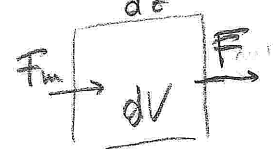
L'entalpia e la temperatura sono funzioni del tempo e dello spazio.



Seguendo lo stesso ragionamento visto in precedenza, su ogni sezione di lunghezza dz , la variazione di entalpia è causata dal flusso e dallo scambio di calore

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \rho F_{in} \bar{H}_{in} - \rho F \bar{H} + \frac{dQ}{dt}$$

(Vedi (*))



Nota che $H = \rho dV \bar{H}$ dove

dV è il volume interno associato allo elemento di tubo di lunghezza dz e $\bar{H}(z,t)$ è l'entalpia

In conclusione abbiamo queste due equazioni

$$\begin{cases} \frac{dV}{dt} = F_i - F \\ \frac{dT}{dt} = \frac{F_i}{V} (T_i - T) + \frac{1}{\rho C_p V} \frac{dQ}{dt} \end{cases}$$

Solvere a regime (equilibrio)

$$F_i(t) = F(t) = F_e \quad V(t) = V_e \quad T(t) = T_e \quad \frac{dQ}{dt} = U_e \quad T_i(t) = T_{ie}$$

$$0 = \frac{F_e}{V_e} (T_{ie} - T_e) + \frac{1}{\rho C_p V_e} U_e$$

$$T_e = T_{ie} + \frac{1}{\rho C_p F_e} U_e$$

U_e potenza calorea in ingresso

$$\frac{dQ}{dt} = C_e A [T_e - T] \quad \text{dove} \quad \begin{array}{l} C_e \text{ coefficiente di scambio termico} \\ A \text{ area di scambio calore} \\ T_e \text{ temperatura scaldatore} \end{array}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F_i}{V} [T_i - T] + \frac{C_e A}{\rho C_p V} [T_e - T]$$

Se V è costante

$$T(s) = \frac{k_1}{1+\tau s} T_i(s) + \frac{k_2}{1+\tau s} T_e(s)$$

$$\frac{dU}{dt} = F_i p_i \bar{U}_i - F p \bar{U} + \frac{dQ}{dt} + \frac{dW_s}{dt} + F_i p_i - F p$$

Sia $\bar{H}, \bar{H}_i$ le entalpie specifiche (entalpia in kg)

$$\bar{H} = \frac{U + PV}{pV} = \bar{U} + \frac{P}{p} \quad \bar{H}_i = \bar{U}_i + \frac{P_i}{p_i} \quad p_i = p$$

$$\frac{d(H - pV)}{dt} = F_i p_i \bar{H}_i - F p \bar{H} + \frac{dQ}{dt} + \frac{dW_s}{dt}$$

IPOTESI: $p(T)V(t)$ variano poco ???

$$(*) \quad \frac{d}{dt} H = F_i p_i \bar{H}_i - F p \bar{H} + \frac{dQ}{dt} + \frac{dW_s}{dt} \quad H = pV \bar{H}$$

Supponiamo inoltre che la capacità termica sia indipendente dalla temperatura e spaziale

$$\bar{H}(T) = c_p(T - T_{ref})$$

$$\bar{H}_i(T_i) = c_p(T_i - T_{ref})$$

Da ciò si deduce che

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} H &= \frac{d}{dt} (pV \bar{H}) = pV \frac{d\bar{H}}{dt} + p \bar{H} \frac{dV}{dt} = pV c_p \frac{dT}{dt} + p c_p (T - T_{ref}) \frac{dV}{dt} \\ &\stackrel{F_i - F}{=} F_i p_i \bar{H}_i - F p \bar{H} + \frac{dQ}{dt} + \frac{dW_s}{dt} = F_i p_i c_p (T_i - T_{ref}) - F p c_p (T - T_{ref}) + \frac{dQ}{dt} + \frac{dW_s}{dt} \end{aligned}$$

Equilibrando i due termini

$$\begin{aligned} pV c_p \frac{dT}{dt} + F_i p c_p (T - T_{ref}) - F p c_p (T - T_{ref}) &= \\ &= F_i p_i c_p (T - T_{ref}) - F p c_p (T - T_{ref}) + \frac{dQ}{dt} + \frac{dW_s}{dt} \end{aligned}$$

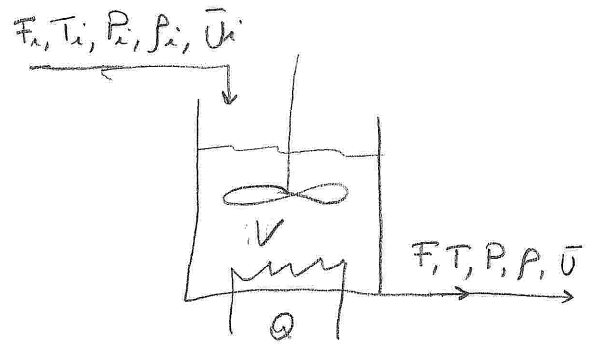
$$p = p_i$$

$$p c_p V \frac{dT}{dt} = F_i p c_p (T - T_{ref}) + \frac{dQ}{dt} + \frac{dW_s}{dt}$$

$$\text{IPOTESI: } \frac{dW_s}{dt} \approx 0$$

Esempio: Serbatoio con miscelatore e riscaldamento

F, F_i flussi (Volume per secondo)
 T, T_i temperature
 P, P_i pressioni
 ρ, ρ_i densità (massa per metro cubo)
 $\bar{U}, \bar{U}_i$ energia interna specifica
(energia per kg)



Bilancio di massa

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = F_i \rho_i - F \rho$$

Ipotesi: $\rho_i = \rho$ indipendenti dalla temperatura ^{e pressione} e quindi costanti

$$\frac{dV}{dt} = F_i - F$$

Bilancio energetico

Se U è energia interna $= \rho V \bar{U}$

$$\frac{dU}{dt} = F_i \rho_i \bar{U}_i - F \rho \bar{U} + \frac{dQ}{dt} + \frac{dW_T}{dt}$$

dove dQ è il calore ceduto dal riscaldatore

dW_T è il lavoro fatto dal miscelatore e dai flussi entranti e uscenti

$$dW_T = dW_s + dL_i - dL$$

W_s è il lavoro fatto dal miscelatore

L_i è il lavoro fatto dai flussi

$$dL_i = P_i dV_i = P_i F_i dt$$

$$dL = P dV = P F dt$$



Se $k_1 \gg k_2$

$$[A](t) = \alpha_{11} e^{-k_1 t} \rightarrow 0$$

$$\dot{x} = -ax + u \quad x(t) = e^{-at} x(0) + \int_0^t e^{-a(t-\sigma)} u(t-\sigma) d\sigma$$

