

## BILANCIO DI ENERGIA

•) Principio di conservazione dell'energia totale (in tutte le sue forme), ovvero l'energia non può essere né creata né distrutta (primo principio della Termodinamica)

•) L'energia può trovarsi in diverse forme:  
comuni forme di Energia  
i) energia potenziale,  $\nabla$  (campo gravitaz.)

$$E_p = m z g / g_c \quad (99)$$

ii) energia cinetica,  $E_k$

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2 / g_c \quad (100)$$

$v$ : velocità relativa del centro di gravità del corpo rispetto ad un osservatore inerziale.

iii) Energia interna,  $U$

È associata ai "moli molecolari" / vibrazionali.

delle molecole di cui il sistema è costituito

iv) Energie Potenziali Elettrica e Magnetica

Forme di energia (potenziale) da considerare

nel caso in cui il sistema possa "essere" immerso  
in un campo elettrico o magnetico

v) Energia Superficiale,  $\sigma$

Questo contributo diventa importante

quando si abbiano grandi superfici.

- ) I contributi di energia cinetica, potenziale (gravitazionale) ed energia interna sono i più importanti

- ) Dal principio di conservazione dell'energia si ottiene:

## Bilancio Macroscopico

(85)

$$(Accumulo di) \begin{pmatrix} \text{Energia} \\ \text{Energia} \end{pmatrix} = (Flusso di) \begin{pmatrix} \text{Energia in} \\ \text{Impulso} \end{pmatrix} - (Flusso di) \begin{pmatrix} \text{Energia in} \\ \text{Energia uscita} \end{pmatrix} \quad (101)$$

{ Scambi di energie attraverso la superficie di confine

Scambi di energie  
attraverso la superficie  
di confine

L'energia può essere trasferita:

- i) per scambi di materia
- ii) applicando un lavoro,  $W$
- iii) per trasferimento di calore,  $Q$
- iv) per mezzo di energia elettromagnetica,  $Q_e$   
(radiazione)

• Tipici scambi di energia associati a lavoro fornito al o dal sistema sono:

- lavoro di espansione :  $W_{sys,e} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \stackrel{P=\text{cost}}{=} P \Delta V$   
(> 0 se fatto dal sistema)

- lavoro superficiale :  $W_{sys,s} = - \int_A \gamma dA \stackrel{\gamma=\text{cost}}{=} -\gamma A$   
 $A \uparrow$  tensione  
superficiale

## Sistema Chiuso

- Non ha scambi di materia con l'esterno
- d'ogni equazione (101) assume la forma:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\delta Q}{\delta t} - \frac{\delta W}{\delta t} \quad (102)$$

$\frac{\delta Q}{\delta t}$  : rappresenta il flusso di calore permesso al sist.

$\frac{\delta W_{sy}}{\delta t}$  : " " " lavoro " compiuto dal sist.

Integrando la (102) fra uno stato iniziale ed uno finale si ottiene:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = Q - W_{sy} \quad (103)$$

$\Delta E$  : variazione del contenuto totale di energia

Se  $E = E_p + E_k + U$ , segue

Not:  $\frac{\delta Q}{\delta t}$  e  $\frac{\delta W_{sy}}{\delta t}$  sono lavori per unità di tempo  
 $\Rightarrow$  potenze!

(85)

$$\underbrace{M_2 - M_1}_{\text{SU}} + \underbrace{\frac{1}{2} mg/g_c (V_2^2 - V_1^2)}_{\text{SEK}} + \underbrace{mg/g_c (Z_2 - Z_1)}_{\text{SEP}} = Q - W_{sy} \quad (104)$$

) L'equazione (104) è la forma più estesa del 1° Principio della Termodinamica

### Sistema isolato

) Sistema chiuso per il quale valga:

$$W_{sy} = Q = 0 !$$

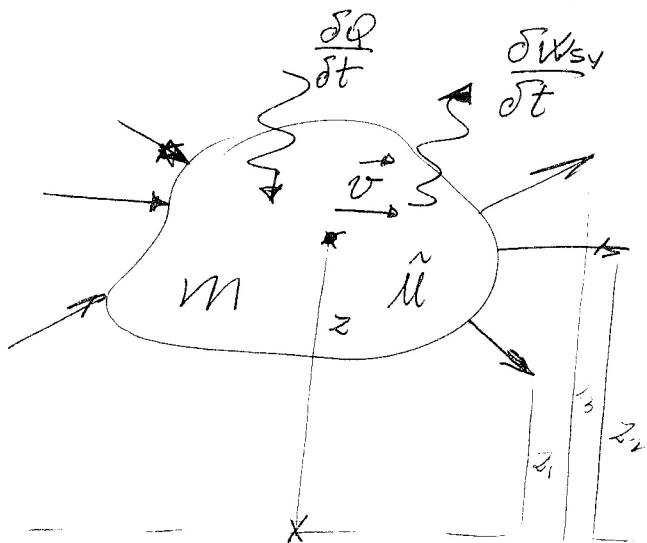
$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = 0 \quad (105)$$

Se durante il processo  $\Delta U = 0$ , segue:

$$\Delta E_k + \Delta E_p = 0 \quad (106)$$

L'eqn (106) rappresenta il principio di conservazione dell'energia meccanica in un sistema isolato in cui  $M = cost$ ; questa condizione richiede che il processo venga in assenza di effetti dissipativi.

