CARLO TREVISSOI

Irreversibilità e rendimenti termodinamici delle operazioni industriali con scambio di massa e calore e con reazioni chimiche (*)

Riassunto : Determinata l'espressione dell'entropia creata in regime stazionario da processi irreversibili che hanno luogo in alcune apparecchiature degli impianti chimici, assorbitori, umidificatori, convertitori chimici, colonne di rettifica, ecc., se ne studia l'andamento in funzione della portata e composizione delle correnti all'uscita e all'entrata degli apparecchi o di un singolo stadio dell'operazione, e se ne cerca di volta in volta il significato tecnico-economico. Vengono messe in rilievo alcune analogie che così sorgono, sul piano termodinamico, tra i vari processi di scambio summenzionati, nonché la possibilità di inquadrarli secondo coefficienti di rendimento in termini di lavoro.

È noto che uno dei risultati più positivi della termodinamica dei processi irreversibili (TIP) [1-5] è l'aver dimostrato che l'irreversibilità di un processo fisico o chimico, ossia la quantità di entropia creata nell'unità di tempo, raggiunge un valore minimo allo stato stazionario : gli stati stazionari differiscono dagli stati di equilibrio termodinamico — nei quali la creazione di entropia è nulla — in quanto nei primi rimangono costanti nel tempo alcune variabili macroscopiche che determinano lo stato medesimo in un sistema aperto, pressione, temperatura, concentrazione dei componenti il sistema ed altre funzioni che da esse dipendono, entropia, potenziali termodinamici e chimici, mentre il processo decorre ancora con fenomeni dissipativi o comunque irreversibili ; il suddetto valore minimo dell'entropia oraria prodotta — che indicheremo nel seguito con σ_i — è tuttavia quello compatibile con i vincoli del sistema, cioè con tutti quei parametri — forze o flussi generalizzati, altre condizioni operative — che si sono tenuti costanti nell'intero processo, prima e dopo la stazionarietà (ad es., la differenza di pressione fra le due fasi nella migrazione molecolare, l'affinità chimica totale in un caso di reazioni consecutive).

(*) Memoria presentata dall'Accademico Giovanni Battista Bonino.

Viene allora spontaneo porsi una serie di quesiti: come possa variare σ_i al variare di uno, o più d'uno simultaneamente, di questi parametri; se esista un estremo, possibilmente un ulteriore minimo, tra tutti i valori σ_i stazionari in un certo intervallo di valori dell'unica condizione di contorno, oppure un legame tra le condizioni di contorno fatte variare assieme, che ancora assicuri il minimo della σ_i. Così posto, il problema sembra avere un interesse del tutto teorico, e le sue soluzioni, nel migliore dei casi, contribuirebbero a completare in qualche parte l'edificio formale della termodinamica dei processi irreversibili, già così armoniosamente impostato nella sua struttura logica e matematica. Se però si prendono in esame i processi stazionari che hanno corso negli impianti chimici industriali, come i processi di scambio tra fasi (assorbimento di gas in liquidi, estrazione liquido-liquido e solido-liquido, adsorbimento su solidi, umidificazione, distillazione frazionata) eventualmente accompagnati da reazioni chimiche, si prospetta un duplice vantaggio: primo, d'ordine metodologico, in tali processi od «operazioni unitarie» si dispone di un numero abbastanza largo di condizioni vincolari su cui fare eventualmente una scelta opportuna delle variabili: appunto tutte quelle che caratterizzano il processo di fronte alle esigenze stesse della produzione (portate volumetriche o ponderali delle correnti che si scambiano massa, calore e quantità di moto, loro composizione all'ingresso e all'uscita, ecc.); secondo, l'andamento della σ_i o l'eventuale sua minimizzazione potrebbe fornire indicazioni utili ai bilanci tecnico-economici della singola operazione o di un settore più complesso dell'impianto chimico, in modo simile a quanto le variazioni di entropia durante le trasformazioni reversibili o irreversibili cui è sottoposto il fluido operante nei cicli delle macchine termiche e frigorifere, collegate alle variazioni di temperatura e di entalpia nei diagrammi entropici e di Mollier, possano giovare a definire i rendimenti, ossia la produzione o l'assorbimento di lavoro in detti cicli.

