



## BILANCIO DI MASSA

Per fare un **bilancio di massa** ( $m$ ), come di altro tipo, occorre :

- 1) assegnare il volume ( $V$ ) di controllo;
- 2) scegliere l'intervallo di tempo ( $t$ ) su cui eseguire il bilancio;
- 3) definire le unità di misura per ogni grandezza ( $V$ ,  $t$ ,  $m$ , ... ).

L'equazione (differenziale) fondamentale per **la portata ponderale** ( $\omega \equiv m/t$ ) è :

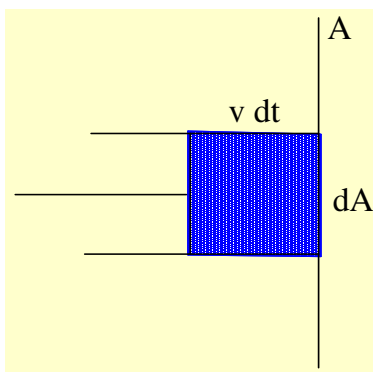
$$\omega = dm/dt = Ac = En - Us + Cr$$

(**Accumulo = Entrata - Uscita + Creazione**)

Per la massa totale  $Cr = 0$ , ma per un solo componente ( $k$ )  $\rightarrow Cr_k = v_k r V M_k$ ,

dove:  $r = dC/dt =$  velocità di reazione,  $M_k =$  massa molec.,  $v_k =$  coef. stech. ( $> 0$  prod.,  $< 0$  reag.).

Valgono le note relazioni :  $C = n / V$  ;  $\rho = m / V$  ;  
 $m = n M = \rho V$  .



L'accumulo di  $k$  nel volume  $V$  è dato :

- dalle moli che entrano ed escono dalla superficie  $A$

- dalle reazioni chimiche che producono (o consumano)  $k$ .

La **portata volumetrica** ( $\Psi = dV/dt \equiv V/t$ ) è

$$\Psi = v dt \cdot A/dt = v \cdot A$$

se la velocità  $v$  è costante lungo la superficie  $A$ ,

altrimenti :

$$d\Psi = v dt \cdot dA/dt = v \cdot dA \Rightarrow \Psi = \int_A v \, dA$$

La corrispondente **portata ponderale** per il componente  $k$  è :

$$\omega_k = \rho_k \Psi = \int_A \rho_k v_k \, dA \quad (v \text{ è la comp. normale a } dA)$$

Se si dispone della **v media** ( $\langle v \rangle = 1/A \cdot \int_A v \, dA$ ):

$$\Psi = \langle v \rangle A \quad \rightarrow \quad \omega_k = \rho_k \Psi = \rho_k \langle v_k \rangle A$$

Il **bilancio di massa per il componente  $k$**  diventa:

$$\begin{aligned} A_c = dm_k/dt &= \omega_k^{En} - \omega_k^{Us} + M_k \, dn_k^{reaz}/dt = \\ &= \omega_k^{En} - \omega_k^{Us} + M_k \, V \sum_j v_{jk} \, r_j \end{aligned}$$

mentre per il **bilancio di massa totale** il termine reazionale = 0, poiché  $\sum_k v_k M_k = 0$

$$\rightarrow \quad dm/dt = \omega^{En} - \omega^{Us}$$

- Dividendo per  $M_k$  le equazioni in  $\omega$  si ottengono le corrispondenti relazioni in termini della **portata in moli** :  $\Phi = n/t = C \Psi$

$$\omega_k = \rho_k \langle v_k \rangle A \quad \rightarrow \quad \Phi_k = C_k \langle v_k \rangle A = C_k \Psi$$

$$dm_k/dt = \omega_k^{En} - \omega_k^{Us} + M_k dn_k^{reaz}/dt = \omega_k^{En} - \omega_k^{Us} + M_k V \sum_j v_{jk} r_j$$

$$\rightarrow dn_k/dt = \Phi_k^{En} - \Phi_k^{Us} + dn_k^{reaz}/dt = \Phi_k^{En} - \Phi_k^{Us} + V \sum_j v_{jk} r_j$$

ma, a differenza di  $m$ , le **moli totali** possono variare:

$$\rightarrow dn/dt = \Phi^{En} - \Phi^{Us} + V \sum_j r_j (\sum_k v_{jk})$$

- Moltiplicando la  $dm_k/dt = \dots$  per il volume specifico  $V_k^\circ$  e sommando su tutti i componenti:

$$\rightarrow dV/dt = \Psi^{En} - \Psi^{Us} + V \sum_j r_j (\sum_k v_{jk} V_k^\circ M_k)$$

Nota:  $V_k^\circ M_k =$  volume molare

- Se le reazioni **non** comportano variazioni di volume e **V = cost.**:

$$dV/dt = \Psi^{En} - \Psi^{Us} = 0 \quad \rightarrow \quad \Psi^{En} = \Psi^{Us}$$

se le sezioni di entrata e uscita di una **condotta** sono  $A$  e  $A'$  :

$$\rightarrow \langle v \rangle A = \langle v' \rangle A' = \text{cost} \quad (\text{Legge di Castelli})$$

In alcuni casi i bilanci si semplificano:

- **Sistema chiuso** ( $\Phi_k^{En} = \Phi_k^{Us} = 0$ ):

$$dn_k/dt = V \sum_j v_{jk} r_j \quad \rightarrow \quad n_k - n_{k(t=0)} = \sum_j v_{jk} \int_0^t r_j V dt$$

- **Sistema stazionario** (tutte le grandezza costanti nel tempo) :

$$dn_k/dt = 0 \quad \rightarrow \quad \Phi_k^{Us} - \Phi_k^{En} = V \sum_j v_{jk} r_j$$

con  $\Psi^{En} = \Psi^{Us}$  e ricordando che  $\Phi_k = C_k \langle v_k \rangle A = C_k \Psi$ , diventa :

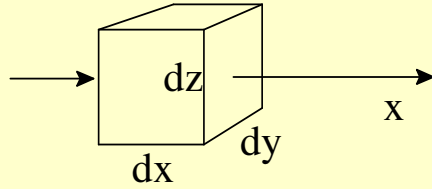
$$C_k^{Us} - C_k^{En} = (V/\Psi) \sum_j v_{jk} r_j = \theta \cdot \sum_j v_{jk} r_j$$

dove  $\theta (= V/\Psi)$  è il **tempo di permanenza medio** nel volume  $V$ .

Ad es., se il componente  $k$  scompare con unica cinetica di ordine 1 :

$$C_k^{Us} - C_k^{En} = -\theta k C_k^{Us} \rightarrow C_k^{Us} = C_k^{En} / (1 + \theta k)$$

## Bilancio di massa differenziale per il componente k



Si considerano i flussi di materia attraverso la faccia perpendicolare all'asse x (per gli altri 2 assi valgono le stesse considerazioni).

Per il componente k :  $\omega_{k,x} = \rho_k v_{k,x} A = \rho_k v_{k,x} dy dz$

La corrispondente portata posta a  $x + dx$  sarà

$$\omega_{k,(x+dx)} = \omega_{k,x} + \left( \frac{\partial \omega_{k,x}}{\partial x} \right) dx$$

e la **portata netta**  $\omega$  lungo x risulta :

$$\begin{aligned} \omega_{k,x} &= \omega^{En} - \omega^{Us} = \frac{\partial m_{k,x}}{\partial t} = - \left( \frac{\partial \omega_{k,x}}{\partial x} \right) dx = \\ &= - \left[ \frac{\partial (\rho_k v_{k,x})}{\partial x} \right] dx dy dz \end{aligned}$$

Ricordando che  $\rho = m / V$  e  $V = dx dy dz$  :

$$\Rightarrow \frac{\partial \rho_k}{\partial t} = - \frac{\partial (\rho_k v_{k,x})}{\partial x}$$

**Nota:** 1) da questa si può ricavare la 2<sup>a</sup> legge di Fick per la diffusione; 2) utilizzata nell'equaz. del modello di Pasquill per tenere conto della advezione nella direzione del vento.

In presenza di termini reazionali (fino ad ora trascurati) :

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = - \frac{\partial (\rho_k v_{k,x})}{\partial x} + M_k \sum_j v_{k,j} r_j$$

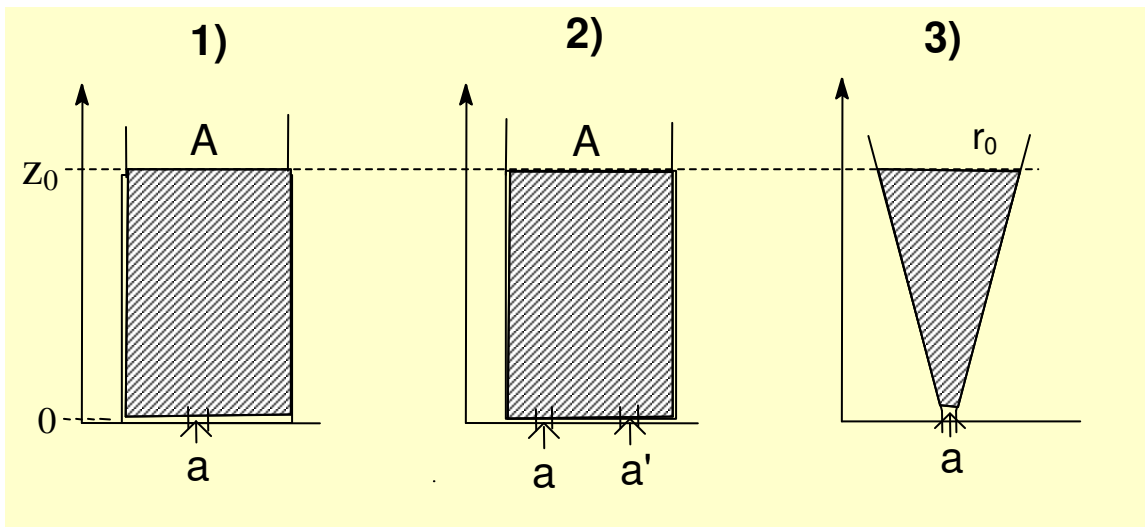
Questa equazione può essere riscritta sviluppando la derivata del prodotto  $(\rho_k v_{k,x})$  e riordinando i termini :

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + v_{k,x} \cdot \left( \frac{\partial \rho_k}{\partial x} \right) = - \rho_k \cdot \left( \frac{\partial v_{k,x}}{\partial x} \right) + M_k \sum_j v_{k,j} r_j$$

dove il primo membro rappresenta la derivata totale  $d\rho_k/dt$ , ovvero, la variazione di  $\rho_k$  rispetto a t per un punto che si muove con velocità v (mentre il solo termine  $\partial \rho_k / \partial t$  misura la variazione di  $\rho_k$  con t in un punto di coordinate fisse)

$$\Rightarrow \mathbf{d\rho_k/dt} = - \rho_k \cdot \left( \frac{\partial v_{k,x}}{\partial x} \right) + M_k \sum_j v_{k,j} r_j$$

## TEMPO DI SVUOTAMENTO DI RECIPIENTI



$$Ac = En - Us + Cr \quad \text{con } Cr = En = 0 \quad \rightarrow \quad Ac = -Us$$

1)  $dm/dt = -\omega^{Us} = -\rho v a$  con  $v = \langle v \rangle$

$$m = \rho V = \rho A z \quad \rightarrow \quad dm/dt = \rho A dz/dt = -\rho v a$$

$$\Rightarrow \quad dz/dt = -v a/A \quad (\text{Nota: indipendente da } \rho)$$

$$\frac{1}{2} mv^2 = mgz \quad \rightarrow \quad v = (2gz)^{1/2} \quad (\text{Formula di Torricelli})$$

$$\Rightarrow \quad dz/dt = -a/A (2gz)^{1/2} \quad \rightarrow \quad a/A (2g)^{1/2} dt = -z^{-1/2} dz$$

$$a/A (2g)^{1/2} \int_0^t dt = - \int_{z_0}^0 z^{-1/2} dz$$

$$\rightarrow a/A (2g)^{1/2} t_{sv} = -2 (0 - z_0)^{1/2} = 2 z_0^{1/2}$$

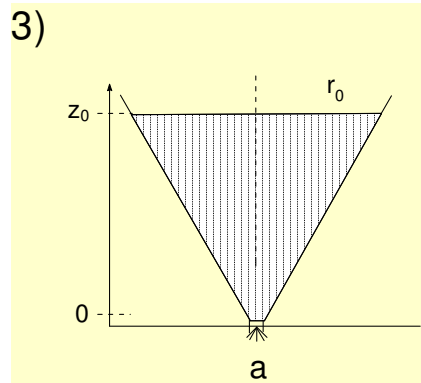
$$t_{sv} = A/a (2/g)^{1/2} z_0^{1/2} \quad (\text{Nota: prop. a } z_0^{1/2}, \text{ non } z_0)$$

2)  $t_1 = \text{cost} \cdot 1/a \quad t_1' = \text{cost} \cdot 1/a' \quad t = \text{cost} \cdot 1/(a+a')$

$$1/t_1 = a/\text{cost} \quad 1/t_1' = (a')/\text{cost} \quad 1/t = (a+a')/\text{cost}$$

$$\Rightarrow \quad 1/t = 1/t_1 + 1/t_1' = (t_1 + t_1')/(t_1 t_1')$$

$$t_{sv} = t_1 t_1' / (t_1 + t_1')$$



### Recipiente conico

$$3) \quad dm/dt = - \omega^{Us} = - \rho v a$$

$$m = \rho V ; \quad V = \pi r^2 z / 3 ; \quad r/r_0 = z/z_0 \rightarrow r = z r_0 / z_0$$

$$\Rightarrow m = \rho \pi / 3 (r_0 / z_0)^2 z^3$$

$$dm/dt = - \rho v a = \rho \pi / 3 (r_0 / z_0)^2 \cdot 3z^2 dz/dt$$

$$\rightarrow -v a = \pi (r_0 / z_0)^2 \cdot z^2 dz/dt = - (2gz)^{1/2} \cdot a$$

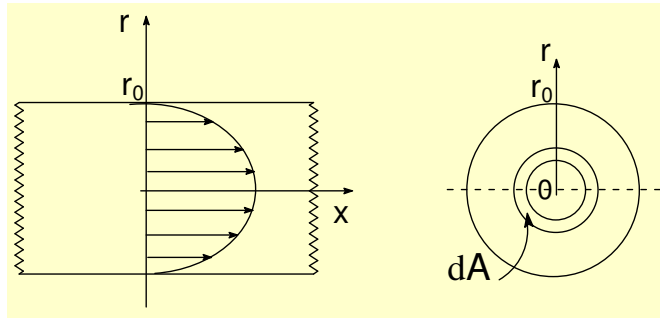
$$\int_0^t dt = - \pi / a (r_0 / z_0)^2 (1/2g)^{1/2} \int_{z_0}^0 z^{3/2} dz$$

$$t_{sv} = - \pi / a (r_0 / z_0)^2 (1/2g)^{1/2} \cdot 2/5 (0 - z_0^{5/2})$$

$$t_{sv} = 1/5 (\pi r_0^2 / a) (2/g)^{1/2} z_0^{1/2} = 1/5 (A_0 / a) (2/g)^{1/2} z_0^{1/2}$$

**Nota** :  $t_{sv}$  è solo 1/5 rispetto al corrispondente per recipiente cilindrico, anche se il V è 1/3, consistente con la diminuzione nel tempo del rapporto A/a.

**VELOCITÀ MEDIA di scorrimento in una tubazione di un liquido viscoso a regime laminare (profilo parabolico).**



La velocità del fluido varia con il raggio:  $v = C (r_0^2 - r^2)$   
→ al centro, per  $r = 0$  si ha  $v_{\max} = C r_0^2$

Calcolo della velocità media  $\langle v \rangle$  rispetto alla superf. A :

$$\langle v \rangle = 1/A \cdot \int_A v \, dA$$

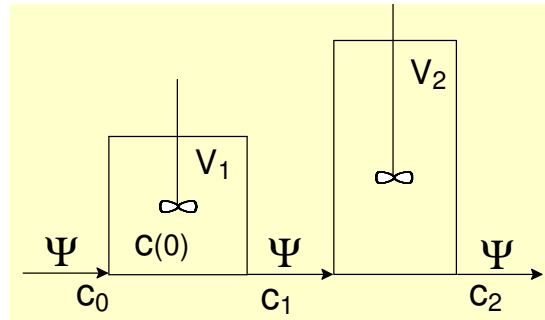
$$\text{con : } A = \pi r_0^2, \, dA = 2 \pi r \, dr$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle v \rangle &= (1 / \pi r_0^2) 2 \pi C (r_0^2 \int_0^{r_0} r \, dr - \int_0^{r_0} r^3 \, dr) = \\ &= 1 / r_0^2 2 C (r_0^2 \cdot 1/2 r_0^2 - 1/4 r_0^4) = \mathbf{1/2 C r_0^2} \end{aligned}$$

Nota:  $\langle v \rangle = 1/2 v_{\max}$



## ABBATTIMENTO DI INQUINANTI IN FASE LIQUIDA



- $t = 0 \rightarrow$  nel primo reattore agitato concentr. =  $c(0)$
- $c_0$  è la concentrazione in entrata, con portata volum.  $\Psi$
- l'inquinante reagisce con cinetica di ordine 1:  
 $r = dc/dt = Kc$

### BILANCIO IN MOLI (primo reattore):

$$\phi = \phi^{En} - \phi^{Us} + dn^{reaz}/dt = \phi^{En} - \phi^{Us} - V_1 r = dn_1/dt$$

ricordando che  $\phi = c \cdot \Psi$ ,  $\Psi^{En} = \Psi^{Us}$ ,  $n_1 = V_1 c_1$

$$\rightarrow \Psi (c_0 - c_1) - V_1 r = V_1 dc_1/dt$$

dividendo per  $\Psi$  e con  $\theta = V/\Psi$  (tempo medio di perman.):

$$\rightarrow c_0 - c_1 - \theta_1 K_1 c_1 = \theta_1 dc_1/dt$$

**Condizioni stazionarie:**  $dc_1/dt = 0$ , ovvero,  $c_1 = c_1(\infty)$

$$c_0 - c_1 - \theta_1 K_1 c_1 = 0 \rightarrow c_1 = c_0 / (1 + K_1 \theta_1)$$

**Nota** :  $c_1(\infty)$  non dipende dalla conc. iniziale  $c(0)$ .

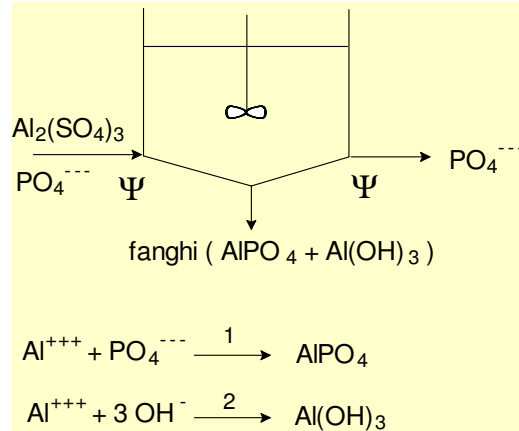
$\rightarrow$  La conc.  $c_2(\infty)$  in uscita dal secondo reattore si trova dalla stessa formula, con conc. in entrata =  $c_1(\infty)$  :

$$c_2 = c_1 / (1 + K_2 \theta_2) = c_0 / [(1 + K_1 \theta_1) (1 + K_2 \theta_2)]$$

**Nota:** ponendo  $dc_2/d\theta_1 = 0$ , si dimostra che a parità della somma dei volumi  $V_1 + V_2$  ( $\theta_1 + \theta_2 = \text{cost.}$ ) e con la stessa  $T$  nei due reattori ( $K_1 = K_2$ )  $c_2$  è minima quando  $V_1 = V_2$

## ABBATTIMENTO FOSFATI SOLUBILI CON $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

- Es. (4,II) p. 133



**DATI :**  $\psi = 150 \text{ L/s}$        $\rho_{\text{P},0} = 6.3 \text{ mg/L}$   
 $\rho_{\text{P}} = 0.9 \text{ mg/L}$        $\rho_{\text{Al},0} = 13 \text{ mg/L}$        $\rho_{\text{Al}} = 0$

$$\frac{dm}{dt} = \omega = \omega^{\text{En}} - \omega^{\text{Us}} + M \frac{dn^{\text{reaz}}}{dt} \quad \text{con } \omega = \rho \Psi$$

**In condizioni di stato stazionario :**

$$\rightarrow \frac{dm}{dt} = (\rho \Psi)^{\text{En}} - (\rho \Psi)^{\text{Us}} + M V \sum_j v_j r_j = 0$$

$$1) \quad \Psi(\rho_{\text{Al},0} - \rho_{\text{Al}}) - (r_1 + r_2) M_{\text{Al}} V = 0$$

$$2) \quad \Psi(\rho_{\text{P},0} - \rho_{\text{P}}) - r_1 M_{\text{P}} V = 0$$

Nota: poiché le  $\rho$  sono in mg/L, le unità di  $r$  sono (mmol/L) s<sup>-1</sup>

$$3) \quad \omega_{\text{fa}} = (r_1 M_{\text{AlPO}_4} V + r_2 M_{\text{Al}(\text{OH})_3} V) \text{ mg/s}$$

$$\text{con } M_{\text{Al}} = 27, M_{\text{P}} = 31, M_{\text{AlPO}_4} = 122, M_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 78$$

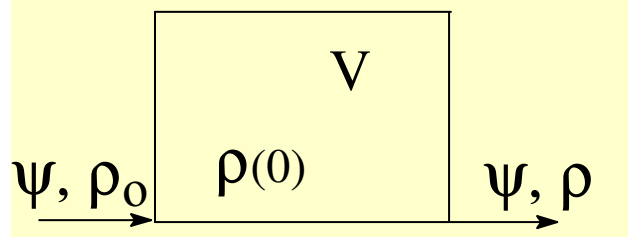
$$1) \rightarrow V (r_1 + r_2) = 72.22 \text{ mmol/s};$$

$$2) \rightarrow V r_1 = 26.13 \text{ mmol/s}; \rightarrow V r_2 = 46.09 \text{ mmol/s.}$$

Introducendo nella 3) :

$$\omega_{\text{fa}} = 6783 \text{ mg/s} = 6783 \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 10^{-6} = 586 \text{ kg/giorno}$$

## DISINQUINAMENTO DI BACINI – Es. (5,II) p. 134



L'acqua di un bacino di  $15000 \text{ m}^3$  contiene un componente tossico alla concentrazione  $\rho(0)$  al tempo  $t=0$ ; il bacino è alimentato da un corso con portata volumetrica  $\Psi = 1 \text{ m}^3/\text{s}$  e concentrazione costante  $\rho_0$  del componente indesiderato. **Non** si hanno reazioni chimiche e le condizioni **non** sono di stato stazionario.

