

TERMODINAMICA

Bilancio di massa $\dot{m} = \sum \dot{m}^{IN} - \sum \dot{m}^{OUT}$ con $\dot{m} = dm/dt$ portata di massa

Legge dei gas perfetti $PV=nRT$

Lavoro di espansione/compressione $W_{EC} = - \int P dV$

Lavoro di shaft (rotazione) $W_s = - \int V dP$

Lavoro di flusso $W_{flow} = (PV)^{in} \dot{m}^{in} - (PV)^{out} \dot{m}^{out}$

Flusso di calore $\dot{Q} = dU/dt$ con U energia interna

Bilancio di energia in un sistema chiuso (1mo principio TD): $\Delta U = Q + W_{EC}$

Bilancio di energia in stato stazionario di un sistema aperto

$$0 = \sum [U + PV + v^2/2g_c + gz/g_c]^{IN} \dot{m}^{IN} - \sum [U + PV + v^2/2g_c + gz/g_c]^{OUT} \dot{m}^{OUT} + \dot{Q} + \dot{W}_s$$

Entalpia $H \equiv U + PV = Q + W_s$

Relazione di Mayer $C_p = R + C_v$ con $C_p \equiv (dH/dT)_{P, \text{cost}}$ e $C_v \equiv (dU/dT)_{V, \text{cost}}$

Energia interna e 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: $dW = -RT dV/V$; $dQ = C_v dT + RT dV/V$
- In funzione di T e P: $dW = -R dT + RT dP/P$; $dQ = C_p dT - RT dP/P$
- In funzione di V e P: $dW = -P dV$; $dQ = C_v/R^* (V dP) + C_p/R^* (P dV)$

Processo isotermico (T cost)

- $\Delta U = \Delta H = 0$
- $Q = -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(P_2/P_1)$
- $W = nRT \ln(V_2/V_1) = -nRT \ln(P_2/P_1)$ [$Q = -W$]
- $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = nR \ln(P_1/P_2)$

Processo isobaro (P cost)

- $\Delta U = \int C_v(T) dT$
- $\Delta H = \int C_p(T) dT = Q$
- $W = -R(T_2 - T_1) = -P(V_1 - V_2)$

Processo isocoro (V cost)

- $\Delta U = \int C_v(T) dT = Q$
- $\Delta H = \int C_p(T) dT$
- $W = 0$

Processo Adiabatico (Q=0)

- $\Delta Q = 0$
- $T_2/T_1 = (V_1/V_2)^{R/C_v}$; $T_2/T_1 = (P_2/P_1)^{R/C_p}$; $P_2/P_1 = (V_1/V_2)^{C_p/C_v}$
- $W = \Delta U = \int C_v(T) dT$
- $\Delta H = \int C_p(T) dT$
- $\Delta S = 0$

Entropia

- **Macroscopica** $dS \equiv dQ_{rev}/T_{sys}$
- **Microscopica** $S_i \equiv k \ln(p_i)$ oppure $\Delta S \equiv k \ln(p_2/p_1)$ dove p_i è il numero di microstati e $k = R/N_A$ è la costante di Boltzmann

TRASPORTO BIOLOGICO

Densità molare $\rho = n/V$

Densità di massa $\rho = m/V$

Frazione molare $x_i = n_i/n_{\text{tot}} = p_i/p_{\text{tot}} = C_i/C_{\text{tot}}$ con p pressione parziale

Frazione di massa $x_i = m_i/m_{\text{tot}}$

Concentrazione di massa soluto $C_i = m_i/V_{\text{soluzione}}$

Concentrazione molare soluto $C_i = \rho/MW$ con MW peso molecolare oppure $C_i = n_i/V_{\text{soluzione}}$

Portata molare $M_i = -Q(C_i^{\text{OUT}} - C_i^{\text{IN}})$

Viscosità cinematica $\nu = \mu/\rho$ con μ viscosità dinamica e ρ densità

Numero di Reynolds $Re = \rho L v / \mu = L v / \nu$ dove L e v sono rispettivamente la lunghezza e la velocità caratteristiche (forze inerziali/volume ÷ forze viscosi/volume)

- **Condotto cilindrico:** $L = \text{diametro}$, $v = \langle v \rangle$ quindi $Re = \rho d \langle v \rangle / \mu$ ($v_{\text{max}} = \Delta P r^2 / 4 \mu L$ con r raggio del cilindro,

$\langle v \rangle = v_{\text{max}}/2$, $Q = \Delta P r^4 / 8 \mu L$ che è l'**EQUAZIONE DI POISEUILLE**)