S'intravvede con ciò un obiettivo che va oltre le suaccennate premesse teoriche, per rivestire un particolare interesse per l'ingegnere chimico. È però subito evidente che l'irreversibilità dei processi industriali ove non si scambia lavoro con l'esterno viene a perdere qualsiasi riferimento con la produzione o la spesa di quest'ultimo, a meno che non si vogliano mettere in conto le perdite di carico nel trasporto dei fluidi o i processi elettrochimici successivi alle operazioni di dissoluzione dei reagenti. Bisognerà cercare altrove i suoi pur prevedibili significati economici e, qualora si voglia insistere nell'usare gli stessi concetti di rendimento delle macchine termiche e operatrici, trovare, là dove è possibile, il modo di allacciare l'irreversibilità del processo in questione a processi ipotetici o reali che, coinvolgendo scambi di lavoro o di calore, abbiano lo stesso risultato macroscopico.

Si farà qui in parte richiamo ad alcune ricerche compiute in tal senso all'Istituto chimico «G. Ciamician» dell'Università di Bologna [4 ··· 10] e si esporrà una trattazione più completa e generale dell'argomento che terrà conto sia dell'impostazione fisico-matematica del problema — nel modo sopra enunciato — sia dei recenti criteri di visione unitaria dei processi fondamentali dell'ingegneria chimica. Si prenderanno perciò in considerazione dapprima quei processi stazionari per i quali è fatta variare una o più condizioni di contorno, tenendo costanti le altre; poi gli stessi ed altri in cui la natura intrinseca del processo o particolari esigenze

operative permettono la variazione simultanea di due condizioni; saranno definiti infine alcuni rendimenti in termini di variazione entropica e di quantità di lavoro. Il meccanismo di formazione dell'irreversibilità sarà invece discusso indipendentemente caso per caso.

1) Variazioni indipendenti di una o più condizioni di vincolo

a) *Assorbimento dei gas nei liquidi* [4]

Sia una colonna d'assorbimento continuo, funzionante secondo lo schema in Fig. 1. Dal basso entra una miscela gasosa alla portata di $G_{M,1}$ moli/ora in cui la frazione molecolare del componente assorbibile sia $y_{a,1}$, quella dell'inerte $y_{i,1}$ e quella del liquido assorbente allo stato di vapore $y_{l,1}$; dopo che una parte del il componente *a* è stata assorbita dal liquido, la corrente esce dall'alto alla portata $G_{M,2}$ e con una composizione $y_{a,2}$, $y_{i,2}$, $y_{l,2}$. Il liquido assorbitore entra dall'alto con portata $L_{M,2}$ (sempre in moli/ora) e composizione $x_{a,2}$, $x_{i,2}$ (dell'inerte gasoso sciolto nel liquido) e $x_{l,2}$ (in moli) ed esce dal basso con portata $L_{M,1}$ e composizione $x_{a,1}$, $x_{i,1}$, $x_{l,1}$.

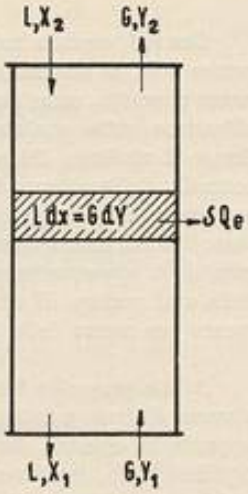

Fig. 1

Supponendo condizioni di massima generalità tra le due fasi vapore e liquido in contatto lungo la colonna, si verificano, oltre al trasferimento del componente assorbibile a causa di un gradiente positivo di concentrazione y_a tra il seno della massa gasosa e la superficie di separazione liquido-vapore — dove, come è noto, si ammette esistano condizioni di equilibrio — e di un gradiente pure positivo dalla concentrazione x_a tra la superficie di separazione e il seno della massa liquida, anche il trasferimento di inerte gasoso dal vapore al liquido — ove esso ha invero solubilità di solito molto piccola ma comunque non nulla — a causa di omologhi dislivelli di concentrazione, e infine il trasferimento di solvente in direzione contraria, per evaporazione.

