## **TERMODINAMICA**

- Bilancio di massa:  $\dot{m}=\sum \dot{m}^{in}-\sum \dot{m}^{out},$  con  $\dot{m}=\frac{dm}{dt}$  la portata di massa
- Legge dei gas perfetti: PV = nRT
- Lavoro di espansione/compressione:  $\underline{W}_{ec} = -\int PA \, dx = -\int P \, dV$
- Lavoro di flusso:  $\underline{\dot{W}}_{flow} = (P\dot{V})^{in}\dot{m}^{in} (P\dot{V})^{out}\dot{m}^{out}$
- Lavoro di shaft (rotazione):  $W_{shaft} = \int V dP$
- Flusso di calore:  $\dot{Q} = \frac{dU}{dT}$ , con U l'energia interna
- Bilancio di energia per un sistema chiuso (1° principio TD):  $\Delta U = Q + W_{ec}$
- Bilancio di energia in stato stazionario di un sistema aperto:  $0 = \sum [U + PV + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c}]^{in}\dot{m}^{in} \sum [U + PV + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c}]^{out}\dot{m}^{out} + \dot{\underline{Q}} + \underline{\dot{W}}_S$
- Entalpia:  $H \equiv U + PV = Q + W_S$
- Relazione di Mayer:  $C_p = R + C_v$ , con  $C_p \equiv (\frac{dH}{dT})_{P=cost.}$  e  $C_v \equiv (\frac{dU}{dT})_{V=cost.}$
- Energia interna ed Entalpia per gas ideali:  $\Delta U = \int C_v(T) dT$  e  $\Delta H = \int C_p(T) dT$
- Equazioni per un processo reversibile in un sistema chiuso per un gas ideale:
  - in funzione di T e V:  $dW = -RT\frac{dV}{V}$ ;  $dQ = C_v dT + RT\frac{dV}{V}$
  - in funzione di T e P:  $dW = -RdT + RT\frac{dP}{P}$ ;  $dQ = C_P dT RT\frac{dP}{P}$
  - in funzione di V e P: dW = -PdVT;  $dQ = \frac{c_V}{r(VdP)} + \frac{C_p}{R(PdV)}$
- Processo isotermico (T cost.):

$$-\Delta U = \Delta H = 0$$

$$-W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$-Q = \Delta U - W = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$-\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

• Processo isobaro (P cost.):

$$-\Delta U = \int C_v(T) dT = nC_v(T_2 - T_1)$$

$$-\Delta H = \int C_p(T) dT = nC_p(T_2 - T_1)$$

$$-W = -P(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$$

$$-Q = \Delta U - W = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$$

$$-\Delta S = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

• Processo isocoro (V cost.):

$$-\Delta U = \int C_v(T) dT = nC_v(T_2 - T_1)$$

$$-\Delta H = \int C_n(T) dT = nC_n(T_2 - T_1)$$

$$-W = -PdV = 0$$

$$-Q = \Delta U - W = \Delta H = nC_v(T_2 - T_1)$$

$$-\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln \frac{P_2}{P_1}$$

• Processo adiabatico (Q = 0):

$$- \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_v}} \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{R}{C_p}} \quad \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{C_p}{C_v}}$$

$$- \Delta U = \int C_v(T) dT = nC_v(T_2 - T_1)$$

$$- \Delta H = \int C_p(T) dT = nC_p(T_2 - T_1)$$

$$- W = \Delta H = \int C_v(T) dT = nC_v(T_2 - T_1)$$

$$- \Delta Q = 0$$

$$- \Delta S = 0$$

- Entropia:
  - Macroscopica:  $dS = \frac{dQ_{rev}}{T_{sus}}$
  - Microscopica:  $S_i = k \ln p_i$  oppure  $\Delta S = k \ln \frac{p_2}{p_1}$ , dove  $p_i$  è il numero di microstati e  $k = \frac{R}{Na}$  è la costante di Boltzmann