Determinare la concentrazione  $\rho$  in uscita in funzione del tempo e il tempo necessario perché la concentrazione  $\rho$  si riduca di 100 volte se alimentato con acqua pura ( $\rho_0 = 0$ ).

Poiché manca il termine reazionale, il bilancio di massa è semplicemente :

$$dm/dt = \omega^{\text{En}} - \omega^{\text{Us}}$$

$$\text{con } m = V \rho ; \omega = \Psi \cdot \rho ; \Psi^{\text{En}} = \Psi^{\text{Us}}$$

$$\Rightarrow V \cdot d\rho/dt = \Psi (\rho_0 - \rho) \quad \rightarrow \quad d\rho/(\rho_0 - \rho) = dt/\theta$$

dove  $\theta = V/\Psi$  è il tempo medio di permanenza.

**Nota:** corrisponde alla  $\Psi(c_0 - c) - V r = V \cdot dc/dt$  del caso precedente, ma qui non ci sono reazioni, né condizioni stazionarie ( $dc/dt \neq 0$ ).

Integrando:

$$\ln [(\rho_o - \rho)/(\rho_o - \rho(0))] = - t / \theta$$

$$\rightarrow \rho = \rho_o - (\rho_o - \rho(0)) \cdot e^{-t/\theta}$$

Se il bacino è alimentato con acqua pura ( $\rho_o = 0$ ),

$$\rightarrow \rho = \rho(0) \cdot e^{-t/\theta}$$

ovvero, cinetica di ordine 1, con  $k = 1/\theta$  [ $t^{-1}$ ].

Con  $\rho/\rho(0) = 10^{-2}$  e  $\theta = 15000$  s:

$$t = - (15000/3600) \ln 10^{-2} = 19.2 \text{ ore}$$

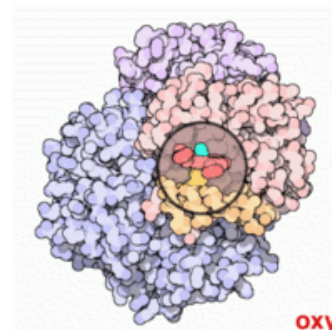
## Ossido di carbonio e carbossiemoglobina - Es. (6,II) p. 136

Inquinante	Livello di allarme
SO <sub>2</sub>	250 µg/m <sup>3</sup>
NO <sub>2</sub>	400 µg/m <sup>3</sup>
CO	30 mg/m <sup>3</sup>
O <sub>3</sub>	240 µg/m <sup>3</sup>

### Effetti del CO legato all'emoglobina

L'**emoglobina** è una proteina globulare solubile di colore rosso presente nei globuli rossi nel sangue, responsabile del trasporto di O<sub>2</sub> ai tessuti che ne abbisognano. Un pericolo per la respirazione è costituito dal monossido di carbonio (CO): l'emoglobina ha una affinità 200 volte superiore per questo gas che per l'ossigeno.

% HbCO	Effetti
<1	nessun disturbo
1 - 2	effetti osservabili
2 - 5	sistema nervoso e vista
5 - 10	disturbi cardiaci e respiratori
10 - 80	mal di testa, morte



**Accumulo (%) di HbCO nel sangue** per tempi lunghi di esposizione in condizioni normali di T e P

$$\rightarrow \% \text{ HbCO} = 0.5 + 0.16 [\text{CO}]_{\text{ppm}}$$

Effetto di esposizione a CO con  $\rho = 30 \text{ mg/m}^3$  (livello di allarme)

$$\rightarrow [\text{CO}]_{\text{ppm}} = [\rho (\text{mg/m}^3) / M_{\text{CO}} (\text{g/mol})] \text{ mmol/m}^3 \cdot V_0 (\text{L/mol}) = \text{mL/m}^3 = 30 \times 22.4 / 28 = 24 \text{ ppm in volume}$$

$$\Rightarrow \% \text{ HbCO} = 4.34 \quad \text{con effetti non trascurabili}$$

## CO in ambienti non aerati - Es. (7, II) p. 137

Un'autovettura alimentata a benzina, alla velocità di 80 km/h presenta un'emissione di CO di 12 g/km. Con il motore al minimo, l'emissione è circa doppia.

Calcolare la concentrazione  $[\text{CO}]_{\text{ppm}}$  in ambiente chiuso di volume 65 m<sup>3</sup> dopo 10 minuti di funzionamento al minimo.

La concentrazione  $\rho_{\text{CO}}$  mg/m<sup>3</sup> sarà:

$$\begin{aligned}\rho_{\text{CO}} &= 12 \cdot 10^3 \text{ mg/km} \cdot 80 \text{ km/h} \cdot 10/60 \cdot 2 / 65 \text{ m}^3 \\ &= 4923 \text{ mg/m}^3\end{aligned}$$

$[\text{CO}]_{\text{ppm}} = (4923 \text{ mg/m}^3 / 28 \text{ g/mol}) \times 22.4 \text{ L/mol} \approx 4000 \text{ ppm}$  un valore che si commenta da sé confrontando con il livello di allarme di 30 mg/m<sup>3</sup>.

## DIFFUSIONE MOLECOLARE

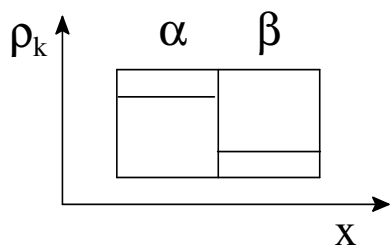
Poiché  $\omega_k = \rho_k v_k A$ , il termine  $\rho_k v_k$  è una portata riferita ad unità di superficie, ovvero, un **flusso**, scomponibile in :

$$\rho_k v_k = \rho_k (v_k - v^*) + \rho_k v^*$$

dove  $\rho_k v^*$  è il contributo di k al **flusso convettivo**, uguale per tutti i componenti, mentre

$$J_k^* = \rho_k (v_k - v^*) \quad \text{è definito } \mathbf{flusso\ diffusivo}.$$

Se  $\alpha$  e  $\beta$  sono due regioni di fluido a diversa concentrazione di k, la probabilità che le molecole si muovano in direzione x sarà proporzionale alla concentrazione  $\rho_k$  ed il flusso netto di k lungo x procederà dalla regione più conc. a quella più diluita.



Se  $\rho_1^\alpha > \rho_1^\beta$  allora

$$dn_1^\alpha < 0 ; J_1 > 0$$

e viceversa.

$$V = \sum_k V_k^\circ m_k \Rightarrow 1 = \sum_k V_k^\circ \rho_k . \text{ In un sistema a 2 componenti:}$$

$$V_1^\circ d\rho_1^\alpha + V_2^\circ d\rho_2^\alpha = 0 , \text{ e sottraendo l'analoga per la regione } \beta$$

$$V_1^\circ \Delta_{\alpha,\beta} \rho_1 + V_2^\circ \Delta_{\alpha,\beta} \rho_2 = 0$$

$$\Rightarrow \Delta_{\alpha,\beta} \rho_1 \text{ e } \Delta_{\alpha,\beta} \rho_2 \text{ e anche } J_1^* \text{ e } J_2^* \text{ hanno segno opposto}$$

$$\text{Se } \Delta_{\alpha,\beta} \rho_1 > 0 ; dn_1^\alpha < 0 \Rightarrow \Delta_{\alpha,\beta} \rho_2 < 0 ; dn_2^\alpha > 0$$

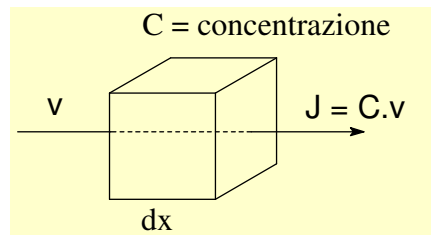
$$dG_{T,p} = (\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta) dn_1^\alpha + (\mu_2^\alpha - \mu_2^\beta) dn_2^\alpha$$

(ricordando che  $dn_k^\alpha = -dn_k^\beta$ ) e poichè  $\mu_k$  aumenta con  $\rho_k$ , ciascuno dei 2 prodotti è negativo  $\Rightarrow dG_{T,p} < 0$ , ovvero, il trasporto diffusivo è spontaneo (irreversibile).

Essendo il flusso proporzionale al gradiente di concentrazione:

$$\Rightarrow J^* = -D_k^* (\partial\rho/\partial x)$$

## DIFFUSIONE MOLECOLARE



### Flusso (J) : portata in massa riferita ad unità di superficie

$$\omega_k = \rho_k v_k A \rightarrow \mathbf{J}_k = \omega_k / A = \rho_k \mathbf{v}_k \equiv \text{massa / (superficie \cdot tempo)}$$

Quando tutte le particelle hanno la stessa velocità  $v^*$  si ha flusso convettivo :  $\mathbf{J}_k = \rho_k \mathbf{v}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^*) + \rho_k \mathbf{v}^*$

dove  $\mathbf{J}_k = \rho_k \mathbf{v}^*$  è il contributo del componente k al flusso convettivo (del baricentro). La parte non convettiva è definita **flusso diffusivo** :  $\mathbf{J}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^*)$ , oppure (moli anziché massa)  $\mathbf{j}_k = C_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v}^*)$ , che per  $\mathbf{v}^* = \mathbf{0}$  diventa :  $\mathbf{j}_k = C_k \mathbf{v}_k$

In un **processo di trasporto**, ogni particella è sottoposta ad una forza,  $F = -dU/dx$ , controbilanciata da una forza di attrito,  $f v$  (stato stazionario)  $\rightarrow m dv/dt = 0 = F - f v \rightarrow v = F/f$  ( $f \equiv \text{massa/t}$ )

Nel caso della **diffusione molecolare** la forza F deriva da un gradiente di concentrazione e l'energia potenziale U associata è il potenziale chimico:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln C \rightarrow F = -d\mu / dx = -RT d \ln C / dx$$

$$v = F / (N_A f) = -RT / (N_A f) \cdot d \ln C / dx = -k_B T / (f C) \cdot dC / dx$$

$$\mathbf{j} = C \mathbf{v} = - (k_B T / f) \cdot dC / dx = -\mathbf{D} \cdot dC / dx \quad \mathbf{1^a Legge di Fick}$$

In soluzione, per molecole abbastanza grandi, D ha valori tipici di  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/sec. In fase gas, è maggiore di diversi ordini di grandezza :  $D = \text{cost. } T^{1.5} / (P M_k^{0.5} d_M^2)$  con  $d_M = \text{diam. molec.}$

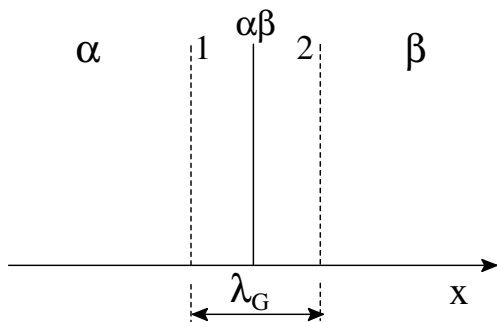
Ogni molecola segue un cammino random con una certa velocità assoluta, ma globalmente si muove in una direzione preferenziale (x) con velocità v. La posizione x in funzione del tempo è dato dalla **equazione di Einstein** :  $\langle x^2 \rangle = 2D.t$



## Diffusione molecolare in fase gas - 1<sup>a</sup> legge di Fick

$$J_k = -D_k \cdot (\partial \rho_k / \partial x) \quad \text{o} \quad J_k = -D_k \cdot (\partial C_k / \partial x)$$

Il segno – indica che il flusso è positivo se il gradiente di concentrazione è negativo; il valore della diffusività  $D_k$  dipende dalla natura dei componenti e dalle proprietà fisico-chimiche del sistema.



La distanza tra i piani 1 e 2 è il libero cammino medio ( $\lambda_G$ ); dalla **teoria cinetica dei gas**, con  $\langle v \rangle =$  vel. media :

$$J_{k,1} \propto C_k \langle v \rangle$$

Analogamente :  $J_{k,2} \propto [C_k + (\partial C_k / \partial x) \lambda_G] \langle v \rangle$  ;

il flusso netto è quindi :  $J_k \propto -\lambda_G \langle v \rangle (\partial C_k / \partial x)$

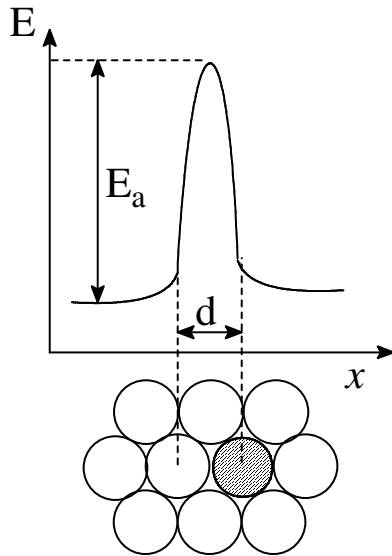
$\lambda_G \propto 1/(d_M^2 C)$  con  $d_M =$  diam. molec. e  $C =$  conc. tot.

$\langle v \rangle \propto (RT/M_k)^{0.5} \Rightarrow D_k \propto (T/M_k)^{0.5} \cdot 1/(d_M^2 C)$  ;

poiché  $pV = nRT \Rightarrow C = p/RT$

$$\Rightarrow D_k \propto T^{1.5} / (p M_k^{0.5} d_M^2)$$

## Diffusività molecolare in fase condensata



La zona scura rappresenta una delle lacune presenti all'interno della fase condensata, responsabili del trasporto diffusivo. Una particella può saltare nel posto vuoto adiacente se ha energia per superare la barriera di attivazione  $E_a$ .

Da semplici considerazioni cinetiche, la frequenza ( $f$ ) dei salti per unità di superficie ortogonale a  $x$  è :

$$f = \text{cost} \cdot c_k \cdot e^{-E_a/(K_B T)}$$

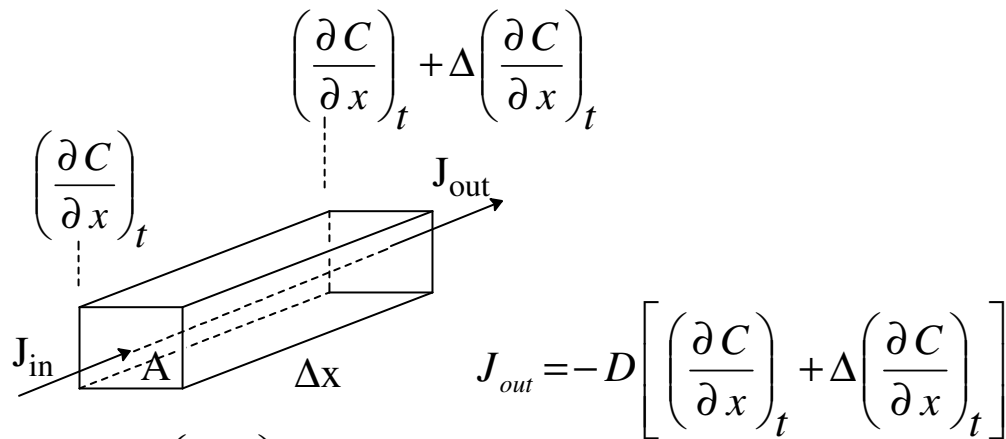
Analogamente a quanto derivato in fase gas, dove  $J_k \propto -\lambda_G \langle v \rangle (\partial c_k / \partial x)$ , lungo  $x$  si avrà un flusso netto :

$$J_k = -\text{cost} \cdot d_M \cdot e^{-E_a/(K_B T)} \cdot (\partial c_k / \partial x) = -D_k (\partial c_k / \partial x)$$

con  $D_k = \text{cost} \cdot d_M \cdot e^{-E_a/(K_B T)}$

## 2<sup>a</sup> LEGGE DI FICK

$$J_{in} = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \qquad \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{A(J_{in} - J_{out})}{\Delta V} = \frac{J_{in} - J_{out}}{\Delta x}$$



$$J_{in} = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_t$$

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{-D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_t + D \left[ \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_t + \Delta \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_t \right]}{\Delta x}$$

Convertendo i limiti  $\Delta$  a derivata si ottiene:

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_x = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)_t \qquad \text{2<sup>a</sup> legge di Fick}$$

La variazione di concentrazione per unità di tempo è proporzionale alla differenza tra flusso in entrata e in uscita, una relazione che porta alla 2<sup>a</sup> legge di Fick.

## DIFFUSIONE TURBOLENTA

La presenza di vortici, dovuta a forze tangenziali locali e gradienti di temperatura, causa oscillazioni (frequenza dell'ordine di  $10^4 \text{ s}^{-1}$ ) nelle proprietà del sistema.

Una grandezza  $W$  è esprimibile come  $W = W^m + W'$ , dove  $W^m =$  **grandezza media**. Il termine oscillante  $W'$  ha un valore istantaneo  $\neq 0$ , ma un **valore medio**  $W'^m = (1/t) \cdot \int_0^t W' dt = 0$ .

$$\partial \rho / \partial t = - \partial (\rho v) / \partial x \quad \text{Eq. (1)}$$

è la relazione ottenuta in precedenza, riferita ad un componente  $k$  e ad un solo asse ( $x$ ). Il valore medio del prodotto  $(\rho v)$  è :

$$\begin{aligned} (\rho v)^m &= (\rho^m + \rho') (v^m + v') = \rho^m v^m + \rho^m v' + \rho' v^m + \rho' v' \\ \Rightarrow (\rho v)^m &= \rho^m v^m + (\rho' v')^m \end{aligned} \quad \text{Eq. (2)}$$

(Nota:  $\rho'$  e  $v'$  hanno un valore medio = 0, ma **non** il prodotto  $\rho' v'$ )

Il termine  $\rho^m v^m$  può essere scritto come ( $B$  è riferito al baricentro):  $\rho^m v^m = \rho^m (v^m - v_B^m) + \rho^m v_B^m = J^m + \rho^m v_B^m$

dove  $J^m$  rappresenta il **flusso diffusivo molecolare**, il termine  $\rho^m v_B^m$  è il **flusso advettivo** (del baricentro)

$$\Rightarrow \text{la Eq. (2) diventa : } (\rho v)^m = J^m + \rho^m v_B^m + (\rho' v')^m$$

dove la **media del prodotto delle oscillazioni** rappresenta la **diffusione turbolenta** :  $(\rho' v')^m = J'^m = -D' (\partial \rho^m / \partial x)$

$$\Rightarrow \partial \rho^m / \partial t = (D + D') (\partial^2 \rho^m / \partial x^2) - \partial (\rho^m v_B^m) / \partial x$$

(da completare con le derivate relative agli assi  $y$  e  $z$ , e con **eventuali termini reazionali**).