Ci limiteremo a considerare nel seguito: *a*) il processo isotermico; *b*) la pressione pure uniforme e costante in tutto il sistema e non così elevata da dover mettere in conto termini di fugacità nelle due fasi; *c*) le soluzioni liquide come perfette, o altrimenti sufficientemente diluite, rispetto al componente assorbito, da essere considerate come ideali.

Per riportarci alle condizioni operative di gran lunga più frequenti nella pratica si è supposto inizialmente nella nota [4]: *d*) trascurabile la solubilità dell'inerte gasoso nel liquido, così da far risultare costante lungo il percorso del gas la portata $G_{M,1}$, (che chiameremo d'ora in poi semplicemente con G); *e*) nulla l'evaporazione

o la condensazione del solvente liquido l, di guisa che resta pure invariata nella torre la portata molecolare $L_{M,l}$, (o L).

Sotto tali condizioni restrittive è possibile esprimere la produzione oraria interna d'entropia in due modi diversi : il primo, diretto, consiste in generale nel valutare i fenomeni che generano l'irreversibilità medesima e trascriverne la creazione di entropia secondo le adatte formulazioni della TIP : in questo caso essi si riducono al solo trasferimento del componente a dalla fase G alla superficie di separazione G, L e dalla superficie di separazione nel seno della fase L ; il secondo nell'utilizzare il bilancio entropico allo stato stazionario

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = 0 \tag{1}$$

ovvero

$$\sigma_i = -\sigma_e > 0 \tag{2}$$

Con cui, essendo nullo in tale stato la variazione di entropia S del sistema nel tempo t[(≡)], si afferma che l'entropia creata per irreversibilità del processo deve essere riversata, come quantità sempre positiva per il secondo principio, interamente all'esterno sotto qualsiasi forma. Data l'indiscutibilità della (2), conviene considerare il risultato del secondo procedimento quale verifica del primo, cioè come controllo dell'esattezza della valutazione del meccanismo irreversibile. Tale verifica può essere eseguita, in ogni processo, sia su un tronco elementare dell'apparecchiatura, sia sull'intera colonna : dove non sarà possibile integrare l'espressione differenziale di σ_i per un tronco elementare, per quanto riguarda l'analisi dell'andamento della σ_i al variare di un parametro vincolare sarà sufficiente determinare direttamente per mezzo della (2) la $-\sigma_e$ per l'intera colonna.

A tale proposito è bene ricordare alcune essenziali posizioni della TIP che serviranno di base a tutti i procedimenti successivi. In un sistema « aperto » qual'è appunto la colonna dove avviene il processo stazionario, estrazione gas-liquido, liquido-liquido, liquido-solido, gas-solido, scambio ionico, reattore chimico, distillazione, ecc., il flusso di entropia ricevuto dall'esterno può essere causato in generale da un flusso di energia Φ (termica ed entalpica, implicita al trasporto di massa) e dallo scambio stazionario di massa tra il sistema e l'ambiente, ossia, secondo la consueta espressione di Gibbs :

$$\sigma_e = \frac{1}{T} J_\Phi - \sum_\gamma \frac{\mu_\gamma}{T} J_\gamma \tag{3}$$

(≡) È ovvio che trattandosi di un sistema aperto in movimento rispetto ad una terna cartesiana x, y, z, il primo membro della (1) andrebbe scritto come derivata sostanziale

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial S}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \frac{\partial S}{\partial z}\frac{dz}{dt} + \frac{\partial S}{\partial t}$$

e la stazionarietà nel tempo si identificherebbe con la sola condizione $\frac{\partial S}{\partial t} = 0$.

ove $J_\Phi = \frac{d\Phi}{dt}$ è il flusso orario di energia Φ ceduto dall'ambiente al sistema; $J_\gamma = \frac{dn_\gamma}{dt}$ la massa di un componente generico γ trasferita anch'essa nell'unità di tempo dall'ambiente al sistema, qui espressa in moli; μ_γ il suo potenziale chimico, T la temperatura assoluta.