# Principio di Conservazione Generale



$\frac{\delta Q}{\delta t} > 0$  se fornito al sist  
 $\frac{\delta W_{sys}}{\delta t} >$  se compiuto dal sist

$$\left. \left. \left. \frac{d}{dt} \left[ m \left( \hat{u} + z g/g_c + \frac{1}{2} v^2/g_c \right) \right] = \sum_i^{c_{in}} F_i \left[ z g/g_c + \hat{u} + \frac{1}{2} v^2/g_c \right]_i - \right. \right. \right.$$

$E_{sys}$

$$\left. \left. \left. \sum_j^{c_{out}} F_j \left( z g/g_c + \hat{u} + \frac{1}{2} v^2/g_c \right)_j + \frac{\delta Q}{\delta t} - \frac{\delta W_{sys}}{\delta t} \right] \right) \right) \quad (107)$$

Stato Stazionario  $\Rightarrow E = \text{cost}$

$$\left. \left. \left. \sum_i^{c_{in}} F_i \left( \hat{u} + z g/g_c + \frac{1}{2} v^2/g_c \right)_i - \sum_j^{c_{out}} F_j \left( \hat{u} + z g/g_c + \frac{1}{2} v^2/g_c \right)_j + \frac{dQ}{dt} - \frac{\delta W_{sys}}{\delta t} = 0 \right] \right) \right) \quad (108)$$

L'eqn (108) rappresenta il 1° principio della termocinematica per un sistema aperto ed in condizioni stazionarie

## Sistema Chiuso

$F_i$  e  $F_j$  sono nulli; segue integrando la (107) fra una stato iniziale ed uno finale:

$$\left[ m \left( M + g z / g_c + \frac{1}{2} v^2 / g_c \right) \right]_2 - \left[ m \left( M + g z / g_c + \frac{1}{2} v^2 / g_c \right) \right]_1 = Q - W_{sy} \quad (109)$$

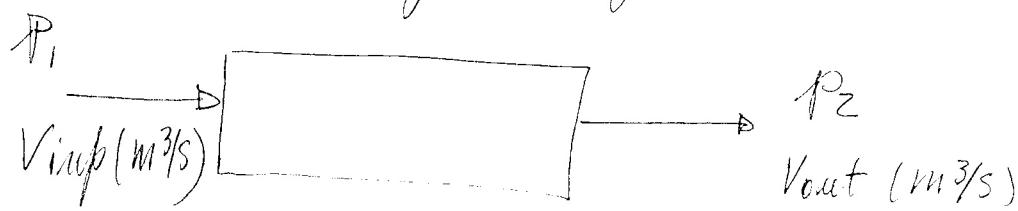
Ovvero

$$m \left[ S \tilde{M} + g S z / g_c + \frac{1}{2} (v_2^2 - v_1^2) / g_c \right] = Q - W_{sy} \quad (110)$$

•) L'eqn (110) coincide con la (104), equazione ottenuta per altre vie.

## Lavoro di Flusso

Consideriamo il seguente processo



•) per alimentare una piastra di  $V_{in}$  di fluido a  $P=P_1$

dobbiamo compiere un lavoro, che corrisponde all'energia richiesta per trasferire  $V_{in}$  - volumi di fluido in un campo di pressione pari a  $p_1$  (questo è un lavoro fatto sul sistema), cioè  $p_1 V_1$ . Viceversa, nel momento in cui recuperiamo  $V_{out}$  - volumi di fluido a  $p_2$ , è il sistema che compie un lavoro pari a  $p_2 V_2$ .

$$\Rightarrow \left( \begin{array}{l} \text{lavoro di flusso} \\ \text{compiuto dal} \\ \text{sistema} \end{array} \right) = p_2 V_2 - p_1 V_1 \quad (111)$$

questo è un  
lavoro per unità  
di tempo  $\Rightarrow \frac{\delta W_f}{\delta t}$

$$V_1 = F_1 \tilde{v}_1$$

$$V_2 = F_2 \tilde{v}_2$$

Segue:

$$\left\{ \frac{\delta W_{sys}}{\delta t} = p_2 V_2 + p_1 V_1 + \frac{\delta W_m}{\delta t} \right\} \quad (112)$$

$\frac{\delta W_m}{\delta t}$  : lavoro (per unità di tempo) compiuto dal sistema che non sia lavoro di flusso (è il lavoro utile!)