- **Condotto rettangolare:** $L = D_h = \text{diametro idraulico} = 2wh/w+h$ e $v = \langle v \rangle$ w è la larghezza del condotto e h l'altezza quindi $Re = \rho D_h \langle v \rangle / \mu$ (la $v_{\text{max}} = \Delta P h^2 / 8 \mu L$ e $\langle v \rangle = 2v_{\text{max}}/3$, la portata è $Q = \langle v \rangle wh$)

se $Re < 2100$ è un flusso laminare, se $Re > 4000$ è un flusso turbolento

Numero di Peclet $Pe = vL/D_{ij}$ (se $Pe < 1$ allora è maggiore la diffusione rispetto alla convezione, se $Pe \rightarrow 0$ allora domina la diffusione)

Stream lines $dr/v = dx/v_x = dy/v_y = dz/v_z$ dove \mathbf{v} è campo di velocità costante

Shear stress (Legge di Newton della viscosità) $\tau_{yx} = \mu \gamma_x = \mu dv_x/dy$ dove γ_x è lo shear rate e τ_{yx} è lo shear stress o sforzo di taglio perpendicolare a y nella direzione di x

- **In un piano scorrevole:** $\tau_{yx} = \mu v/h$ con v velocità con cui scorre il piano(?)

- **Condotto rettangolare:** $\tau_{yx} = \frac{-\Delta P}{L} y|_{y=-h/2} = \Delta P h/2L$

- **Condotto cilindrico:** $\tau_{rz} = -\Delta P r/2L$ con r raggio del cilindro

Reologia dei fluidi non newtoniani: viscosità apparente $\eta_{\text{app}} = \tau_{yx} / \gamma_x$

$\eta_{\text{app}} = m|\gamma_x|^{n-1}$ (se $n=1$ allora è un fluido newtoniano con $m=\mu$ se $n < 1$ è un fluido pseudoplastico, se $n > 1$ allora è un fluido dilatante)

Reologia e flusso del sangue: misurazione della viscosità del sangue $\gamma_r = dv_z/dr = \langle v \rangle / 2R = Q/2\pi R^3$ con R raggio condotto. Il rapporto $Q/2\pi R^3$ è la *velocità ridotta* U allora $\gamma_r = kU$ dove k è costante e per fluidi newtoniani, $k=8$

Diffusione in soluzioni concentrate $J_{ix} = -D_{ij} C_i / RT \cdot \nabla(\mu_i)$ con $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$ potenziale chimico del componente i -esimo e $a_i = \gamma_i x_i$ attività del componente i -esimo

Quindi $J_{ix} = -D_{ij} C_i \nabla(\ln(\gamma_i x_i))$

Diffusione nei Gas $N_1 = -CD_{ij} \nabla(x_1) + (N_1 + N_2)$ [es evaporazione liquido con pareti]. Di solito $N_2 = 0$ (flusso d'aria ad es) quindi $N_{1y} = -CD_{ij} / (1-x_1) dx_1/dy$.

$dx_1/(1-x_1) = \ln(1-x_1) = -C_1 y + C_2$ che si trovano con le condizioni al contorno.

Prima legge di Fick per soluzioni diluite $J_{ix}(o N_{ix} \text{ per } v=0) = -D_{ij} dC/dx$ (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 la diffusione:** $N_i = -D_{ij} \nabla(C_i) + C_i \mathbf{v}_s$, \mathbf{v}_s è la velocità del solvente

Diffusione in stato-stazionario in una dimensione

- Coordinate rettangolari: $\delta C_i / \delta t = -\delta N_{ix} / \delta x + R_i$ con R_i reazioni chimiche

Diffusione in stato stazionario in una dimensione (seconda legge di Fick)

$\delta C_i / \delta t = D_{ij} \delta^2 C_i / \delta t^2$ (quindi con reazioni chimiche $R_i = 0$)

Ma in stato stazionario il primo membro è 0 perché è tutto costante rispetto al tempo

[es diffusione in stato stazionario tra membrane]

Se quindi il primo membro è uguale a zero, anche la derivata seconda è uguale a zero quindi $C_i = Ax + B$ e A e B costanti si trovano con le condizioni al contorno

Si trova quindi che il **flusso diffusivo del soluto attraverso le membrane** $N_{ix} = -D_{i,eff} dC_i/dx = D_{i,eff}(\phi)/L \cdot (C_0 - C_L)$

Pressione valida solo per flusso laminari di fluidi Newtoniani $\Delta P = 32\mu \langle v \rangle L/D^2$ con D diametro del condotto