Se $a \gg 1$ $e^{-at} x(0) \approx 0$

$$\int_0^t e^{-a(t-\sigma)} u(t-\sigma) d\sigma \approx \int_0^\infty e^{-a\sigma} d\sigma u(t) = \frac{u(t)}{a}$$

$\dot{x} = 0 \Rightarrow x = \frac{u}{a}$



molto veloce

$$\frac{d[B]}{dt} \approx -k_2 [B]$$

che porta $[B](t) \approx \alpha_{12} e^{-k_2 t}$

come lo primo reazione non entere
Perché A si trasforma istantaneamente in B
e quindi $[B](t) \approx [A](0) e^{-k_2 t}$

Se $k_1 \ll k_2$

$$[B](t) = \alpha_{12} e^{-k_1 t} + \alpha_{22} e^{-k_2 t} \approx \alpha_{12} e^{-k_1 t}$$

$\xrightarrow{\text{molto veloce}}$

$$[A](t) = \alpha_{11} e^{-k_1 t}$$

è come $\frac{d[B]}{dt} = -k_2 [B] + u$ con u variabile lentamente

Allora $[B](t)$ è sempre in equilibrio

$$[B](t) = \frac{1}{k_2} u(t) = \frac{k_1}{k_2} [A](t) = \frac{k_1}{k_2} [A](0) e^{-k_1 t}$$

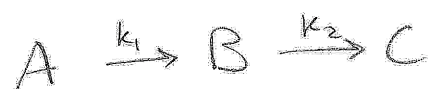
Verificare con simulazioni

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \approx \frac{k_1}{k_2} [A] = k_1 [A]$$

Quindi la reazione è approssimabile $A \xrightarrow{k_1} C$

Approssimazione a regime

REAZIONI CHIMICHE SEQUENZIALI



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

$$\dot{X} = \begin{bmatrix} -k_1 & 0 & 0 \\ k_1 & -k_2 & 0 \\ 0 & k_2 & 0 \end{bmatrix} X$$

Più in generale

$$\dot{X} = \begin{bmatrix} -k_1 & & & \\ k_1 & -k_2 & & \\ & k_2 & -k_3 & \\ & & \ddots & \ddots \\ & & & -k_{m-1} & \\ & & & k_{m-1} & 0 \end{bmatrix} X = A X \quad A \text{ è triangolare}$$

$$X_1(t) = \alpha_{11} e^{-k_1 t}$$

$$X_2(t) = \alpha_{12} e^{-k_1 t} + \alpha_{22} e^{-k_2 t}$$

$$X_{m-1}(t) = \alpha_{1,m-1} e^{-k_1 t} + \dots + \alpha_{m-1,m-1} e^{-k_{m-1} t}$$

$$X_m(t) = X_{m-1}(t) + \text{cost}$$

CINETICA CHIMICA NEI GAS

Supponiamo che A_1, A_2, B_1, B_2 sono gas e che, quando mescolati, avviene la reazione chimica



Perché la reazione $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 \rightarrow \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2$

avvenire è necessario che α_1 molecole di A_1 incontrino α_2 molecole di A_2 , così che tutte occupino un volume piccolo δV .

numero di reazioni in δV è proporzionale a

$$\underbrace{[A_1][A_1] \cdots [A_1]}_{\alpha_1} \underbrace{[A_2] \cdots [A_2]}_{\alpha_2}$$
$$[A_1]^{\alpha_1} [A_2]^{\alpha_2}$$

Quindi nei gas dovremmo avere che

$$R([A_1], [A_2]) = k [A_1]^{\alpha_1} [A_2]^{\alpha_2}$$

Quindi si scrive



Si intende che

$$R(A_1, \dots, A_n) = k [A_1]^{\alpha_1} \cdots [A_n]^{\alpha_n}$$

Esempio LANARI : Reattore chimico CSTR pg 28

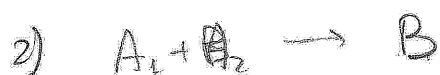
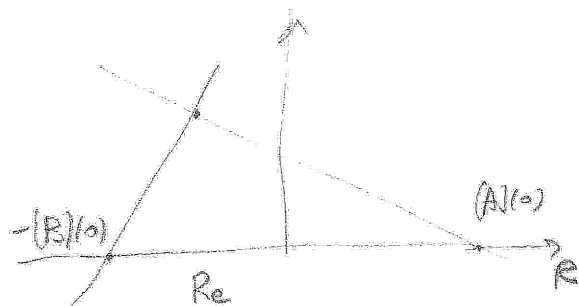
Esempio



$$\vec{k}[A] = \overleftarrow{k}[B]$$

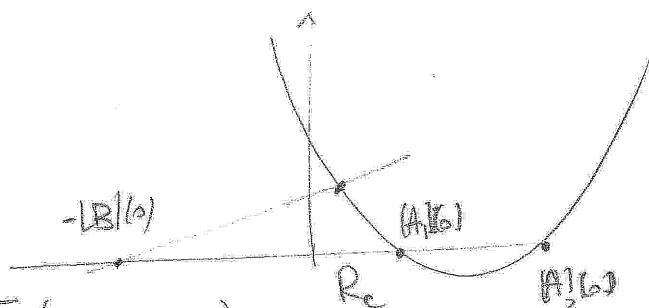
$$\vec{k}([A](0) - R_e) = \overleftarrow{k}([B](0) + R_e)$$

$$R_e = \frac{\vec{k}[A](0) - \overleftarrow{k}[B](0)}{\vec{k} - \overleftarrow{k}}$$