Introducendo la (112) nella (107) si ottiene:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \left[ m \left( \hat{\mu} + gz/g_c + \frac{1}{2} v^2/g_c \right) \right] = \sum_i^{Cimp} F_i \left[ zg/g_c + \hat{H} + \frac{1}{2} v^2/g_c \right]_i - \\ - \sum_j^{Costr} F_j \left[ zg/g_c + \hat{H} + \frac{1}{2} v^2/g_c \right]_j + \frac{\delta Q}{\delta t} - \frac{\delta W_m}{\delta t} \\ (\hat{H} = \hat{\mu} + p \hat{v}) \end{array} \right. \quad (113)$$

•) Nell'eqn (113) abbiamo evidenziato il lavoro utile,  $\frac{\delta W_m}{\delta t}$ , che si può estrarre dal sistema

•) Nota che la (113) non rappresenta affatto un bilancio entalpico !! (aprire un accumulo di energia totale non di entalpia !)

### processo stazionario

$$\left\{ \sum_j^{Costr} F_j \left( zg/g_c + \frac{1}{2} v^2/g_c + \hat{H} \right)_j - \sum_i^{Cimp} F_i \left( zg/g_c + \frac{1}{2} v^2/g_c + \hat{H} \right)_i = \frac{\delta Q}{\delta t} - \frac{\delta W_m}{\delta t} \right\}$$

$$(\Delta E_p + \Delta E_K + \Delta H = \frac{\delta Q}{\delta t} - \frac{\delta W_m}{\delta t}) \quad (114)$$

•) Su processi stazionari la funzione termodinamica più utile è l'entalpia, non l'energia interna

## Processi Stazionari ed Adiabatici

o) Processo adiabatico:  $Q=0 \Rightarrow \frac{\delta Q}{\delta t} = 0$

Segue che la (114) si riduce a:

$$\left\{ \sum_j^{out} F_j \left[ zg/g_c + \frac{1}{2} v^2/g_c + \hat{H} \right]_j - \sum_i^{inp} F_i \left( zg/g_c + \frac{1}{2} v^2/g_c + \hat{H} \right)_i = - \frac{\delta W_m}{\delta t} \right\}$$

$$o \quad \left( \Delta E_K + \Delta E_P + \Delta H = - \frac{\delta W_m}{\delta t} \right) \quad (115)$$

## BILANCIO ENERGIA MECCANICA

o) Consideriamo un processo stazionario di un singolo fluido, il bilancio di energia (114) può essere riscritto nella seguente forma:

$$\left. \left\{ \Delta (F P V) + \Delta (F \hat{U}) + \Delta F \left( zg/g_c + \frac{1}{2} v^2/g_c \right) \right\} = \frac{\delta Q}{\delta t} - \frac{\delta W_m}{\delta t} \right.$$

È evidente (dalla conservazione della massa) che  $\delta F = 0$

Se assumiamo che il fluido sia un liquido

$$\Rightarrow \hat{V} \approx \text{cost} \equiv 1/3 \quad \text{e quindi}$$

$$\left\{ \frac{\delta P}{g} + \frac{1}{2} \frac{v^2}{g_c} + \frac{\Delta z g}{g_c} + \left( \Delta \hat{U} - \frac{\delta Q}{\delta t} \frac{1}{F} \right) = - \frac{\delta W_m}{\delta t} \right\} \quad (116)$$

(Q1)

$\bar{F}$  = mass/tempo ;  $- \frac{\delta W_m}{\delta t} \hat{F}$  rappresenta il lavoro compiuto dal sistema per unità di massa

Il termine  $\bar{S}\hat{U} - \frac{\delta Q}{\delta t} \hat{F}$  rappresenta il meccanico

termine di perdita di energia per attrito

(per unità di massa) generalmente questa

perdita è indicata con  $\hat{f}$  :

$$\left\{ \frac{Sp}{S} + \frac{Sv^2}{2gc} + \frac{g}{gc} Sz + \hat{f} = -\hat{U}_m \right\} \quad (117)$$

L'equazione (117) rappresenta l'equazione di bilancio di energia meccanica.

In particolare se  $\hat{U}_m = 0$  e  $\hat{f} = 0$  segue:

$$\left\{ \frac{Sp}{S} + \frac{Sv^2}{2gc} + \frac{g}{gc} Sz = 0 \right\} \quad (118)$$

L'eqn (118) rappresenta l'Equazione di Bernoulli !!