Se viene assunto il nuovo flusso:

$$J'_t = J_\Phi - \sum_\gamma h_\gamma J_\gamma \tag{4}$$

J'_t viene a rappresentare il solo scambio di energia termica (o cinetica microscopica), spogliato da ogni effetto di convogliamento di entropia per mezzo della massa e quindi definibile indipendentemente dalle costanti di zero dell'energia e dell'entalpia. Con ciò la (3) si trasforma nella

$$\sigma_e = \frac{1}{T} J'_t - \sum_\gamma \frac{\mu_\gamma - h_\gamma}{T} J_\gamma \tag{5}$$

È facile inoltre dimostrare [2, 3] che con le trasformazioni lineari

$$\begin{aligned} J'_t &= J_\Phi - \sum h_\gamma J_\gamma \\ J'_\gamma &= J_\gamma \end{aligned} \tag{6}$$

anche l'invarianza dell'entropia creata nel corso di un processo irreversibile, come funzione bilineare dei flussi J e delle forze generalizzate X,

$$\sigma_i = JX + \sum_\gamma J_\gamma X_\gamma = J'_t X' + \sum_\gamma J'_\gamma X'_\gamma \tag{7}$$

si mantiene assumendo per le forze generalizzate le trasformazioni

$$X' = X = \Delta\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$X'_\gamma = X_\gamma + h_\gamma X_\gamma = -\Delta\left(\frac{\mu_\gamma}{T}\right) + h_\gamma \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \tag{8}$$

in cui, come nella (4), h è l'entalpia specifica o parziale:

$$h_\gamma = \left(\frac{\partial H}{\partial n_\gamma}\right)_{p, T, n'_\gamma}$$ (n = numero di moli del componente γ)

Richiamando ora la nota formula termodinamica

$$\mu_\gamma = h_\gamma - T s_\gamma \tag{9}$$

dove l'entropia s_γ ha pure il significato di entropia specifica o parziale,

$$s_\gamma = \left(\frac{\partial S}{\partial n_\gamma}\right)_{p,\,T,\,n'_\gamma} \tag{10}$$

si può pure scrivere, in luogo della (5):

$$\sigma_e = \frac{1}{T} J'_t + \sum_\gamma s_\gamma J_\gamma \tag{11}$$

Qualora lo scambio di entropia con l'esterno fosse dovuto esclusivamente allo scambio di materia, sarebbe $J'_t = 0$ e la (11) diverrebbe

$$\sigma_e = \sum_\gamma s_\gamma J_\gamma \tag{12}$$

Tenuto sempre presente il segno della disuguaglianza (2), sarebbe possibile concludere che l'entropia delle sostanze che entrano nel sistema ($J_\gamma > 0$) dovrebbero essere minore dell'entropia delle sostanze cedute dal sistema all'ambiente ($J_\gamma < 0$): in altri termini, per mantenere la stazionarietà, il sistema aperto « degrada » la materia nel senso che il processo irreversibile che si verifica nel suo interno fa sì che la materia sia restituita all'ambiente ad un'entropia maggiore di quella con cui essa è entrata.

Nell'assorbimento gas-liquido isotermo le forze generalizzate valgono:

$$X = 0 \quad ; \quad X'_\gamma = -\frac{\mu_{aL} - \mu_{aG}}{T} \tag{13}$$

dove il potenziale chimico di a nel vapore e nel liquido hanno, in virtù dell'ipotesi e) le espressioni

$$\mu_{aG} = g^\circ_{aG} + RT \ln y = h^\circ_{aG} - Ts^\circ_{aG} + RT \ln \frac{Y}{Y+1}$$

$$\mu_{aL} = g^*_{aL} + RT \ln x = h^*_{aL} - Ts^*_{aL} + RT \ln \frac{X}{X+1} \tag{14}$$

con le energie libere, entalpie ed entropie molecolari ovviamente differenti nelle due fasi. Riunendo le (14) nella formula (7) della σ_i per un tronco elementare

$$d\sigma_i = \frac{1}{T} (\mu_{aG} - \mu_{aL})\, L dx \tag{15}$$

e tenuti presenti il bilancio di massa nel processo in controcorrente

$$G dY = L dX \tag{16}$$

e il bilancio termico

$$(h^\circ_{aG} - h^*_{aL})\, L dX = \delta Q_e \tag{17}$$

ove $h^{\circ}_{aG} - h^{*}_{aL}$ rappresenta il calore di dissoluzione e δQ_e la quantità di calore riversata all'esterno se positiva, si ottiene

$$d\sigma_i = \left(s^{*}_{aL} - R\ln\frac{X}{X+1} - s^{\circ}_{aG} + R\ln\frac{Y}{Y+1}\right) LdX + \frac{\delta Q_e}{T} \tag{18}$$