### Nota.

- È l'equazione da risolvere nel **modello di Pasquill**, dove il vento (con velocità costante) sposta il baricentro (advezione) lungo la direzione x :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right) - v \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$$

- utilizzata anche in molti altri modelli (detti *gaussiani*) per la **previsione di impatto ambientale**

- e in **modelli numerici di simulazione** (come, ad es., MOCDENS3D) per prevedere l'intrusione di un cuneo salino attraverso un mezzo poroso

[Oude Essink G.H.P., "Salt water intrusion in a three-dimensional round water system in the Netherlands: a numerical study", *Transport in Porous Media*, 43 (2001) 137-158]

## Diffusione molecolare – 2<sup>a</sup> legge di Fick

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_t$$

Se inizialmente tutta la massa è concentrata su un piano ( $x = 0$ ) e  $x$  può andare da  $-\infty$  a  $+\infty$  (condiz.al contorno), la soluzione (concentrazione in funzione di  $x$  e  $t$ ) è:

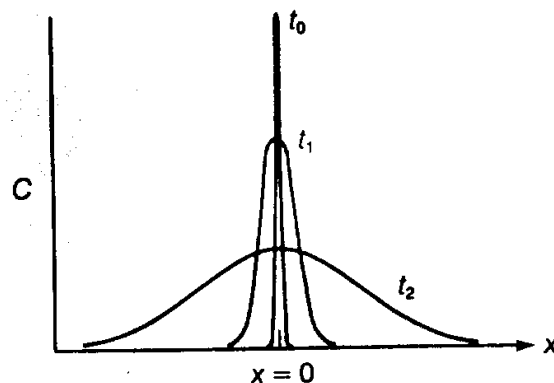
$$\Rightarrow C_{(x,t)} = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

da cui si ottiene la distanza quadratica media (**equazione di Einstein**):

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 C_{(x)} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} C_{(x)} dx} = 2Dt$$

FIGURE 15-8

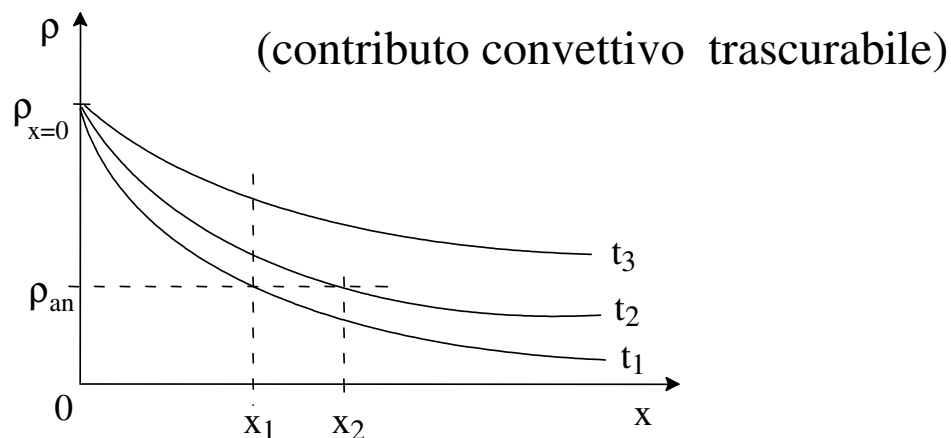
Schematic diagram of the spreading by diffusion of molecules initially concentrated in the plane at  $x = 0$ . The curves follow a Gaussian distribution, just as found for the random walk problem in Section 14-12. Exercise 15-5 shows that the mean square distance moved is  $\overline{x^2} = 2Dt$ , which can be taken as a derivation of the Einstein relationship, Equation 15-12.



Per ciascun  $x \neq 0$ , all'aumentare del tempo la  $C$  prima aumenta, raggiunge un massimo, poi diminuisce.

## Diffusione molecolare – 2<sup>a</sup> Legge di Fick

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \right)$$



Se il piano a  $x = 0$  separa due masse fluide (stesso solvente), nella parte sinistra la concentrazione ( $\rho_{x=0}$ ) del soluto è costante, a destra  $\rho = 0$  per  $x = 0$ , con  $0 < x < \text{infinito}$  (condizioni al contorno), la soluzione analitica della 2<sup>a</sup> legge di Fick è data da:

$$\frac{\rho}{\rho_{(x=0)}} = 1 - (\text{erf}) \frac{0.5x}{\sqrt{Dt}} = \text{erfc} \frac{0.5x}{\sqrt{Dt}}$$

dove la **error function (erf)** o la error function complementare (**erfc**) sono tabulate. In questo caso, a ciascun  $x$ , la  $\rho$  aumenta con  $t$ . Il fronte con  $\rho = \rho_{an}$  arriverà in  $x_1$  e  $x_2$  al tempo  $t_1$  e  $t_2$ , rispettivamente.

TABLE I. THE ERROR FUNCTION

$x$	$e^{x^2} \operatorname{erfc} x$	$4\pi^{-\frac{1}{2}} x e^{-x^2}$	$2\pi^{-\frac{1}{2}} e^{-x^2}$	$\operatorname{erf} x$	$\operatorname{erfc} x$
0	1.0	0	1.1284	0	1.0
0.05	0.9460	0.1126	1.1256	0.056372	0.943628
0.1	0.8965	0.2234	1.1172	0.112463	0.887537
0.15	0.8509	0.3310	1.1033	0.167996	0.832004
0.2	0.8090	0.4336	1.0841	0.222703	0.777297
0.25	0.7703	0.5300	1.0600	0.276326	0.723674
0.3	0.7346	0.6188	1.0313	0.328627	0.671373
0.35	0.7015	0.6988	0.9983	0.379382	0.620618
0.4	0.6708	0.7692	0.9615	0.428392	0.571608
0.45	0.6423	0.8294	0.9215	0.475482	0.524518
0.5	0.6157	0.8788	0.8788	0.520500	0.479500
0.55	0.5909	0.9172	0.8338	0.563323	0.436677
0.6	0.5678	0.9447	0.7872	0.603856	0.396144
0.65	0.5462	0.9614	0.7395	0.642029	0.357971
0.7	0.5259	0.9678	0.6913	0.677801	0.322199
0.75	0.5069	0.9644	0.6429	0.711156	0.288844
0.8	0.4891	0.9520	0.5950	0.742101	0.257899
0.85	0.4723	0.9314	0.5479	0.770668	0.229332
0.9	0.4565	0.9035	0.5020	0.796908	0.203092
0.95	0.4416	0.8695	0.4576	0.820891	0.179109
1.0	0.4276	0.8302	0.4151	0.842701	0.157299
1.1	0.4017	0.7403	0.3365	0.880205	0.119795
1.2	0.3785	0.6416	0.2673	0.910314	0.089686
1.3	0.3576	0.5413	0.2082	0.934008	0.065992
1.4	0.3387	0.4450	0.1589	0.952285	0.047715
1.5	0.3216	0.3568	0.1189	0.966105	0.033895
1.6	0.3060	0.2791	0.0872	0.976348	0.023652
1.7	0.2917	0.2132	0.0627	0.983790	0.016210
1.8	0.2786	0.1591	0.0442	0.989091	0.010909
1.9	0.2665	0.1160	0.0305	0.992790	0.007210
2.0	0.2554	0.0827	0.0207	0.995322	0.004678
2.1	0.2451	0.0576	0.0137	0.997021	0.002979
2.2	0.2356	0.0393	0.0089	0.998137	0.001863
2.3	0.2267	0.0262	0.0057	0.998857	0.001143
2.4	0.2185	0.0171	0.0036	0.999311	0.000689
2.5	0.2108	0.0109	0.0022	0.999593	0.000407
2.6	0.2036	0.0068	0.0013	0.999764	0.000236
2.7	0.1969	0.0042	0.0008	0.999866	0.000134
2.8	0.1905	0.0025	0.0004	0.999925	0.000075
2.9	0.1846	0.0015	0.0003	0.999959	0.000041
3.0	0.1790	0.0008	0.0001	0.999978	0.000022



La presenza in una massa fluida di vortici, dovuta a forze tangenziali locali e a gradienti di temperatura, dà luogo a **DIFFUSIONE TURBOLENTA**, caratterizzata da coefficienti di diffusione, o diffusività, più grandi rispetto alla semplice diffusione molecolare; per la diffusione turbolenta, **D** è dell'ordine di **10 cm<sup>2</sup>/s per masse gassose** e di **10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/s per masse liquide**.

### Esempi

1) Il piano  $x=0$  separa due masse gassose; il coef. di diffusione turbolenta è  $D=10 \text{ cm}^2/\text{s}$ ; dopo quanto tempo alla distanza  $x=50 \text{ m}$  si ha  $\rho/\rho_{x=0}=0.001$ ?

$$\rho/\rho_{x=0}=0.001 = \text{erfc} [0.5 x / (Dt)^{1/2}]$$

**dalla tabella**  $\rightarrow 0.5 x / (Dt)^{1/2} = 2.3$

$$t = [0.5 \times 5000 / (10^{1/2} \times 2.3)]^2 / 3600 \text{ ore} = 32.8 \text{ ore}$$

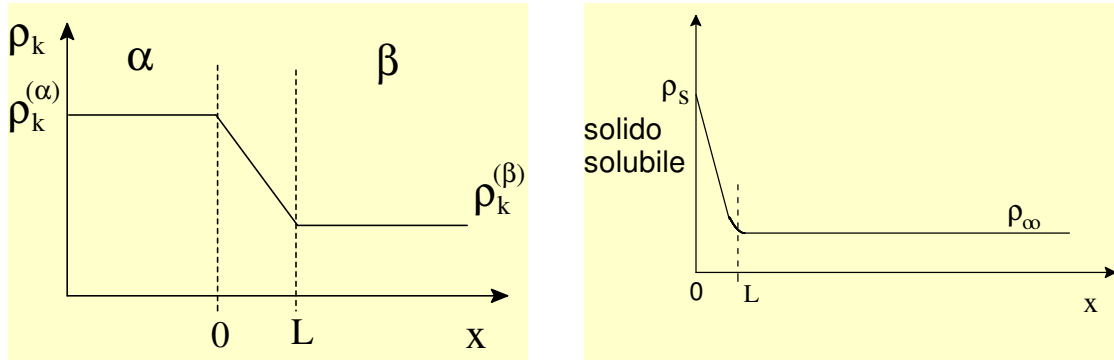
Commento: una massa in movimento nell'atmosfera, come nel caso di una perturbazione, si mescola in misura ridotta con l'aria che incontra e può quindi mantenere la sua individualità per diversi giorni spostandosi di centinaia di km.

2) Il piano  $x=0$  separa due masse liquide (correnti marine); il coef. di diffusione turbolenta è  $D=0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ; dopo quanto tempo alla distanza  $x=10 \text{ m}$  si ha  $\rho/\rho_{x=0}=0.001$ ?

$$t = [0.5 \times 1000 / (0.01^{1/2} \times 2.3)]^2 / (3600 \times 24 \times 30) = 1.8 \text{ mesi}$$

Commento: la corrente marina avrà il tempo di percorrere migliaia di km prima che il mantello esterno (coinvolto nella diffusione turbolenta) si sfaldi in modo significativo.

## DIFFUSIONE MOLECOLARE E TURBOLENTA IN SERIE



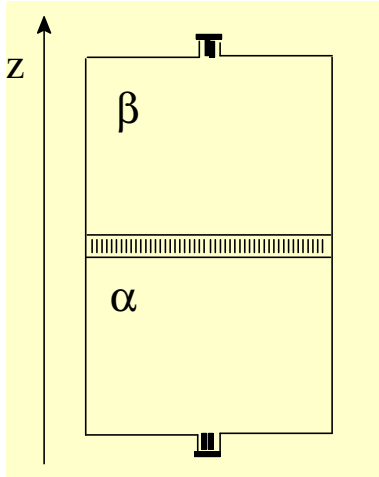
Quando la diffusione molecolare e turbolenta avvengono contemporaneamente (in parallelo), la prima (molto più lenta) è trascurabile, mentre quando avvengono in serie la velocità del processo è determinata dalla diffusione molecolare. È quanto avviene tra due fasi liquide agitate ( $\alpha$  e  $\beta$ ), contenenti un composto solubile in entrambe, comunicanti attraverso un setto poroso ( $0 \leq x \leq L$ ) dove la diffusione avviene con meccanismo molecolare.

C'è una situazione analoga per un solido in contatto con un solvente. All'interfaccia solido/liquido, la concentrazione è  $\rho_s$ , corrispondente alla solubilità del solido, mentre lontano dalla superficie (nel solvente agitato) la concentrazione (costante) è  $\rho_\infty$ .

Nella zona  $0 \leq x \leq L$  il soluto si diffonde secondo la **1<sup>a</sup> legge di Fick**. Essendo le concentrazioni costanti per  $x=0$  e  $x \geq L$ , l'integrazione di  $J_k = -D_k \cdot (\partial \rho_k / \partial x)$  porta a:

$$J_k = (D_k / L) \cdot \Delta_{s,\infty} \rho_k = K \cdot \Delta_{s,\infty} \rho_k$$

## CELLA DI STOKES (p. 139)



Consente di determinare il coefficiente di diffusione molecolare di un soluto in una miscela binaria (T e P costanti), attraverso il setto poroso che separa le due soluzioni  $\alpha$  e  $\beta$ , mantenute agitate. La soluzione più concentrata è posta in basso.

$A$  = area dei canali del setto;

$L$  = lunghezza media dei canali.

$$dm_1^\alpha/dt = \omega_1^{En} - \omega_1^{Us} = -\omega_1 ; \quad dm_1^\beta/dt = \omega_1$$

$$\text{In ciascuna regione : } V = V_1^\circ m_1 + V_2^\circ m_2$$

Essendo le sol. sono molto diluite,  $V \approx \text{cost.} \Rightarrow$

$$dV = V_1^\circ dm_1 + V_2^\circ dm_2 = 0 \Rightarrow \omega_1 V_1^\circ + \omega_2 V_2^\circ = 0$$

$$\text{Poiché } \omega = \rho v A \quad \text{e} \quad \rho v_B = \sum_k \rho_k v_k :$$

$$\omega_1 + \omega_2 = A (\rho_1 v_1 + \rho_2 v_2) = A \rho v_B =$$

$$\omega_1 - \omega_1 (V_1^\circ/V_2^\circ)$$

$$\Rightarrow \omega_1 (1 - V_1^\circ/V_2^\circ) = A \rho v_B = A \rho_1 v_B \rho/\rho_1$$

$\Rightarrow$  Il rapporto tra la portata convettiva del componente 1 ( $A \rho_1 v_B$ ) e la sua portata totale ( $\omega_1$ ) è quindi:

$$A \rho_1 v_B / \omega_1 = (\rho_1/\rho) \cdot (1 - V_1^\circ/V_2^\circ)$$

Per soluz. dil. ( $\rho_1 \rightarrow 0$ ) la componente convettiva è una frazione trascurabile della massa che attraversa il setto :

$$\omega_1 = A \rho_1 v_1 \approx A \rho_1 (v_1 - v_B) = A J_1^B = -A D_1^B (\partial \rho_1 / \partial x)$$

$$\Rightarrow \quad \omega_1 = A (D_1^B / L) (\rho_1^\alpha - \rho_1^\beta) \quad \text{Eq. (1)}$$

(*Nota* : dove le  $\rho_1$  cambiano nel tempo)

Introducendo la  $m_1^\alpha = \rho_1^\alpha \cdot V^\alpha$  nella  $d m_1^\alpha / dt = - \omega_1$

$$\rightarrow V^\alpha \cdot d \rho_1^\alpha / dt = - \omega_1, \quad \text{e per } \beta: \quad V^\beta \cdot d \rho_1^\beta / dt = \omega_1$$

Dividendo ciascuna per il V corrispondente e sottraendo la seconda dalla prima:

$$d(\rho_1^\alpha - \rho_1^\beta) / dt = - \omega_1 (1/V^\alpha + 1/V^\beta)$$

e sostituendo  $\omega_1 = A (D_1^B / L) (\rho_1^\alpha - \rho_1^\beta)$  si ottiene :

$$d(\rho_1^\alpha - \rho_1^\beta) / dt = - (A/L) \cdot (1/V^\alpha + 1/V^\beta) \cdot D_1^B (\rho_1^\alpha - \rho_1^\beta)$$

$$\text{ovvero } \rightarrow \quad \mathbf{d \ln \Delta_{\alpha,\beta} \rho_1 / dt = - C_{ce} \cdot D_1^B}$$

dove la costante di cella  $C_{ce} = (A/L) \cdot (1/V^\alpha + 1/V^\beta)$

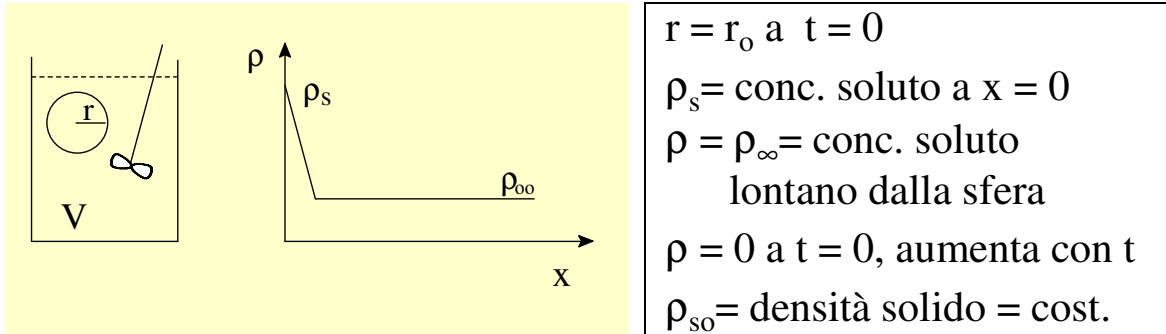
→ Misurando  $\rho_1^\alpha$  e  $\rho_1^\beta$  in funzione del tempo (t) e diagrammando  $\ln \Delta_{\alpha,\beta} \rho_1$  contro t, si ottiene il coefficiente di diffusione  $D_1^B$  (nota  $C_{ce}$  da precedente taratura).

$$\rightarrow \ln [(\rho_1^\alpha - \rho_1^\beta)_t / (\rho_1^\alpha - \rho_1^\beta)_{t=0}] = - C_{ce} D_1^B t$$

quindi  $\Delta_{\alpha,\beta} \rho_1$  diminuisce esponenzialmente con il tempo.

## DISSOLUZIONE

Determinazione della velocità di dissoluzione di una sfera  
posta a contatto con solvente agitato.



Dal bilancio di massa del soluto in fase liquida

$$\omega = dm/dt = V dp/dt \quad ; \quad \omega = A J = 4\pi r^2 K (\rho_s - \rho) \quad \text{Eq. (1)}$$

e in fase solida

$$-\omega = dm_{so}/dt = \rho_{so} dV_{so}/dt = \rho_{so} 4/3 \pi dr^3/dt$$

$$\Rightarrow V dp/dt + \rho_{so} 4/3 \pi dr^3/dt = 0$$

$$\text{Integrando tra } t = 0 \text{ e } t \rightarrow V \rho = \rho_{so} 4/3 \pi (r_0^3 - r^3)$$

$$\rho = \rho(r) = \rho_{so} 4/3 \pi (r_0^3 - r^3)/V \quad \text{Eq. (2)}$$

$$d\rho/dr = -\rho_{so} 4\pi r^2/V \quad \text{Eq. (3)}$$

Eguagliando le Eq. (1) e introducendo la Eq. (3) per  $d\rho/dr$  :

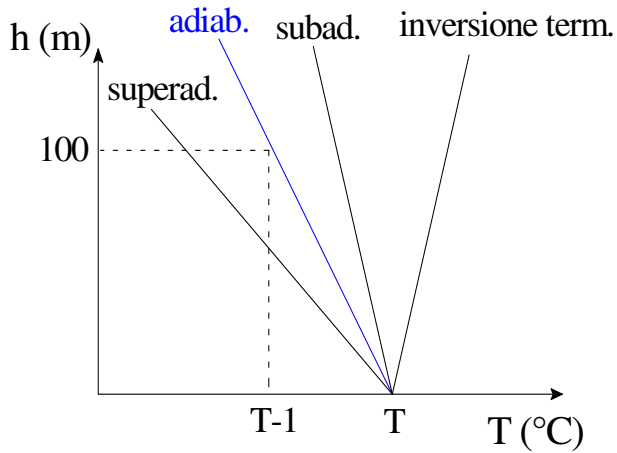
$$4\pi r^2 K (\rho_s - \rho) = V dp/dt = V (d\rho/dr) (dr/dt)$$

$$4\pi r^2 K (\rho_s - \rho) = -\rho_{so} 4\pi r^2/V \cdot V (dr/dt)$$

$$\Rightarrow -(K/\rho_{so}) dt = dr/(\rho_s - \rho(r))$$

Una volta introdotta la  $\rho(r)$  dalla Eq. (2), per integrazione si ottiene il raggio  $r$  in funzione del tempo, ovvero, la relazione  $r = r(t)$ , che posta di nuovo nella Eq. (2) finalmente porta alla variazione di  $\rho$  nel tempo.

