

# BILANCI MATERIALI

## Classificazione Processi

### i) Discontinui (Batch)

L'alimentazione è caricata all'inizio del processo. I prodotti sono rimessi a processo ultimato. Il sistema è chiuso agli scambi di materia durante il funzionamento.

Esempi: reattori discontinui; cristallizzatori discontinui; elettroattori

### ii) Continui

Sono sistemi aperti: agli scambi di materia durante il funzionamento

Esempi: colonne di distillazione, di assorbimento, essiccatore continuo, raffreddatori continuo

### iii) Semicontinui (Semibatch)

Non sono né continui né discontinui

Esempi: distillazione differenziale

Reattore semibatch da laboratorio

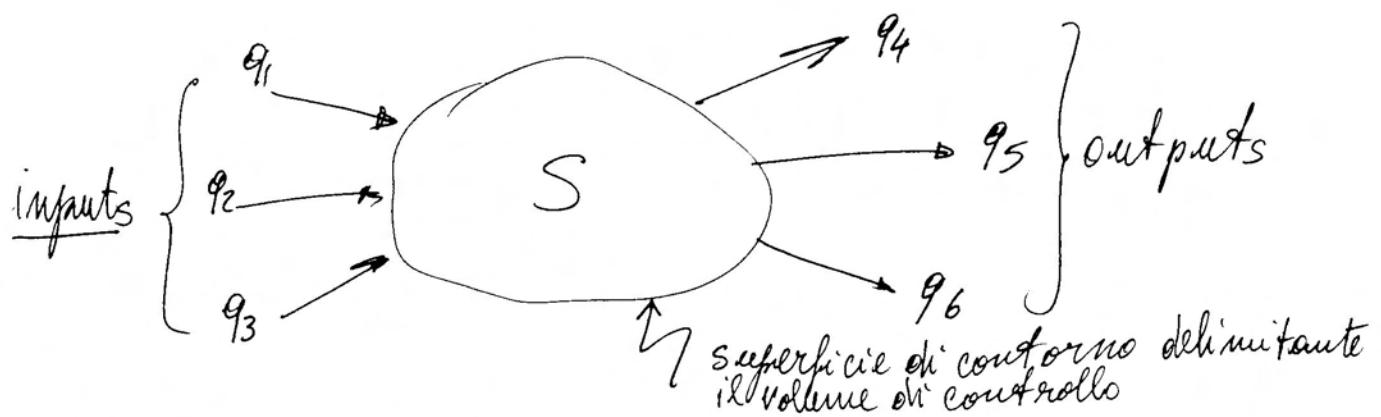
#### iv) Processi Stazionari

Le variabili di processo sono indipendenti dal tempo. Esempi: processi continui

#### v) Processi Transitori

Le variabili di processo sono funzioni del tempo. Esempi: processi discontinui e semi-discontinui.

### Bilancio di Materia Integrale (Bilancio Macroscopico)



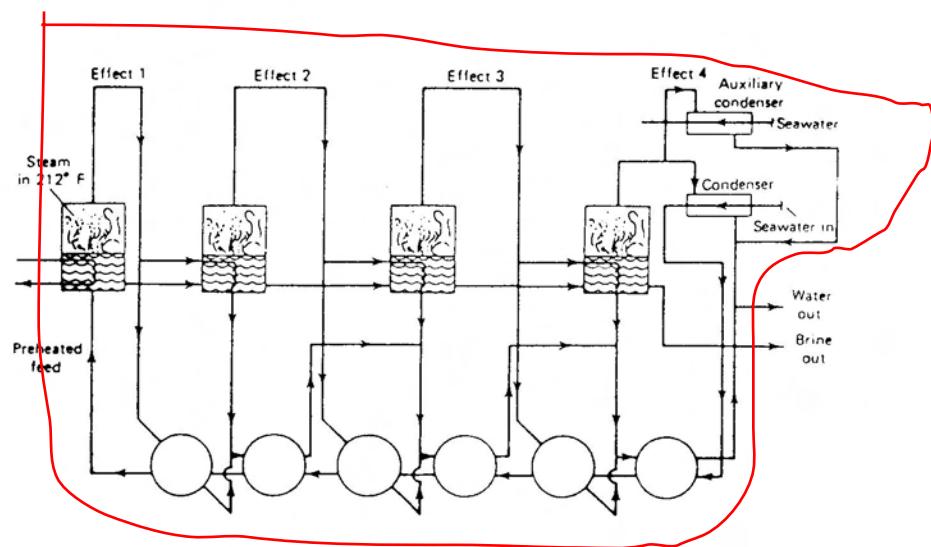
Dal principio di conservazione della materia si ha:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{accumulo} \\ \text{nel sistema} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{flusso in} \\ \text{entrata attraverso} \\ \text{verso il controllo} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{flusso in uscita} \\ \text{attraverso il} \\ \text{controllo} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{generazione} \\ \text{all'interno} \\ \text{del sistema} \end{array} \right\} \quad (42)$$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{termine} \\ \text{di generazione} \end{array} \right\}$	$> 0$	la specie in esame è complessivamente prodotta
	$< 0$	" " " " " consumata

Step n° 1 : definire il volume di controllo  
 (può racchiudere l'intero impianto, una serie di apparecchiature, una singola unità o un singolo elemento che è parte di un'unità).

Esempio : Processo multistadio di dissalazione dell'acqua di mare



Se fossimo interessati al comportamento complessivo dell'impianto, lo si potrebbe ridurre ad una singola box:

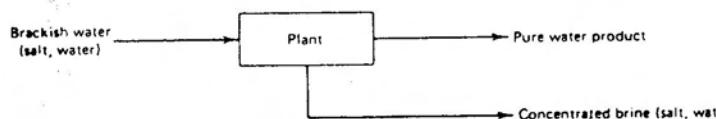
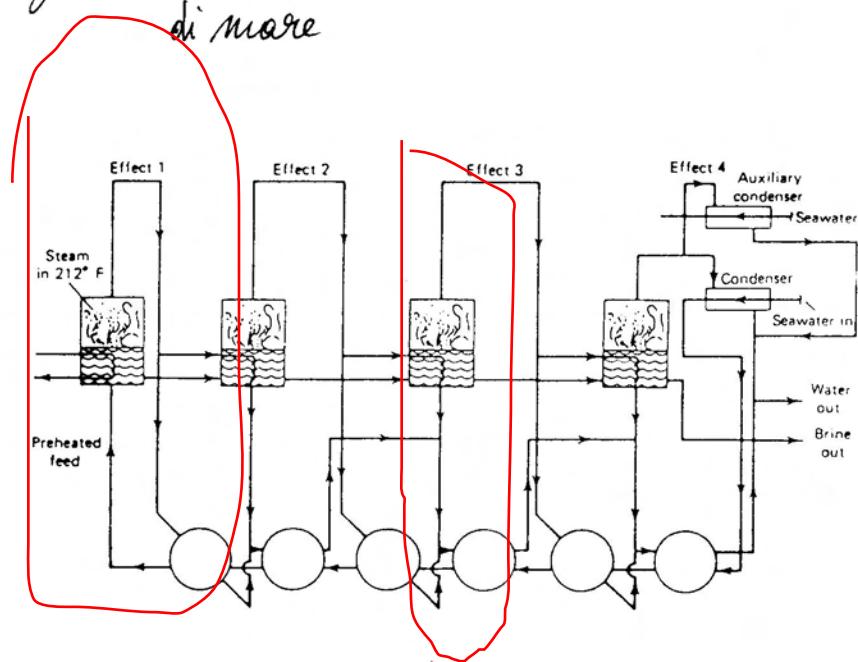


Figure 2.2 Input/output view of the desalination plant.

Note : la riduzione (schematizzazione) è indipendente dalla complessità interna dell'impianto

Step n° 1 : definire il volume di controllo  
 (può racchiudere l'intero impianto, una serie di apparecchiature, una singola unità o un singolo elemento che è parte di un'unità).

Esempio : Processo multistadio di dissalazione dell'acqua di mare



Se fossimo interessati al comportamento complessivo dell'impianto, lo si potrebbe ridurre ad una singola box :

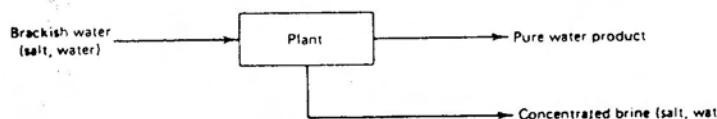


Figure 2.2 Input/output view of the desalination plant.

Note : la riduzione (schematizzazione) è indipendente dalla complessità interna dell'impianto

Step n° 2 : caratterizzare, in termini di portata e composizione, il maggior numero possibile di "correnti" (streams) di processo intersecati la superficie di contorno  
 (Assegnare: a) la portata di ogni specie e b) la portata totale e la composizione)

- ) Nella forma (42) il bilancio di materia è del tutto generale (processo transitorio con reazioni chimiche)
- ) Casi particolari :
  - a) Processi Stazionari  $\Rightarrow$  (accumulo) = 0
  - b) Processi non interessati da reazioni chimiche  $\Rightarrow$  (termine di generazione) = 0
- ) Avendo una corrente di processo contenente  $S$  specie chimiche il numero di variabili di corrente indipendenti è pari a  $S$ , che possono essere specificate assegnando:
  - a) le  $S$  portate di ciascuna specie
  - b) la portata totale +  $S-1$  composizioni (frazioni molari, ponderali e volumetriche)

Nota: poiché le frazioni molarie (ponderali o volumetriche) soddisfano la condizione:

$$\sum_i^S n_i = 1 \quad (43)$$

in una corrente a  $S$  specie possiamo al più specificare in modo del tutto arbitrario  $S-1$  composizioni. La  $S$ -ma composizione è automaticamente ricavata dalla (43).

da (43) rappresenta un vincolo che deve essere soddisfatto dalle frazioni molarie (ponderali o volumetriche).

