

## 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:**  $\underline{W}_{ec} = - \int P A dx = - \int P dV$
- **Lavoro di flusso:**  $\dot{\underline{W}}_{flow} = (P\dot{V})^{in}\dot{m}^{in} - (P\dot{V})^{out}\dot{m}^{out}$
- **Lavoro di shaft (rotazione):**  $\underline{W}_{shaft} = \int V dP$
- **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:**  $0 = \sum [U + PV + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c}]^{in}\dot{m}^{in} - \sum [U + PV + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c}]^{out}\dot{m}^{out} + \dot{Q} + \dot{W}_S$
- **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:  $dW = -PdV$ ;  $dQ = \frac{C_v}{\gamma(VdP)} + \frac{C_p}{R(PdV)}$
- **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.):**
  - $\Delta U = \int C_v(T) dT = nC_v(T_2 - T_1)$
  - $\Delta H = \int C_p(T) dT = nC_p(T_2 - T_1)$
  - $W = -PdV = 0$
  - $Q = \Delta U - W = \Delta H = nC_v(T_2 - T_1)$
  - $\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_p \ln \frac{P_2}{P_1}$

- **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:  $dS = \frac{dQ_{rev}}{T_{sys}}$
- 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**:  $x_i = \frac{m_i}{m_{TOT}}$
- **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:  $L = \text{diametro}$  e  $v = \langle v \rangle$ , quindi  $Re = \frac{\rho d \langle v \rangle}{\mu}$  ( $v_{max} = \frac{\Delta P r^2}{4\mu L}$  e siccome  $\langle v \rangle = \frac{1}{2}v_{max} \rightarrow Q = \frac{\Delta P r^4}{8\mu L}$  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  $\langle v \rangle = \frac{2}{3}v_{max} \rightarrow Q = \frac{2}{3}\langle v \rangle wh$ )
- **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**:  $\frac{dr}{v} = \frac{dx}{v_x} = \frac{dy}{v_y} = \frac{dz}{v_z}$ , 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:  $\tau_{yx} = \frac{-\Delta P}{L} y \big|_{y=-\frac{h}{2}} = \frac{\Delta P h}{2L}$

- In un condotto cilindrico:  $\tau_{rz} = \frac{-\Delta P r}{2L}$
- **Reologia dei fluidi non newtoniani, viscosità apparente**:  $\eta_{app} = \frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}_x} = m|\dot{\gamma}_x|^{n-1}$  (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  $N_{1y} = \frac{-CD_{ij}}{1-x_1} \cdot \frac{dx_1}{dy}$ .  $\frac{dx_1}{1-x_1} = \ln(1-x_1) = C_1 y + C_2$  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)**:  $\frac{\delta C_i}{\delta t} = \frac{\delta^2 C_i}{\delta x^2}$   
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  $D$  il 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**:  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$  ( $\rho$  è costante)
- **Conservazione della massa per una miscela, bilancio in termini molari**:  $\frac{\delta C_i}{\delta t} = -\nabla \cdot N_i + R_i$
- **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**:  $k_m = \frac{1}{S} \int_S k_{loc} dS$ 
  - $k_{loc}$  di flussi laminari lungo un piatto piano:  $0.323 \frac{D_{ij}}{z} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{\frac{1}{2}}$
  - $k_{loc}$  di flussi laminari in un cilindro:  $3.657 \frac{D_{ij}}{diametro}$
  - $k_{loc}$  di flussi laminari in un canale:  $3.1058 \frac{D_{ij}}{4H} \cdot \left(\frac{\langle v \rangle H^2}{4D_{ij}z}\right)^{\frac{1}{3}}$ , 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:  $R = kC_A^a C_B^b C_C^c$  (gli esponenti si trovano con  $a = \frac{\ln R}{\ln C_A}$ )
- Reazioni di primo ordine (del tipo  $A \rightarrow B + C$ ):  $\frac{-dC_A}{dt} = k_1 C_A$
- Reazioni del secondo ordine (del tipo  $A + A \rightarrow A_2$ ):  $\frac{-dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$
- Reazioni del secondo ordine (del tipo  $A + B \rightarrow AB$ ):  $\frac{-dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B$
- Reazioni reversibili (del tipo  $A + B \leftrightarrow C$ ):  $\frac{-dC_C}{dt} = k_2 C_A C_B - K_{-1} C_C$
- Reazioni sequenziali (del tipo  $A \rightarrow B \rightarrow C$ ):  $\frac{-dC_A}{dt} = k_1 C_A$ ;  $\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$ ;  $\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$

- **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:**  $\frac{\delta C_i}{\delta t} = R_S$