## STABILITA' DELL'ARIA



$$C_p dT = -m g dh$$

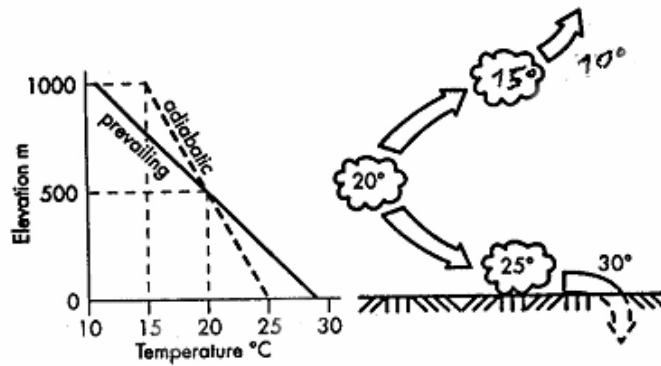
$$\frac{dT}{dh} = \frac{-M_{aria} g}{C_p}$$

$$\overline{C_p} = \frac{7}{2} R = 29.1 \text{ J mol}^{-1}$$

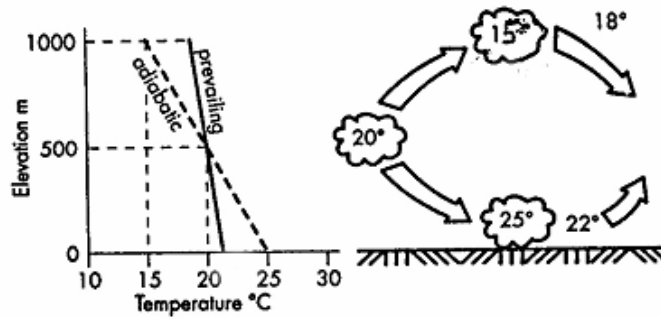
$$M_{aria} = 29.10^{-3} \text{ kg}$$

$$\frac{dT}{dh} = \frac{-29.10^{-3} \times 9.8}{29.1} \approx$$

$$\approx -0.01 \text{ K m}^{-1}$$



**A. Super-adiabatic conditions (unstable)**



**B. Sub-adiabatic conditions (stable)**

**Figure 19-9. Stability and vertical air movement.**

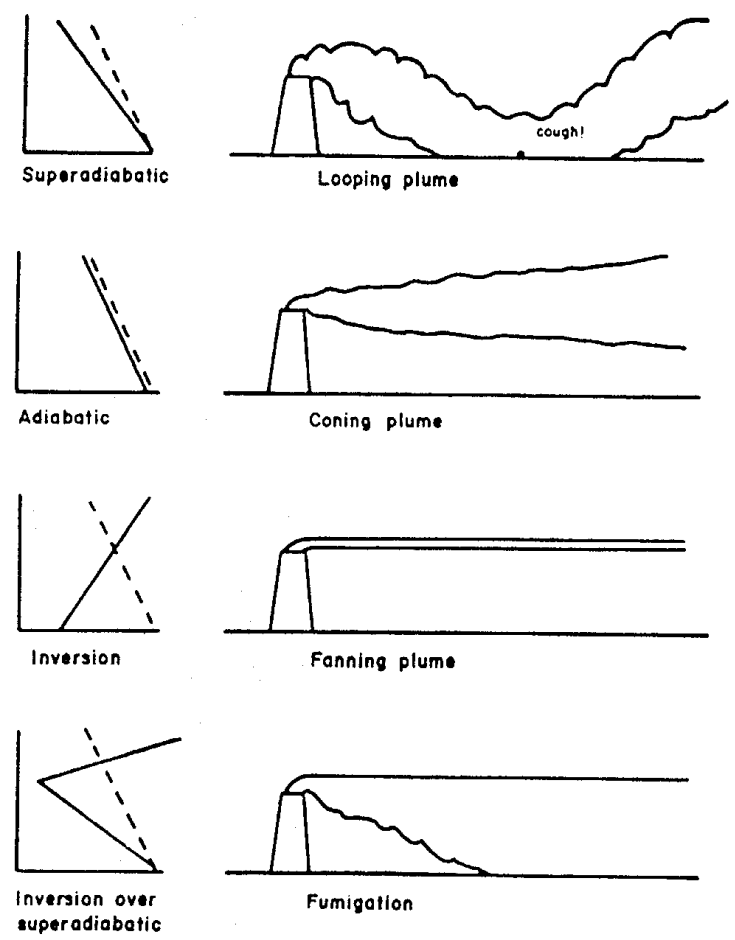
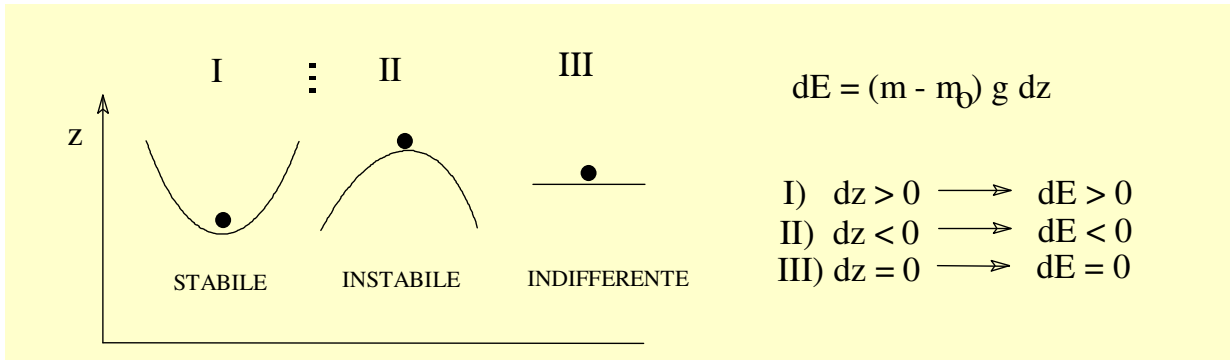
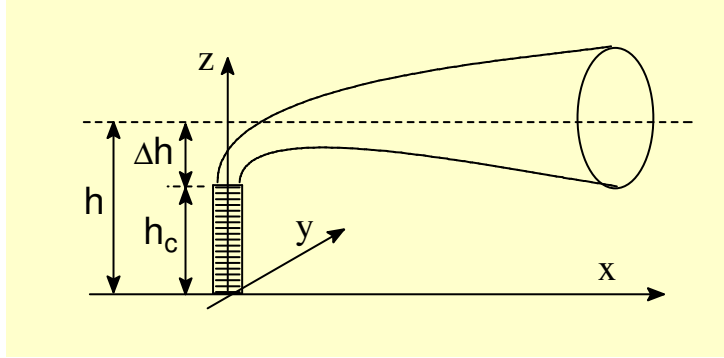


Figure 19-12. Plume shapes and atmospheric stability.

## DIFFUSIONE TURBOLENTA : PENNACCHIO DI CIMINIERA

La massa gassosa emessa con continuità da una ciminiera assume un aspetto conico per effetto della **diffusione turbolenta** nelle tre direzioni e per effetto **convettivo** dovuto al vento con velocità  $v$  lungo  $x$ .



Nella assunzione di condizioni stazionarie (vedi diapo 20):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right) - v \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$$

Una soluzione approssimata (**modello di Pasquill**) è data da :

$$\rho_{(x,y,z)} = \frac{\omega}{2 \pi \sigma_y \sigma_z v} \cdot e^{-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}} \cdot \left[ e^{-\frac{(z-h)^2}{2\sigma_z^2}} + e^{-\frac{(z+h)^2}{2\sigma_z^2}} \right]$$

Con:  $\rho$  = conc. inquinante ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) [Nota:  $\rho = C \cdot M$ ]

$\omega$  = vel. emissione inquinante ( $\text{g}/\text{s}$ ) ;

$v$  = vel. vento lungo  $x$  ( $\text{m}/\text{s}$ ) ;

$\sigma_y, \sigma_z$  = deviazione standard del pennacchio (m)

Di particolare interesse è la **concentrazione al suolo** ( $z=0$ ) per  $y=0$

$$\rho_{(x,0,0)} = \frac{\omega}{\pi \sigma_y \sigma_z v} \cdot e^{-\frac{h^2}{2\sigma_z^2}}$$

Ricordando che  $\sigma_y, \sigma_z = f(x)$ , ponendo  $\sigma_y = k \sigma_z$  e  $d\rho/d\sigma_z = 0$  :  
la massima concentrazione al suolo si ha per

$$\sigma_z = \frac{h}{\sqrt{2}} \quad \rightarrow \quad \rho_{MAX} = \frac{2\omega}{\pi v h^2 e}$$



- La distanza  $x$  dalla ciminiera alla quale  $\sigma_z = h/\sqrt{2}$  dipende dalla classe di stabilità:  $x$  è tanto minore quanto più le condizioni sono super-adiabatiche.

-  $\rho_{MAX} = \frac{2\omega}{\pi v h^2 e}$  non rivela una dipendenza dalla classe di stabilità, ma contiene l'approssimazione  $\sigma_y = \sigma_z$ , mentre

1)  $\sigma_y < \sigma_z$  per la classe A e  $\sigma_y > \sigma_z$  per le classi C-F

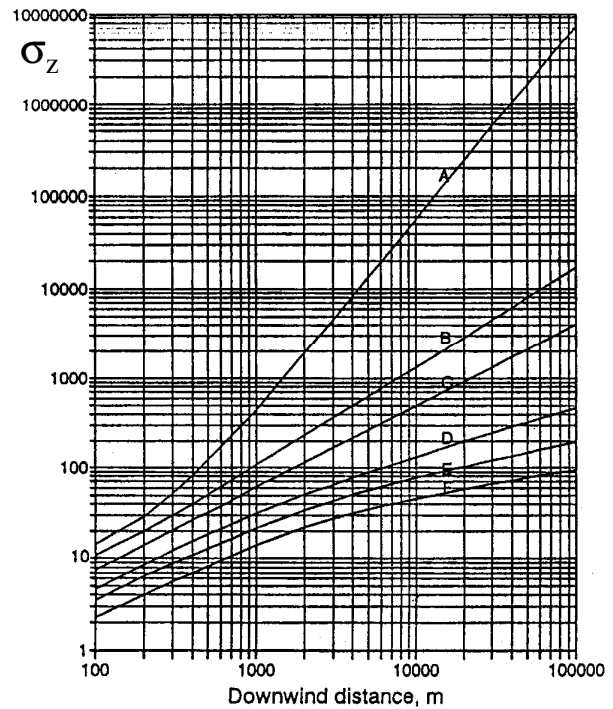
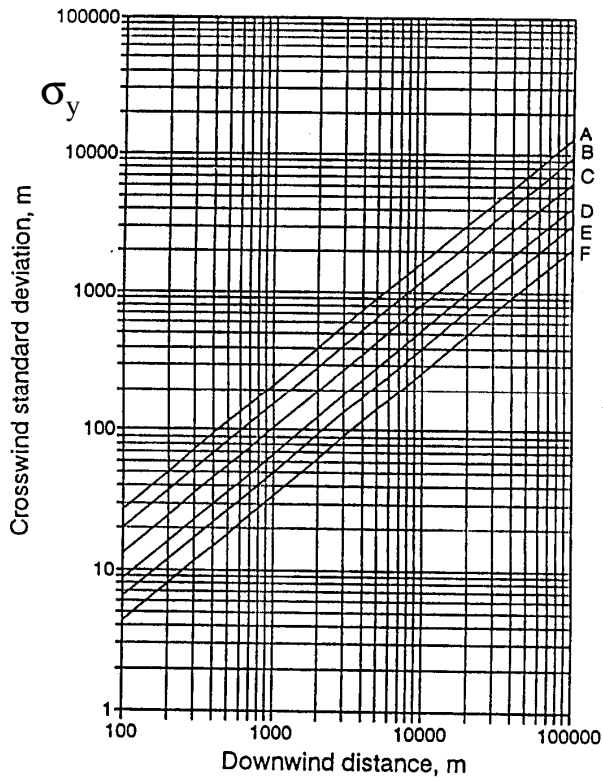
2) inoltre, il  $\Delta h$ , da aggiungere all'altezza fisica della ciminiera, aumenta con la super-adiabaticità.

\* \* \* \*

Si può calcolare la concentrazione all'uscita della ciminiera da

$$\omega = \rho_{us} v_{us} A = \rho_{us} v_{us} \pi (d/2)^2$$

se si conoscono la portata di emissione ( $\omega$ ), la velocità di uscita ( $v_{us}$ ) e il diametro ( $d$ ).



### Stabilità atmosferica in varie condizioni

#### GIORNO: INSOLAZIONE

vel. vento (m/s)	forte	moderata	media
< 2	A	A-B	B
2-3	A-B	B	C
3-5	B	B-C	C
5-6	C	C-D	D
>6	C	D	D

#### NOTTE : NUVOLOSO

> 50 %	< 50 %
E	F
E	F
D	E
D	D
D	D

Aumento di altezza della ciminiera:

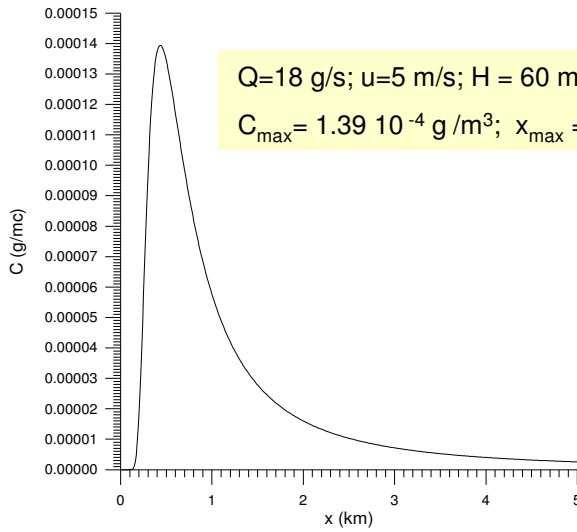
$$\Delta h = a \cdot V_{Us} \cdot d/v + b \cdot Q^{0.5}/v$$

stabilità	a	b
superadiabatica	3,47	5,15
neutra	0,35	2,64
subadiabatica	- 1,04	2,24

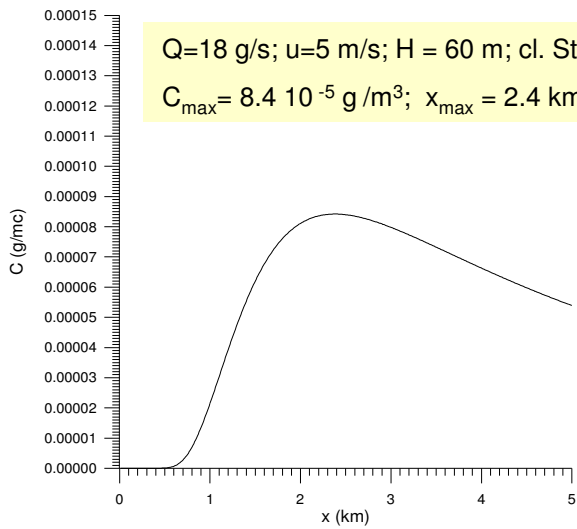
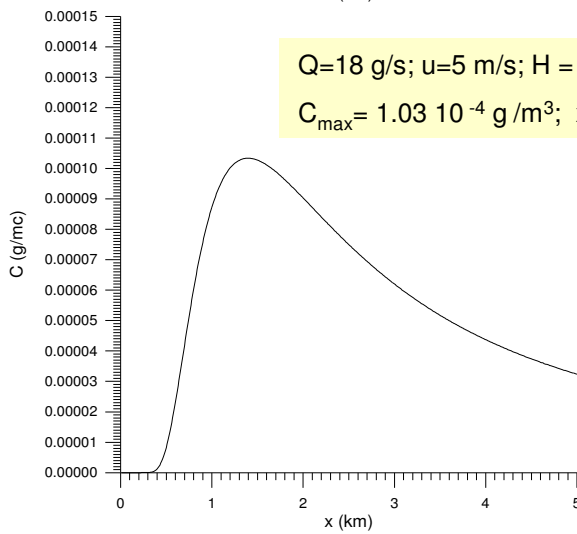
$$Q \equiv \text{kJ s}^{-1}$$

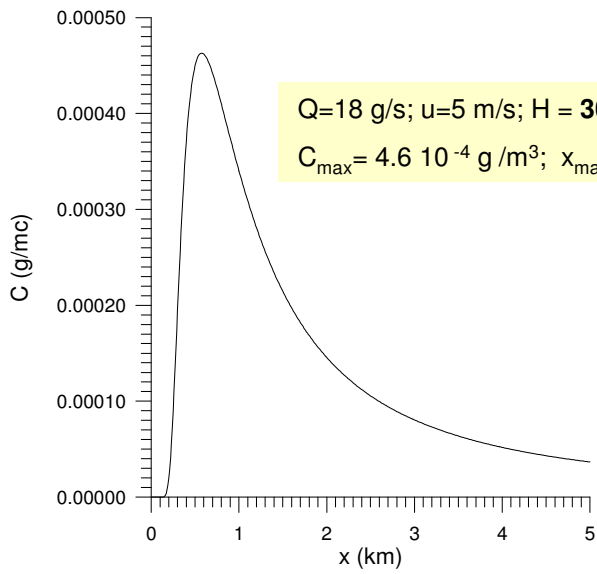
$$h, d \equiv \text{m}$$

$$V_{us}, v \equiv \text{m s}^{-1}$$

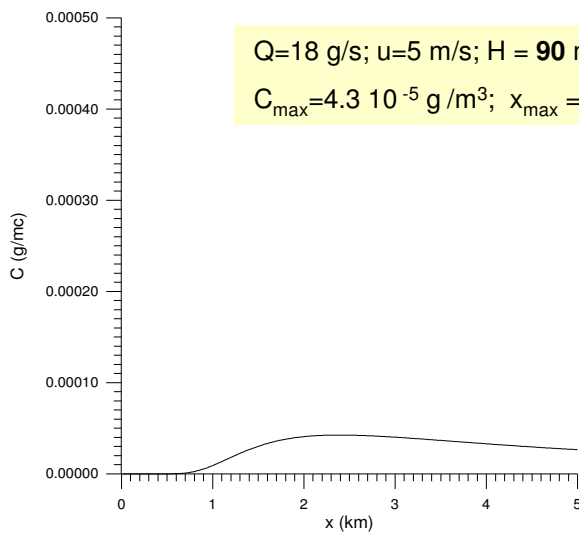
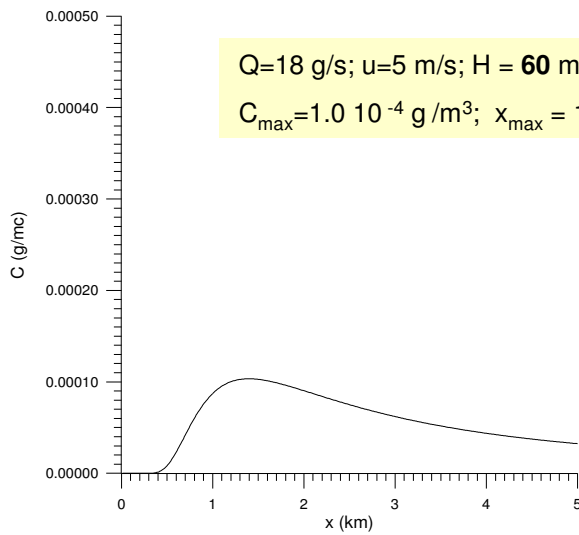


**Modello di Pasquill**  
 Variazione della concentrazione  
 al suolo con la Classe di Stabilità





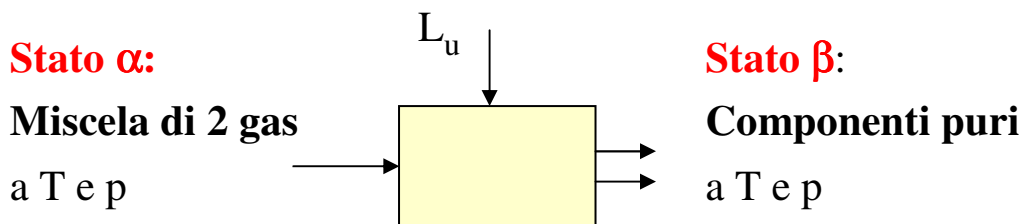
**Modello di Pasquill**  
 Variazione della concentrazione al suolo con l'altezza della ciminiera.