Le quantità di tipo (43) sono anche chiamate stechiometriche.

## Bilanci Materiali in Assenza di Reazioni

### Equazioni indipendenti

Consideriamo un sistema che coinvolga  $S$  specie chimiche. In generale possiamo scrivere  $S+1$  bilanci di materia:

$S$  bilanci di materia su ciascuna specie  
 $1$  bilancio di materia globale

Di questi  $S+1$  bilanci di materia solo  $S$  sono indipendenti. //

Supatti, consideriamo un sistema sfarionario (cioè non toglie alcuna generalità alla trattazione) che coinvolga  $s$  specie. Possiamo scrivere i seguenti bilanci relativi ad ogni singola specie:

$$\sum_{j \text{ inputs}} F_j u_{ji} = \sum_{l \text{ outputs}} F_l u_{li} \quad (44)$$

$\underbrace{\phantom{\sum_{j \text{ inputs}} F_j u_{ji}}}_{\text{(flusso entrante)}}$        $\underbrace{\phantom{\sum_{l \text{ outputs}} F_l u_{li}}}_{\text{(flusso uscente)}}$

$i = 1, 2, \dots, s$

$F_j$  flusso ponderale (portato)

$u_{ji}$  frazione ponderale della specie  $i$ -ma nel flusso  $j$ -mo

Possiamo anche scrivere un bilancio globale:

$$\sum_{j \text{ inputs}} F_j = \sum_{l \text{ outputs}} F_l \quad (45)$$

Se sommiamo tra loro le (44) si ottiene:

$$\sum_{i=1}^s \sum_{j \text{ inputs}} F_j u_{ji} = \sum_{i=1}^s \sum_{l \text{ outputs}} F_l u_{li}$$

↓

$$\sum_{j \text{ inputs}} F_j \sum_{i=1}^s u_{ji} = \sum_{l \text{ outputs}} F_l \sum_{i=1}^s u_{li}$$

"                          "                          "

dalla stechiometria

➡ segue da (45)

⇒ il bilancio materiale globale significa ottenere per combinazione dei bilanci relativi delle singole specie.

► In un sistema che coinvolge  $S$  specie chimiche, non interessate da trasformazioni chimiche, possiamo scrivere  $S$  bilanci di materia inoltrandosi:

a)  $S$  bilanci relativi a ciascuna specie

b)  $S-1$  bilanci -  $S-1$  specie  
+ 1 bilancio globale

•) I bilanci tipo i (44) sono anche chiamati bilanci parziali, perché sono riferiti ad una singola specie chimica.

## Proprietà di Omoogeneità

Le equazioni di bilancio materiale sono omogenee nelle proiettate delle correnti di processo.

Definizione : Un'equazione:  $f(\bar{w}, \bar{y}) = 0$  è omogenea in  $\bar{y}$  se avendo la soluzione  $(\bar{w}, \bar{y})$  anche  $(\bar{w}, \alpha \bar{y})$  è soluzione ( $\alpha$  è una costante  $\neq 0$ )

Questa proprietà segue dal fatto che:

$$\sum_i (\alpha F_i) w_{ij} = \alpha \sum_i F_i w_{ij} \quad (46)$$

- ) Dalla proprietà di omogeneità segue la possibilità di poter applicare il concetto di base del calcolo quando nessuna delle proiettate delle correnti di processo è assegnata.

## Specifiche di Progetto

- ) Accanto alle equazioni di bilancio materiale dobbiamo anche considerare quelle relazioni tra le variabili di processo che rappresentano specifiche di progetto

o) Tipiche specifiche di progetto sono:

- ) relazioni tra le componenti
- ) rapporti tra portate
- ) condizioni di recupero.

### Gradi di libertà

- ) L'impresazione di equazioni di bilancio conduce alla formulazione di modelli algebrici
- ) Occorre verificare se il modello algebrico formulato ammette soluzioni. A tale scopo si definisce un indice, gradi di libertà, il cui valore ci fornisce un'informazione sulla "solubilità" del sistema algebrico
- ) Si ricorda che per risolvere un sistema in  $N$  incognite sono necessarie  $N$  equazioni indipendenti. Se il  $n^{\circ}$  di equazioni è inferiore a  $N$  non esiste alcuna soluzione  
Se il  $n^{\circ}$  di equazioni è superiore a  $N$  il sistema può essere inconsistente

$$GL = \left( \begin{matrix} \text{gradi di} \\ \text{libertà} \end{matrix} \right) = \left( \begin{matrix} \text{n° di variabili} \\ \text{di corrente} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} \text{n° di bilanci} \\ \text{di materia} \\ \text{indipend.} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} \text{n° di variabili} \\ \text{specificate} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} \text{n° di relazioni} \\ \text{auxiliarie} \end{matrix} \right) \quad (47)$$

$$GL \quad \left\{ \begin{array}{ll} > 0 & \text{sistema è sotto specificato} \\ = 0 & \text{ben posto} \\ < 0 & \text{sistema è sovrasspecificato} \end{array} \right.$$

### Sistemi Multi Unità

- Il volume di controllo può racchiudere l'intero sistema multi unità, una singola unità o un loro insieme.
- Possiamo scrivere insiemi di bilanci materiali:
  - a) per l'intero processo
  - b) per la singola unità
- Se il processo è costituito da  $M$  unità allora possiamo scrivere  $M$  insiemi indipendenti di bilanci materiali

$$\left( \begin{matrix} \text{n° massimo di} \\ \text{Bilanci materiali} \\ \text{indip} \end{matrix} \right) = \sum_i^M S_i \quad (48)$$

$S_i = n^o$  componenti nell'unità  $i-ma$

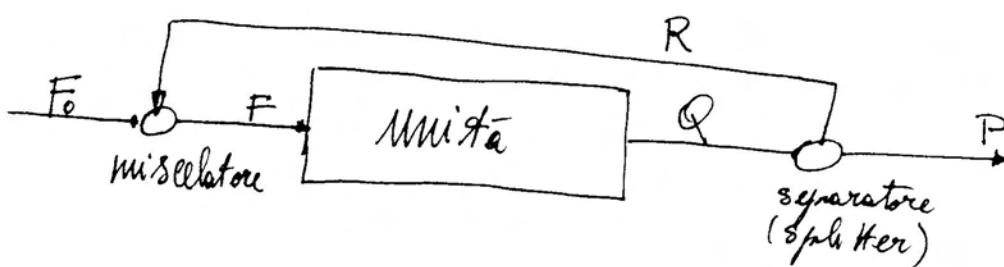
- ) In sistemi multi-unità può accadere che complessivamente il sistema sia sopravficiale o ben profondo pur avendo ogni sottounità sottospecificate

⇒ ciò significa che i bilanci materiali delle sottounità non possono essere risolti indipendentemente dai bilanci delle rimanenti unità

- ) In problemi a multi-unità contiene sempre partire dalle unità con  $G_L = 0 \Rightarrow$  questo permette di risolvere i relativi bilanci materiali indipendentemente dalle rimanenti unità

### Speciali configurazioni Multi-unità

#### Riciclo



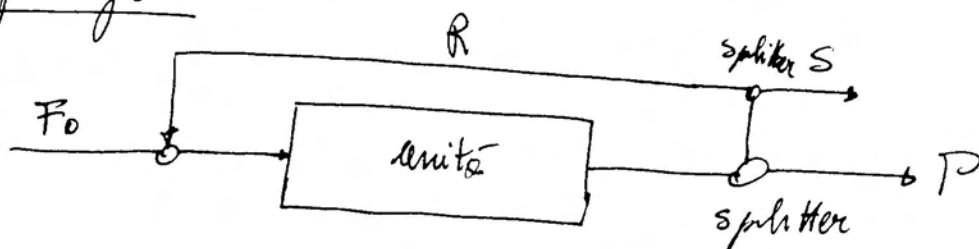
- ) sistema a 3 unità : miscelatore, Unità e separatore

- Il separatore ha il solo compito di suddividere la portata  $Q$  in più portate  
 $\Rightarrow$  le composizioni delle correnti  $R$  e  $P$  sono le stesse

$$\therefore \quad \nu_{\text{c}_i}^R = \nu_{\text{c}_i}^P \quad i=1, 2, \dots, S-1 \quad (49)$$

- le (49) rappresentano le  $S-1$  condizioni indipendenti imposte dallo "splitter"
- Il riciclo può essere impiegato per:
  - a) controllare la composizione dell'alimento.  
 (essicatori  $\Rightarrow$  umidità aria)
  - b) recuperare reagenti non completamente consumati
  - c) controllo di temperatura in reazioni fortemente esotermiche