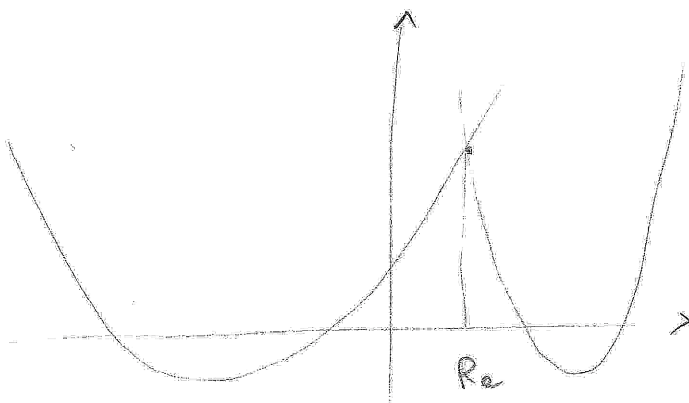


$$\vec{k}[A_1][A_2] = \overleftarrow{k}[B]$$

$$\vec{k}([A_1](0) - R_e)([A_2](0) - R_e) = \overleftarrow{k}([B](0) + R_e)$$

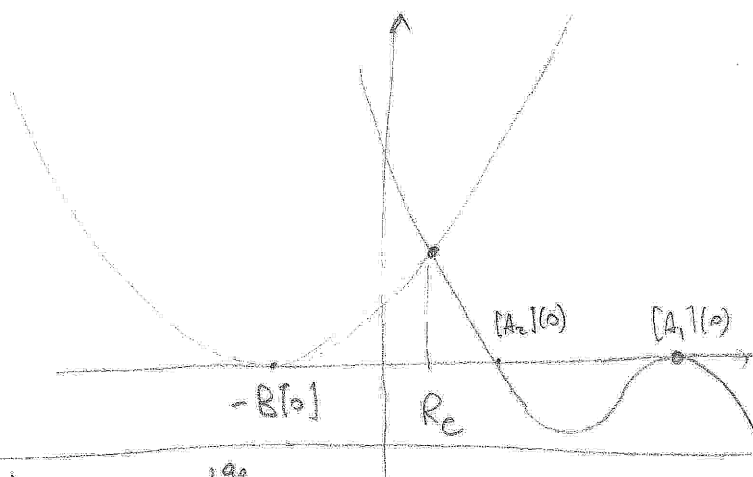


$$\vec{k}[A_1][A_2] = \overleftarrow{k}[B_1][B_2]$$



$$\vec{k}[A_1]^2[A_2] = \overleftarrow{k}[B]$$

$$\vec{k}([A_1](0) - 2R_e)^2([A_2](0) - R_e) = \overleftarrow{k}([B](0) + R_e)$$

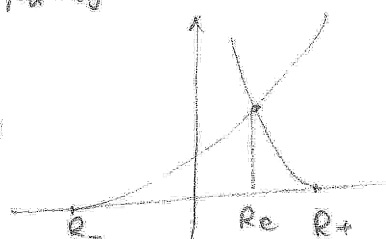


In generale se $f(R_e) = \vec{k} \{ [A_1](0) - \alpha_1 R_e \}^{\alpha_1} \cdot \{ [A_2](0) - \alpha_2 R_e \}^{\alpha_2}$
 $g(R_e) = \overleftarrow{k} \{ [B_1](0) + \beta_1 R_e \}^{\beta_1} \cdot \{ [B_2](0) + \beta_2 R_e \}^{\beta_2} \Rightarrow$ equazione $f(R_e) = g(R_e)$

$f(R_e)$ è crescente per $R_e \leq R_+ \triangleq \min \frac{[A_i](0)}{\alpha_i}$

$g(R_e)$ è crescente per $R_e \geq R_- \triangleq \max - \frac{[B_i](0)}{\beta_i}$

allora esiste almeno $R_- \leq R_e \leq R_+$



10

UNIVERSITÀ

In realtà le reazioni chimiche avvengono teoricamente nelle due direzioni



$$X(t) = \begin{bmatrix} [A_1] \\ \vdots \\ [A_n] \\ [B_1] \\ \vdots \\ [B_k] \end{bmatrix} \quad v = \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_n \\ -\beta_1 \\ \vdots \\ -\beta_k \end{bmatrix}$$

$$\dot{X} = v \vec{\mu}(x) - v \overleftarrow{\mu}(x) = v [\vec{\mu}(x) - \overleftarrow{\mu}(x)] = v \pi(x)$$

$$\pi(x) = \vec{\mu}(x) - \overleftarrow{\mu}(x)$$

Punti di equilibrio $\vec{\mu}(x_e) = \overleftarrow{\mu}(x_e)$

$$\vec{k}(T) [A_1]^{a_1} [A_n]^{a_n} = \overleftarrow{k}(T) [B_1]^{b_1} \dots [B_k]^{b_k}$$

$$\frac{[A_1]^{a_1} [A_n]^{a_n}}{[B_1]^{b_1} [B_k]^{b_k}} = \frac{\vec{k}(T)}{\overleftarrow{k}(T)} = k(T) \quad \text{costante}$$

$$\text{Poiché } [A_i](t) = [A_i](0) - \alpha_i R(t)$$

$$[B_i](t) = [B_i](0) + \beta_i R(t)$$

allora l'equilibrio sarà determinato a $R(t) = R_e$ con R_e tale che

$$\vec{k} \{ [A_1](0) - \alpha_1 R_e \}^{a_1} \dots \{ [A_n](0) - \alpha_n R_e \}^{a_n} = \overleftarrow{k} \{ [B_1](0) + \beta_1 R_e \}^{b_1} \dots \{ [B_k](0) + \beta_k R_e \}^{b_k}$$

una equazione non lineare con uno incognito R_e

Se $\vec{k} \gg \overleftarrow{k}$ allora $\vec{\mu}(x) \gg \overleftarrow{\mu}(x)$ per un ampio insieme di valori di x

Quindi $\dot{X} \approx v \vec{\mu}(x)$ e la reazione dominante





$\mu = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$ terzo ordine

$X = C_{\text{NO}} \quad Y = C_{\text{Cl}_2} \quad Z = C_{\text{NOCl}}$

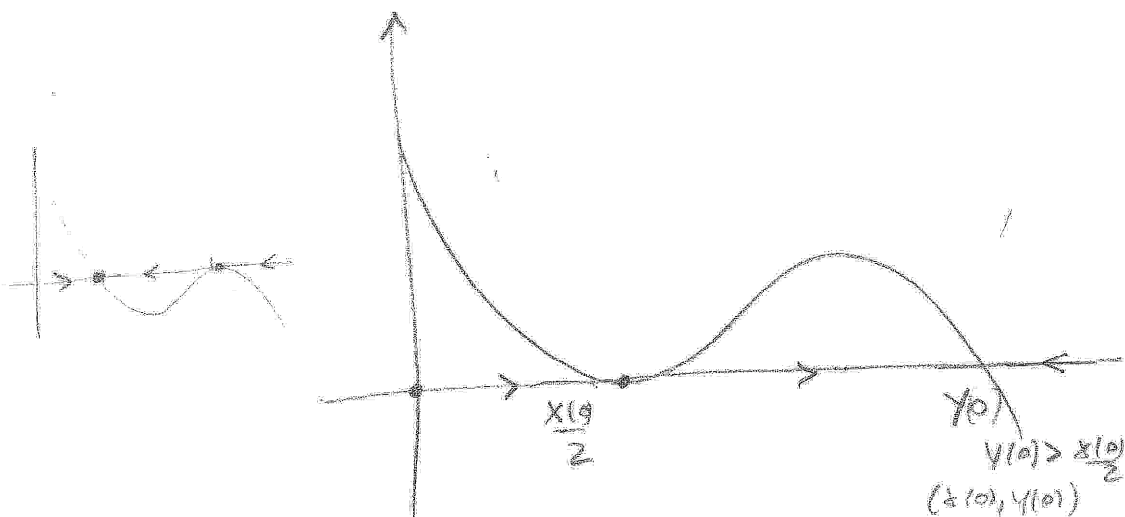
$\dot{X} = -2X^2Y \quad X(t) = X(0) - 2 \int_0^t X(\sigma)^2 Y(\sigma) d\sigma$