## TRASPORTO BIOLOGICO

- Densità molare:  $\rho = \frac{n}{V}$
- Densità di massa:  $\rho = \frac{m}{V}$
- Frazione molare:  $x_i = \frac{n_i}{n_{TOT}} = \frac{p_i}{p_{TOT}} = \frac{C_i}{C_{TOT}}$
- Frazione di massa:  $x_i = \frac{m_i}{m_{TOT}}$
- $\bullet$  Concentrazione di massa soluto:  $C_i = \frac{m_i}{V_{soluzione}}$
- Concentrazione molare soluto:  $C_i = \frac{\rho}{MW} = \frac{n_i}{V_{soluzione}}$ , con MW il peso molecolare
- Portata molare:  $M_i = -Q(C_i^{out} C_i^{in})$
- Viscosità cinematica:  $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ , con  $\mu$  la viscosità dinamica e  $\rho$  la densità
- Numero di Reynolds:  $Re = \frac{\rho L v}{\mu} = \frac{L v}{\nu}$ , dove L e v sono rispettivamente la lunghezza e la velocità caratteristiche. Se Re < 2100 il flusso è laminare, se Re > 4000 il flusso è turbolento.
  - Condotto cilindrico: L= diametro e  $v=\langle v\rangle$ , quindi  $Re=\frac{\rho d\langle v\rangle}{\mu}$  ( $v_{max}=\frac{\Delta Pr^2}{4\mu L}$  e siccome  $\langle v\rangle=\frac{1}{2}v_{max}\to Q=\frac{\Delta Pr^4}{8\mu L}$  che è l'equazione di Poiseuille)
  - Condotto rettangolare:  $L = D_h = \frac{2wh}{w+h}$  diametro idraulico e  $v = \langle v \rangle$ , con w la larghezza del condotto e h l'altezza; quindi  $Re = \frac{\rho D_h \langle v \rangle}{\mu}$  ( $v_{max} = \frac{\Delta P h^2}{8\mu L}$  e siccome  $\langle v \rangle = \frac{2}{3} v_{max} \rightarrow Q = \langle v \rangle wh$ )
- Numero di Peclet:  $Pe = \frac{vL}{D_{ij}}$ , dove L e v sono rispettivamente la lunghezza e la velocità caratteristica,  $D_{ij}$  il coefficiente di diffusione molecolare. Se Pe < 1, è maggiore la diffusione rispetto alla convezione, se Pe > 1, domina la convezione.
- Stream lines:  $\frac{dr}{\mathbf{v}} = \frac{dx}{v_x} = \frac{dy}{v_y} = \frac{dz}{v_z}$ , dove  $\mathbf{v}$  è il campo di velocità costante.
- Sheer stress (Legge di Newton sulla viscosità):  $\tau_{yx} = \frac{\mu}{\gamma_x} = \mu \frac{dv_x}{dy}$ , dove  $\gamma_x$  è lo shear rate e  $\tau_{yx}$  è lo sforzo di taglio perpendicolare a y nella direzione di x.
  - In un piano scorrevole:  $\tau_{yx} = \frac{\mu v}{h}$
  - In un condotto rettangolare:  $\tau_{yx} = \frac{-\Delta P}{L}y\mid_{y=-\frac{h}{2}} = \frac{\Delta Ph}{2L}$

- In un condotto cilindrico:  $\tau_{rz} = \frac{-\Delta Pr}{2L}$
- Reologia dei fluidi non newtoniani, viscosità apparente:  $\eta_{app} = \frac{\tau_{yx}}{\gamma_x} = m|\gamma_x|^{n-1}$  (se n=1 il fluido è newtoniano con  $m=\mu$ , se n<1 è un fluido pseudoplastico, se n>1 è un fluido dilatante).
- Reologia e flusso del sangue, misurazione della viscosità del sangue:  $\gamma_r = \frac{dv_z}{dr} \approx \frac{\langle v \rangle}{2R} = \frac{Q}{2\pi R^3}$ , con R il raggio del condotto. Il rapporto  $\frac{Q}{2\pi R^3}$  è la velocità ridotta U, allora  $\gamma_r = kU$ , dove k è una costante che per i fluidi newtoniani vale k=8
- Diffusione in soluzioni concentrate:  $J_{ix} = \frac{-D_{ij}C}{RT}\nabla(\mu_i)$ , con  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$  il potenziale chimico del componente i-esimo e  $a_i = \gamma \cdot x_i$  l'attività del componente i-esimo. Quindi  $J_{ix} = \frac{-D_{ij}C}{RT}\nabla(\ln\gamma \cdot x_i)$ .
- Diffusione nel gas:  $N_1 = -CD_{ij}\nabla(x_1) + (N_1 + N_2)$ . Di solito  $N_2 = 0$ , quindi  $N_{1y} = \frac{-CD_{ij}}{1-x_1} \cdot \frac{dx_1}{dy}$ .  $\frac{dx_1}{1-x_1} = \ln(1-x_1) = C_1y + C_2$  che si trovano con le condizioni al contorno.
- Prima legge di Fick per soluzioni diluite:  $J_{ix}$ (o  $N_{ix}$ , per v=0)=  $-D_{ij}\frac{dC}{dx}$  (in tutte le direzioni si considera il gradiente di concentrazione).
  - Per gas ideali:  $J_i = -CD_{ij}\nabla(x_i)$
  - Quando c'è la convezione oltre alla diffusione:  $N_i = -D_{ij}\nabla(C_i) + C_i\mathbf{v_s}$ , con  $\mathbf{v_s}$  la velocità del solvente.
- Diffusione in stato stazionario in una dimensione: In coordinate rettangolari  $\frac{\delta C_i}{\delta t}$  =  $\frac{-\delta N_{ix}}{\delta x} + R_i$ , con  $R_i$  le reazioni chimiche.
- Diffusione in stato stazionario in una dimensione (seconda legge di Fick):  $\frac{\delta C_i}{\delta t} = \frac{\delta^2 C_i}{\delta t^2}$ In stato stazionario il primo membro è nullo perché è tutto costante rispetto al tempo; se quindi il primo membro è uguale a zero, anche la derivata seconda è uguale a zero e quindi  $C_i = Ax + B$ e A e B sono costanti che si trovano con le condizioni al contorno. Si trova che il flusso diffusivo del soluto attraverso le membrane è:  $N_{ix} = -D_{i,eff} \frac{dC_i}{dx} = \frac{D_{i,eff}(\phi)}{L \cdot (C_0 - C_L)}$
- Pressione valida solo per flussi laminari di fluidi newtoniani:  $\Delta P = 32\mu \langle v \rangle \frac{L}{D^2}$ , con Dil diametro del condotto.
- Conservazione della massa/materia, equazione di continuità:  $\frac{\delta \rho}{\delta t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v})$
- Conservazione della massa per fluidi incomprimibili:  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \ (\rho \ \text{è costante})$
- Conservazione della massa per una miscela, bilancio in termini molari:  $\frac{\delta C_i}{\delta t} = -\nabla$ .  $N_i + R_i$
- Conservazione della massa per soluzioni diluite:  $\frac{\delta C_i}{\delta t} + \mathbf{v} \cdot \nabla(C_i) = D_{ij} \nabla^2(C_{ij}) + R_i$
- Flusso diffusivo e convettivo allo strato limite:  $N_{iy}(y=0) \sim \frac{D_{ij}C_0}{L} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{\frac{1}{2}}$ . In termini di coefficiente di trasporto medio di materia  $N_{iy}(y=0)=km\cdot\Delta C_i$
- Coefficiente di trasporto di materia medio:  $k_m = \frac{1}{S} \int_S k_{loc} dS$ 
  - $\underline{k_{loc}}$  di flussi laminari lungo un piatto piano:  $0.323 \frac{D_{ij}}{z} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{\frac{1}{2}}$
  - $\underline{k_{loc}}$  di flussi laminari in un cilindro:  $3.657 \frac{D_{ij}}{diametro}$
  - $\underline{k_{loc}}$  di flussi laminari in un canale:  $3.1058 \frac{D_{ij}}{4H} \cdot (\frac{\langle v \rangle H^2}{4D_{ij}z})^{\frac{1}{3}}$ , con 2H l'altezza del canale
- Legge di Henry
  - in funzione della concentrazione molare del soluto: C=kP