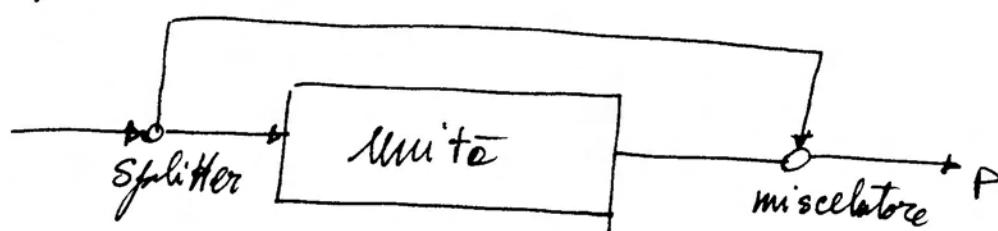
Spurgo



- $S$ : corrente di spurgo
- Processo a 4 unità

- ) lo sgurgio è utilizzato per evitare che  
spazi non ascenti come i prodotti si accumulino  
nell'impianto
- ) Il falso colletto è il processo di formazione della  
 $\text{NH}_3$ .  $\text{NH}_3$  è recuperato in fase liquida  $\Rightarrow$  gli  
incondensabili quali  $\text{CH}_4$  e  $\text{Ar}$  presenti nell'alimenta-  
zione ( $\text{H}_2 + \text{N}_2$ ) se non fossero sgurgati si accumulereb-  
bero nell'impianto

### By pass



- ) processo a 3 unità
- ) è impiegato per controllare la composizio-  
ne dei prodotti

## BILANCI MATERIALI in PRESENZA

### di REAZIONI CHIMICHE

- o) le specie chimiche sono conservate solo quando sono sottoposte a processi puramente fisici
- o) In un sistema che coinvolge reazioni chimiche la massa totale si conserva
- o) In una trasformazione chimica le varie specie chimiche si combinano sempre nello stesso rapporto definito dal rapporto dei coefficienti stoichiometrici (legge di proporzionalità costante, Dalton 1803)
- o) Quando si hanno reazioni chimiche spesso occorre assegnare specifiche, condizioni, addizionali (conversione, resa, selettività, condizioni di equilibrio, etc...) per determinare il grado di avanzamento di ciascuna reazione

(54)

- Ogni reazione introduce una variabile in più nelle equazioni di bilancio materiale.

### Singola Reazione

- Si consideri un sistema a  $S$  componenti in cui si abbia la seguente reazione chimica:
- $$\sum_i^S v_i A_i = 0 \quad (54)$$

Si supponga che il sistema sia in condizioni stazionarie, segue allora:

$$\left( \begin{array}{l} \text{Velocità produzione} \\ \text{specie } j - \text{ma} \end{array} \right) = R_j = N_{j\text{out}} - N_{j\text{in}} \quad (55)$$

$j = 1, 2, \dots, S$

O anche:

$$N_{j\text{out}} = N_{j\text{in}} + R_j \quad (56)$$

Poiché:

$$\frac{R_j}{R_i} = \frac{v_j}{v_i} \quad (57)$$

⇒ È sufficiente conoscere una delle  $R_j$  per calcolarsi tutte le altre

- ) Il bilancio materiale scritto nella forma  

$$(55) \sum_{i=1}^m v_{ij} N_i = 0$$
 permette di calcolarsi la velocità di produzione della specie  $j$ -ma, una volta che si conoscano i flussi  $v_{in}$  in entrata e uscita ( $N_{j\text{in}}$  e  $N_{j\text{out}}$ )
- )  $R_j \begin{cases} > 0 & \text{la specie è prodotta per effetto della reazione} \\ < 0 & \text{u - - - consumata - - -} \end{cases}$
- ) si definisce velocità di reazione  $r_j$  il rapporto

$$r_j = R_j / v_j \quad (58)$$

•) è evidente che :

$$R_m = r_j v_m \quad (59)$$

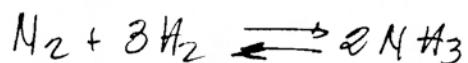
$$m = 1, 2, \dots, S$$

$$\therefore N_{\text{out}} = N_{\text{min}} + \sum_{m=1}^S v_m r_m \quad (60)$$

- ) il valore della velocità di reazione dipende dalla particolare equazione stochiometrica considerata.
- ) la presenza di una reazione chimica introduce una nuova variabile, la velocità di reazione  $\dot{r}_e$ , definita dall'eq.(58)  
 (Nota: il valore di  $\dot{r}_e$  è strettamente legato al concetto di grado di avanzamento, indice che misura di quanto la reazione è progredita)
- ) le informazioni <sup>aggiuntive</sup> che insieme faranno risolvere i bilanci materiali in presenza di reazioni chimiche sono:
  - a) conversioni
  - b) rate e selettività
  - c) condizioni di equilibrio

Esempio Reazione di produzione di NH<sub>3</sub> a partire da N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>

a) la reazione considerata è:



se l'alimentazione è costituita da 12 kmol/h di N<sub>2</sub> e 40 kmol/h di H<sub>2</sub> e nella corrente dei prodotti la molecola molare di N<sub>2</sub> è di 8 kmol/h, determinare le molecole molari delle rimanenti specie.

Soluzione

$$\gamma_{H_2} = -3; \gamma_{N_2} = -1; \gamma_{NH_3} = 2$$

Dal BM<sub>N<sub>2</sub></sub>:

$$12 + (-1)n = 8$$

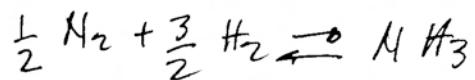
$$\Rightarrow n = 4 \text{ kmol/h}$$

Quindi:

$$H_2: \quad N_{H_2\text{out}} = 40 - 3 \cdot 4 = 28 \text{ kmol/h}$$

$$NH_3: \quad N_{NH_3\text{out}} = 0 + 2 \cdot 4 = 8 \text{ kmol/h.}$$

•) Si consideri la reazione di formazione delle  $\text{NH}_3$  nella seguente forma stoicheometrica:



gli altri dati dell'appalto rimangono gli stessi.

Segue:  $r_{\text{N}_2} = -1/2$ ,  $r_{\text{H}_2} = -3/2$  e  $r_{\text{NH}_3} = 1$

Dal  $BH_{\text{N}_2}$  si ottiene:

$$12 + (-1/2)8 = 8$$

$$\Rightarrow r = 8 \text{ kmol/h}$$

Quindi:

$$\text{H}_2 : \quad N_{\text{H}_2 \text{ out}} = 10 - \frac{3}{2} \cdot 8 = 28 \text{ kmol/h}$$

$$\text{NH}_3 : \quad N_{\text{NH}_3 \text{ out}} = 1 \cdot 8 = 8 \text{ kmol/h}$$

- Il valore di  $r$  dipende dalla reazione stoicheometrica considerata; tuttavia i flussi molari calcolati sono indipendenti dall'equazione stoicheometrica

## Conversione

$$X_j = \frac{N_{j\text{out}} - N_{j\text{in}}}{N_{j\text{in}}} \quad (61)$$

$X_j$  : conversione specie j-me

- la conversione è definita solo per reagenti ( $X_j > 0$ )

Dalla (61) segue:

$$N_{j\text{out}} = N_{j\text{in}} (1 - X_j) \quad (62)$$

poiché:

$$N_{j\text{in}} - N_{j\text{out}} = -\dot{V}_j \tau \quad (63)$$

Segue anche:

$$\underline{\tau} = \frac{X_j N_{j\text{in}}}{-\dot{V}_j} \quad (64)$$

- Nel conteggio dei GL occorre conteggiare come variabile aggiuntiva la velocità di reazione  $\underline{\underline{\tau}}$

## Reazioni Multiple

•) In questo caso la velocità di procedimento della specie  $J$ -ma  $R_j$  definita dalla (55) è il risultato di tutte le reazioni in cui la specie  $J$ -ma partecipa:

$$R_j = \sum_{l=1}^R v_{jl} r_l \quad (65)$$

$v_{jl}$ : coeff. stoichometrico della specie  $J$ -ma nella reazione  $l$ -ma.

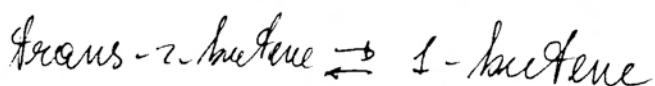
• per ogni reazione si introduce una variabile addizionale, la velocità di reazione  $r_l$ !

## Reazioni Indipendenti

• Esistono situazioni in cui per avere a che fare con  $R$  reazioni fra  $S$  specie chimiche è necessario, per caratterizzarle dal punto di vista dei bilanci materiali, un numero di reazioni inferiore a  $R$ .

o) Questo è il caso di reazioni dipendenti.

### Esempio



Combinando la 1<sup>a</sup> con la 2<sup>a</sup> reazione si ottiene la 3<sup>a</sup>!

o) Il n° di reazioni indipendenti è ottenuto dall'analisi della matrice dei coefficienti strettometrici

o) Matrice dei coefficienti strettometrici:

$$\underline{\underline{v}} = [v_{ij}] \quad [66]$$

$v_{ij}$  coefficiente strettometrico specie i-ma nella reazione j-me  
 (corrispondenze: righe: componente  
 colonne: reazione)

o) Il numero di reazioni indipendenti corrisponde al numero di colonne di  $\underline{U}$  che sono linearmente indipendenti.