## Proprietà Bilancio di Energia

- i) Sono omogenei in  $\frac{\delta Q}{\delta t}$ ,  $\frac{\delta W}{\delta t}$  e nei flussi.
- Prendendo l'eqn (114), si può far a luce verificare che se  $(F_j, F_i, \frac{\delta Q}{\delta t}, \frac{\delta W}{\delta t})$  è una soluzione dell'equazione allora lo è anche:
- $$(\alpha F_j, \alpha F_i, \alpha \frac{\delta Q}{\delta t}, \alpha \frac{\delta W}{\delta t})$$

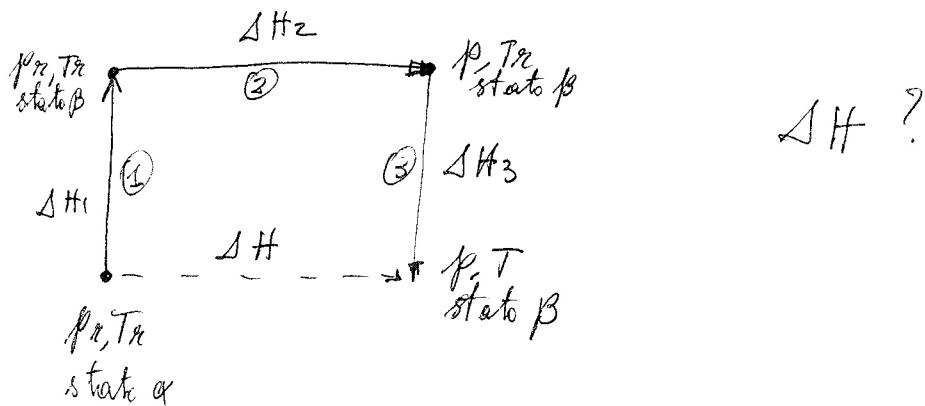
- ii) le equazioni di bilancio di energia sono, in generale, funzioni non lineari di  $T$ .
- iii) I termini  $\hat{U}_i$  o  $\hat{H}_i$  che compaiono nelle equazioni di bilancio di energia non sono termini assoluti ma relativi; presuppongono la scelta di uno stato di riferimento. La scelta dello stato di riferimento è arbitraria, l'importante è che nell'ambito della stessa equazione di bilancio energetico si adotti lo stesso stato di riferimento.

## Calcolo Entalpia

- o) Gli dati termodinamici "Tabulati", sono generalmente riferiti ad una singola T e P, raramente provviamo Tabulati dati termodinamici su un ampio intervallo di T e P (eccezione:  $H_2O$ )
- e) Assegnato un valore di entalpia per lo stato di riferimento, possiamo sempre calcolare l'entalpia nello stato che ci interessa mediante l'utilizzo di un cammino termodinamico che ci porta dalle condizioni di riferimento alle condizioni che ci interessano

(94)

o) Si voglia calcolare l' $H(T, P)$  in uno stato di aggregazione  $\beta$ ,



$$\hat{\Delta H} = \hat{\Delta H}_1 + \hat{\Delta H}_2 + \hat{\Delta H}_3$$

o) trasformazione ①

Transizione di fase  $\alpha(T_\alpha, P_\alpha)$

(fase  $\alpha$ )  $\xrightarrow{} (\text{fase } \beta)$

$$\Rightarrow \hat{\Delta H}_1 = \hat{\Delta H}_{\beta\alpha} = \hat{H}_\beta - \hat{H}_\alpha \quad (119)$$

$\hat{\Delta H}_{\alpha\beta}$  : entalpia di transizione ( $\alpha T_\alpha e P_\alpha$ )

o) trasformazione ②

processo isotermico; l'entalpia cambia per effetto della <sup>sola</sup> pressione.

Nella maggior parte dei casi (solidi, liq. e gas) si può trascurare

$$\Rightarrow \hat{\Delta H}_2 \approx 0 \quad (120)$$

Note: per i gas ideali  $\hat{U} = \hat{U}(T)$   $\hat{H} = \hat{H}(T)$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial \hat{H}}{\partial P} \right)_T = 0 \quad !! \quad (121)$$

### .) trasformazione ③

per processo isobaro;  $H$  cambia per effetto delle temperature. Ricordando che:

$$d\hat{H} = T d\hat{S} + \hat{V} dP$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial T d\hat{S}}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \hat{Q}}{\partial T} \right)_P = \hat{C}_P \quad (122)$$

segue allora:

$$\Delta \hat{H}_3 = \int_{T_1}^T \hat{C}_P P dT \quad (123)$$

Note:  $\Rightarrow \left( \frac{\partial \hat{U}}{\partial T} \right)_V = \hat{C}_V$ ; per gas ideali:  $\hat{C}_P = \hat{C}_V + R$