## RICICLO DEI RIFIUTI

### SEPARAZIONE DEI COMPONENTI DI UNA MISCELA

Per il riciclo di rifiuti è opportuna la raccolta differenziata dei vari materiali, per ridurre al minimo il mescolamento. Modello per lo studio della separazione:



Per semplicità si ammette lo stato gassoso, ma la validità delle conclusioni è generale.

$$(\Delta_{\beta,\alpha}H)_{T,p} = \Delta U + \Delta(pV) = Q - p\Delta V - L_u \quad (L_u = L \text{ extra-volume})$$

$$\Delta S = Q_{\text{REV}} / T \quad (\text{PROCESSO REVERSIBILE})$$

$$(\Delta_{\beta,\alpha}G)_T = \Delta H - T\Delta S = Q - L_u - Q = -L_u$$

$$(\text{più semplicemente da: } dG = V dp - S dT - dL_u \Rightarrow (\Delta G)_{T,p} = -L_u)$$

$$G = \sum_k \mu_k n_k = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (\text{con } n_1, n_2 = \text{cost.})$$

$$(\Delta_{\beta,\alpha}G) = n_1 \Delta\mu_1 + n_2 \Delta\mu_2 = RT [n_1 \ln(p/Y_1p) + n_2 \ln(p/Y_2p)]$$

$$\Rightarrow L_u = RT (n_1 \ln Y_1 + n_2 \ln Y_2) < 0$$

Occorre fare un lavoro sul sistema per separare i componenti (a maggior ragione in condizioni NON reversibili), un lavoro tanto maggiore quanto minore è la quantità di componente nella miscela. Si può infatti dimostrare che il lavoro per separare una mole tende a  $-\infty$  nel limite di  $n \rightarrow 0$ .

Questo spiega il costo elevato dei prodotti chimici purissimi e, in generale, la convenienza di evitare il mescolamento di materiali che dovranno poi essere separati per il riciclaggio.

## FORMAZIONE DI NEBBIE IN ATMOSFERA SOVRASATURA

Le goccioline d'acqua che si formano per nucleazione attorno a corpuscoli atmosferici, nel tragitto verso il suolo, si arricchiscono (per diffusione) di inquinanti. Proprio le gocce più piccole (che riescono a penetrare nei bronchi) sono quelle più inquinate perché la **velocità di discesa** è  $\propto r^2$  (legge di Stokes).

Per effetto della **tensione superficiale** ( $\gamma$ ) l'acqua liquida di una goccia è sottoposta ad una pressione aggiuntiva che aumenta al diminuire di  $r$  :

$$\begin{aligned}dL = F dl = \gamma dA = p dV &\quad \Rightarrow \quad \mathbf{p = \gamma dA / dV} \\A = 4 \pi r^2 &\quad dA = 8 \pi r dr \\V = 4/3 \pi r^3 &\quad dV = 4 \pi r^2 dr \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p = 2\gamma/r}\end{aligned}$$

Consideriamo un sistema a  $T$  e  $V$  costanti, formato da una gocciolina d'acqua ( $\alpha$ ) immersa in una massa d'aria sovrasatura ( $\beta$ ).

Se  $A$  è l'energia libera di Helmholtz

$$\begin{aligned}dA &= -p dV - S dT + dW_{\text{extra}} \\(dA)_{T,V} &= -p^\alpha dV^\alpha - p^\beta dV^\beta + \gamma dA^\alpha = 0 \quad \text{all'equilibrio} \\ \text{poiché } V \text{ tot.} &= \text{cost.}, \quad dV^\beta = -dV^\alpha \\ \Rightarrow &\quad -p^\alpha dV^\alpha + p^\beta dV^\alpha + \gamma dA^\alpha = 0 \\ &\quad p^\alpha = p^\beta + \gamma (dA^\alpha / dV^\alpha) \quad \Rightarrow \quad \mathbf{p^\alpha = p^\beta + 2 \gamma / r}\end{aligned}$$

Dalla termodinamica classica, per l'equilibrio liquido  $\leftrightarrow$  vapore :

$$\partial \ln p_v / \partial p_{\text{TOT}} = V_L / RT \quad (\text{con } V_L = \text{Vol. mol. liquido})$$

$$\Rightarrow \ln(p_v / p_v^*) = (V_L / RT) \cdot (p_{\text{TOT}} - p_v^*)$$

dove  $p_v^*$  è la p di vapore in equilibrio con il liquido in assenza di pressione aggiuntiva:  $T = 293 \text{ K}$ ,  $p_v^* = 17,5 \text{ torr}$ ,  $V_L = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ .

Per una goccia di  $r = 10^{-2} \mu\text{m}$ ,  $\Delta p$  dovuto a tensione superficiale è :

$$\Delta p = 2 \gamma / r = 2 \cdot 72,75 \cdot 10^{-3} / 10^{-8} = 145,5 \cdot 10^5 \text{ Pascal} = 145,5 \cdot 10^5 \text{ Pascal} / 101325 \text{ Pascal/atm} = 143,6 \text{ atm}$$

$$(p_{\text{TOT}} = 144,6 \text{ atm.})$$

$$\ln(p_v / p_v^*) = (144,6 - 17,5 / 760) \cdot 18 \cdot 10^{-3} / (0,082 \cdot 293) = 0,108$$

$$\Rightarrow p_v / p_v^* = 1,114 \quad \Rightarrow \quad p_v = 19,5 \text{ torr}$$

Nota - La pressione del vapore in equilibrio aumenta di oltre il 10% rispetto all'acqua (NON sotto forma di goccioline); questo equilibrio non è termodinamicamente stabile (il raggio delle goccioline tende ad aumentare, eliminando il gradiente di  $p_v$ ), ma la cinetica del processo (trasferimento di massa tra fasi liquide attraverso il vapore) è lenta ed il fenomeno nebbia cessa per le mutate condizioni meteorologiche.

## Solubilità O<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O

T (°C)	Conc. saturaz. (mg/L)
2	13.8
4	13.1
6	12.5
8	11.9
10	11.3
12	10.8
14	10.4
16	10.0
18	9.5
20	9.2
22	8.8
24	8.5
26	8.2
28	8.0
30	7.6

Da: P.A. Vesilind et al.,  
*Environmental Engineering*,  
Cap. 4.

## Definizione di B.O.D.

Il BOD (domanda biochimica d'ossigeno) rappresenta la massa di ossigeno che viene utilizzata in  $n$  giorni dai microorganismi per decomporre ossidativamente a 20 °C le sostanze organiche presenti in 1 litro d'acqua:

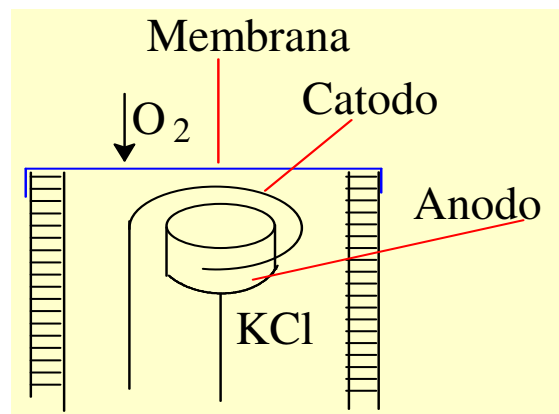
$BOD_n$  (di solito  $BOD_5$ ) = BOD in  $n$  (5) giorni

La conc. di saturazione di O<sub>2</sub> in acqua diminuisce con la T. Può essere misurata con una sonda polarografica dotata di un anodo di Ag circondato da un catodo di Au, immersi in una soluzione di KCl. La parete inferiore è costituita da una membrana di teflon, permeabile all'ossigeno. Si hanno le reazioni elettrochimiche:

catodo:  $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$

anodo:  $4 Ag + 4 Cl^- \rightarrow 4 AgCl + 4 e^-$

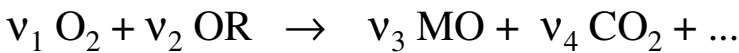
con una corrente proporzionale alle molecole di O<sub>2</sub> che entrano in contatto col catodo.





## BOD (Biochemical Oxygen Demand)

L'eliminazione del carbonio organico (OR) dalle acque reflue è affidata a microorganismi (MO) aerobi che, in presenza di  $O_2$ , si accrescono a spese di OR, con produzione di  $CO_2$  e di altri composti con alto numero di ossidazione, come sali di  $SO_4^{--}$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{--}$ , ...



$$d[O_2]/dt \cdot 1/v_1 = d[OR]/dt \cdot 1/v_2 = d[MO]/dt \cdot 1/v_3 \quad (\text{NB: } v_1, v_2 < 0)$$

La massa (conc.) dei microorganismi si accresce nel tempo a spese di OR secondo la legge cinetica della catalisi enzimatica (meccanismo di Michaelis-Menten) :

$$d\rho_{MO}/dt = \mu \cdot \rho_{MO} \cdot \rho_{OR} / (K + \rho_{OR})$$

con  $\rho_i = c_i M_i$  ;  $\mu \equiv t^{-1}$  (vel. specif. per unità di conc. MO)

e dalla stechiometria, con  $y = |v_{3,M}/v_{2,M}| > 0$  :

$$-d\rho_{OR}/dt = 1/y \cdot d\rho_{MO}/dt \quad // \quad d\rho_{O_2}/dt = (v_{1,M}/v_{2,M}) \cdot d\rho_{OR}/dt$$

$$\text{Se } K \gg \rho_{OR} \rightarrow -d\rho_{OR}/dt = \mu/(yK) \cdot \rho_{MO} \cdot \rho_{OR} = K_{OR} \cdot \rho_{OR}$$

$$\Rightarrow \text{cinetica di ordine 1 } (K_{OR} \equiv t^{-1}) : \rho_{OR} = \rho_{OR}(0) \cdot e^{-K_{OR} \cdot t}$$

$$\mathbf{BOD}_t \text{ (mg/L)} = \rho_{O_2}(0) - \rho_{O_2}(t) \quad ([O_2] \text{ consumata al tempo } t)$$

$$\rho_{O_2}(0) - \rho_{O_2} = (v_{1,M}/v_{2,M}) \cdot (\rho_{OR}(0) - \rho_{OR}) =$$

$$(v_{1,M}/v_{2,M}) \cdot \rho_{OR}(0) \cdot (1 - e^{-K_{OR} \cdot t})$$

$$\Rightarrow \mathbf{BOD}_t = L_0 (1 - e^{-K_{OR} \cdot t}) \quad ; \quad \rho_{O_2} = L_0 \cdot e^{-K_{OR} \cdot t}$$

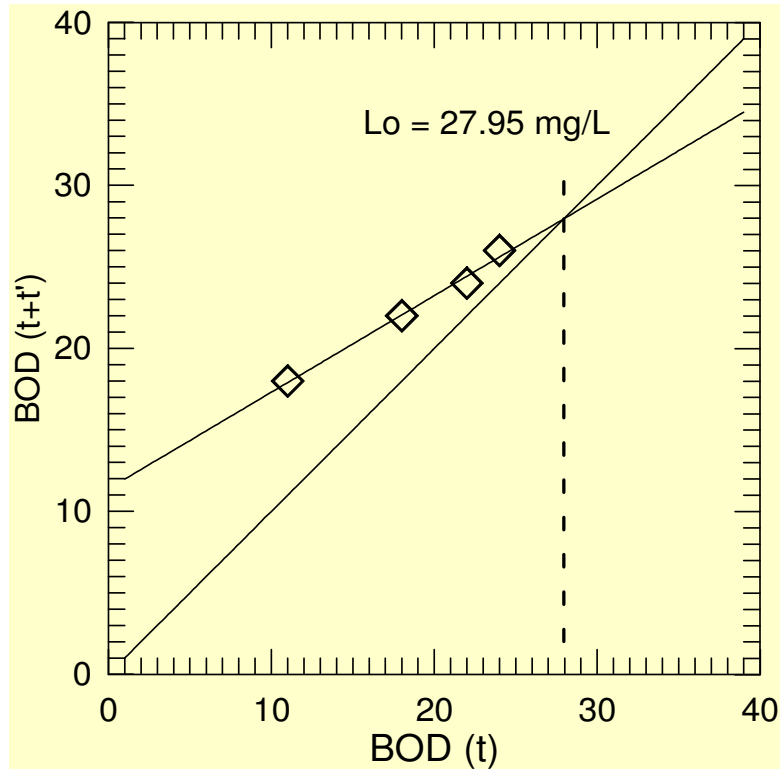
dove  $L_0 = BOD_\infty = \rho_{O_2}(0) = (v_{1,M}/v_{2,M}) \cdot \rho_{OR}(0) =$  ossigeno (mg/L) necessario per ossidare tutto il carbonio organico iniziale.

→  $\rho_{O_2}$  in funzione del tempo si trova dalla differenza  $(L_0 - BOD_t)$ , che richiede la determinazione di  $L_0$

→ la pendenza del diagramma lineare  $\ln \rho_{O_2} / t$  fornisce la  $K_{OR}$ .

## Metodo di Fujimoto

t (giorni)	2	4	6	8	10
BOD (mg/L)	11	18	22	24	26

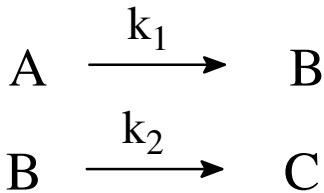


t (giorni)	L = 27,95 - BOD	ln (L)
2	16.95	2.830
4	9.95	2.298
6	5.95	1.783
8	3.95	1.374
10	1.95	0.668

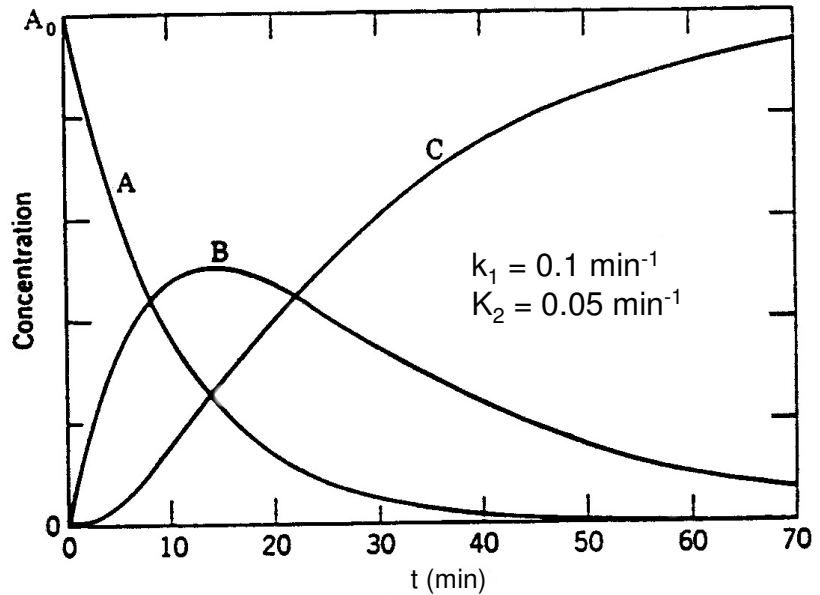
Diagrammando  $\ln(L)$  contro t  $\rightarrow$   **$K_{OR} = 0,263 \text{ g}^{-1}$**

## REAZIONI CONSECUTIVE, o IN SERIE (ordine 1)

### Meccanismo



con  $[B_0] = [C_0] = 0$   
 $[A] + [B] + [C] = [A_0]$   
 ad ogni tempo.



$$-d[A]/dt = k_1[A] \quad ** \quad d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B] \quad ** \quad d[C]/dt = k_2[B]$$

$$[A] = [A_0] e^{-k_1 t} \quad (\text{A scompare secondo una cinetica di ordine 1})$$

Dall'equaz. differenz. **non** omogenea  $d[B]/dt + k_2 [B] = k_1 A_0 e^{-k_1 t}$

$$\Rightarrow [B] = \frac{k_1[A_0]}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \boxed{\text{con } [B_0] = [C_0] = 0}$$

$$[C] = [A_0] - [A] - [B] = [A_0] \left[ 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$

Ponendo  $d[B]/dt = 0$  si ottiene il tempo ( $t_{\max}$ ) al quale la **concentrazione di B è massima** :

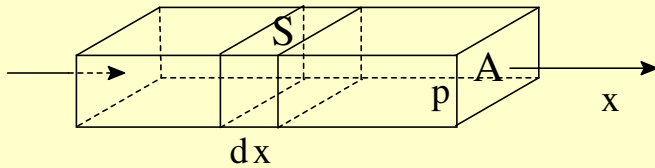
$$\boxed{t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{(k_2 - k_1)}}$$

Poiché  $d^2[C]/dt^2 = k_2 d[B]/dt$ , in corrispondenza di  $[B]_{\max}$  la concentrazione di C ha un flesso ( $d^2[C]/dt^2 = 0$ )

## Deficit di ossigeno in un corso d'acqua causato dal B.O.D.

Trasferimento di O<sub>2</sub> dall'aria all'acqua:

$$d\rho_{os}/dt = k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os}) \quad \text{con } k_2 \propto S/V \Rightarrow \propto 1/p$$



Consumo di O<sub>2</sub> (B.O.D.):

$$-d\rho_{os}/dt = k_1 L_o e^{-k_1 t}$$

Bilancio di massa del C organico sul volumetto fisso A dx :

$$A dx \cdot \partial \rho / \partial t = \Psi [\rho - (\rho + \partial \rho / \partial x) dx] + (d\rho^{reaz}/dt) A dx$$

ricordando che  $\Psi = v A$  e dividendo per A dx :

$$\partial \rho / \partial t + v (\partial \rho / \partial x) = (d\rho^{reaz}/dt)$$

$$d\rho/dt = (d\rho^{reaz}/dt)$$

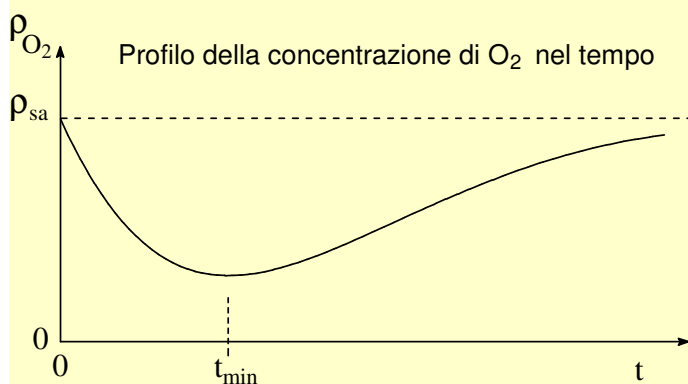
Nota – E' l'equazione già ricavata per il bilancio di massa differenziale (diapo 5), con  $v = \text{cost.} \Rightarrow -\rho (\partial v / \partial x) = 0$

$$d\rho_{os}/dt = k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os}) - k_1 L_o e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow d(\rho_{sa} - \rho_{os})/dt = k_1 L_o e^{-k_1 t} - k_2 (\rho_{sa} - \rho_{os})$$

$(\rho_{sa} - \rho_{os})$  è come l'intermedio B nelle reazioni in serie di

$$\text{ordine 1} \Rightarrow (\rho_{sa} - \rho_{os}) = [k_1 L_o / (k_2 - k_1)] \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$



Il tempo corrispondente alla concentrazione minima di O<sub>2</sub>

$$t_{\min} = \ln(k_2/k_1) / (k_2 - k_1)$$

dipende solo da  $k_1$  e  $k_2$ ,

mentre il valore della

concentrazione minima

dipende anche da  $L_o$  (BOD

infinito).