### Procedura

- i) si dividono tutti gli elementi della prima colonna per l'elemento  $v_{11}$
- ii) si combinano tutte le rimanenti colonne con la prima in modo da annullare tutti gli elementi  $v_{ij} \quad i > 1$
- iii) Si riflettono i passi precedenti per ogni colonna. Ogni qualvolta  $v_{jj} = 0$  si scambia la riga  $J$ -ma con una delle rimanenti righe ( $> J$ ). Se non è possibile trovare alcun elemento  $v_{lj} \neq 0$  ( $l \geq j$ ) si scambia la colonna  $J$ -ma con una delle rimanenti ( $> J$ )

•) Trovato l'insieme di reazioni indipendenti

Si può procedere alla soluzione dei B.M. che permette di calcolare tutti i flussi e le velocità di reazione.

•) Calcolo gradi di libertà

$$GL = \left( \begin{matrix} \# \text{ variabili} \\ \text{di corrente} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} \# \text{ B.M.} \\ \text{indip.} \end{matrix} \right) + \left( \begin{matrix} \# \text{ reaz.} \\ \text{chim.} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} \# \text{ e freq.} \\ \text{di prog.} \\ \text{rel. aus.} \end{matrix} \right) \quad (67)$$

$$G.L. = N_{vc} - S + R - N_{RA} \quad (68)$$

$N_{vc}$  : # variabili di corrente

$N_{RA}$  : # relazioni auxiliarie e specifiche di progetto

•) Generalmente le velocità di reazione non si conoscono ma si determinano risolvendo i bilanci materiali.

- ) Questo equivale a sfruttare R BH per calcolare R velocità di reazione, ed impiegare S-R relazioni di BH per calcolare le reazioni incognite
- ) Se di R specie chimiche si assegnano i flussi in entrata ed uscita risolvendo il sistema:

$$N_{j\text{in}} - N_{j\text{out}} = \sum_{r=1}^R v_{jr} r_r \quad (69)$$

(J = 1, 2, ..., R)

potrebbe essere impiegato per calcolare le R velocità di reazione. Ciò richiede che la matrice  $[v_{jr}]$  sia non singolare cioè che le specifiche assegnate indipendenti!!

## Sistemi Multifase con Reazioni chimiche

- ) Nel calcolo dei GL è necessario introdurre un numero di variabili addizionali pari al numero di reazioni chimiche che si hanno nelle varie sottounità

# BILANCI MATE RIALI NELLE REAZIONI

## DI COMBUSTIONE

- ) Reazioni sfruttate per l'enorme quantità di calore rilasciato per effetto della reazione stessa
- ) Utilizzate per produrre vapore impiegato nelle centrali termiche.
- ) Combustibile : i) carbone  
ii) olio combustibile  
iii) gas naturale ( $\text{CH}_4$ )  
iv) gas liquefatto ( $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$ )

Comburente : a)  $\text{O}_2$   
b) aria

Prodotti di Reazione :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$

Combustione Completa : porta alla formazione di  $\text{CO}_2$

Combustione Parziale : " " " " "  $\text{CO}$

(67)

composizione : composizione tenendo conto anche dell'eventuale  $H_2O$  presente

composizione sul secco : composizione trascurando l' $H_2O$

Ossigeno Teorico : quantità teorica di  $O_2$  per avere una combustione completa del combustibile in esame

Aria Teorica : come sopra

Eccesso (Aria/ $O_2$ )

$$\frac{(Moli \ di \ Aria/O_2)_{alim.} - (Moli \ di \ aria/O_2)_{teorica}}{(Moli \ di \ aria/O_2)_{teorica}} \quad (70)$$

# BILANCI MATERIALI IN PRESENZA DI PIÙ FASI

## DI PIÙ FASI

### •) Regola delle Fasi di Gibbs

$$\left( \begin{array}{l} \# \text{ delle variabili indip.} \\ \text{intensive che è} \\ \text{necessarie per specificare} \\ \text{ficare per un sistema} \\ \text{all'equilibrio} \end{array} \right) \equiv F = f - \varphi + z \quad (71)$$

$f = \text{n}^{\circ}$  di componenti indipendenti

$\varphi = \text{n}^{\circ}$  delle fasi

•) Se  $S$  sono le specie chimiche presenti e  $R$  le reazioni chimiche indipendenti, segue

$$F = S - R \quad (72)$$

•) oltre ai bilanci materiali ed alle reazioni necessarie occorre considerare anche le reazioni di equilibrio

$$M_{i_1} = f_{i_1}^{\prime \prime} = \dots = f_{i_{q-1}} \quad (73) \\ i=1, 2, \dots, s$$

- le equazioni (73) equivalgono a  $S(q-1)$  relazioni indipendenti di equilibrio

### Sistemi Gas-liquido

- Per soluzioni ideali e componenti pure a confrontamento ideale le relazioni (73) si riducono a:

legge di Raoult (speci condensabili)

$$\rho_i = P y_i = n_i \rho_i^o(T) \quad (74)$$

legge di Henry (speci incendiabili)

$$\rho_i = P y_i = n_i H_i(T, P) \quad (75)$$

- Nel caso più generale (soluzioni non ideali e componenti pure non ideali) si introduce una costante di equilibrio

(FC)

di separazione liquido - vapore:

$$k_i = y_i / \bar{x}_i \quad (76)$$

$$\Rightarrow \underline{y}_i = k_i \underline{x}_i \quad (77)$$

•) in generale:

$$k_i = f(T, P, \underline{x}, \underline{y}) \quad (78)$$

$\underline{x}$ : vettore composizione liq.

$\underline{y}$ : " " " vapore

•) Raoult  $\Rightarrow k_i = \bar{\rho}_i^o(T) / P$

Henry  $\Rightarrow k_i = H_i(T, P) / P$

Osservazioni:

- ) Vapore saturo: vapore in equilibrio con il suo liquido

- ) la pressione parziale di un vapore saturo è sempre inferiore a  $\bar{\rho}_i^o$

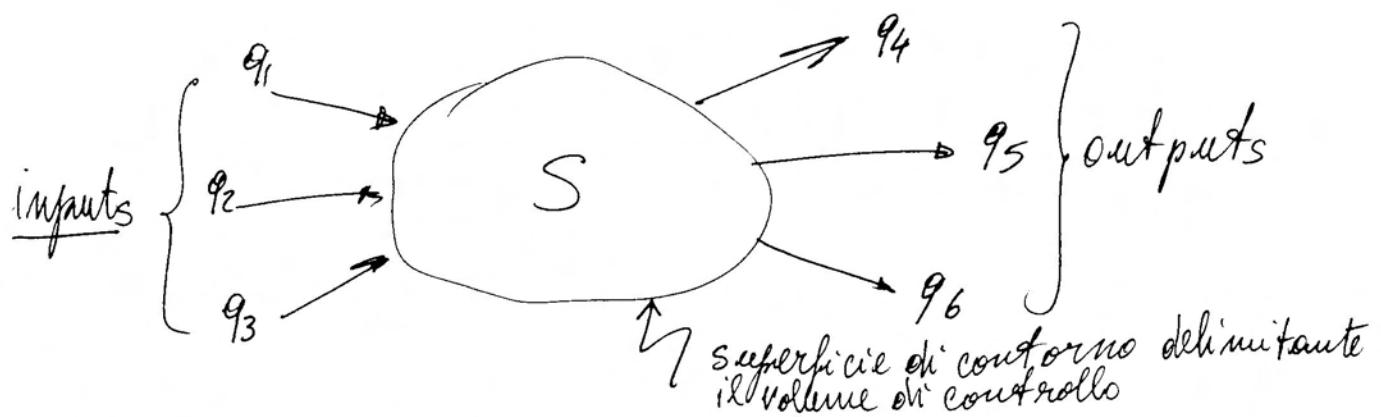
#### iv) Processi Stazionari

Le variabili di processo sono indipendenti dal tempo. Esempi: processi continui

#### v) Processi Transitori

Le variabili di processo sono funzioni del tempo. Esempi: processi discontinui e semi-discontinui.

### Bilancio di Materia Integrale (Bilancio Macroscopico)



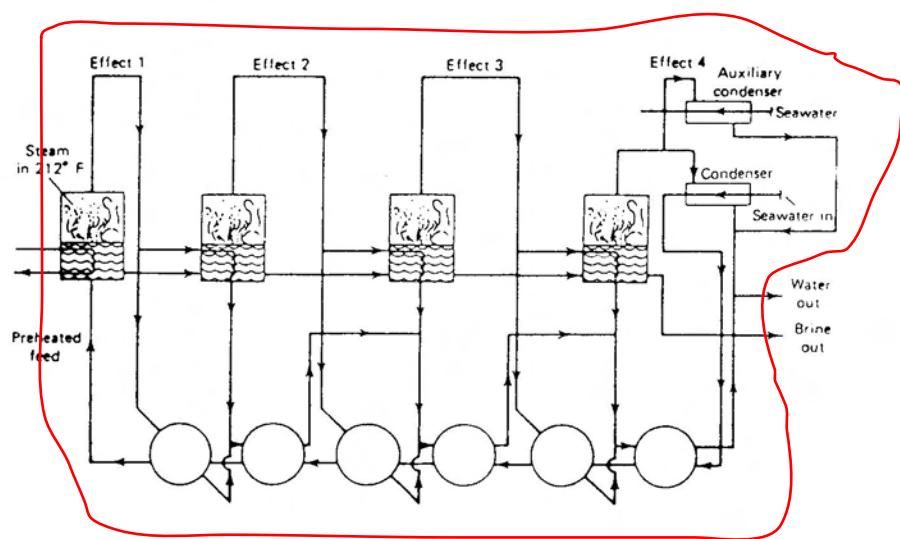
Dal principio di conservazione della materia si ha:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{accumulo} \\ \text{nel sistema} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{flusso in} \\ \text{entrata attraverso} \\ \text{verso il controllo} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{flusso in uscita} \\ \text{attraverso il} \\ \text{controllo} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{generazione} \\ \text{all'interno} \\ \text{del sistema} \end{array} \right\} \quad (42)$$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{termine} \\ \text{di generazione} \end{array} \right\}$	$> 0$	la specie in esame è complessivamente prodotta
	$< 0$	" " " " " consumata

Step n° 1 : definire il volume di controllo  
 (può racchiudere l'intero impianto, una serie di apparecchiature, una singola unità o un singolo elemento che è parte di un'unità).