.) in generale  $\hat{C}_P = \hat{C}_P(T, P)$ ; la dipendenza da  $P$  può essere trascurata nella

maggior parte dei casi

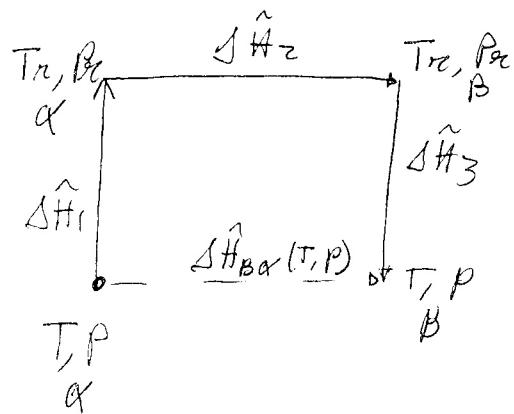
Segue allora:

$$\Delta \hat{H} = \hat{H}_{p\alpha}(T_n, P_n) + \int_{T_n}^T \hat{c}_{p\alpha} dT$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_\beta(T, P) = \hat{H}_{\alpha\alpha}(T_n, P_n) + \hat{H}_{p\alpha}(T_n, P_n) + \int_{T_n}^P \hat{c}_{p\beta} dT \end{array} \right\} \quad (124)$$

Calcolo del  $\hat{H}_{p\alpha}$  a  $T \neq T_n \neq P_n$

1° metodo: cammino termodinamico



$$\Delta \hat{H}_1 = \int_{T}^{T_n} \hat{c}_{p\alpha} dT ; \Delta \hat{H}_2 = \hat{H}_{p\alpha}(T_n, P_n)$$

$$\text{e } \Delta \hat{H}_3 = \int_{T_n}^T \hat{c}_{p\beta} dT$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_{p\alpha}(T, P) = \hat{H}_{p\alpha}(T_n, P_n) + \int_{T_n}^T (\hat{c}_{p\beta} - \hat{c}_{p\alpha}) dT \end{array} \right\} \quad (125)$$

2° metodo : dalla definizione di  $\hat{S}H_{p\alpha}$

$$\begin{aligned} d\hat{S}H_{p\alpha} &= \left(\frac{\partial \hat{S}H_{p\alpha}}{\partial T}\right)_P dT + \underbrace{\left(\frac{\partial \hat{S}H_{p\alpha}}{\partial P}\right)_T}_{\approx 0} dP \\ \Rightarrow d\hat{S}H_{p\alpha} &\approx \left(\frac{\partial \hat{S}H_{p\alpha}}{\partial T}\right)_P dT = \left[ \left(\frac{\partial \hat{H}_B}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \hat{H}_\alpha}{\partial T}\right)_P \right] dT = \\ &= (\hat{c}_{pB} - \hat{c}_{p\alpha}) dT \end{aligned}$$

Segue allora :

$$\hat{S}H_{p\alpha}(T, P) = \hat{S}H_{p\alpha}(T_r, P_r) + \int_{T_r}^T (\hat{c}_{pB} - \hat{c}_{p\alpha}) dT$$

c'è la (125),

## Entalpie di miscele

a) soluzioni ideali:

$$\left\{ \hat{H}^{\text{mix}} = \sum_i^s \text{noi } \hat{H}_i^\circ \right\} \quad (126)$$

$\hat{H}_i^\circ$  entalpia della specie i - ma allo stato puro  
e nelle stesse condizioni di T, P e stato di aggregazione delle miscele

o) Soluzioni reali :

$$\left\{ \hat{H}_{mix} = \sum_i x_i \bar{H}_i \right\} \quad (127)$$

$\bar{H}_i$ : entalpia parziale molare della specie  $i$ -ma

$$\left\{ \hat{S}H_{mix} = \sum_i x_i ( \bar{H}_i - \hat{H}_i^\circ ) \right\} \quad (128)$$

$$\Rightarrow \left\{ \hat{H}_{mix} = \sum_i x_i \hat{H}_i^\circ + \hat{S}H_{mix} \right\} \quad (129)$$

$\hat{S}H_{mix}$  : entalpia di mescolamento  
(è nulla per miscele ideali)

## Bilanci di Energia in Presenza di Reazioni Chimiche

### Entalpia di reazione, $\Delta H_r$

$$\Delta H_r = \sum_i^s v_i \Delta H_f^i \quad (130)$$

$\Delta H_f^i$ : entalpia di formazione della specie i-ma alla T e P del sistema

Nota:  $\Delta H_r = \Delta H(T, P)$  !