$\dot{Y} = -X^2Y \quad Y(t) = Y(0) - \int_0^t X(\sigma)^2 Y(\sigma) d\sigma$

$\dot{Z} = 2X^2Y \quad Z(t) = Z(0) + \int_0^t X(\sigma)^2 Y(\sigma) d\sigma$

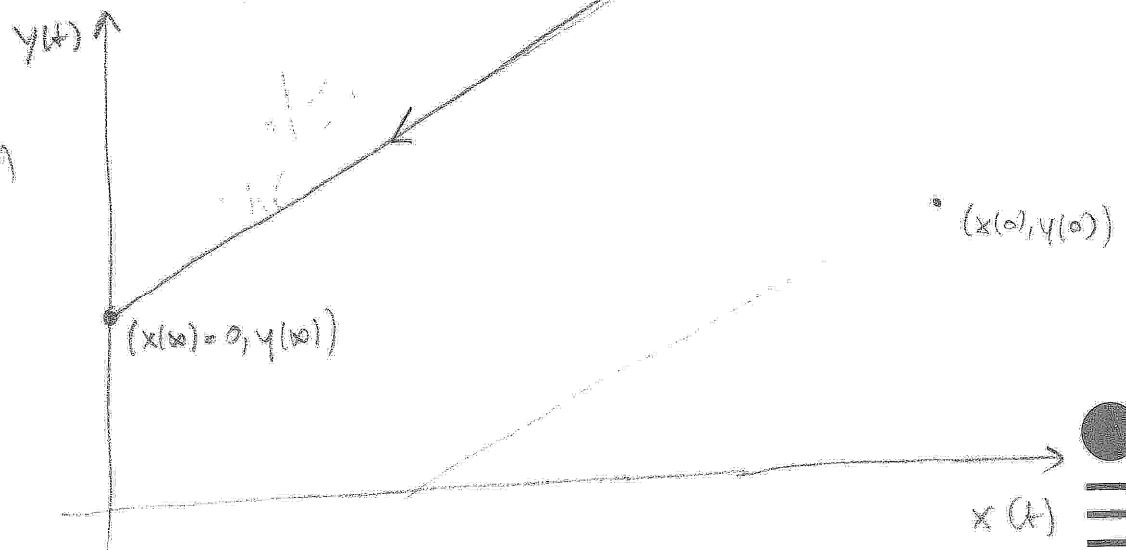
$\dot{R} = X^2Y = [X(0) - 2R]^2 [Y(0) - R]$

equazione differenziale scalare $R(0) = 0$



$Y(0) > \frac{X(0)}{2}$
$R(\infty) = \frac{X(0)}{2}$
$Y(0) < \frac{X(0)}{2}$
$R(\infty) = Y(0)$

$X(t) = X(0) - 2R(t)$
 $Y(t) = Y(0) - R(t)$



Esercizio



secondo ordine

$$\frac{d}{dt}[A_1] = -[A_1][A_2]$$

$$\frac{d}{dt}[A_2] = -[A_1][A_2]$$

$$[A_2](t) = [A_1](0) - R(t)$$

$$\frac{dR}{dt} = - \frac{d[A_1]}{dt} = [A_1][A_2] = ([A_1](0) - R)([A_1](0) - R) = f(R)$$

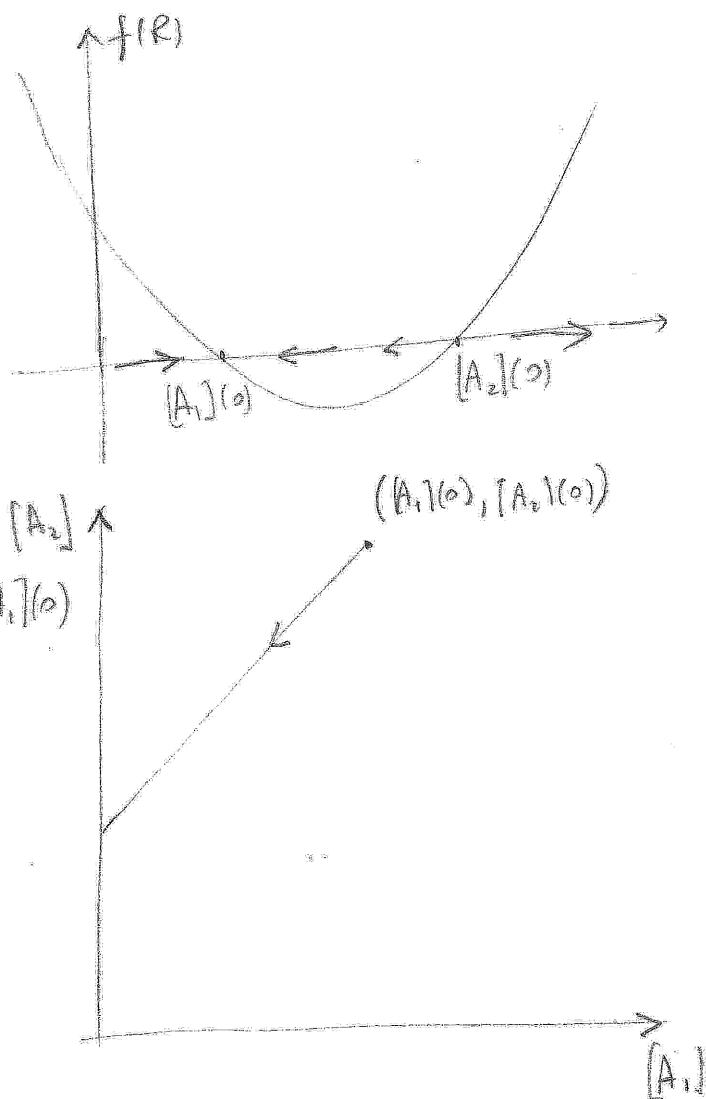
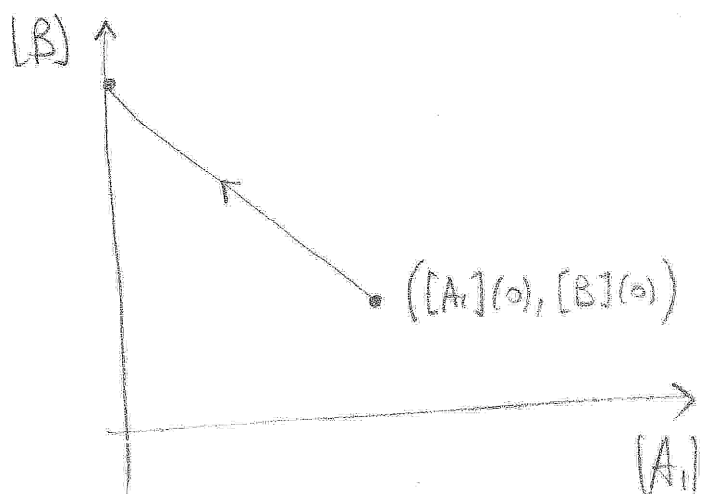
$$\text{Se } [A_1](0) < [A_2](0)$$