Esempio : Processo multistadio di dissalazione dell'acqua di mare



Se fossimo interessati al comportamento complessivo dell'impianto, lo si potrebbe ridurre ad una singola box:

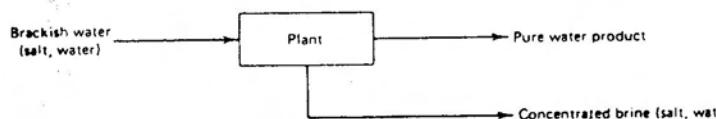
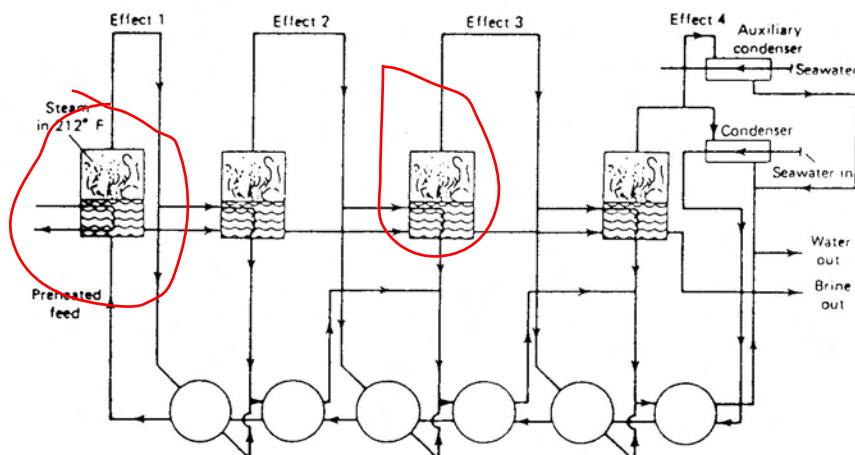


Figure 2.2 Input/output view of the desalination plant.

Note : la riduzione (schematizzazione) è indipendente dalla complessità interna dell'impianto

Step n° 1 : definire il volume di controllo  
 (può racchiudere l'intero impianto, una serie di apparecchiature, una singola unità o un singolo elemento che è parte di un'unità).

Esempio : Processo multistadio di dissalazione dell'acqua di mare



Se fossimo interessati al comportamento complessivo dell'impianto, lo si potrebbe ridurre ad una singola box :

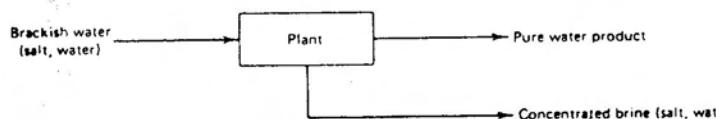


Figure 2.2 Input/output view of the desalination plant.

Note : la riduzione (schematizzazione) è indipendente dalla complessità interna dell'impianto

Step n° 2 : caratterizzare, in termini di portata e composizione, il maggior numero possibile di "correnti" (streams) di processo intersecati la superficie di contorno  
 (Assegnare: a) la portata di ogni specie e b) la portata totale e la composizione)

- ) Nella forma (42) il bilancio di materia è del tutto generale (processo transitorio con reazioni chimiche)
- ) Casi particolari :
  - a) Processi Stazionari  $\Rightarrow$  (accumulo) = 0
  - b) Processi non interessati da reazioni chimiche  $\Rightarrow$  (termine di generazione) = 0
- ) Avendo una corrente di processo contenente  $S$  specie chimiche il numero di variabili di corrente indipendenti è pari a  $S$ , che possono essere specificate assegnando:
  - a) le  $S$  portate di ciascuna specie
  - b) la portata totale +  $S-1$  composizioni (frazioni molari, ponderali e volumetriche)

Nota: poiché le frazioni molarie (ponderali o volumetriche) soddisfano la condizione:

$$\sum_i^S n_i = 1 \quad (43)$$

in una corrente a  $S$  specie possiamo al più specificare in modo del tutto arbitrario  $S-1$  composizioni. La  $S$ -ma composizione è automaticamente ricavata dalla (43).

da (43) rappresenta un vincolo che deve essere soddisfatto dalle frazioni molarie (ponderali o volumetriche).

Le quantioni di tipo (43) sono anche chiamate stechiometriche.

## Bilanci Materiali in Assenza di Reazioni

### Equazioni indipendenti

Consideriamo un sistema che coinvolga  $S$  specie chimiche. In generale possiamo scrivere  $S+1$  bilanci di materia:

$S$  bilanci di materia su ciascuna specie  
 $1$  bilancio di materia globale

Di questi  $S+1$  bilanci di materia solo  $S$  sono indipendenti. //

Supatti, consideriamo un sistema sfarionario (cioè non toglie alcuna generalità alla trattazione) che coinvolga  $s$  specie. Possiamo scrivere i seguenti bilanci relativi ad ogni singola specie:

$$\sum_{j \text{ inputs}} F_j u_{ji} = \sum_{l \text{ outputs}} F_l u_{li} \quad (44)$$

$\underbrace{\phantom{\sum_{j \text{ inputs}} F_j u_{ji}}}_{\text{(flusso entrante)}}$        $\underbrace{\phantom{\sum_{l \text{ outputs}} F_l u_{li}}}_{\text{(flusso uscente)}}$

$i = 1, 2, \dots, s$

$F_j$  flusso ponderale (portato)

$u_{ji}$  frazione ponderale della specie  $i$ -ma nel flusso  $j$ -mo

Possiamo anche scrivere un bilancio globale:

$$\sum_{j \text{ inputs}} F_j = \sum_{l \text{ outputs}} F_l \quad (45)$$

Se sommiamo tra loro le (44) si ottiene:

$$\sum_{i=1}^s \sum_{j \text{ inputs}} F_j u_{ji} = \sum_{i=1}^s \sum_{l \text{ outputs}} F_l u_{li}$$

↓

$$\sum_{j \text{ inputs}} F_j \sum_{i=1}^s u_{ji} = \sum_{l \text{ outputs}} F_l \sum_{i=1}^s u_{li}$$

"                          "                          "

dalla stechiometria

➡ segue da (45)

⇒ il bilancio materiale globale significa ottenere per combinazione dei bilanci relativi delle singole specie.

► In un sistema che coinvolge  $S$  specie chimiche, non interessate da trasformazioni chimiche, possiamo scrivere  $S$  bilanci di materia inoltrandosi:

a)  $S$  bilanci relativi a ciascuna specie

b)  $S-1$  bilanci -  $S-1$  specie  
+ 1 bilancio globale

•) I bilanci tipo i (44) sono anche chiamati bilanci parziali, perché sono riferiti ad una singola specie chimica.

## Proprietà di Omoogeneità

Le equazioni di bilancio materiale sono omogenee nelle proiettate delle correnti di processo.

Definizione : Un'equazione:  $f(\bar{w}, \bar{y}) = 0$  è omogenea in  $\bar{y}$  se avendo la soluzione  $(\bar{w}, \bar{y})$  anche  $(\bar{w}, \alpha \bar{y})$  è soluzione ( $\alpha$  è una costante  $\neq 0$ )

Questa proprietà segue dal fatto che:

$$\sum_i (\alpha F_i) w_{ij} = \alpha \sum_i F_i w_{ij} \quad (46)$$

- ) Dalla proprietà di omogeneità segue la possibilità di poter applicare il concetto di base del calcolo quando nessuna delle proiettate delle correnti di processo è assegnata.

## Specifiche di Progetto

- ) Accanto alle equazioni di bilancio materiale dobbiamo anche considerare quelle relazioni tra le variabili di processo che rappresentano specifiche di progetto

o) Tipiche specifiche di progetto sono:

- ) relazioni tra le componenti
- ) rapporti tra portate
- ) condizioni di recupero.