Conservazione della massa/materia: equazione di continuità $\delta \rho / \delta t = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v})$

Conservazione della massa per fluidi incomprimibili $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ (ρ è costante)

Conservazione della massa per una miscela (bilancio in termini molari) $\delta C_i / \delta t = -\nabla \cdot \mathbf{N}_i + R_i$

Conservazione della massa per soluzioni diluite $\delta C_i / \delta t + \mathbf{v} \cdot \nabla (C_i) = D_{ij} \nabla^2 (C_i) + R_i$

Conservazione del momento lineare: equazioni di Navier-Stokes (in tre dimensioni e per un fluido newtoniano incomprimibile) (su Ipad, L22)

Fattore di frizione di Fanning $f = \Delta P \cdot D / 2 \rho \langle v \rangle^2 L$ (per flussi laminari $f = 16/Re$ [$Re < 2100$], per flussi turbolenti $f = 0.079/Re^{0.25}$ [$Re > 4000$])

Flusso diffusivo e convettivo allo strato limite (strato vicino all'oggetto che si muove grazie al No-Slip cioè l'aderenza delle particelle ai bordi) $N_{iy}(y=0) \sim D_{ij} C_0 / L \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{1/2}$

- In termini del coefficiente di trasporto medio di materia $N_{iy}(y=0) = k_m \cdot \Delta C_i$

Coefficiente di trasporto di materia medio $k_m = 1/S \int_S k_{loc} dS$

- k_{loc} di flussi laminari lungo un piatto piano: $0.323 D_{ij} / z (Re)^{1/2} (Sc)^{1/3}$ dove $Re = \langle v \rangle z / \nu$ e $Sc = \nu / D_{ij}$ (ci può essere espresso il numero di Sherwood in funzione di Re e Sc secondo $Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c$ che rappresenta il rapporto tra il coefficiente di scambio di materia k_{loc} lungo L e il coefficiente diffusivo D_{ij} cioè $Sh = k_{loc} L / D_{ij}$)

- k_{loc} di flussi laminari in un cilindro: $3.657 D_{ij} / \text{diametro}$

- k_{loc} di flussi laminare in un canale: $3.1058 D_{ij} / 4H \cdot (\langle v \rangle H^2 / 4 D_{ij} z)^{1/3}$ con $2H = \text{altezza del canale (rettangolare?)}$

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 coefficiente di trasporto di massa (conduttanza), il cui reciproco, la resistenza è $1/k_0 = 1/k_D + 1/P_m + 1/k_S \Rightarrow R_0 = R_D + R_m + R_S$ con k_D quella del dializzato, k_S quella del sangue e P_m è la permeabilità della membrana

Velocità di reazione

- Definizione: $R_i = dN_i / V dt = dC_i / dt$ con V volume (può essere sostituito con S superficie a seconda del sistema considerato)

- In stato-stazionario: $-R_i = Q(C_{i0} - C_i) / V$

- Cinetica di reazione: $R = k C_A^a C_B^b C_C^c$ (l'esponente a si trova con $a = \ln(R) / \ln(C_A)$ vale lo stesso per b; k è costante rispetto alla temperatura)

- Reazioni di primo ordine (del tipo $A \rightarrow B + C$): $-dC_A / dt = k_1 C_A$

- Reazioni di secondo ordine (del tipo $A + A \rightarrow A_2$): $-dC_A / dt = k_2 C_A^2$

- Reazioni di secondo ordine (del tipo $A + B \rightarrow AB$): $-dC_A / dt = k_2 C_A C_B$

- Reazioni reversibili (del tipo $A + B \leftrightarrow C$): $dC_C / dt = k_2 C_A C_B - k_{-1} C_C$

- Reazioni sequenziali (del tipo $A \rightarrow B \rightarrow C$):

$$-dC_A / dt = k_1 C_A \quad dC_B / dt = k_1 C_A - k_2 C_B \quad dC_C / dt = k_2 C_B$$

Equazione di Michaelis-Menten (Cinetiche Enzimatiche) $R_S = R_{max} C_S / K_M + C_S$ con $K_M = k_{-1} + k_2 / k_1$ costante di M-M. (Se $C_S \ll K_M \Rightarrow R_S = R_{max} C_S / K_M$; se $C_S \gg K_M \Rightarrow R_S = R_{max}$)

Bilancio di materia per il substrato $\delta C_i / \delta t = R_S$

Regolazione dell'attività enzimatica (su ultime pagine delle ultime slides L33/L35, i 3 tipi)