Ma le quantità $(s^{*}_{aL} - R\ln x)$ e $(s^{\circ}_{aG} - R\ln y)$ non sono altro che le entropie specifiche o parziali definite dalla (10): si può dire dunque che il componente a si trasferisce verso la fase ove esso possiede un'entropia specifica maggiore.

La verifica mediante la (2) della $d\sigma_i$ è immediata: basta pensare la $d\sigma_e$ come somma di tre voci, la variazione $(d\sigma_e)_G$ subita dal vapore che attraversa il tronco di colonna per effetto dello strappamento di moli/ora di a, la variazione omologa $(d\sigma_e)_L$ subita dalla fase liquida e la variazione $(d\sigma_e)_E$ subita da entrambe le fasi a causa del calore δQ_e trasmesso all'esterno allo scopo di mantenere l'isotermicità (se vi fossero quantità δQ non nulle trasmesse da una fase all'altra esse si equivarrebbero comunque nel bilancio termico).

Grazie alla (11) e al bilancio di massa $-dJ_{aG} = dJ_{aL} > 0$, si ha allora

$$d\sigma_e = (s_{aG} - s_{aL})\, dJ_{aL} + \frac{\delta Q_e}{T} \tag{19}$$

cioè un secondo membro identico a quello della (18), fatto il cambiamento di segno conforme alla (2), c.v.d.

Così pure, la σ_i per l'intera colonna che risulta dall'integrazione della (18), eseguita nel senso del percorso del liquido e combinata con la (16), vale

$$\begin{aligned}
\sigma_i = &\int_2^1 \left(s^{*}_{aL} - R\ln\frac{X}{X+1}\right) LdX + \int_2^1 -\left((s_{aG} + R\ln\frac{Y}{Y+1}\right) SdY + \int_2^1 \frac{\delta Q_e}{T} = \\
&= L\left\{\left[X_1 s^{*}_{aL} - X_1 R\ln\frac{X_1}{X_1+1} + s^{*}_{l} + R\ln(X_1+1)\right] - \right. \\
&\qquad \left. - \left[X_2 s^{*}_{aL} - R X_2 \ln\frac{X_2}{X_2+1} + s^{*}_{l} + R\ln(X_2+1)\right]\right\} \\
&+ G\left\{\left[Y_2 s^{\circ}_{aG} - R Y_2 \ln\frac{Y_2}{Y_2+1} + s^{\circ}_{l} + R\ln(Y_2+1)\right] - \right. \\
&\qquad \left. - \left[Y_1 s^{\circ}_{aG} - R Y_1 \ln\frac{Y_1}{Y_1+1} + s^{\circ}_{l} + R\ln(Y_1+1)\right]\right\} + \frac{Q_e}{T}
\end{aligned} \tag{20}$$

essendosi aggiunti e sottratti i termini $s^{*}_{l}\, L$, $s^{\circ}_{l}\, G$ relativi al solvente liquido e all'inerte gasoso. Se allora si tiene presente che è

$$\ln(X+1) = -\ln\left(1 - \frac{X}{X+1}\right) = -\ln(1-x) \tag{21}$$

e analogamente per l'inerte gasoso, la (20) viene a coincidere con l'espressione della σ_e dedotta in conformità della (11) per l'intera colonna.