## Deficit di O<sub>2</sub> in un corso d'acqua dovuto a presenza di BOD

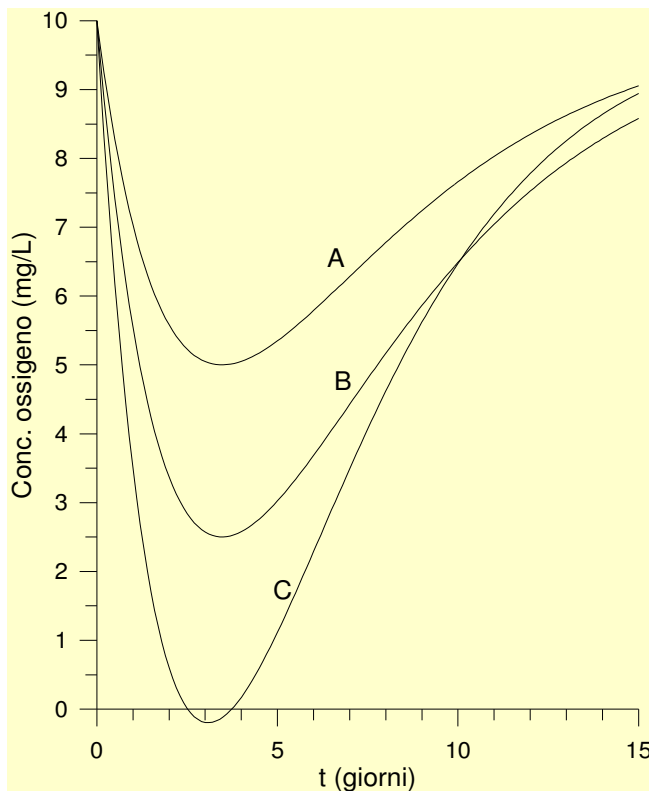
(Profilo conc./tempo ottenuto dal programma "ossigeno.bas", in ambiente GWBASIC)

$$\rho_{\text{satrazione}} = 10 \text{ mg/L } (T = 16 \text{ }^\circ\text{C})$$

A)  $L_o = 20 \text{ mg/L}$  ;  $k_1 = 0.2 \text{ giorni}^{-1}$  ;  $k_2 = 0.4 \text{ giorni}^{-1}$  ;  
 $\rho_{\text{min.}} = 5.00 \text{ mg/L}$  a  $t = 3.47 \text{ giorni}$

B)  $L_o = 30 \text{ mg/L}$  ;  $k_1 = 0.2 \text{ giorni}^{-1}$  ;  $k_2 = 0.4 \text{ giorni}^{-1}$  ;  
 $\rho_{\text{min.}} = 2.50 \text{ mg/L}$  a  $t = 3.47 \text{ giorni}$

C)  $L_o = 30 \text{ mg/L}$  ;  $k_1 = 0.3 \text{ giorni}^{-1}$  ;  $k_2 = 0.35 \text{ giorni}^{-1}$  ;  
 $\rho_{\text{min.}} = -0.197 \text{ mg/L}$  a  $t = 3.08 \text{ giorni}$



### Nota :

Il valore di  $\rho$  minima dipende da  $L_o$ ,  $k_1$  e  $k_2$ , mentre il tempo corrispondente dipende solo da  $k_1$  e  $k_2$ .

## TRATTAMENTO ACQUE REFLUE URBANE

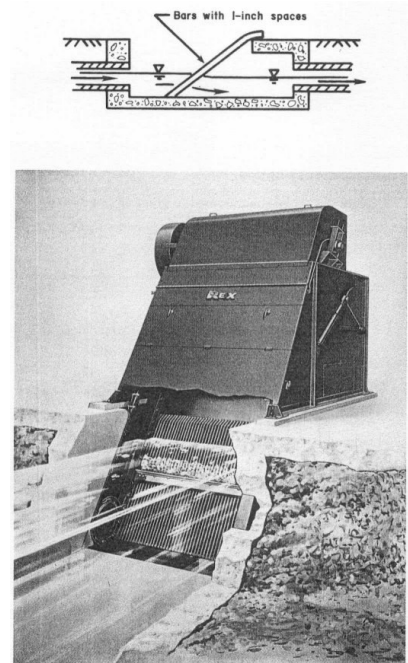
Nel mondo industrializzato il consumo medio di acqua è di circa 600 L giorno<sup>-1</sup> abitante<sup>-1</sup>, utilizzati per usi domestici (40%), industriali e agricoli (42%) e servizi pubblici (18%).

Il liquame urbano è un liquido torbido contenente sostanze organiche in soluzione e sospensione colloidale (carboidrati, proteine, amminoacidi, grassi animali e vegetali, urea), ammoniaca, saponi e detersivi.

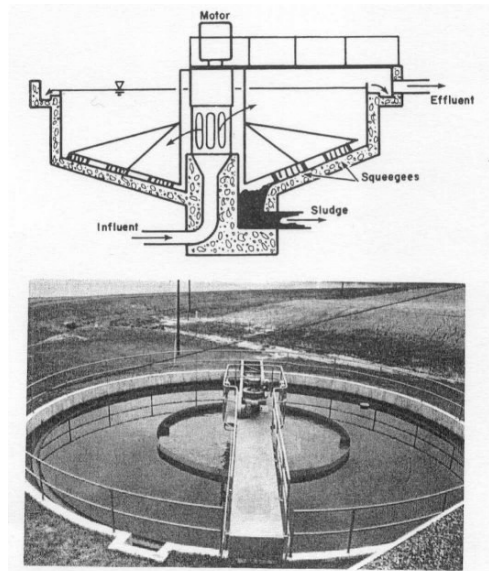
Negli **impianti di depurazione** delle acque reflue urbane si susseguono trattamenti fisici (flocculazione, sedimentazione) e chimici (ossidazione catalizzata da *fanghi attivi*, abbattimento di azoto e fosforo).

### TRATTAMENTO PRIMARIO

1 - **Grigliatura** preliminare per rimuovere corpi di grandi dimensioni (sbarre in acciaio distanti circa 2,5 cm), rimozione di sabbia e terriccio (più densi dell'acqua) e di oli, grassi e saponi (meno densi) che **galleggiano**.



2 - **Sedimentazione primaria** per rimuovere materiale particellare (polveri, sabbia fine); si utilizzano anche reattivi **coagulanti** per rimuovere particelle di dimensioni molto ridotte o in forma colloidale.



### TRATTAMENTO SECONDARIO

3 - Trattamento biologico in **reattori a fanghi attivi**; il carbonio organico viene utilizzato da microorganismi quale fonte di nutrimento: aumento della bio-massa e ossidazione del carbonio a  $\text{CO}_2$ .

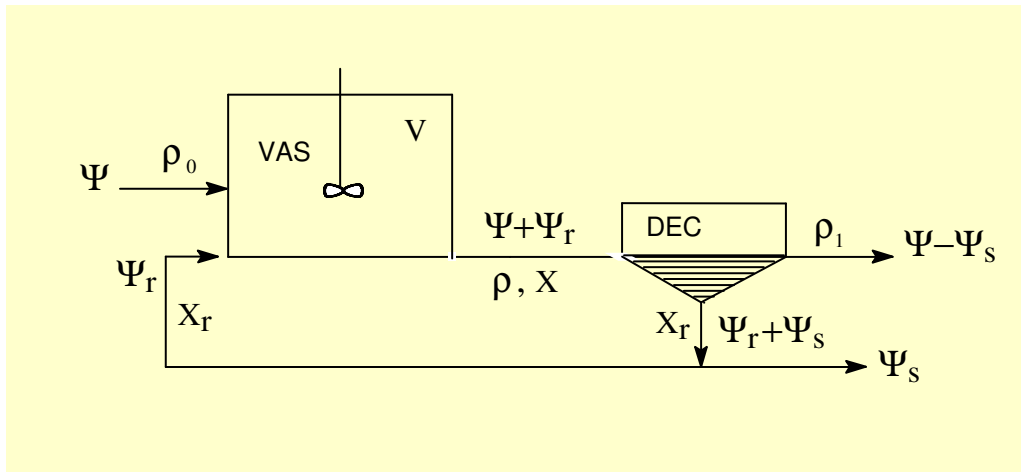
4 - **Decantazione dei fanghi attivi** (in parte riciclati e in parte scartati) e separazione dell'acqua surnatante.

### TRATTAMENTO TERZIARIO

5 - **Disinfezione** ed **abbattimento** (mediante processi chimici) di **azoto** (trasformato in ammoniaca e nitrati) e **fosforo** (fatto precipitare come  $\text{AlPO}_4$ ) prima della immissione nell'ambiente.

6 - **I fanghi scartati** verranno poi smaltiti mediante inceneritore o impiego agricolo.

## TRATTAMENTO SECONDARIO ACQUE REFLUE



$\rho, \rho_0, \rho_1 = \rho_{OR}, \rho_{OR}$  in entrata,  $\rho_{OR}$  in uscita (mg/L)

$X, X_r = \rho_{MO}, \rho_{MO}$  nel riciclo (mg/L)

$\Psi, \Psi_r, \Psi_s =$  portata volumetrica di OR, dei fanghi riciclati, dei fanghi scartati ( $m^3/\text{giorno}$ )

$r_{OR} = -d\rho/dt = (\mu/y) \cdot \rho_{MO} \cdot \rho / (K+\rho)$

$r_{MO} = y \cdot r_{OR}$

$r \equiv mg L^{-1} \text{giorni}^{-1} (> 0)$

$K$  (cost. Michaelis)  $\equiv mg L^{-1}$

### Bilancio di massa ( $\omega$ ) in condizioni stazionarie

#### VASCA

$$\text{OR: } \Psi \cdot \rho_0 - (\Psi + \Psi_r) \cdot \rho - V \cdot r_{OR} = 0 \quad (1)$$

$$\text{MO: } \Psi_r \cdot X_r - (\Psi + \Psi_r) \cdot X + V \cdot r_{MO} = 0 \quad (2)$$

#### DECANTATORE

$$\text{OR: } (\Psi + \Psi_r) \cdot \rho - (\Psi - \Psi_s) \cdot \rho_1 = 0 \quad (3)$$

$$\text{MO: } (\Psi + \Psi_r) \cdot X - (\Psi_r + \Psi_s) \cdot X_r = 0 \quad (4)$$

**NOTE** –  $r_{OR}, r_{MO} = \text{cost.}$  (stato stazionario);  $\rho_{MO} = 0$  in uscita ;

$\rho_{OR} = 0$  nel riciclo ;  $\rho_1 > \rho$  solo per la diminuzione di  $\Psi$ .

**12 Parametri** :  $\Psi, \Psi_r, \Psi_s, V, \rho_0, \rho, \rho_1, X, X_r, \mu, y, K$ .

$\mu, y, K$  sono parametri cinetici noti,  $\Psi$  e  $\rho_0$  sono fissati,  $\rho_1$  è fissato per legge,  $X_r$  (contenuto di MO nei fanghi attivi) e  $\Psi_r$  sono controllati: rimangono  $\rho, X, \Psi_s$  e  $V$ .



$$\Psi \cdot \rho_0 - (\Psi + \Psi_r) \cdot \rho - V \cdot r_{OR} = 0 \quad (1)$$

$$\Psi_r \cdot X_r - (\Psi + \Psi_r) \cdot X + V \cdot r_{MO} = 0 \quad (2)$$

$$(\Psi + \Psi_r) \cdot \rho - (\Psi - \Psi_s) \cdot \rho_1 = 0 \quad (3)$$

$$(\Psi + \Psi_r) \cdot X - (\Psi_r + \Psi_s) \cdot X_r = 0 \quad (4)$$

$$(3) \rightarrow \rho = \rho_1 \cdot (\Psi - \Psi_s) / (\Psi + \Psi_r) \quad (3')$$

$$\rightarrow \rho = \rho_1 \cdot (1 - \Psi_s / \Psi) / (1 + \Psi_r / \Psi) \quad (3'')$$

$$(4) \rightarrow X = X_r \cdot (\Psi_s + \Psi_r) / (\Psi + \Psi_r) \quad (4')$$

$$\rightarrow X = X_r \cdot (\Psi_s / \Psi + \Psi_r / \Psi) / (1 + \Psi_r / \Psi) \quad (4'')$$

$$(2)/y \rightarrow \Psi_r \cdot X_r / y - (\Psi + \Psi_r) \cdot X / y + V \cdot r_{OR} = 0 \quad (2')$$

[NB:  $y > 0$ ]

$$(2') + (1) \rightarrow \Psi \cdot \rho_0 - (\Psi + \Psi_r) \cdot \rho + \Psi_r \cdot X_r / y - (\Psi + \Psi_r) \cdot X / y = 0$$

Sostituendo  $\rho$  e  $X$  da (3') e (4') :

$$\Psi \cdot \rho_0 - (\Psi + \Psi_r) \cdot \rho_1 (\Psi - \Psi_s) / (\Psi + \Psi_r) + \Psi_r \cdot X_r / y -$$

$$- (\Psi + \Psi_r) / y \cdot X_r (\Psi_s + \Psi_r) / (\Psi + \Psi_r) = 0$$

$$\Psi \cdot \rho_0 - \rho_1 (\Psi - \Psi_s) + \Psi_r \cdot X_r / y - X_r / y \cdot (\Psi_s + \Psi_r) = 0$$

$$\Psi \cdot \rho_0 - \rho_1 (\Psi - \Psi_s) - X_r / y \cdot \Psi_s = 0$$

$$\rho_0 - \rho_1 \cdot (1 - \Psi_s / \Psi) - X_r / y \cdot \Psi_s / \Psi = 0$$

$$\rho_0 - \rho_1 + (\rho_1 - X_r / y) \cdot \Psi_s / \Psi = 0$$

$$\rightarrow \Psi_s = \Psi \cdot (\rho_0 - \rho_1) / (X_r / y - \rho_1) \rightarrow \Psi_s \text{ in (3') e (4')} \rightarrow \rho \text{ e } X$$

Introducendo la (4') nella (2):

$$\Psi_r \cdot X_r - (\Psi_s + \Psi_r) \cdot X_r + V \cdot r_{MO} = 0$$

$$V (m^3) = X_r \cdot \Psi_s / r_{MO}$$

$$V = X_r \cdot \Psi_s \cdot [(K / \rho) + 1] / (\mu \cdot X) \quad \text{sostituendo } X \text{ dalla (4')}$$

$$\rightarrow V = \Psi_s \cdot [(\Psi + \Psi_r) / (\Psi_s + \Psi_r)] \cdot (1 / \mu) \cdot [(K / \rho) + 1]$$

**Nota:** le portate sono espresse in m<sup>3</sup>/giorno e le densità (e K) in mg/L, ma poiché nelle formule compaiono sempre rapporti, non importa convertire m<sup>3</sup> in L.

## Depuratore di acque reflue: analisi di parametri

(Esercitazione al computer, programma "DEPUR.BAS")

Variazione di  $Q_w$  (o  $\Psi_s$ , portata volumetrica dei fanghi da smaltire,  $m^3$ /giorno),  $X$  (conc. microorganismi,  $mg/L$ ) e  $V$  (volume reattore,  $m^3$ ) in funzione di  $S_0$  (o  $\rho_0$ , conc. in entrata di sostanza organica) di  $Q$  (o  $\Psi$ , portata volumetrica in entrata) e  $S_e$  (o  $\rho_1$ , conc. in uscita).

$$k = 200 \text{ mg/L} ; \mu = 2 \text{ g}^{-1} ; y = 0,5 ; Q_r = 100 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1} ; X_r = 50000 \text{ mg/L}$$

$S_0 (\rho_0)$	$Q_w (\Psi_s)$	$X$	$V$
300	11.2	1356	2329
500	19.2	1453	3731
700	27.2	1551	4963
900	35.2	1648	6053

$$Q (\Psi) = 4000 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$$

$$S_e (\rho_1) = 20 \text{ mg/L}$$

$Q (\Psi)$	$Q_w (\Psi_s)$	$X$	$V$
4000	11.2	1356	2329
5000	14.0	1117	3516
6000	16.8	957	4912
7000	19.6	842	6500

$$S_0 (\rho_0) = 300$$

$$S_e (\rho_1) = 20 \text{ mg/L}$$

$S_e (\rho_1)$	$Q_w (\Psi_s)$	$X$	$V$
30	10.8	1351	1569
35	10.6	1348	1350
40	10.4	1346	1185
45	10.2	1343	1056

$$Q (\Psi) = 4000 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$$

$$S_0 (\rho_0) = 300 \text{ mg/L}$$

## DATI OTTENUTI DAL PROGRAMMA "DEPUR.BAS" (in ambiente GWBASIC)

Depuratore acque reflue - Sono stati fissati i seguenti parametri:

1-Ks (mg/L)=200    2-Mi (1/g)=2    3-Y=0.5  
 4-S<sub>0</sub> (mg/L)=300    5-Se (mg/L)=20    6-Xr (mg/L)=50000    7-Q (m<sup>3</sup>/g)=4000

Qr	Qw	S	X	V	Cre	Cag	Cde	Cri	Cw	Costo	Tot.
0	11.2	19.9	140	22101	222180	20	5000	0	14	227214	
10	11.2	19.9	264	11705	97242	20	5013	500	14	102789	
50	11.2	19.7	756	4133	25126	20	5063	2500	14	32723	
100	11.2	19.5	1356	2324	11887	21	5125	5000	14	22047	
500	11.2	17.7	5680	606	2071	23	5625	25000	14	32733	
1000	11.2	16	10112	374	1106	25	6250	50000	14	57395	
5000	11.2	8.9	27840	236	608	45	11250	250000	14	261917	

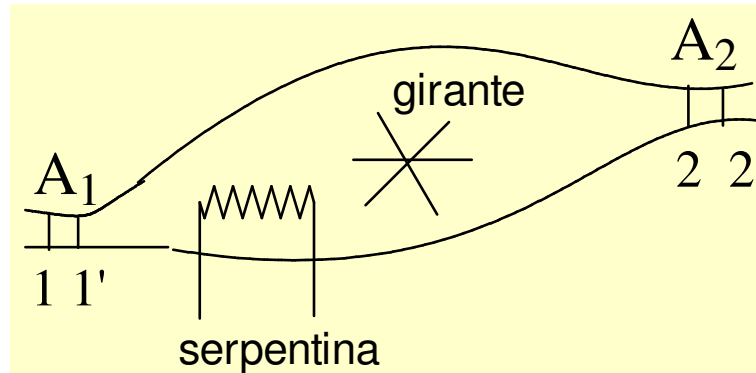
1-Ks (mg/L)=200    2-Mi (1/g)=2    3-Y=0.5  
 4-S<sub>0</sub> (mg/L)=**500**    5-Se (mg/L)=20    6-Xr (mg/L)=50000    7-Q (m<sup>3</sup>/g)=4000

Qr	Qw	S	X	V	Cre	Cag	Cde	Cri	Cw	Costo	Tot.
0	19.2	19.9	240	22101	222180	20	5000	0	24	227224	
10	19.2	19.9	364	14568	129238	20	5013	500	24	134795	
50	19.2	19.7	854	6266	43158	20	5063	2500	24	50765	
100	19.2	19.4	1454	3734	22019	21	5125	5000	24	32189	
500	19.2	17.7	5769	1023	4091	23	5625	25000	24	34763	
1000	19.2	15.9	10192	639	2219	25	6250	50000	24	58518	
5000	19.2	8.8	27884	408	1238	45	11250	250000	24	262557	

1-Ks (mg/L)=200    2-Mi (1/g)=2    3-Y =0.5  
 4-S<sub>0</sub> (mg/L)=300    5-Se (mg/L)=20    6-Xr (mg/L)=50000    7-Q (m<sup>3</sup>/g)=**3000**

Qr	Qw	S	X	V	Cre	Cag	Cde	Cri	Cw	Costo	Tot.
0	8.4	19.9	140	16575	152848	15	3750	0	11	156624	
10	8.4	19.9	306	7592	55390	15	3763	500	11	59679	
50	8.4	19.6	957	2458	12786	15	3813	2500	11	19125	
100	8.4	19.3	1748	1365	5952	16	3875	5000	11	14854	
500	8.4	17.1	7263	367	1079	18	4375	25000	11	30483	
1000	8.4	15.0	12605	239	618	20	5000	50000	11	55649	
5000	8.4	7.5	31303	186	446	40	10000	250000	11	260497	

## BILANCIO ENERGETICO INTEGRALE (equazione di **Bernoulli**)



La girante e la serpentina consentono trasferimento di energia meccanica e termica. Nelle sezioni 1 e 2 la  $v$  è perpendicolare alla superficie  $A$ .

$$Ac = dE_{TOT} = E_n - U_s (+ Cr = 0) =$$

$$E_{TOT}(t+dt) - E_{TOT}(t)$$

Come per la massa totale, il termine  $Cr$  è nullo, ma occorre tenere conto delle varie forme di energia. Il volume è compreso tra 1-2 al tempo  $t$ , e tra 1'-2' al tempo  $t + dt$ .

L'energia totale per unità di massa è:  $E = U + \frac{1}{2} v^2 + \varphi$  (dove  $\varphi = \mathbf{g} \cdot \mathbf{z}$ ), mentre  $(E_n - U_s)$  è data dall'energia meccanica e termica scambiate tra  $V$  e il contorno :

$dE_{TOT} = Q dt - L dt$  (1<sup>a</sup> legge termodinamica), dove  $Q$  e  $L$  sono il calore e il lavoro scambiati per unità di tempo.