- in funzione della frazione molare del soluto: P = kx, dove P è la pressione parziale

## • Trasporto di massa attraverso le membrane

- portata molare del sangue:  $dM_i = -Q_S dC_{iS}$
- portata molare del dializzato:  $dM_i = Q_D dC_{iD}$  (caso equicorrente col sangue),  $dM_i = -Q_D dC_{iD}$  (caso controcorrente col sangue)
- portata molare dello scambio attraverso la membrana:  $dM_i = k_0(C_{iS} C_{iD})dA_m$  con  $k_0$  il coefficiente di trasporto di massa (conduttanza), il cui reciproco (resistenza) è  $\frac{1}{k_0} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{P_m} + \frac{1}{k_S}$ , dove  $k_D$  è la conduttanza del dializzato,  $k_S$  la conduttanza del sangue e  $P_m$  la permeabilità della membrana

## • Velocità di reazione

- Definizione:  $R_i = \frac{dN_i}{Vdt} = \frac{dC_i}{dt}$ , con V il volume che può essere sostituito con la superficie S a seconda del sistema considerato
- In stato stazionario:  $-R_i = \frac{Q(C_{i0} C_i)}{V}$
- Cinetica di reazione:  $R=kC_A^aC_B^bC_C^c$  (gli esponenti si trovano con  $a=\frac{\ln R}{\ln C_A})$
- Reazioni di primo ordine (del tipo  $A \to B + C$ ):  $\frac{-dC_A}{dt} = k_1 C_A$
- Reazioni del secondo ordine (del tipo  $A+A\to A_2$ ):  $\frac{-dC_A}{dt}=k_2C_A^2$
- Reazioni del secondo ordine (del tipo  $A + B \rightarrow AB$ ):  $\frac{-dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B$
- Reazioni reversibili (del tipo  $A+B\leftrightarrow C$ ):  $\frac{-dC_C}{dt}=k_2C_AC_B-K_{-1}C_C$
- Reazioni sequenziali (del tipo  $A \to B \to C$ ):  $\frac{-dC_A}{dt} = k_1 C_A$ ;  $\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A k_2 C_B$ ;  $\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$
- Equazione di Michaelis-Menten (cinetiche enzimatiche):  $R_S = \frac{R_{max}C_s}{K_M} + C_S$ , con  $K_M = k_{-1}\frac{+k_2}{k_1}$
- Bilancio di materia per il substrato:  $\frac{\delta C_i}{\delta t} = R_S$