$$R(0) = 0 \quad R(t) \rightarrow [A_1](0)$$

$$[A_1](t) \rightarrow 0$$

$$[A_2](t) \rightarrow [A_2](0) - [A_1](0)$$

$$[B](t) = [B](0) + R(t) \rightarrow [B](0) + [A_1](0)$$



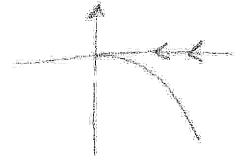
Esempio



$$r = k C_{\text{H}_2\text{O}_2}$$



$$r = k [\text{C}_2\text{H}_6]^2 \quad \text{secondo ordine}$$



$$\frac{dC_A}{dt} = -\alpha k C_A^2(t) \quad C_A(t) \text{ decresce e tende a zero}$$

$$C_A(t) = \frac{C_A(0)}{\alpha k C_A(0)t + 1} \quad \frac{d}{dt} C_{B_i}(t) = \beta_i C_A(t)^2 = -\frac{\beta_i}{\alpha} \frac{dC_A}{dt}$$

$$C_{B_i}(t) = -\frac{\beta_i}{\alpha} C_A(t) + \text{cost} \quad C_{B_i}(0) = -\frac{\beta_i}{\alpha} C_A(0) + \text{cost}$$

$$C_{B_i}(t) = C_{B_i}(0) + \beta_i \underbrace{\frac{C_A(0) - C_A(t)}{\alpha}}_{R(t)}$$

Puoi un pensarti le stesse formule vale se

$r(-)$ è funzione ^{della concentrazione} di un solo componente



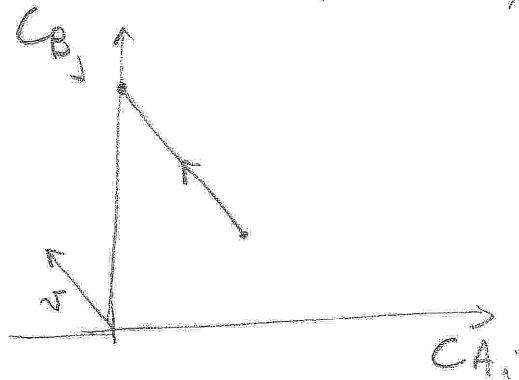
Esempi

1) Reazione di ordine globale = 0

$\mu = k$ indipendente da C_{A_i} e C_{B_i}

$$\frac{dC_{A_i}(t)}{dt} = -\alpha_i k$$

$$C_{A_i}(t) = C_{A_i}(0) - \alpha_i k t$$



2) Reazione di ordine globale = 1

$\mu(-) = k C_A$ (ad esempio) $\alpha A \rightarrow \beta_1 B_1 + \beta_2 B_2$

$$\frac{dC_{A_i}}{dt} = -\alpha_i k C_A$$

$$C_A(t) = C_A(0) e^{-\alpha k t}$$

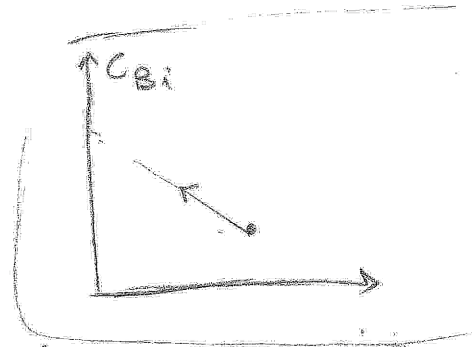
$$= C_A(0) - C_A(0) [1 - e^{-\alpha k t}]$$

$$= C_A(0) - \alpha R(t) \quad R(t) = \frac{C_A(0)}{\alpha} [1 - e^{-\alpha k t}]$$

$$\frac{dC_{B_i}}{dt} = \beta_i k C_A = \beta_i k C_A(0) e^{-\alpha k t}$$

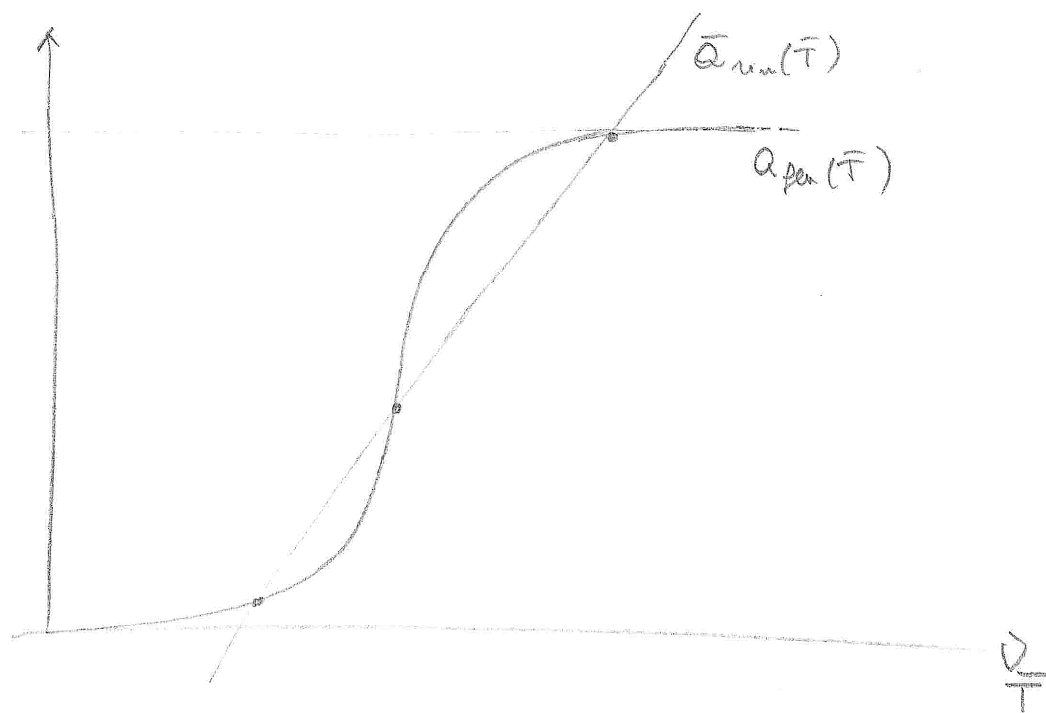
$$C_{B_i}(t) = C_{B_i}(0) + \beta_i k C_A(0) \int_0^t e^{-\alpha k t} dt$$

$$= C_{B_i}(0) + \frac{\beta_i k C_A(0)}{\alpha} [1 - e^{-\alpha k t}] = C_{B_i}(0) + \beta_i R(t)$$