Per L, oltre quello della girante ( $L_u$ ), occorre considerare il lavoro che il contorno compie a monte e a valle sul sistema:

$$dL = F \cdot dl = p \cdot dV = p \cdot \int_A (v \cdot dt) dA =$$

$$p \cdot V \cdot \int_A \rho \cdot (v \cdot dt) dA = p \cdot V \cdot \omega dt$$

ricordando che  $\rho \cdot V = 1$  (poiché V è per unità di massa) e che  $\omega = \rho \cdot \Psi = \rho \cdot \langle v \rangle \cdot A$

$$\Rightarrow L \text{ (per unità di tempo)} = L_u + \Delta_{2,1}(p \cdot V \cdot \omega)$$

In definitiva,  $\Delta E_{TOT}$  (per unità di tempo) =

$$= \int_1^2 [\partial (E \cdot \rho) / \partial t] dV + \Delta_{2,1}[(U + \frac{1}{2} v^2 + \phi) \cdot \omega] =$$

$$= Q - L_u - \Delta_{2,1}(p \cdot V \cdot \omega)$$

dove il primo termine (che tiene conto della possibile variazione di massa nel tempo all'interno del volume di controllo) è = 0 se  $dm/dt = \omega^{En} - \omega^{Us} = 0$

$\Rightarrow$  In condizioni stazionarie ( $\omega = \text{cost.}$ ) :

$$\Delta_{2,1}(U + \frac{1}{2} v^2 + \phi) + \Delta_{2,1}(p \cdot V) = q - l_u$$

dove  $q = Q/\omega$  e  $l_u = L_u/\omega$  sono l'energia termica e meccanica per unità di massa.

/continua/

## Bilancio energetico (condizioni stazionarie)

Con le varie grandezze riferite ad unità di massa, ricordando che

$H = U + PV$ , la  $\Delta_{2,1}(U + 1/2 v^2 + \varphi) + \Delta_{2,1}(p \cdot V) = q - l_u$  diventa:

$$\rightarrow \Delta_{2,1}(H + 1/2 v^2 + \varphi) = q - l_u \quad , \text{ o anche}$$

$$\rightarrow \Delta_{2,1}(1/2 v^2 + \varphi) + \int_1^2 V \cdot dp = -l_u$$

(essendo  $dU = dq - p \cdot dV$  in assenza di energia dissipata per scorrimento viscoso del fluido, ovvero, solo L di espansione).

Un caso frequente, utile da considerare, è quello di un **fluido che scorre in una condotta con  $l_u = 0$**  :

$$\rightarrow \Delta_{2,1}(1/2 v^2 + \varphi) + \int_1^2 V \cdot dp = 0 \quad \text{Eq. di Bernoulli}$$

**Fluidi incomprimibili** ( $V = 1/\rho = \text{cost.}$ ) e  $\Delta v = 0$  :

$$\rightarrow \Delta_{2,1}(\varphi + p/\rho) = 0 \quad \text{Eq. della statica per fluidi incomp.}$$

in termini differenziali :  $g \cdot dz + dp/\rho = 0$  (con  $\rho = \text{cost.}$ )

**Sistemi gassosi** (sempre con  $l_u = 0, \Delta v = 0$ )

$$\rightarrow dp/dz = -\rho \cdot g \quad (\text{con } \rho = M \cdot p/RT)$$

→ **Nota:** p diminuisce con z. È l'equivalente di quella per fluidi incomprimibili, dove però  $\rho$  e  $g$  possono variare con z.

*Applicazione : Rarefazione dell'aria con l'altitudine*

$$\rho_{\text{aria}} = M^c \cdot n/V = M^c \cdot p/RT \quad (pV = n RT ; M^c = 0.029 \text{ kg/mole})$$

$$\text{assumendo } T = \text{cost.} : dp/p = d \ln p = - (M^c/RT) \cdot g \cdot dz$$

$$\rightarrow \ln(p_2/p_1) = - (M^c/RT) \cdot g (z_2 - z_1)$$

## Applicazioni delle equazioni energetiche

Eq. della statica per fluidi incomp. :

Verificare che, per una massa di **acqua in quiete, la differenza di pressione di 1 atm. corrisponde ad una profondità di 10,33 m**, e confrontare con  $\Delta p$  in aria per la stessa variazione di altezza.

$$\Delta_{2,1}(\frac{1}{2} v^2 + g \cdot z + p/\rho) = 0 \quad \text{con } \Delta v = 0$$

$$\Delta p = -\rho g \Delta z \quad \text{ovvero} \quad \Delta z = -\Delta p / (\rho \cdot g)$$

$$\Delta z_{(m)} = -101325 \text{ Pa} / (10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,807 \text{ m/s}^2) = -10,33 \text{ m}$$

Assumendo che la densità dell'aria non vari in modo apprezzabile con  $\Delta z \approx 10 \text{ m}$ , si può usare la stessa equazione :

$$\rho = \rho_{\text{aria}} = M^{\text{ar}} p / (R \cdot T) \quad \text{con } M^{\text{ar}} = \sum_k Y_k \cdot M_k = 29 \text{ g/mol}$$
$$\rightarrow \rho_{\text{aria}} = 101325 \text{ Pa} \cdot 0,029 \text{ kg/mol} / (8,314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)} \cdot 273 \text{ K}) =$$
$$= 1,29 \text{ kg/m}^3$$

dal rapporto tra le densità :

$$\Delta p = 1 \text{ atm} \cdot 1,29/10^3 = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ atm} = 1 \text{ torr} = 131 \text{ Pa}.$$

### **Formula di Torricelli**

Velocità di uscita di un liquido da un foro sul fondo di un recipiente:

$$\Delta_{2,1}(v^2/2 + g \cdot z + p/\rho) = 0$$

$$\text{In questo caso, } \Delta v \neq 0, \text{ mentre } \Delta p = 0 \rightarrow \Delta_{2,1}(g \cdot z + v^2/2) = 0$$

$$\text{Essendo } v_1 A = v_2 a, \text{ con } a \ll A \text{ si ha } v_2 \gg v_1 \rightarrow \Delta v = v_2$$

$$g(z_2 - z_1) + v_2^2/2 = 0 \rightarrow v_2 = (2 \cdot g \cdot z)^{1/2} \quad \text{con } z_2 = 0.$$

$$\text{Per un dislivello di } 100 \text{ m} : v = (2 \cdot 9,8 \cdot 100)^{1/2} = 44,3 \text{ m/s} = 159 \text{ km/h}$$

Potrebbe essere il caso di acqua che irrompe da una diga alta, con conseguenze devastanti.

## Applicazioni delle equazioni energetiche

### Variatione della temperatura con l'altitudine nell'atmosfera

Dall'equazione  $\Delta_{2,1}(H + \frac{1}{2} v^2 + \phi) = q - l_u$  è possibile ricavare un **profilo di T con z** in condizioni adiabatiche ( $q = 0$ ).

Assumendo la velocità verticale = 0 ed essendo  $l_u = 0$

$$\rightarrow \Delta_{2,1}(H + \phi) = 0, \text{ in forma differenziale: } C_p dT + g \cdot dz = 0$$

$$\rightarrow (dT/dz)_{\text{adiab., secca}} = -g/C_p \quad \text{con } g = 9.8 \text{ m/s}^2 \text{ (S.I.)}$$

Per aria umida, il raffreddamento con l'altitudine comporta condensazione di H<sub>2</sub>O e conseguente sviluppo di calore, attenuando la diminuzione di T.

Per gas ideale biatomico (aria) a T ambiente i gradi di libertà sono 5 (6, ma quello vibrazionale non è attivo):  $H = 7/2 nRT$ ,

$$C_p / \text{mole} = 7/2 R; \quad C_p / \text{kg} = 7/2 R/M \quad (M_{\text{aria}} = 0.029 \text{ kg});$$

$$C_p = 7/2 \times 8.314 / 0.029 = 1000 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

$$\rightarrow (dT/dz)_{\text{adiab., secca}} = -0.01 \text{ K/m}$$

l'aria si raffredda di circa **1 grado ogni 100 m di altitudine**.

### Vento caldo (Föhn)

Quando una massa d'aria supera un rilievo si raffredda, favorendo la condensazione se contiene umidità (nuvole sulla cima, seguite da pioggia o neve, a seconda delle condizioni).

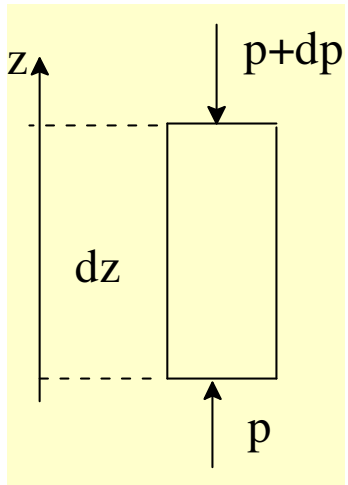
Nel processo inverso (discesa verso la vallata) si ha riscaldamento dell'aria secca: è il fenomeno del **Föhn**, frequente sui rilievi alpini.

Assumendo la velocità verticale = 0, l'aumento di T è descritto dalla stessa equazione.



## Applicazioni delle equazioni energetiche

### Spinta di Archimede



Le forze laterali si bilanciano, le rimanenti portano alla risultante:

$$F = p \, dA - (p+dp) \, dA = - dp \cdot dA$$

sostituendo la  $dp/dz = -g \cdot \rho$

$$\text{si ha : } F = \rho_o \cdot g \cdot dA \cdot dz = m_o \cdot g$$

dove  $\rho_o$  e  $m_o$  sono la densità e la massa del fluido spostato dal corpo.

\*\*\*\*\*

### Distribuzione dei componenti volatili nell'atmosfera

In un sistema all'equilibrio non ci sono gradienti di potenziale chimico  $\mu_k = \mu_k^\circ + RT \ln p_k + M_k g z$ , dove l'ultimo termine tiene conto della energia potenziale gravitazionale e  $p_k = Y_k \cdot p$

$$\rightarrow d\mu = RT \, d \ln Y_k + RT \, d \ln p + M_k g \, dz = 0$$

$$d \ln Y_k + d \ln p + (M_k g / RT) \, dz = 0$$

$$\text{da : } dp/dz = -\rho g \quad (\text{con } \rho = \rho_{\text{aria}} = M^c \cdot n / V = M^c \cdot p / RT)$$

si ha :  $d \ln p = -g M^c / RT \cdot dz$  ; sostituendo, si ottiene:

$$d \ln Y_k = g M^c / RT \cdot dz - g M_k / RT \cdot dz$$

$$\rightarrow d \ln Y_k / dz = (M^c - M_k) g / RT$$

Anche se questa relazione è stata ottenuta assumendo  $T = \text{cost.}$  e non tiene in conto la diminuzione di conc. assoluta dovuta alla diminuzione di  $p$  totale con  $z$ , si vede che **all'aumentare dell'altitudine l'ossigeno ( $M_k = 32$ ) diminuisce rispetto all'azoto ( $M_k = 28$ ).**

### **Gradienti di concentrazione nell'atmosfera** Es. (6,V)

Stima della variazione di concentrazione  $c_k$  di un composto gassoso  $k$  nell'atmosfera, passando dal livello del mare ad una altezza di 15000 metri.

$$M_k = 150 \text{ g/mol} = 0.15 \text{ kg/mol}$$

$$M^c = 29 \text{ g/mol} = 0.029 \text{ kg/mol}$$

$$g = 9.8 \text{ m/s}^2 = \text{cost.}$$

$$T = 273 \text{ K} = \text{cost.}$$

$$\begin{cases} \rho_{\text{aria}} = M^c \cdot n/V = M^c p / RT \\ dp/dz = -\rho \cdot g = -M^c \cdot p \cdot g / RT \end{cases}$$

$$\begin{cases} d \ln p / dz = -M^c \cdot g / RT & (\text{rarefaz. aria con } z) \\ d \ln Y_k / dz = (M^c - M_k) \cdot g / RT & (\text{variaz. frazione molare con } z) \end{cases}$$

sommando le 2 equaz.:

$$d \ln (Y_k \cdot p) / dz = -M_k \cdot g / RT \quad (\text{variaz. pressione parziale con } z)$$

$$\text{con} \quad c_k = n_k / V = p_k / RT = Y_k p / RT$$

$$\Rightarrow d \ln c_k / dz = -M_k \cdot g / RT$$

$$\ln (c_k / c_{k(z=0)}) = -z \cdot M_k \cdot g / RT$$

$$c_k / c_{k(z=0)} = e^{-z \cdot M_k \cdot g / RT}$$

$$= e^{-[(15000 \text{ m} \cdot 0.15 \text{ kg/mol}) / [(8,314 \text{ J/(K.mol)} \cdot 273 \text{ K})]}$$

$$= e^{-9.715} = 6.0 \times 10^{-5}$$

Sono state utilizzate le approssimazioni di  $g$  e  $T$  costanti. Il composto  $k$  è presente ad alta quota a concentrazione molto più bassa, ma non trascurabile se la sua reattività è alta, come nel caso del problema del buco dell'ozono.

## TRASPORTO DELL'ENERGIA TERMICA

Il calore  $Q$  può essere scambiato tra sistema e ambiente con diversi meccanismi:

1. **Conduzione** – Il calore fluisce per effetto di un gradiente di temperatura, l'energia è scambiata attraverso urti molecolari (occupazione di livelli più alti traslaz., rotaz., vibraz.).

Vale la **legge di Fourier**, analoga alla 1<sup>a</sup> legge di Fick :

$$\text{Flusso di } Q \text{ lungo l'asse } x = q_{s,t} = -K_T \cdot (\partial T / \partial x)$$

con  $K_T$  = conduttività termica.

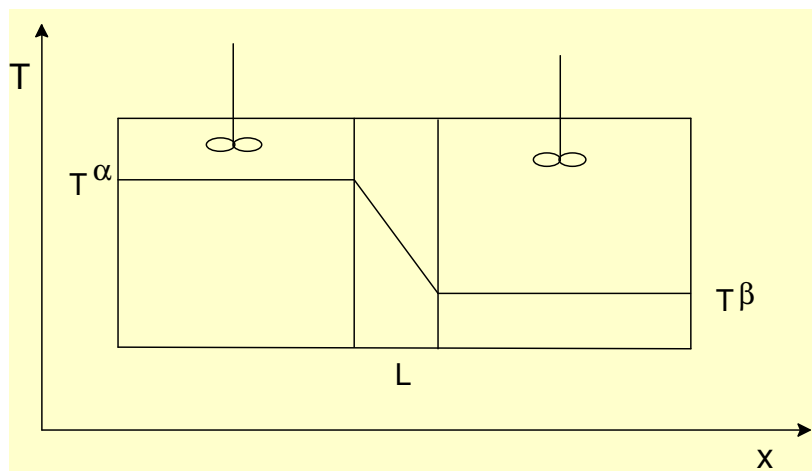
Per il flusso attraverso una lastra di spessore  $L$  a contatto con serbatoi termici a  $T = T^\alpha$  e  $T^\beta$ , in condizioni stazionarie :

$$q_{s,t} = K_T \cdot \Delta_{\alpha,\beta} T / L$$

2. **Convezione** – Se le  $T$  nelle fasi  $\alpha$  e  $\beta$  vengono mantenute costanti mediante **agitazione** mentre il calore fluisce lungo  $x$ :

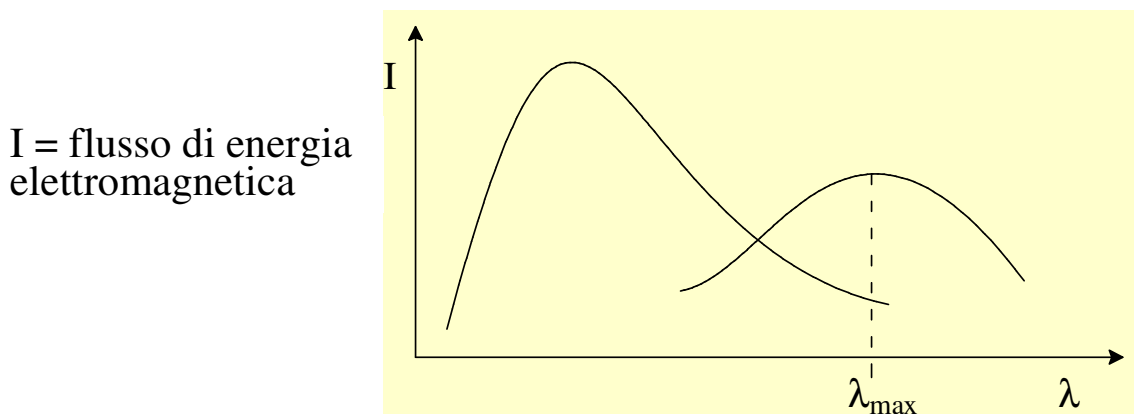
$$q_{s,t} = K'_T \cdot \Delta_{\alpha,\beta} T / L$$

come per la conduzione, ma con  $K'_T$  più grande.



## TRASPORTO DELL'ENERGIA TERMICA

3. **Irraggiamento termico** – La superficie di un corpo emette energia sotto forma di radiazione elettromagnetica. Lo spettro delle lunghezze d'onda ( $\lambda$ ) emesse varia con la T del corpo (nero):



L'energia totale emessa è proporzionale a  $T^4$  :

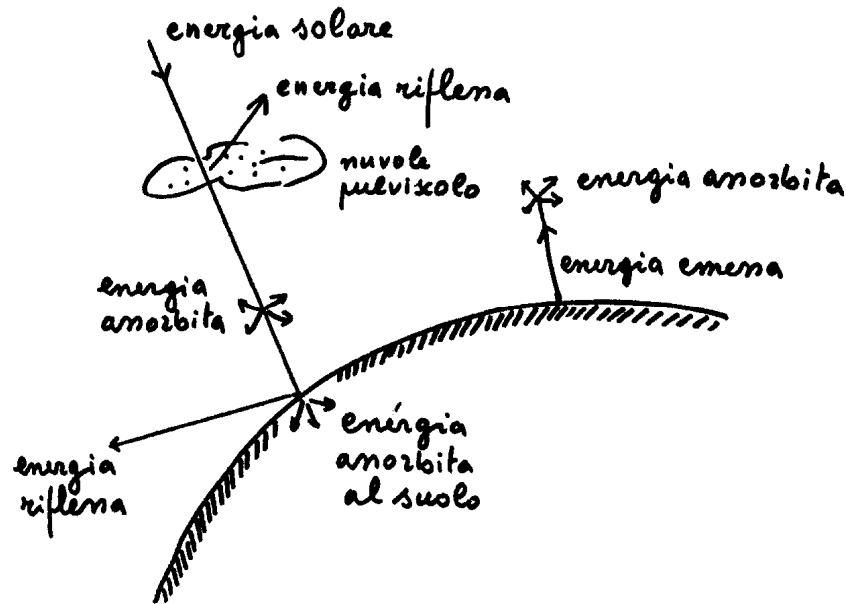
$$I_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} I \, d\lambda = C_{\text{SB}} T^4 \quad (\text{equazione di **Stefan-Boltzmann** )$$

Al diminuire della T la radiazione emessa si sposta verso valori di  $\lambda$  più alti (minore energia):

$$T \cdot \lambda_{\max} = \text{cost} \quad (\text{equazione di **Wien** )$$

La radiazione **solare** (emessa a T molto elevata) contiene radiazione **ultravioletta** in abbondanza, mentre la radiazione emessa dalla superficie **terrestre** è prevalentemente **infrarossa**.

## EFFETTO SERRA

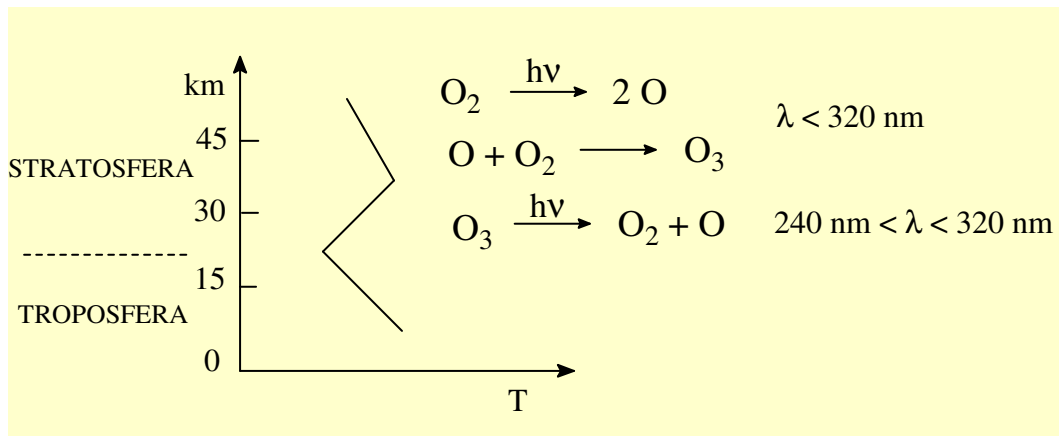


Il costante aumento di temperatura negli ultimi decenni è attribuito da alcuni alla continua immissione di sostanze (principalmente  $\text{CO}_2$ ) nella troposfera, quindi ai processi di combustione dovuti alle attività antropiche (trasporti, riscaldamento, industria, ...). Altri ritengono che la responsabilità sia piuttosto da cercare nella diminuita attività vulcanica, rispetto al secolo precedente, ricordando che il pulviscolo riflette la radiazione solare ed agisce in senso opposto.