Se la forma (20) della σ_l è la più adatta alla suddetta verifica attraverso il bilancio entropico, dal calcolo materiale della medesima σ_l è opportuno eliminare le costanti d'entropia s^o e s^*, cioè partire dalle espressioni dei potenziali chimici (14) contenenti le costanti g^o e g^*: infatti, data l'ipotesi *c*) sull'idealità delle miscele, la legge di HENRY dona

$$g^*_{aL} - g^o_{aG} = RT \ln H \tag{22}$$

con H costante di HENRY e conforme al bilancio termico, con ovvi passaggi si ottiene

$$\frac{\sigma_l}{R} = L \ln \frac{L + L_{a,1}}{L + L_{a,2}} + G \ln \frac{G + G_{a,2}}{G + G_{a,1}} - L_{a,1} \ln \frac{L_{a,1}}{L + L_{a,2}} + L_{a,2} \ln \frac{L_{a,2}}{L + L_{a,2}} +$$

$$+ G_{a,1} \ln \frac{G_{a,1}}{G + G_{a,1}} - G_{a,2} \ln \frac{G_{a,2}}{G + G_{a,2}} - (G_{a,1} - G_{a,2}) \ln H \tag{23}$$

ove $G_a = (G + G_a)\,y$ e $L_a = (L + L_a)\,x$ sono le portate molecolari del componente trasferito *a*.

Affrontiamo ora il problema dell'andamento della σ_l al variare delle condizioni di vincolo. La situazione tecnicamente più plausibile è quella che conferisce al sistema due gradi di libertà, corrispondenti *alle variabilità delle portate L del solvente e G dell'inerte gasoso*, lasciando inalterata la massa $G_{a,1} - G_{a,2}$ del componente *a* da trasferirsi nell'unità di tempo tra le due fasi. È inteso che L e G variano per ora l'una indipendentemente dall'altra.

È possibile, in primo luogo, mostrare che l'andamento della σ_l *è monotono crescente al crescere di L*, restando costanti G, Y_1, Y_2, X_2 mentre naturalmente X_1 tende a diminuire in conformità del bilancio di massa (16) integrato tra i due estremi,

$$G\,(Y_1 - Y_2) = L\,(X_1 - X_2) \tag{24}$$

Dalla (18) infatti, essendo dQ_v dipendente soltanto dalla massa di *a* trasferita (cfr. 16 e 17), è

$$\left(\frac{\partial \sigma_l}{\partial L}\right)_{Y_2, Y_1, G, X_2} = R \int_{Y_2}^{Y_1} \left[\frac{G\,(Y - Y_2)}{[G\,(Y_1 - Y_2) + LX_2]\,[G\,(Y - Y_2) + L\,(X_2 + 1)]}\right] G dY > 0 \tag{25}$$

o più semplicemente dalla (23)

$$\left(\frac{\partial \sigma_l}{\partial L}\right)_{G_{a,1}, G_{a,2}, G, L_{a,2}} = R \ln \frac{L + L_{a,1}}{L + L_{a,2}} > 0 \tag{26}$$

Dalla constatata diminuzione monotona di σ_l al decrescere di L, segue che σ_l assume il valore minimo non estremo per quel valore di L che permette ancora l'assorbimento della prefissata quantità $G\,(Y_1 - Y_2) = G_{a,1} - G_{a,2}$ purché non si violi il secondo principio: cioè quel valore minimo di L in corrispondenza del

quale la concentrazione di a nel liquido uscente X_1 soddisfi la legge di HENRY nello stato di equilibrio col vapore entrante

$$H \frac{X_1}{X_1 + 1} = \frac{Y_1}{Y_1 + 1} \tag{27}$$

Ad esso valore corrisponde pure la posizione AD della retta di esercizio mostrata nella fig. 2, mentre la posizione AB per $L = \infty$ fornisce una $\sigma_i = \infty$.

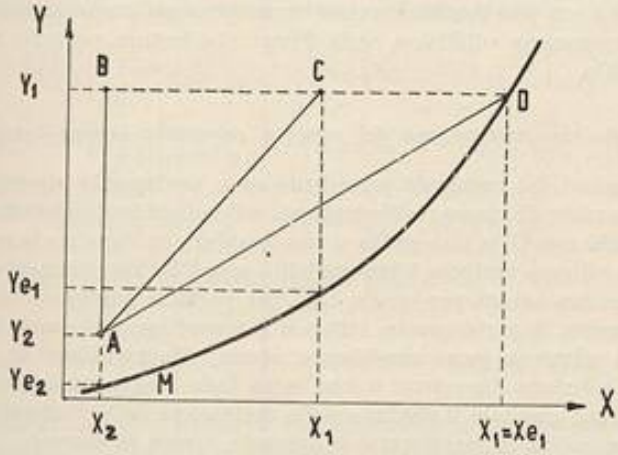

Fig. 2

Allo stesso modo, fissate L, $G_{a,1}$, $G_{a,2}$, $L_{a,2}$, risulta

$$\left(\frac{\partial \sigma_i}{\partial G}\right)_{L, G_{a,1}, G_{a,2}, L_{a,2}} = R \ln \frac{G + G_{a,2}}{G + G_{a,1}} < 0 \tag{28}$$