### Entalpia Standard di reazione, $\Delta H_r^\circ$

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i^s v_i \Delta H_f^\circ_i \quad (131)$$

$\Delta H_f^\circ_i$ : entalpia di formazione della specie i-ma nelle condizioni standard ( $25^\circ C$ , 1 atm e stato di aggregazione più stabile)

o)  $\Delta H_f^\circ_i$  sono riferiti alle specie elementari

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{elementi}}^\circ = 0$$

Nota:  $\Delta H_{\text{O}_2}^\circ = 0$  in quanto a  $25^\circ C$  e 1 atm lo stato di aggregazione più stabile è  $O_2(g)$ !

## Calore di Reazione, $Q_r$

$$Q_r = - \Delta H_r \quad (132)$$

$Q_r$ : calore sviluppato dalla reazione

$$\Delta H_r \begin{cases} < 0 & \text{esotermico} \\ = 0 & \text{nessun effetto termico} \\ > 0 & \text{endotermico} \end{cases}$$

## Entalpia Standard di Combustione, $\Delta H_c^{\circ}$

- ) È l'entalpia di reazione associata alla combustione totale di una specie, quando reagenti e prodotti sono nelle condizioni standard
- ) Sono generalmente tabellati per specie chimiche idrocarbonatiche  
I prodotti di combustione totali sono  $O_2$ ,  $H_2O(l)$ ,  $SO_2(g)$ ,  $HCl(g)$  ...
- ) Se si considera la formazione di  $H_2O(g)$   
Si parla di entalpia standard di combustione inferiore.

(101)

## Potere Calorifico Inferiore PCI e Superiore

PCS.

$$PCI = - \Delta H_{ci}^{\circ} \quad \text{quando si consideri la formazione di } H_2O(v), HCl(v)$$

$$PCS = - \Delta H_{cs}^{\circ} \quad \text{quando si consideri la formazione di } H_2O(l), HCl(l)$$

## Entalpie di reazione da Entalpie di combustione

$$\Delta H_r^{\circ} = \sum_i^S v_i \Delta H_{ci}^{\circ} \quad (133)$$

tenendo conto che se  $i = H_2O(l), SO_2, HCl(l), O_2$

il relativo contributo  $\Delta H_{ci}^{\circ}$  è posto uguale a zero

## Bilancio di Energia

### Formulazione Entalpica

•) Il bilancio di energia più generale che possiamo scrivere, anche in presenza di reazioni chimiche, è quello indicato come eqn. (13)

•) Trascurando l'energia cinetica e potenziale si riduce a:

$$\left\{ \frac{d(m\hat{U})}{dt} = \sum_i^{C_{imp}} F_i \hat{H}_i - \sum_j^{cont} \hat{F}_j \hat{H}_j + \frac{\delta Q}{\delta t} - \frac{\delta W_m}{\delta t} \right\} \quad (134)$$

Nota che se s sono le specie chimiche segue:  
(assumiamo soluzioni ideali)

$$F_i \hat{H}_i = \sum_k^s F_i w_{ki} \hat{H}_k(T_i, P_i) = \sum_k^s F_{ki} \hat{H}_k(T_i, P_i)$$

Nota che  $\left\{ \hat{H}_k(T_i, P_i) \approx \hat{H}_{fk}^0 + \int_{T_0}^{T_i} \hat{c}_{pk} dT \right\}$  (135)

$\underbrace{\int \hat{H}_{k,i}^{\text{asc.}}}_{\text{asc.}}$

Nello scrivere la (135) abbiamo implicitamente assunto come stato di riferimento: gli elementi a  $T_0 (= 25^\circ C)$  e 1 atm nello stato di aggregazione più stabile

o) L'equazione (13b) rappresenta il bilancio di energia in sistemi reagenti nello cosiddetta formulazione entalpica.

### Formulazione in entalpie di reazione (stato Stazionario)

Dall'eqn.(13b) segue:

$$\begin{aligned}
 \textcircled{1} &= \sum_i^{\text{in}} \tilde{F}_i \tilde{H}_i - \sum_j^{\text{out}} \tilde{F}_j \tilde{H}_j = \sum_i^{\text{in}} \sum_k^S \tilde{F}_{ki} (\tilde{H}_{fk}^0 + \tilde{H}_{k,i}^{\text{usc}}) - \\
 &\quad \sum_j^{\text{out}} \sum_k^S \tilde{F}_{kj} (\tilde{H}_{fk}^0 + \tilde{H}_{k,j}^{\text{usc}}) = \\
 &= \sum_k^S \tilde{H}_{fk}^0 \left[ \sum_i^{\text{in}} \tilde{F}_{ki} - \sum_j^{\text{out}} \tilde{F}_{kj} \right] + \underbrace{\sum_i^{\text{in}} \sum_k^S \tilde{F}_{ki} \tilde{H}_{k,i}^{\text{usc}}}_{\sum_i^{\text{in}} \tilde{F}_i \tilde{H}_i^{\text{usc}}} - \\
 &\quad \underbrace{\sum_j^{\text{out}} \sum_k^S \tilde{F}_{kj} \tilde{H}_{k,j}^{\text{usc}}}_{\sum_j^{\text{out}} \tilde{F}_j \tilde{H}_j^{\text{usc}}}
 \end{aligned}$$