Anche sulla entità degli effetti dannosi non vi è accordo. In ogni caso, i gas (serra) contribuiscono all'aumento della temperatura atmosferica ed è opportuno intervenire per limitarne l'immissione.

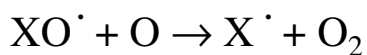
La superficie terrestre emana energia radiante nell'infrarosso. Di notte prevale il raffreddamento, mitigato dal cielo coperto che attenua la dispersione di radiazione negli strati alti. Questo meccanismo viene alterato dalla presenza di gas che assorbono nell'infrarosso, intrappolando energia. In seguito ad urti molecolari si ha poi una termalizzazione dell'energia assorbita (aumento di temperatura della massa gassosa).

## IL PROBLEMA DELL'OZONO



L'assorbimento di radiazione ultravioletta è importante per la sintesi di vitamina D, ma una esposizione troppo lunga ha effetti negativi. Gran parte della radiazione UV viene eliminata da reazioni che coinvolgono l'ozono. E' quindi preoccupante che da alcuni decenni si assista ad una riduzione dello strato di ozono presente in atmosfera.

La condizione di regime che si stabilisce con le tre reazioni indicate sopra è turbata dall'interferenza da parte di specie chimiche (radicali) di natura prevalentemente antropica :



Il radicale  $\text{Cl}^\cdot$  si forma per rottura del legame C-Cl nei **freon** (clorofluorocarburi, CFC), come  $\text{CFCl}_3$ . I freon sono stati largamente usati come propellenti per aerosol o come fluidi per frigoriferi per la scarsa tossicità e difficoltà di combustione.

Anche l'**ossido di azoto** (generato in processi di combustione) può interferire:  $\text{NO}^\cdot + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2^\cdot + \text{O}_2$

I freon raggiungono la stratosfera in concentrazione bassa (alto P.M.), ma hanno comunque effetti molto dannosi a causa della ciclicità delle reazioni. A questo si aggiunge la presenza dello strato di **inversione termica** (causato dalla esotermicità della terza reazione) che ostacola la dispersione negli strati alti.

## IL PROBLEMA DELL'OZONO (2)

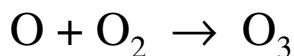
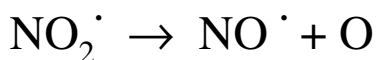
(da Vesilind, Cap. 18, p. 365-367)

In Antartide, dal 1950 al 1986, la concentrazione di ozono è diminuita da 320 a 200 **Dobson** (unità di misura per la quantità totale in una colonna alta come l'atmosfera).

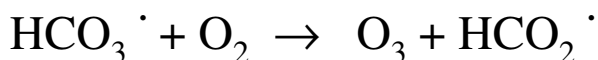
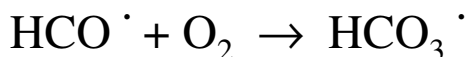
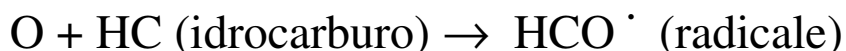
Sfortunatamente, il problema dell'ozono non si limita alla sua crescente **scarsità nella stratosfera**, ma riguarda anche la sua **dannosa presenza nella troposfera**.

O<sub>3</sub> (ossidante e inquinante) non viene immesso direttamente nell'atmosfera (come CO), ma viene prodotto fotochimicamente per reazione con altri inquinanti nell'aria. Da qui, l'origine del termine **inquinamento fotochimico**.

I gas di scarico delle automobili sono i principali responsabili



Altre reazioni sono coinvolte nello **smog fotochimico** :



## INQUINAMENTO TERMICO

Il funzionamento a regime di grossi impianti come le centrali termoelettriche (che rientrano nella categoria delle **macchine termiche**) necessitano di grandi masse di acqua di raffreddamento, che possono essere fornite solo da torrenti o bacini naturali. Il conseguente aumento di temperatura può alterare o compromettere la vita della flora e della fauna.

La **2<sup>a</sup> Legge della Termodinamica** impone che, in un processo ciclico, il calore ( $Q_1$ ) fornito da una sorgente a temperatura  $T_1$  possa essere trasformato in lavoro ( $L$ ) solo parzialmente, poichè una parte ( $Q_2$ ) deve essere dissipata a temperatura ( $T_2$ ) più bassa.

$$Q_1 - Q_2 - L = 0 \quad (1^{\text{a}} \text{ Legge Termod.}, Q \text{ e } L > 0)$$

$$Q_1/T_1 = Q_2/T_2 \quad (2^{\text{a}} \text{ Legge Termod.}, \text{ processo REVERSIBILE})$$

$$\rightarrow Q_2 = Q_1 (T_2/T_1)$$

$$\Lambda = L/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = 1 - (T_2/T_1) \quad (\text{Rendimento massimo})$$

Il rendimento ( $\Lambda$ ) è tanto maggiore quanto più la  $T$  della riserva è alta e la  $T$  dello scarico è bassa. Il rendimento **reale è sempre minore** di quello prevista sopra per processi reversibili (ideali). Inoltre vi sono perdite per attrito.

L'aumento di temperatura ( $\Delta T$ ) causato dal calore  $Q_2$  ceduto al corso d'acqua **per unità di tempo** (Joule/s = Watt) è dato da:

$$\Delta T = Q_2/C_p$$

dove  $C_p$  è la capacità termica (a  $p$  cost.) della massa d'acqua che scorre **per unità di tempo**, ricordando che il **calore specifico** ( $C_p$  per grammo) dell'acqua è  $1 \text{ cal K}^{-1}\text{g}^{-1} = 4.184 \text{ Joule K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ .



## Inquinamento termico - Esercizio

Una centrale termoelettrica fornisce  $10^9$  watt (joule/s) e utilizza una riserva calda a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ed uno stadio di raffreddamento (fiume) a  $10\text{ }^\circ\text{C}$ .

Qual'è la portata minima necessaria per limitare il riscaldamento del corso d'acqua a  $5\text{ }^\circ\text{C}$  ?

Considerando  $Q$ ,  $L$  e massa di  $\text{H}_2\text{O}$  riferiti all'unità di tempo (s) :

$$T_1 = 773\text{ K} ; T_2 = 283\text{ K} \Rightarrow \Lambda = L/Q_1 = 1 - (T_1/T_2) = 0,633$$

$$\Rightarrow Q_1 = 10^9/0.633 = 1,58 \cdot 10^9\text{ j} ; Q_2 = Q_1 - L = 0,58 \cdot 10^9\text{ j}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = \text{massa} \cdot C_s = Q_2/\Delta T$$

$$C_s = 1\text{ cal g}^{-1}\text{ K}^{-1} = 4,184\text{ j g}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \text{massa} &= Q_2/(\Delta T \cdot C_s) = 0,58 \cdot 10^9\text{ j}/(5\text{ K} \cdot 4,184\text{ j g}^{-1}\text{ K}^{-1}) \\ &= 2,8 \cdot 10^7\text{ g} , \text{ ovvero, } 2,8 \cdot 10^4\text{ L (al secondo)} \end{aligned}$$

Per contenere  $\Delta T$  entro  $5\text{ }^\circ\text{C}$  occorre una portata d'acqua di almeno  $2,8 \cdot 10^4\text{ L/s}$ . Questo è un limite inferiore perché in realtà la macchina termica non può funzionare con processi reversibili; il rendimento è quindi minore ( $Q_2$  maggiore).

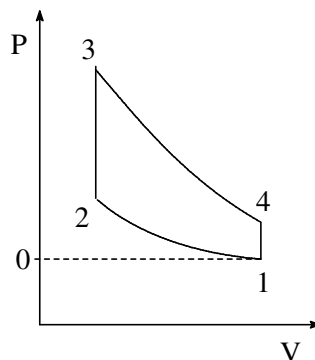
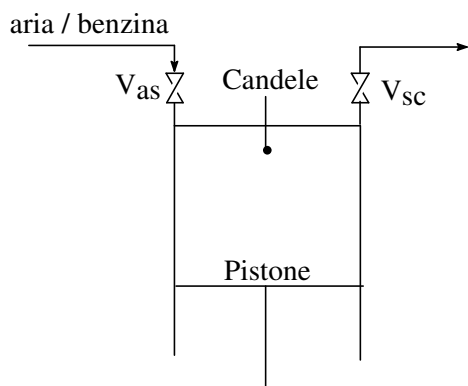
## INQUINAMENTO DA COMBUSTIONE

La combustione di fossili (petrolio, carbone, ...) per industrie, impianti termoelettrici, riscaldamento domestico, trazione veicolare, ecc., immette nell'atmosfera miliardi di tonnellate all'anno di sostanze indesiderate.

- CO<sub>2</sub> : aumento temp. media atmosf. (effetto serra)
- CO : danni alla salute, anche per esposizione a quantità ridotte se per tempi lunghi.
- SO<sub>x</sub> (ossidi di S, in quantità maggiore in carbone e gasolio) : provocano danni respiratori e danno luogo a piogge acide.
- NO<sub>x</sub> : piogge acide e formazione di nitrosammine cancerogene.
- HC (idrocarburi: aldeidi, chetoni, IPA = idrocarburi policiclici aromatici) : cancerogeni.
- Particolato : particelle carboniose che inglobano HC, coinvolti nelle nebbie acide per assorbimento di SO<sub>x</sub> in aria umida; particolarmente pericoloso quello di dimensioni ridotte (µm), perchè penetrano nei bronchi.

Ulteriori effetti dannosi derivano dalle reazioni con la radiazione solare (**inquinamento fotochimico**).

## MOTORI A BENZINA (Ciclo Otto)



Nikolaus August Otto

0-1 : aspirazione ; 1-2 : compressione (adiabatica e revers.) ;  
2-3 : scoppio ; 3-4 : espansione (adiabatica e revers.) ; 4-1-0 : scarico .

Non è un vero e proprio ciclo perchè lo stato iniziale (aria/benzina) non è identico allo stato finale (gas di scarico). Per lo studio termodinamico si adotta un modello dove una certa massa di gas (non reattivo) con la stessa capacità termica della miscela compie un ciclo, ricevendo dall'esterno un calore (Q) nella fase di scoppio pari a quello di combustione.

$$Q_{23} - Q_{41} - L = \Delta U = 0 \quad \longrightarrow \quad L = Q_{23} - Q_{41}$$

Il rendimento

$$\Lambda_{Ot} = L / Q_{23} = 1 - Q_{41}/Q_{23} = 1 - \frac{C_V (T_4 - T_1)}{C_V (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$$

Per processo adiab. rev. :  $T_f/T_i = (V_i/V_f)^\gamma$  , con  $\gamma = C_p/C_v$

Essendo  $V_1=V_4$  e  $V_2=V_3$  , e ponendo  $V_1/V_2 = r_{vO}$  si ottiene :

$$T_1 = T_2 (V_2/V_1)^\gamma \quad ; \quad T_4 = T_3 (V_3/V_4)^\gamma = T_3 (V_2/V_1)^\gamma$$

$$\longrightarrow \quad \Lambda_{Ot} = 1 - \frac{1}{r_{vO}^{\gamma-1}} \quad \text{Nota : per gas id. diat. ad alta T, } \gamma = 1.333 ;$$

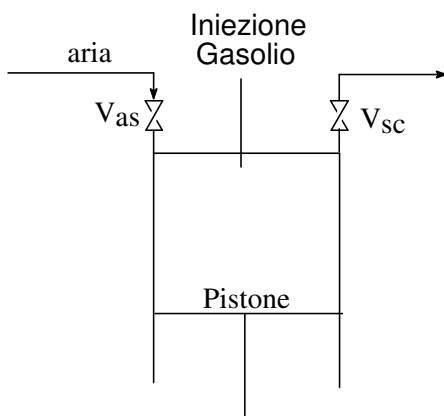
$\Lambda_{Ot}$  aumenta quindi con  $r_{vO}$  ; non è però possibile aumentare  $r_{vO}$  a piacere poichè al diminuire di  $V_2$  si ha detonazione (per aumento di T). Da qui la necessità di antidetonanti (ciascuno con i propri inconvenienti).

N.O. è posto =0 per n-pentano (scarsa resistenza a detonazione) e =100 per isoottano che detona per valori alti di  $r_{vO}$  ; il GPL (propano e butano) e il metano che hanno N.O.>100 sono quindi indicati per un migliore rendimento e, inoltre, producono gas di scarico meno inquinanti.

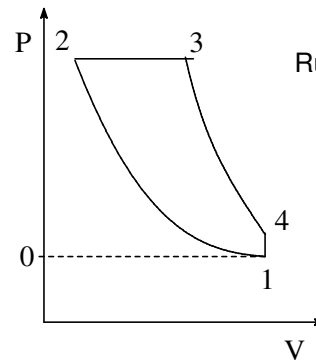
## MOTORI A GASOLIO (Ciclo Diesel)



Rudolf Diesel - 1883



$$P_2 = 40 \text{ atm.}; T_2 = 600 \text{ }^\circ\text{C}$$



0-1 : aspirazione aria ; 1-2 : compressione aria (adiab., rev.) ;  
 2-3 : iniezione gasolio e parz. espans. ; 3-4 : espansione (adiab., rev.) ;  
 4-1-0 : scarico .

I motori a gasolio superano il problema della detonazione perchè la fase di compressione opera solo sull'aria. Nello stadio 2-3, iniezione e combustione avvengono mentre il cilindro è già in espansione, a pressione circa costante.

$$Q_{23} - Q_{41} - L = \Delta U = 0 \quad \longrightarrow \quad L = Q_{23} - Q_{41}$$

$$\Lambda_{Di} = L / Q_{23} = 1 - Q_{41}/Q_{23} = 1 - \frac{C_v (T_4 - T_1)}{C_p (T_3 - T_2)} = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{\gamma \cdot (T_3 - T_2)}$$

In questo caso:  $V_4 = V_1$  ;  $P_2 = P_3$  ;  $P_2 V_2 / T_2 = P_3 V_3 / T_3$

e si pone :  $\alpha = V_3 / V_2$  ;  $r_{vo} = V_1 / V_2$

$$\longrightarrow T_3 = \alpha T_2 ; (T_3 - T_2) = T_2 (\alpha - 1)$$

$$T_4 = T_3 (V_3 / V_1)^{\gamma-1} = T_3 (V_3 / V_2 \cdot V_2 / V_1)^{\gamma-1} = T_3 (\alpha \cdot V_2 / V_1)^{\gamma-1} =$$

$$= T_2 \cdot \alpha^\gamma \cdot (V_2 / V_1)^{\gamma-1} ; T_1 = T_2 (V_2 / V_1)^{\gamma-1}$$

$$\longrightarrow T_4 - T_1 = \frac{T_2}{r_{vo}^{\gamma-1}} (\alpha^\gamma - 1)$$

$$\Lambda_{Di} = 1 - \frac{1}{r_{vo}^{\gamma-1}} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{(\alpha^\gamma - 1)}{(\alpha - 1)} \quad \longrightarrow \quad \text{circa} = 1.14$$

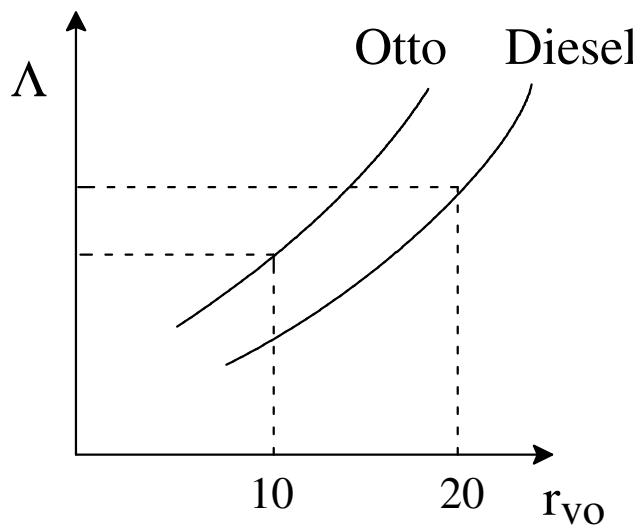
con  $\alpha = 2$  e  $\gamma = 8/6$

## RENDIMENTO MOTORI A BENZINA E DIESEL

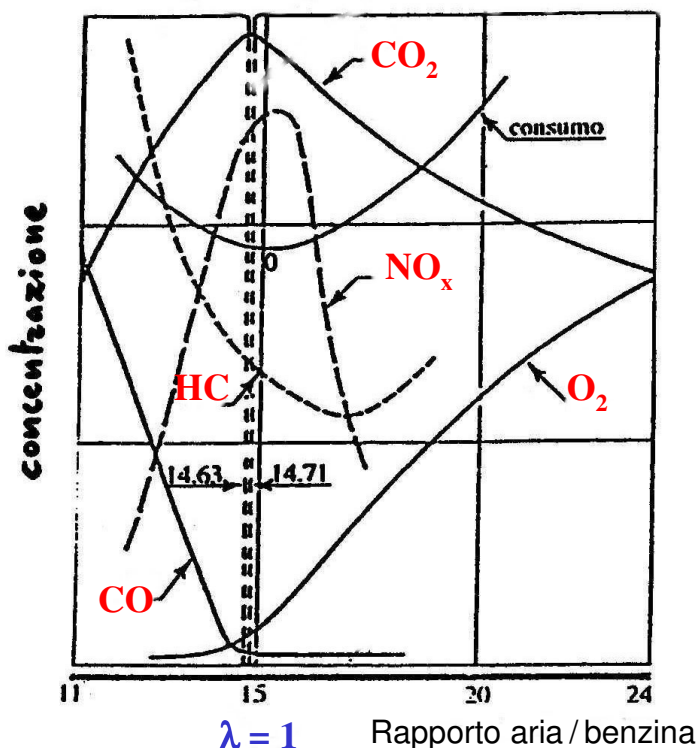
$$\Lambda_{Ot} = 1 - \frac{1}{r_{vo}^{\gamma-1}}$$

$$\Lambda_{Di} = 1 - \frac{1}{r_{vo}^{\gamma-1}} \times \frac{1}{\gamma} \times \frac{\alpha^\gamma - 1}{\alpha - 1} \rightarrow \text{circa} = 1.14 \text{ con } \alpha = 2 \text{ e } \gamma = 4/3$$

A parità del rapporto volumetrico è quindi superiore il rendimento del motore a benzina, ma il Diesel è favorito dalla possibilità di raggiungere alti rapporti volumetrici ( $> 20$ ) poiché viene compressa solo l'aria e non vi sono problemi di detonazione.



## Immissioni nell'atmosfera da veicoli a motore



Il rapporto stechiometrico aria/benzina ( $\lambda=1$ ) si ha quando il rapporto in massa è 14,7.

Questa è la condizione di minore consumo. L'alimentazione a carburatore causa scostamenti sensibili da  $\lambda=1$ , a differenza di quella a iniezione elettronica.

Nei motori a benzina, il benzene e altri aromatici (additivi antidetonanti) incombusti possono essere abbattuti con catalizzatori ossidanti (leghe Pt-Rh) detti trivalenti perché abbattano HC, CO e NO<sub>x</sub>. E' però importante mantenere il rapporto aria/benzina vicino a quello stechiometrico ( $\lambda=1$ , rapporto in massa = 14.7).

Le marmitte catalitiche presentano comunque alcuni inconvenienti, tra cui : scarsa efficacia durante l'avviamento e quando il motore è al minimo(come nel traffico urbano); rilascio di metalli pesanti sospetti di produrre effetti nocivi sulla salute; possibilità di "avvelenamento" (perdita di efficacia); alto costo.

### Composizione gas di scarico autoveicoli (benzina e Diesel)

Inquinante	minimo	acceleraz.	regime	deceleraz.
CO (%)	4-9	0-8	1-7	2-9
HC (ppm)	500-1000	50-80	200-800	3000-12000
NO <sub>x</sub> (ppm)	10-50	1000-4000	1000-3000	5-50

### Composizione gas di scarico (unità arbitrarie comparative)

Tipo	CO	HC	NO <sub>x</sub>	Particolato
Benzina	12	2.5	1.5-3	0.002-0.008
Diesel	1.2-1.7	0.25-0.75	0.75-1.2	0.2-0.4

Il Diesel è meno inquinante perchè alimentato con miscela povera (alto valore di  $\lambda$ ); gli inquinanti CO e HC vengono ulteriormente ridotti con catalizzatori (ossidanti) bivalenti; il motore a gasolio ha però lo svantaggio di grandi emissioni di **particolato**.

In definitiva, sono molto più "puliti" metano e GPL che hanno un minore peso molecolare e non necessitano di antidetonanti.