vale a dire la σ_i *crescente monotona al diminuire della portata dell'inerte G*. Per ottenere il minimo valore dell'irreversibilità stazionaria fisicamente reale, occorre dunque concentrare la soluzione, a parità di composizione della fase gasosa, o diluire quest'ultima, a parità di composizione del liquido, fino al limite di equilibrio all'uscita del liquido. In ogni caso si creano gradienti di potenziale chimico lungo la colonna punto per punto minori.

Vediamo le *conseguenze tecniche* : *a*) è noto [11] che valori più grandi della portata del sovente impongono maggiori spese nell'operazione del recupero del solvente, mentre l'uso di grandi portate dell'inerte gasoso fa aumentare le spese della colonna di assorbimento : ne segue che l'irreversibilità varia nello stesso senso delle spese di recupero del solvente, cioè in certo modo delle spese di un processo inverso all'assorbimento, mentre varia in ragione inversa delle spese della colonna : ciò è del

resto evidente, senza bisogno di citare formule economiche o tabellazioni di costo, se si ricorda che il numero delle unità di scembio N_{OG} vale, per soluzioni diluite,

$$N_{OG} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y_e} \tag{29}$$

e risulta infinito — dà perciò una lunghezza infinita della torre — per quel valore L_{max} o per il valore G_{min} che all'estremo 1 generano $y = y_e$. Vale la pena di aggiungere che se N_{OG} rappresenta quella che si è detta « la difficoltà dell'operazione », ciò che si è trovato ora può fornire a questo termine un po' vago un più chiaro significato fisico : operazione « difficile », ossia d'impianto costoso, equivale ad operazione poco irreversibile.

b) *Assorbimento con evaporazione del solvente, estrazione liquido-liquido*

Le conclusioni del paragrafo precedente sono avviamente riportabili ad altri processi di scambio di massa : all'estrazione solido-liquido (lisciviazione, lavaggio) purché si indichi con G la fase solida e con L ancora la liquida : la concentrazione di *a* in G è in tal caso unitaria, l'irreversibilità sorge dal mescolamento di *a* nel solvente ed è minima ancora per quella L_{min} che porta a condizioni di equilibrio di solubilità all'uscita. A parte questo, tuttavia il procedimento formale è il medesimo soltanto se la soluzione possa considerarsi ideale : l'introduzione di coefficienti di attività nella soluzione dipendenti a loro volta dalle concentrazioni renderebbe più complesso e meno generale il risultato delle derivazioni della σ_i rispetto ad L. Nell'estrazione gas-solido (adsorbimento) è operante invece la derivata (28) tal quale dalla σ_i rispetto a G (inerte nella fase gasosa) ; con le stesse interpretazioni in sede tecnica, in quanto l'eventuale introduzione delle fugacità in fase gasosa non dipendenti dalla sua composizione se la pressione non è altissima, non altera il risultato formale che attraverso un coefficiente correttivo costante a date temperature e pressioni.

Le cose possono in parte cambiare aspetto in quelle circostanze ove si abbia trasferimento di due o più componenti tra le due fasi in contatto, in direzione opposta o equiversa. È questo ad esempio il caso dell'assorbimento gas-liquido con evaporazione del solvente e dell'estrazione liquido-liquido con miscibilità dei due solventi, nella fase « estratto » e nella fase « raffinato ». Sebbene, infatti, l'entropia creata in un tronco elementare dell'apparecchio di contatto si possa scrivere, in virtù della (7), come somma delle irreversibilità originate indipendentemente da ogni singolo trasporto di materia, all'atto dell'integrazione le concentrazioni che figurano nei potenziali chimici si trovano legate l'una all'altra rendendo impossibile la scissione dell'integrale come si è fatto nella (20). È allora necessario utilizzare direttamente la (2) e la (11), sull'intera colonna ; è pure conveniente usare le portate singole di ogni componente in luogo delle concentrazioni, come appare nella (23), attesa la maggior semplicità delle equazioni di conservazione della massa e dell'energia. Faremo riferimento, nello sviluppo che segue, all'assorbimento con evaporazione del solvente in quanto esso rappresenta, dal punto di vista formale, una