Dal bilancio materiale di ogni specie chimica si ha:

$$\sum_i^{\text{in}} \tilde{F}_{ki} - \sum_j^{\text{out}} \tilde{F}_{kj} = - \sum_e^R v_{ke} R_e$$

R: n° di reazioni indipendenti!

Segue allora:

$$\begin{aligned}
 \textcircled{I} &= -\sum_k^S \hat{S}H_{fk}^0 \sum_l^R v_{kl} r_l + \sum_i^{\text{inp}} F_i \hat{S}H_i^{\text{rise}} - \sum_j^{\text{out}} F_j \hat{S}H_j^{\text{rise}} = \\
 &= -\sum_l^R r_l \underbrace{\sum_k^S v_{kl} \hat{S}H_{fk}^0}_{\hat{S}H_{rl}^0} + \sum_i^{\text{inp}} F_i \hat{S}H_i^{\text{rise}} - \sum_j^{\text{out}} F_j \hat{S}H_j^{\text{rise}} = \\
 &= -\sum_l^R \hat{S}H_{rl}^0 r_l + \sum_i^{\text{inp}} F_i \hat{S}H_i^{\text{rise}} - \sum_j^{\text{out}} F_j \hat{S}H_j^{\text{rise}}
 \end{aligned}$$

Quindi l'equazione (136) può essere riscrivuta come:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = \sum_i^{\text{inp}} F_i \hat{S}H_i^{\text{rise}} - \sum_j^{\text{out}} F_j \hat{S}H_j^{\text{rise}} - \sum_l^R \hat{S}H_{rl}^0 r_l - \frac{\partial W_m}{\partial t} \end{array} \right\} \quad (136)$$

L'eqm. (136) rappresenta il bilancio di energia nella formulazione mafalpia di reazione

Sudichiamo con  $T_1$  la temperatura della corrente di alimentazione  $F_1$ . Il generico  $\hat{S}H_{k,i}^{\text{risc}}$  può essere riscritto nella seguente forma:

$$\begin{aligned}\hat{S}H_{k,i}^{\text{risc}} &= \int_{T_0}^{T_1} \hat{C}_{pk} dT + \int_{T_1}^{T_1} \hat{C}_{pk} dT = \\ &= \underbrace{\hat{S}H_{k,1}^{\text{risc}}}_{\text{in}} + \underbrace{\hat{S}H_{k,i}^{\text{risc}}}_{\text{out}}\end{aligned}$$

Segue allora:

$$\textcircled{2} = - \sum_e^R e \hat{S}H_{e,k}^0 \varphi_e + \sum_k^S \hat{S}H_{k,1}^{\text{risc}} \left[ \sum_i^{\text{inp}} F_{ki} - \sum_j^{\text{out}} F_{kj} \right] + \underbrace{- \sum_e^R e \varphi_e \varphi_e}_{\text{in}}$$

$$+ \sum_i^{\text{inp}} \sum_k^S F_{ki} \hat{S}H_{k,i}^{\text{risc}} - \sum_j^{\text{out}} \sum_k^S F_{kj} \hat{S}H_{kj}^{\text{risc}} = \\ \underbrace{\sum_i^{\text{inp}} F_i \hat{S}H_i^{\text{risc}}}_{\text{in}} \quad \underbrace{\sum_j^{\text{out}} F_j \hat{S}H_j^{\text{risc}}}_{\text{out}}$$

$$= - \sum_e^R e \varphi_e \left[ \hat{S}H_{e,k}^0 + \sum_k^S \varphi_{ke} \hat{S}H_{k,1}^{\text{risc}} \right] + \sum_i^{\text{inp}} F_i \hat{S}H_i^{\text{risc}} - \sum_j^{\text{out}} F_j \hat{S}H_j^{\text{risc}} = \\ \underbrace{\hat{S}H_{re}(T_1)}_{\text{in}}$$

$$= - \sum_e^R e \varphi_e \hat{S}H_{re}(T_1) + \sum_i^{\text{inp}} F_i \hat{S}H_i^{\text{risc}} - \sum_j^{\text{out}} F_j \hat{S}H_j^{\text{risc}}$$

segue allora:

$$\Omega = \sum_i^{C_{\text{imp}}} F_i \hat{S}H_i - \sum_j^{\text{cont}} F_j \hat{S}H_j - \sum_e R \Delta H_{\text{ref}}(T_e) \tau_e - \frac{\partial K_m}{\partial t}$$