1e che dimostra che se $a_i > 0$ allora $c_{A_i}(t) \geq 0 \forall t$
In realtà anche le altre concentrazioni non possono
diventare negative

Trocciamo le due curve $Q_{pen}(\bar{T})$ e $Q_{min}(\bar{T})$



A seconda dell'inclinazione della retta formano
ovvero 3 o 1 equilibri

Quando si hanno 3 punti di equilibrio,
quello centrale è instabile.

Facendo variare $\bar{T}_a$ si può variare la pendenza
della retta mantenendone l'inclinazione generando
un ciclo di isteresi.

Studio di stabilità di CSTR con jacket

Ipotesi: $f_1(t) = f(t) \rightarrow V(t) = V$ costante

- coefficiente termico della parete trascurabile

- Reazione del 1° ordine

- Temperatura T_a del Jacket Assolutamente direttamente

$$k(T) = k_0 e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

$$\begin{cases} \dot{C}_A = \frac{f}{V} (C_{A_i} - C_A) - k(T) C_A \\ \dot{T} = \frac{f}{V} (T_i - T) - \frac{\Delta H_f}{\rho C_p} k(T) C_A - \frac{hA}{V \rho C_p} (T - T_a) \end{cases}$$

Equilibrio

$C_A(t) = \bar{C}_A$ $T(t) = \bar{T}$ valori di equilibrio

$\dot{C}_A = \dot{T} = 0 \rightarrow$ infatti $C_{A_i}(t) = \bar{C}_{A_i}$ $T_i(t) = \bar{T}_i$ $T_e(t) = \bar{T}_e$

$$\begin{cases} \frac{f}{V} (\bar{C}_{A_i} - \bar{C}_A) - k(\bar{T}) \bar{C}_A = 0 \\ \frac{f}{V} (\bar{T}_i - \bar{T}) - \frac{\Delta H_f}{\rho C_p} k(\bar{T}) \bar{C}_A - \frac{hA}{V \rho C_p} (\bar{T} - \bar{T}_e) = 0 \end{cases}$$

$$\bar{C}_A = \frac{f/V \bar{C}_{A_i}}{f/V + k(\bar{T})}$$

otteniamo 1 equazione non lineare nell'incognito $\bar{T}$

$$\underbrace{+\Delta H_f k(\bar{T}) \frac{f \bar{C}_{A_i}}{f/V + k(\bar{T})}}_{Q_{gen}(\bar{T})} = \underbrace{f \rho C_p (\bar{T}_i - \bar{T}) + hA(\bar{T}_e - \bar{T})}_{Q_{rim}(\bar{T})}$$

$Q_{gen}(\bar{T})$

$Q_{rim}(\bar{T})$

4. Modelli chimico/termici con Jacket e pareti con capacità termica

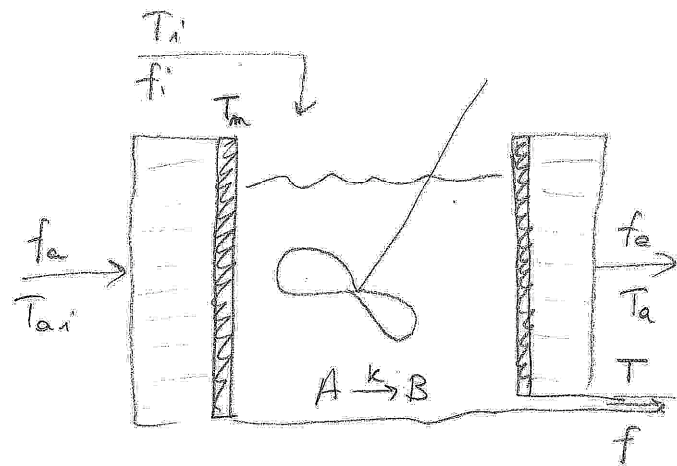
usali e puma

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{d}{dt} V &= f_i - f \\ \frac{d}{dt} (V C_A) &= f_i C_{A_i} - f C_A - k C_A^2 V \end{aligned}}$$

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = \rho C_p (f_i T_i - f T) - \Delta H_f V C_A^2 k(T) - h_i A_i (T - T_m)$$

$$\rho_m V_m C_{vm} \frac{dT_m}{dt} = h_i A_i (T - T_m) - h_o A_o (T_m - T_a)$$

$$\rho_a V_a C_{pa} \frac{dT_a}{dt} = f_a \rho_a C_{pa} (T_{a_i} - T_a) + h_o A_o (T_m - T_a)$$



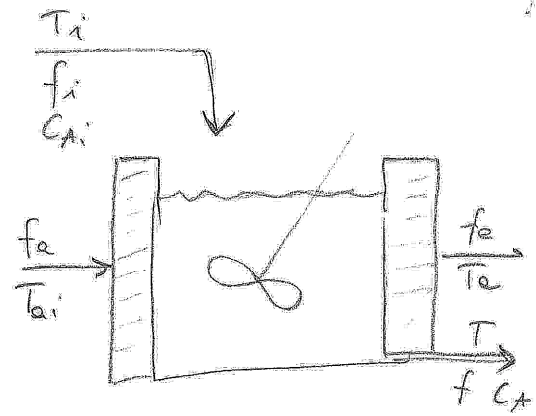
3. Modello Chimico / Termico con Jacket

$$Q_0 = C_e A (T - T_a) \quad \begin{array}{l} P_i = P \text{ costante} \\ P_a \text{ costante} \end{array}$$

$$\frac{dV}{dt} = f_i - f$$

$$\frac{d}{dt} (VC_A) = f_i C_{Ai} - f C_A - k C_A^2 V$$

reazione II ordine



$$\frac{d}{dt} (PVH) = P (f_i H_i - f H) - (\Delta H_f) V k(T) C_A^2 - h A (T - T_a)$$