### Gradi di libertà

- ) L'impresazione di equazioni di bilancio conduce alla formulazione di modelli algebrici
- ) Occorre verificare se il modello algebrico formulato ammette soluzioni. A tale scopo si definisce un indice, gradi di libertà, il cui valore ci fornisce un'informazione sulla "solubilità" del sistema algebrico
- ) Si ricorda che per risolvere un sistema in  $N$  incognite sono necessarie  $N$  equazioni indipendenti. Se il  $n^{\circ}$  di equazioni è inferiore a  $N$  non esiste alcuna soluzione  
Se il  $n^{\circ}$  di equazioni è superiore a  $N$  il sistema può essere inconsistente

$$GL = \left( \begin{matrix} \text{gradi di} \\ \text{libertà} \end{matrix} \right) = \left( \begin{matrix} \text{n° di variabili} \\ \text{di corrente} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} \text{n° di bilanci} \\ \text{di materia} \\ \text{indipend.} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} \text{n° di variabili} \\ \text{specificate} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} \text{n° di relazioni} \\ \text{auxiliarie} \end{matrix} \right) \quad (47)$$

$$GL \quad \left\{ \begin{array}{ll} > 0 & \text{sistema è sotto specificato} \\ = 0 & \text{ben posto} \\ < 0 & \text{sistema è sovrasspecificato} \end{array} \right.$$

### Sistemi Multi Unità

- Il volume di controllo può racchiudere l'intero sistema multi unità, una singola unità o un loro insieme.
- Possiamo scrivere insiemi di bilanci materiali:
  - a) per l'intero processo
  - b) per la singola unità
- Se il processo è costituito da  $M$  unità allora possiamo scrivere  $M$  insiemi indipendenti di bilanci materiali

$$\left( \begin{matrix} \text{n° massimo di} \\ \text{Bilanci materiali} \\ \text{indip} \end{matrix} \right) = \sum_i^M S_i \quad (48)$$

$S_i = n°$  componenti nell'unità  $i$ -ma

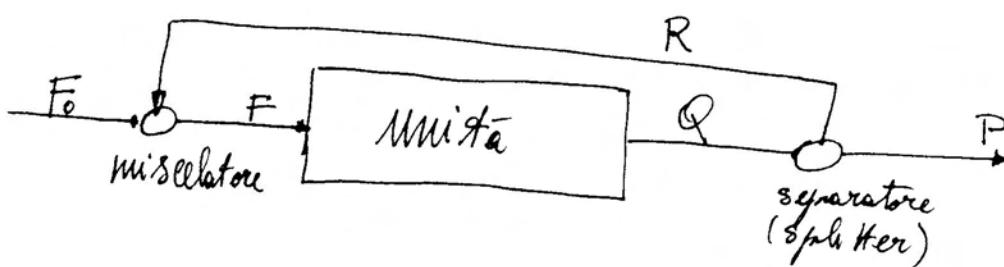
- ) In sistemi multi-unità può accadere che complessivamente il sistema sia sopravficiale o ben profondo pur avendo ogni sottounità sottospecificate

⇒ ciò significa che i bilanci materiali delle sottounità non possono essere risolti indipendentemente dai bilanci delle rimanenti unità

- ) In problemi a multi-unità contiene sempre partire dalle unità con  $G_L = 0 \Rightarrow$  questo permette di risolvere i relativi bilanci materiali indipendentemente dalle rimanenti unità

### Speciali configurazioni Multi-unità

#### Riciclo



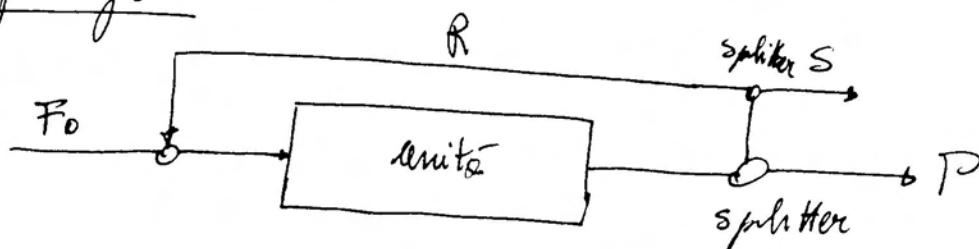
- ) sistema a 3 unità : miscelatore, Unità e separatore

- Il separatore ha il solo compito di suddividere la portata  $Q$  in più portate  
 $\Rightarrow$  le composizioni delle correnti  $R$  e  $P$  sono le stesse

$$\therefore \quad \nu_{\text{c}_i}^R = \nu_{\text{c}_i}^P \quad i=1, 2, \dots, S-1 \quad (49)$$

- da (49) rappresentano le  $S-1$  condizioni indipendenti imposte dallo "splitter"
- gli ricicli puo essere impiegato per:
  - a) controllare la composizione dell'alimento.  
 (essicatori  $\Rightarrow$  umidità aria)
  - b) recuperare reagenti non completamente consumati
  - c) controllo di temperatura in reazioni fortemente esotermiche

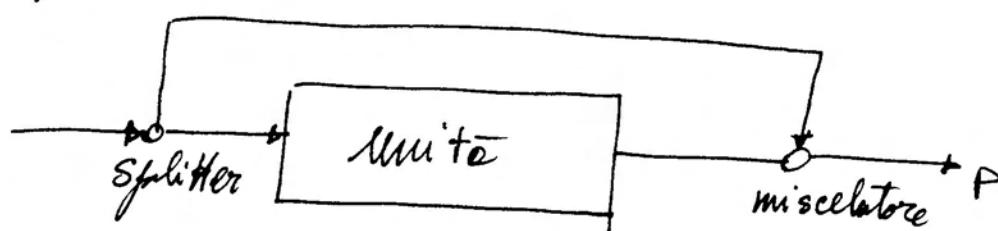
Spurgo



- $S$ : corrente di spurgo
- Processo a 4 unità

- ) lo sgurgio è utilizzato per evitare che  
spazi non ascenti come i prodotti si accumulino  
nell'impianto
- ) Il falso colletto è il processo di formazione della  
 $\text{NH}_3$ .  $\text{NH}_3$  è recuperato in fase liquida  $\Rightarrow$  gli  
incondensabili quali  $\text{CH}_4$  e  $\text{Ar}$  presenti nell'alimenta-  
zione ( $\text{H}_2 + \text{N}_2$ ) se non fossero sgurgati si accumulereb-  
bero nell'impianto

### By pass



- ) processo a 3 unità
- ) è impiegato per controllare la composizio-  
ne dei prodotti

# BILANCI MATERIALI in PRESENZA

## di REAZIONI CHIMICHE

- ) le specie chimiche sono conservate solo quando sono sottoposte a processi puramente fisici
- ) In un sistema che coinvolge reazioni chimiche la massa totale si conserva
- ) In una trasformazione chimica le varie specie chimiche si combinano sempre nello stesso rapporto definito dal rapporto dei coefficienti stoichiometrici (legge di proporzionalità costante, Dalton 1803)
- ) Quando si hanno reazioni chimiche sfalsate occorre assegnare specifiche, condizioni addizionali (conversione, resa, selettività, condizioni di equilibrio, etc...) per determinare il grado di avanzamento di ciascuna reazione

- Ogni reazione introduce una variabile in più nelle equazioni di bilancio materiale.

### Singola Reazione

- Si consideri un sistema a  $S$  componenti in cui si abbia la seguente reazione chimica:

$$\sum_{i=1}^S v_i A_i = 0 \quad (54)$$

Si supponga che il sistema sia in condizioni stazionarie, segue allora:

$$\left( \begin{array}{l} \text{Velocità di produzione} \\ \text{specie j-ma} \end{array} \right) = R_j = N_{j\text{out}} - N_{j\text{in}} \quad (55)$$

O anche:  $j = 1, 2, \dots, S$

$$N_{j\text{out}} = N_{j\text{in}} + R_j \quad (56)$$

Poiché:

$$\frac{R_j}{R_i} = \frac{v_j}{v_i} \quad (57)$$

⇒ È sufficiente conoscere una delle  $R_j$  per calcolarsi tutte le altre

- ) il bilancio materiale scritto nella forma  

$$(55) \sum_{i=1}^m v_i N_{i\text{in}} - \sum_{i=1}^m v_i N_{i\text{out}} = 0$$
 permette di calcolarsi le velocità di produzione delle specie  $j$ -ma, una volta che si conoscano i flussi  $v_i$  in entrata e uscita ( $N_{j\text{in}}$  e  $N_{j\text{out}}$ )
- )  $R_j = \begin{cases} > 0 & \text{la specie è prodotta per effetto della reazione} \\ < 0 & \text{a ~ ~ ~ consumata} \end{cases}$

- ) si definisce velocità di reazione  $r_j$  il rapporto

$$r_j = R_j / v_j \quad (58)$$

- ) è evidente che :

$$R_m = r_j v_m \quad (59)$$

$$m = 1, 2, \dots, S$$

$$\ddots$$

$$N_{m\text{out}} = N_{m\text{in}} + v_m r_j \quad (60)$$

$m = 1, 2, \dots, S$

- ) Il valore della velocità di reazione dipende dalla particolare equazione stochiometrica considerata.
- ) La presenza di una reazione chimica introduce una nuova variabile, la Velocità di reazione  $r$ , definita dall'eq.(58)  
 (Nota: il valore di  $r$  è strettamente legato al concetto di grado di avanzamento, indice che misura di quanto la reazione è progredita)
- ) Le informazioni che impiegheremo per risolvere i bilanci materiali in presenza di reazioni chimiche sono:
  - a) conversioni aggiuntive
  - b) rete e selettività
  - c) condizioni di equilibrio

Esempio Reazione di produzione di NH<sub>3</sub> e partire da N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>

a) La reazione considerata è:



Se l'alimentazione è costituita da 12 kmol/h di N<sub>2</sub> e 40 kmol/h di H<sub>2</sub> e nella corrente dei prodotti la portata molare di N<sub>2</sub> è di 8 kmol/h, determinare le portate molaie delle rimanenti specie.