(137)

•) L'eqn (137) è analogo alle (136); la differenza sta nel fatto che i  $\hat{S}H_e$  sono valutati ad una temperatura  $T_e$

•) Nota che il termine  $\sum_k^S F_{k,1} \hat{S}H_{k,1} = 0$ ,

in quanto  $\hat{S}H_{k,1} = \int_0^{T_1} \hat{c}_{pk} dT = 0$  !

Questa differente scelta della temperatura di riferimento è meglio appena nota se si considera un processo in cui abbiamo una sola corrente in entrata ed una sola corrente in uscita.

d'eqn(136) si ricavate di:

$$F_{\text{imp}} \dot{S}H_{\text{imp}}^{\text{rise}} - F_{\text{out}} \dot{S}H_{\text{out}}^{\text{rise}} - \sum_e \eta_e \dot{S}H_e^0 - \frac{\partial W_m}{\partial t} = 0 \quad (138)$$

Essendo  $F$  una portata monodrale totale dal BM globale si ha (in condizioni stazionarie):

$$F_{\text{imp}} = F_{\text{out}} \equiv F$$

da cui segue anche:

$$\left\{ \begin{array}{l} F \int_{T_0}^{T_{\text{imp}}} \dot{c}p_{\text{mesc,imp}} dT - F \int_{T_0}^{T_{\text{out}}} \dot{c}p_{\text{mesc,out}} dT - \sum_e \eta_e \dot{S}H_e^0 - \frac{\partial W_m}{\partial t} = 0 \end{array} \right\} \quad (139)$$

$\dot{c}p_{\text{mesc,imp}}$  capacità termica specifica della miscela di alimenti.

$\dot{c}p_{\text{mesc,out}}$  in uscita

Se si assume come temperature d'esperimento

la  $T_{\text{imp}}$ , cioè  $T_1 = T_{\text{imp}}$ , allora l'eqn(137)

si riduce a:

$$-\sum_e^R \dot{e} \text{Re } S_{\text{Re}}(T_{\text{imp}}) - F \dot{S}_{\text{heat}} + \frac{\partial W_m}{\partial T} = 0$$

O anche:

$$\left\{ \begin{array}{l} F \int_{T_{\text{imp}}}^{T_{\text{out}}} \dot{Q}_{\text{misc,out}} dT = - \frac{\partial W_m}{\partial T} - \sum_e^R \dot{e} \text{Re } S_{\text{Re}}(T_{\text{imp}}) \end{array} \right. \quad (140)$$

Si deve osservare come l'eqn(140) sia più compatibile dell'eqn(139).

Note: •) Il termine  $\frac{dM\tilde{U}}{dt}$  può essere ulteriormente dettagliato:

$$\begin{aligned} \frac{dM\tilde{U}}{dt} &= M \frac{d\tilde{U}}{dt} + \tilde{U} \frac{dM}{dt} = \\ &= M \tilde{w} \frac{dT}{dt} + \tilde{U} \frac{dM}{dt} \end{aligned}$$

- ) Generalmente useremo i bilanci energetici con l'ulteriore ipotesi che  $\frac{\partial W_m}{\partial T}$

## Temperatura Adiabatica di Reazione

(T<sub>a</sub>)

Consideriamo un reattore in cui si produce avvenire una o più reazioni esotermiche; sappiamo inoltre che il reattore lavori in condizioni stazionarie ed adiabatiche e che  $\frac{\partial W}{\partial t} = 0$

⇒ il bilancio di energia ha allora la seguente forma:

$$\sum_i F_i \bar{H}_i(T_{feed}) - \sum_j F_j \bar{H}_j(T_{out}) = 0$$

$$0 \quad \sum_i F_i \int_{T_0}^{T_{feed}} \hat{q}_{m,i} dT - \sum_j F_j \int_{T_0}^{T_{out}} \hat{q}_{m,j} dT - \sum_k \dot{S} \bar{H}_k^0 R_k = 0$$

La seconda equazione mostra chiaramente che se tutte le reazioni sono esotermiche ( $\dot{S} \bar{H}_k^0 < 0$ )

⇒  $T_{out} > T_{feed}$ . Tutto il calore sviluppato dalla reazione viene recuperato come energia sensibile alla corrente uscente.

La temperatura  $T_{out}$  a cui si porta il sistema è anche chiamata temperatura adiabatica di reazione