$$\frac{d}{dt} (P_o V_o H_o) = f_a P_o (H_{ai} - H_a) + h A (T - T_a)$$

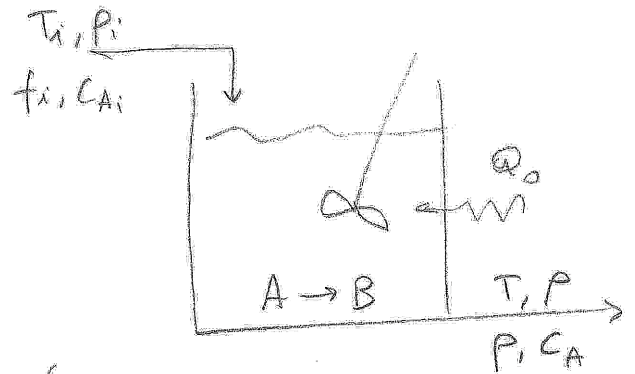
Come al solito ipotizziamo che

$$H = C_p (T - T_{ref}), \quad H_i = C_p (T - T_{ref}), \quad H_a = C_{pe} (T_o - T_{ref}), \quad H_{ai} = C_{pe} (T_{oi} - T_{ref})$$

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} V = f_i - f \\ \frac{d}{dt} (VC_A) = f_i C_{Ai} - f C_A - k(T) C_A^2 V \\ P C_p \frac{d}{dt} (VT) = P C_p (f_i T_i - f T) - \Delta H_f V C_A^2 k(T) - h A (T - T_a) \\ P_o V_o C_{pe} \frac{dT_o}{dt} = f_a P_o C_{pe} (T_{oi} - T_o) + h A (T - T_a) \end{cases}$$

2. Modello Chimico / Termico

Supponiamo che $P = P_i$ costanti
 $f = f_i$



$$\dot{C}_A = \frac{f}{V} (C_{A,i} - C_A) - k(T) C_A$$

$$\frac{d}{dt} (P V H) = P_i f_i H_i - P f H + Q_o - (\Delta H_f) V k(T) C_A$$

dove Q_o calore fornito dall'esterno ($Q_o = UA[T - T_c]$)

ΔH_f entalpia di formazione chimica

$$dH_{\text{chimico}} = -(\Delta H_f) d(V C_A)$$

$$= P f (H_i - H) + Q_o - (\Delta H_f) V k(T) C_A$$

Ipotesi che $H = C_p [T - T_{ref}]$ $H_i = C_p [T_i - T_{ref}]$ si ottiene

$$\begin{cases} \dot{C}_A = \frac{f}{V} (C_{A,i} - C_A) - k(T) C_A \\ \dot{T} = \frac{f}{V} (T_i - T) + \frac{1}{P C_p} \left(\frac{Q_o}{V} - (\Delta H_f) k(T) C_A \right) \end{cases}$$

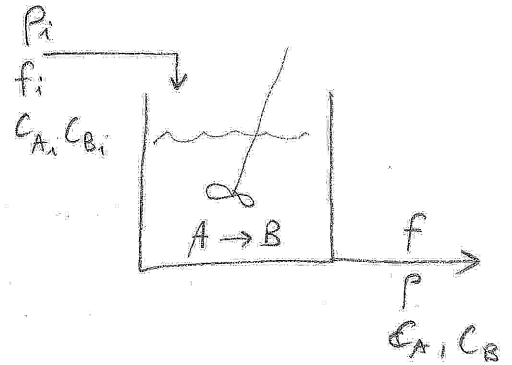
1. Modello chimico

f, f_i flussi volumetrici

P, P_i densità liquida

$C_A, C_B, C_{A_i}, C_{B_i}$ concentrazioni

V volume liquido nel reattore



8 incognite
4 ingressi
4 uscite
4 equazioni

$$\frac{d}{dt}(VC_A) = f_i C_{A_i} - f C_A - k C_A V$$

$$\frac{d}{dt}(VC_B) = f_i C_{B_i} - f C_B + k C_A V$$

$$\frac{d}{dt}(PV) = f_i P_i - f P$$

$$P = M_A C_A + M_B C_B$$

M_A, M_B

pesi molari

Se non ignora

$$\rightarrow P_i = M_A C_{A_i} + M_B C_{B_i}$$

Dato: $A \rightarrow B$ moltiplo di $M_A = M_B$

Se $P = P_i$ costanti nel tempo

$$(1) \frac{dV}{dt} = f_i - f$$

$$C_A \dot{V} + V \dot{C}_A = f_i C_{A_i} - f C_A - k C_A V$$

$$\text{da cui } \dot{C}_A = \frac{1}{V} \{ f_i C_{A_i} - f C_A - k C_A V - (f_i - f) C_A \}$$

$$(2) \dot{C}_A = \frac{f_i}{V} (C_{A_i} - C_A) - k C_A$$

3 ingressi
3 uscite
3 equazioni

$$(3) C_B = \frac{P}{M_B} - \frac{M_A}{M_B} C_A$$

$$\text{Se } V \text{ costante } \dot{C}_A = \frac{f}{V} (C_{A_i} - C_A) - k C_A$$

$$\Downarrow$$

$$f_i = f$$

$$C_B = \frac{P}{M_B} - \frac{M_A}{M_B} C_A$$

Modelli di stati equivalenti

(NO)

Le modelli $\alpha_1 A_1 + \dots + \alpha_n A_n = \beta_1 B_1 + \dots + \beta_k B_k$

è equivalente a $\sum \alpha_i A_i + \dots + \sum \alpha_n A_n = \sum \beta_i B_i + \dots + \sum \beta_k B_k$

A quest'ultimo si può associare il modello di stati

$$\begin{cases} \frac{dC_{A_i}}{dt} = - \sum \alpha_i \bar{n}(-) \\ \frac{dC_{B_j}}{dt} = \sum \beta_j \bar{n}(-) \end{cases}$$

Questo è equivalente al precedente perché $\bar{n}(-)$ dipende da $\alpha_1, \dots, \alpha_n, \beta_1, \dots, \beta_k$ e si lo dà

$$\bar{n}(-) = \sum \bar{n}(-)$$

Per evitare questo ambiguità si sceglie un componente, detto componente normale (supponiamo per semplicità che sia A_1) e si prende $f = \frac{1}{\alpha_1}$ in modo da portare nella espressione normalizzata

$$A_1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_1} A_2 + \dots + \frac{\alpha_n}{\alpha_1} A_n = \frac{\beta_1}{\alpha_1} B_1 + \dots + \frac{\beta_k}{\alpha_1} B_k$$

da cui si arriva allo seguente modello di stati normalizzato

$$\begin{cases} \frac{dC_{A_i}}{dt} = - \frac{\alpha_i}{\alpha_1} \bar{n}_p(-) \\ \frac{dC_{B_j}}{dt} = \frac{\beta_j}{\alpha_1} \bar{n}_p(-) \end{cases} \quad \text{dove } \bar{n}_p(-) \stackrel{\Delta}{=} \alpha_1 \bar{n}(-)$$