Soluzione

$$\gamma_{H_2} = -3; \quad \gamma_{N_2} = -1; \quad \gamma_{NH_3} = 2$$

Dal BM<sub>N<sub>2</sub></sub>:

$$12 + (-1)\tau = 8$$

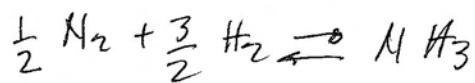
$$\Rightarrow \tau = 4 \text{ kmol/h}$$

Quindi:

$$H_2: \quad N_{H_2\text{out}} = 40 - 3 \cdot 4 = 28 \text{ kmol/h}$$

$$NH_3: \quad N_{NH_3\text{out}} = 0 + 2 \cdot 4 = 8 \text{ kmol/h.}$$

•) Si consideri la reazione di formazione dell' $\text{NH}_3$  nella seguente forma stoichometrica:



gli altri dati del problema rimangono gli stessi.

Sigue:  $\gamma_{\text{N}_2} = -1/2$ ,  $\gamma_{\text{H}_2} = -3/2$  e  $\gamma_{\text{NH}_3} = 1$

Dal  $\beta M_{\text{N}_2}$  si ottiene:

$$12 + (-1/2)8 = 8$$

$$\Rightarrow n = 8 \text{ kmol/h}$$

Quindi:

$$\text{H}_2 : \quad N_{\text{H}_2 \text{ out}} = 10 - \frac{3}{2} \cdot 8 = 28 \text{ kmol/h}$$

$$\text{NH}_3 : \quad N_{\text{NH}_3 \text{ out}} = 1 \cdot 8 = 8 \text{ kmol/h}$$

- Il valore di  $n$  dipende dalla equazione stoichometrica considerata. Tuttavia i flussi molari calcolati sono indipendenti dalla equazione stoichometrica

## Conversione

$$X_j = \frac{N_{j\text{in}} - N_{j\text{out}}}{N_{j\text{in}}} \quad (61)$$

$X_j$  : conversione specie  $j$ -ma

- ) la conversione è definita solo per reagenti: ( $X_j > 0$ )

Dalla (61) segue:

$$N_{j\text{out}} = N_{j\text{in}} (1 - X_j) \quad (62)$$

poiché:

$$N_{j\text{in}} - N_{j\text{out}} = -v_j r \quad (63)$$

segue anche:

$$r = \frac{X_j N_{j\text{in}}}{-v_j} \quad (64)$$

- Nel conteggio dei GL occorre conteggiare come variabile aggiuntiva la velocità di clorazione  $\underline{\underline{r}}$

## Reazioni Multiple

- In questo caso la velocità di produzione della specie J-ma  $R_j$  definita dalle (55) è il risultato di tutte le reazioni in cui la specie J-ma partecipa:

$$R_j = \sum_{l=1}^R v_{jl} r_l \quad (65)$$

$v_{jl}$  : coeff. stoichimetrico della specie J-ma nella reazione l-ma.

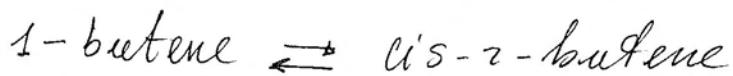
- per ogni reazione si introduce una variabile addizionale, la velocità di reazione  $r_l$  !

## Reazioni Indipendenti

- Esistono situazioni in cui pur avendo a che fare con R reazioni fra le S specie chimiche è necessario, per caratterizzare dal punto di vista dei bilanci materiali, un numero di reazioni inferiore a R

o) Questo è il caso di reazioni dipendenti.

Esempio



Combinando la 1<sup>a</sup> con la 2<sup>a</sup> reazione si ottiene la 3<sup>a</sup>!

•) Il n° di reazioni indipendenti è ottenuto dall'analisi della matrice dei coefficienti strettometrici

o) Matrice dei coefficienti strettometrici:

$$\underline{\underline{U}} = [\bar{v}_{ij}] \quad [66]$$

$\bar{v}_{ij}$  coefficiente strettometrico specie i-ma nella reazione J-me  
(corrispondenze: righe: componente  
colonne: reazione)

o) Il numero di rigioni indipendenti corrisponde al numero di colonne di  $\underline{\underline{U}}$  che sono linearmente indipendenti.

### Procedura

- i) Si dividono tutti gli elementi della prima colonna per l'elemento  $\nu_{11}$
- ii) si combinano tutte le rimanenti colonne con la prima in modo da annullare tutti gli elementi  $\nu_{ij} \ j > 1$
- iii) Si ripetono i passi precedenti per ogni colonna. Ogni qualvolta  $\sigma_{jj} = 0$  si scambia la riga  $j$ -ma con una delle rimanenti righe ( $> j$ ). Se non è possibile trovare alcun elemento  $\sigma_{lj} \neq 0$  ( $l \geq j$ ) si scambia la colonna  $j$ -ma con una delle rimanenti ( $> j$ )

•) Trovato l'insieme di reazioni indipendenti:

Si può procedere alla soluzione del B.M. che permette di calcolare tutti i flussi e la velocità di reazione.

•) Calcolo gradi di libertà

$$GL = \left( \begin{matrix} \# \text{ Variabili} \\ \text{di corrente} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} \# \text{ B.M.} \\ \text{inwhip.} \end{matrix} \right) + \left( \begin{matrix} \# \text{ reaz.} \\ \text{chim.} \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} \# \text{ s.p.c.} \\ \text{di progr.} \\ \text{rel. aus.} \end{matrix} \right) \quad (67)$$

$$G.L. = N_{vc} - S + R - N_{RA} \quad (68)$$

$N_{vc}$  : # Variabili di corrente

$N_{RA}$  : # relazioni auxiliarie e specifiche di progetto

•) Generalmente le velocità di reazione non si conoscono ma si determinano risolvendo i bilanci materiali.

o) Questo equivale a sfruttare R BM. per calcolare R velocità di reazione, ed impiegare S-R relazioni di BM per calcolare le reazioni non incognite

•) Se di R specie chimiche si assegnano i flussi in entrata ed uscita risolvendo il sistema:

$$N_{j\text{in}} - N_{j\text{out}} = \sum_{r=1}^R v_{jr} r_r \quad (69)$$

(J=1, 2, ..., R)

potrebbe essere impiegato per calcolare le R velocità di reazione. Ciò esige che la matrice  $[v_{jr}]$  sia non singolare cioè che le specifiche assegnate indipendenti!!

## Sistemi Multianità con Reazioni chimiche

- ) Nel calcolo dei GL è necessario introdurre un numero di variabili addizionali pari al numero di reazioni chimiche che si hanno nelle varie sottounità

# BILANCI MATERIALI nelle REAZIONI

## DI COMBUSTIONE

- ) Reazioni sfruttate per l'enorme quantità di calore rilasciato per effetto della reazione stessa
- ) Utilizzate per produrre vapore impiegato nelle centrali termiche.
- ) Combustibile : i) carbone  
ii) olio combustibile  
iii) gas naturale ( $\text{CH}_4$ )  
iv) gas liquefatto ( $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$ )

Comburente : a)  $\text{O}_2$   
b) aria

Prodotti di Reazione :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$

Combustione Completa : porta alla formazione di  $\text{CO}_2$

Combustione Parziale : - - - -  $\text{CO}$

Composizione : composizione tenendo conto anche dell'eventuale  $H_2O$  presente

Composizione sul secco : composizione trascurando l' $H_2O$

Ossigeno Teorico : quantità teorica di  $O_2$  per avere una combustione completa del combustibile in esame

Aria Teorica : come sopra

Eccesso (Aria/ $O_2$ )

$$\frac{(Moli \ di \ Aria/O_2)_{alim.} - (Moli \ di \ Aria/O_2)_{teorico}}{(Moli \ di \ aria/O_2)_{teorico}} \ (Z)$$

# BILANCI MATERIALI IN PRESENZA

## DI PIÙ FASI

### •) Regola delle Fasi di Gibbs

$$\left( \begin{array}{l} \# \text{ delle variabili indip.} \\ \text{intensive che è} \\ \text{necessario per specificare} \\ \text{fissare per un sistema} \\ \text{all'equilibrio} \end{array} \right) \equiv F = \ell - \varphi + 2 \quad (71)$$

$\ell = \text{n}^{\circ}$  di componenti indipendenti

$\varphi = \text{n}^{\circ}$  delle fasi

- ) Se  $S$  sono le specie chimiche presenti e  $R$  le reazioni chimiche indipendenti, segue

$$\varphi = S - R \quad (72)$$

- ) Oltre ai bilanci materiali ed alle relazioni assorbitive occorre considerare anche le relazioni di equilibrio

$$M_{i_1} = f_{i_2}^y = \dots = f_{i_{\varphi-1}} \quad (73)$$

$i=1, 2, \dots, S$

) Le equazioni (73) equivalgono a  $S(\varphi-1)$  relazioni indipendenti di equilibrio

### Sistemi Gas-liquido

) Per soluzioni ideali e composti puro a confrontamento ideale le relazioni (73) si riducono a:

#### legge di Raoult (speci condensabili)

$$\rho_i = P y_i = n_i \rho_i^\circ(T) \quad (74)$$

#### legge di Henry (speci incondensabili)

$$\rho_i = P y_i = n_i H_i(T, P) \quad (75)$$

) Nel caso più generale (soluzioni non ideali e composti puro non ideali) si introduce una costante di equilibrio

disi-parfisione liquido - Vapore:

$$K_i = y_i / \underline{x}_i \quad (76)$$

$$\Rightarrow y_i = K_i \underline{x}_i \quad (77)$$

•) in generale:

$$K_i = f(T, P, \underline{x}, \underline{y}) \quad (78)$$

$\underline{x}$ : vettore composizioni liq.

$\underline{y}$ :  $\begin{matrix} \text{...} & \text{...} & \text{vapore} \end{matrix}$

•) Raoult  $\Rightarrow K_i = \bar{\rho}_i^o(T) / P$

Henry  $\Rightarrow K_i = H_i(T, P) / P$

Osservazioni:

- ) Vapore saturo: Vapore in equilibrio con il suo liquido

- ) la pressione parziale di un vapore saturo è sempre inferiore a  $\bar{\rho}_i^o$

(21)

- se  $p_i < n_i p_i^0(t)$  si parla di un vapore surriscaldato
- un vapore surriscaldato, se raffreddato, diventa saturo al suo punto di rugiada (dew point),  $T_{dw}$
- $(\begin{matrix} \text{grado di surri-} \\ \text{scaldamento} \end{matrix}) = T - T_{dw} \quad (79)$
- Punto di ebollizione: temperatura alla quale (Temperatura di ebollizione) si ha  $p_i^0(T) = P \quad (80)$
- Punto di bolle: è la temperatura alla quale si forma la prima bolla di vapore, quando si riscalda isobaricamente un liquido
- Punto di rugiade: è la temperatura alla quale si forma la prima goccia di liquido, quando si raffredda isobaricamente un vapore

(Fc)

•) Calcolo temperature di bolle,  $T_{bp}$

la composizione del liquido è nota, segue perciò:

$$y_i = \kappa_i(T_{bp}, P) w_i \quad (81)$$

Poiché le  $y_i$  sono frazioni molari segue anche:

$$\sum_1^S \kappa_i(T_{bp}, P) w_i = 1 \quad (82)$$

d'eq. (82) è un'equazione non lineare in  $T_{bp}$

(Per le  $\kappa_i$  sono note)

caso particolare, legge di Raoult:

$$\sum_1^S \frac{p_i^\circ(T_{bp})}{P} w_i = 1 \quad (83)$$

•) Calcolo Temperature di rugiada,  $T_{dr}$

la composizione del Vapore è nota, segue:

$$w_i = y_i / \kappa_i(T_{dr}, P) \quad (84)$$

ovvero

$$\sum_1^S \frac{y_i}{\kappa_i(T_{dr}, P)} = 1 \quad (85)$$

(B)

Se vale la legge di Raoult segue

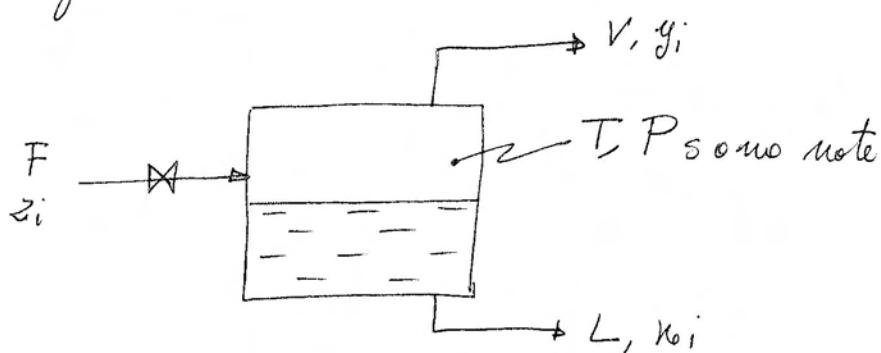
$$\sum_i^S y_i \frac{P}{p_i^0(t_{dw})} = 1 \quad (86)$$

Note: le eqs(82), (83), (85) e (86) potrebbero essere impiegate anche per calcolare la pressione se fossero assegnate  $T_{dw}$  e  $T_{bp}$ !

Calcolo di un Flash isoterma ed isobaro

a) Processo di parziale vaporizzazione a  $T_e$

assegnate



S : specie chimiche

$z_i$  e  $F$  sono assegnate

## Calcolo gradi di libertà

$$GL = 2S - S - S = 0 \quad !$$

(n. v.c.) (BH) (rel. di eq)

$\Rightarrow$  il sistema è completamente definito!

Sappiamo di impiegare la seguente relazione

$$y_i = k_i n_i \quad (87)$$

per caratterizzare l'equilibrio liquido-vapore  
gli S bilanci materiali parziali sono:

$$Fz_i = L n_i + V y_i$$

che per le (87) può essere scritta come:

$$Fz_i = L \left( \frac{y_i}{k_i} \right) + V y_i$$

Cioè:

$$y_i = \frac{Fz_i}{\frac{L}{k_i} + V}$$

Poiché:

$$L = F - V$$

segue anche:

$$y_i = \frac{F z_i}{F - V + V} \Rightarrow y_i = \frac{z_i}{\frac{1}{K_i} + \frac{V}{F}(1 - \frac{1}{K_i})} \quad (88)$$

Se definiamo come grado di vaporizzazione  $\alpha$   
il rapporto

$$\alpha = V/F$$

segue che l'unica incognita presente nell'eq(88)  
è  $\alpha$ . Poiché le  $y_i$  devono rispettare la  
condizione di congruenza stoicheometrica  
possiamo calcolare  $\alpha$  dalla seguente  
equazione:

$$\sum_i \frac{z_i K_i}{1 + \alpha(K_i - 1)} = 1 \quad (89)$$

Note: allo (89) saremmo arrivati anche senza  
conoscere lo  $F$ !

$\Rightarrow$  per calcolare le composizioni di  $L$  e  $V$   
ed il grado di vaporizzazione è sufficiente  
conoscere la <sup>sola</sup> composizione di  $F$

Caso particolare: Sistema binario

Possiamo scrivere:

$$\left\{ \begin{array}{l} k_1 = \frac{y_1}{n_1} = \frac{1 - y_2}{1 - n_2} \end{array} \right.$$

$$k_2 = \frac{y_2}{n_2}$$

$$k_1(1 - n_2) = 1 - y_2 = 1 - k_2 n_2$$

$$\Rightarrow n_2 = \frac{k_1 - 1}{k_1 - k_2}$$

$$n_1 = 1 - n_2$$

$$y_1 = k_1 n_1 \quad e \quad y_2 = k_2 n_2$$

$\Rightarrow$  Per un sistema binario sono sufficienti le relazioni di equilibrio

) Questo deriva dal fatto che la varianza  $F=2$ , e quindi avendo fissato  $T e P$  il sistema è univocamente determinato

Definizioni:

Saturazione Relativa,  $s_r$

$$s_r = \frac{p_v}{p_v^{\circ}(T)} \quad (90)$$

Saturazione Molale,  $s_m$

$$s_m = \frac{(\text{moli vapore})}{\left( \frac{(\text{moli gas secca})}{\text{vapore}} \right)} = \frac{p_v}{P - p_v} \quad (91)$$

Saturazione Assoluta,  $s_a$

$$s_a = \frac{(\text{massa di vapore})}{\left( \frac{(\text{massa gas secca})}{\text{vapore}} \right)} = \frac{p_v \cdot M_v}{(P - p_v) M_g} \quad (92)$$

Saturazione Percentuale,  $s_p$

$$s_p = 100 \frac{s_m}{s_m^{\circ}} = 100 \frac{p_v / (P - p_v)}{p_v^{\circ} / (P - p_v^{\circ})} \quad (93)$$

## Sistemi Liquido - Solido e liquido - liquido

- ) si procede come per i sistemi Gas-Liquido
- ) Molto spesso si fa uso dei diagrammi di fase (sistemi binari con regioni di parziale miscibilità)

## Proprietà colligative di Soluzioni

- ) Tensione di vapore, temperatura di ebollizione, temperatura di congelamento e parossione osmotica sono proprietà di funzione solo dalla concentrazione del soluto

### Tensione di Vapore

Si supponga di avere un soluto non volatile

Allora :

$$\rho_s = (1 - n) \rho_s^0(T) \quad (94)$$

$\rho_s$  : pressione parziale del solvente

Se il soluto è non volatile:

$$p_s = P \quad (95)$$

$\Rightarrow \underbrace{(1-\nu)}_{p_{se}^0} p_s^\circ (T)$  rappresenta la tensione di vapore della soluzione, ovvero una pressione efficace del solvente!

Segue:

$$\Delta p^\circ = p_s^\circ - p_{se}^0 = \nu \rho p_s^\circ \quad (96)$$

► Il solvente in una soluzione bolla ad una temperatura superiore a quella del solvente puro!

In particolare per soluzioni diluite si può dimostrare che:

$$\Delta T_b = T_{b,solu} - T_{b,solv} = \frac{R T_{b,solv}^2}{\Delta H_v} \nu \quad (97)$$

## Punto di Fusione

Anche per la Temperatura di fusione (melting point) si può arrivare ad una relazione simile alle (97):

$$\Delta T_m = T_{m,solu} - T_{m,solv} = \frac{RT_{m,solv}^2}{\Delta \hat{H}_m} \quad (98)$$