(NO)

Modello di stato in forma compatta

NO

$$X(t) = \begin{bmatrix} C_{A_1}(t) \\ \vdots \\ C_{A_n}(t) \\ C_{B_1}(t) \\ \vdots \\ C_{B_k}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1(t) \\ \vdots \\ x_n(t) \end{bmatrix} \quad V = \begin{bmatrix} -\alpha_1 \\ \vdots \\ -\alpha_n \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix}$$

$$\dot{X} = V \mu(X)$$

equazione normalizzata con componente principale A_1

$$\dot{X} = V_1 \mu_f(x) \quad V_1 = \begin{bmatrix} -1 \\ -\alpha_2/\alpha_1 \\ \vdots \\ \beta_1/\alpha_1 \end{bmatrix}$$

$$X(t) = X(0) + \int_0^t \dot{X}(u) du = X(0) + V \left[\int_0^t \mu(X(u), u) du \right] = X(0) + V R(t)$$

$$X_1(t) = X_1(0) + V_1 R(t)$$

$$z \in \mathbb{R}$$

$$\mu(X + V z) \triangleq f_{x,v}(z) \quad f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$$

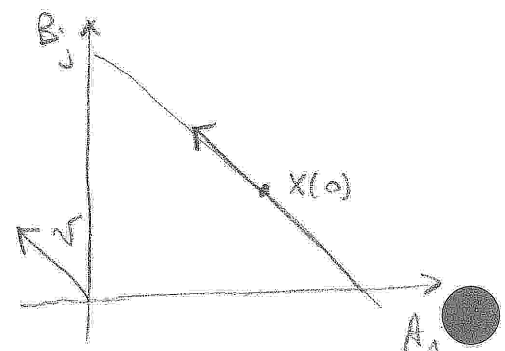
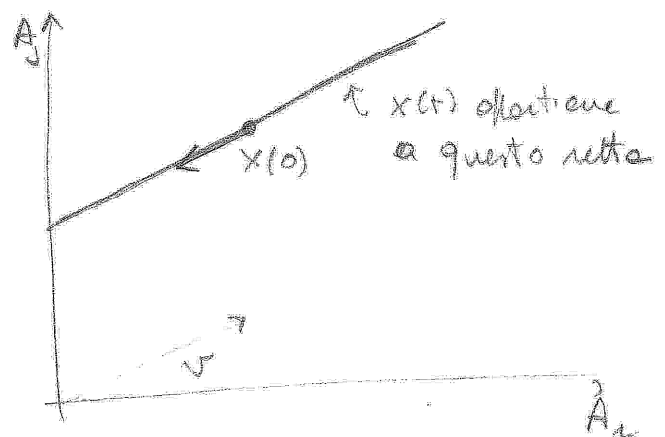
$$\frac{d}{dt} R(t) = \frac{1}{V_1} \frac{d}{dt} X_1(t)$$

$$= \frac{1}{V_1} V_1^T \mu(X(t)) =$$

$$= \mu(X(0) + V R(t)) = f_{x(0),v}(R(t))$$

equazione nonlineare scalare

$$R(0) = 0$$

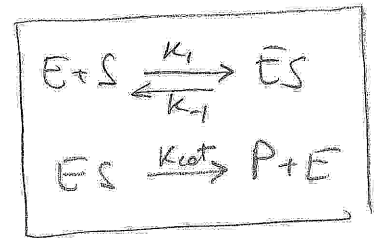


Cinetica Enzimatica: Equazione di MICHAELIS-MENTEN

[E] concentrazione enzima

[S] concentrazione reagente (substrato)

[P] concentrazione prodotto



$$\frac{d}{dt} [E] = -k_1 [E][S] + k_{-1} [ES] + k_{cat} [ES]$$

$$\frac{d}{dt} [ES] = k_1 [E][S] - k_{-1} [ES] - k_{cat} [ES] \quad (*)$$

$$\frac{d}{dt} [S] = -k_1 [E][S] + k_{-1} [ES]$$

$$\frac{d}{dt} [P] = k_{cat} [ES]$$

Supponiamo che l'equazione (*) sia a regime
(successo se $k_{-1} + k_{cat} \gg k_1$)

$$(1) \quad k_1 [E][S] = (k_{-1} + k_{cat}) [ES]$$

ma $[E] + [ES]$ rimane costante e uguale a

$$(2) \quad [E] + [ES] = [E]_0 \quad \text{dato che } [ES]_0 = 0$$
$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

Mettendo insieme (1) e (2) si ottiene $[ES] = \frac{[E]_0 [S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_{cat}}{k_1}}$

Da ciò si deduce che (chiamiamo $K_M \equiv \frac{k_{-1} + k_{cat}}{k_1}$)

$$\frac{d}{dt} [P] = \frac{k_{cat} [E]_0}{[S] + K_M} [S]$$

2 regimi

$$1) [S] \ll K_M \quad \frac{d}{dt} [P] = \frac{k_{cat} [E]_0}{K_M} [S] \quad 1^\circ \text{ ordine}$$

$$2) [S] \gg K_M \quad \frac{d}{dt} [P] = k_{cat} [E]_0 \quad 0^\circ \text{ ordine}$$

Reazioni Parallele



$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} [A] \\ [B] \\ [C] \\ [D] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_1+k_2+k_3) & 0 & 0 & 0 \\ k_1 & 0 & 0 & 0 \\ k_2 & 0 & 0 & 0 \\ k_3 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [A] \\ [B] \\ [C] \\ [D] \end{bmatrix}$$

$$[A](t) = [A](0) e^{-(k_1+k_2+k_3)t}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1+k_2+k_3)[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = \frac{k_1}{k_1+k_2+k_3} \frac{d[A]}{dt}$$

$$[B](t) = -\frac{k_1}{k_1+k_2+k_3} [A](t) + \text{const}$$

$$= [B](0) + \frac{k_1}{k_1+k_2+k_3} [A](0) - [A](t)$$

$$= [B](0) + \frac{k_1 [A](0)}{k_1+k_2+k_3} (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t})$$

Reazioni complesse



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B][C]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = +k_1[A] - k_{-1}[B][C] - k_2[B][C]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = +k_1[A] - k_{-1}[B][C] - k_2[B][C]$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[B][C]$$