generalizzazione del procedimento precedente; l'estensione all'estrazione liquido-liquido è immediata, ammessa la parità delle condizioni restrittive semplificatrici e cambiato il nome delle fasi.

L'irreversibilità globale in una torre alla quale affluiscono all'alto (posizione 2) L_2 moli/ora di solvente, $L_{a,2}$ moli/ora di componente assorbibile a e al basso (posizione 1) G moli/ora di inerte gasoso, $G_{a,1}$ moli/ora del componente a e questa volta anche $G_{l,1}$ moli/ora del solvente evaporabile, e dalla quale escano con continuità $L_1 \neq L_2$ (a causa dell'evaporazione) moli/ora del solvente, $L_{a,1}$ moli/ora di soluto e G moli/ora d'inerte gasoso supposto ancora immiscibile nel solvente liquido), $G_{a,2}$ moli/ora di a e $G_{l,2}$ moli/ora di solvente vapore, risulta

$$\begin{aligned}
\sigma_l = -\sigma_e = {} & L_1 \left(s_l^* - R \ln \frac{L_l}{L_l + L_{a,1}} \right) + L_{a,1} \left(s_{aL}^* - R \ln \frac{L_{a,1}}{L_l + L_{a,1}} \right) + \\
& + G_{l,2} \left(s_{l,G}^o - R \ln \frac{G_{l,2}}{G + G_{l,2} + G_{a,2}} \right) + G_{a,2} \left(s_{aG}^o - R \ln \frac{G_{a,2}}{G + G_{l,2} + G_{a,2}} \right) + \\
& + G \left(s_G^o - R \ln \frac{G}{G + G_{l,2} + G_{a,2}} \right) - L_2 \left(s_{l,L}^* - R \ln \frac{L_2}{L_2 + L_{a,2}} \right) - \\
& - L_{a,2} \left(s_{a,L}^* - R \ln \frac{L_{a,2}}{L_2 + L_{a,2}} \right) - G_{l,1} \left(s_{l,G}^o - R \ln \frac{G_{l,1}}{G + G_{l,1} + G_{a,1}} \right) - \\
& - G_{a,1} \left(s_{a,G}^o - G \ln \frac{G_{a,1}}{G + G_{l,1} + G_{a,1}} \right) - G \left(s_G^o - R \ln \frac{G}{G + G_{l,1} + G_{a,1}} \right) + Q_e \,. \qquad (30)
\end{aligned}$$

Le quantità di a e di l trasferite nell'interno della torre isoterma dipendono solo dai gradienti del potenziale chimico. Se si vuole pertanto mantenere l'isotermicità, bisogna fornire o togliere dall'esterno la quantità di calore

$$Q_e = \lambda_d (L_{a,1} - L_{a,2}) - \lambda_e (G_{l,2} - G_{l,1}) \qquad (31)$$

essendo $\lambda_d = h_{aG}^o - h_{aL}^*$ e $\lambda_e = (h_{lG}^o - h_{lL}^*)$ rispettivamente i calori di dissoluzione di a e di evaporazione di l. I bilanci di massa legano ulteriormente le portate di a e di l mediante le relazioni

$$\begin{aligned}
L_{a,1} &= L_{a,2} + G_{a,1} - G_{a,2} \\
L_l &= L_2 + G_{l,1} - G_{l,2}
\end{aligned} \qquad (32)$$

e si suppone, come prevedibile nelle normali circostanze tecniche, che il solvente evapori fino all'equilibrio determinato dalla legge di Raoult in un punto qualunque nell'interno della torre (*), tale equilibrio sussisterà ancora nella posizione 2) e si avrà

$$\frac{G_{l,2}}{G + G_{l,2} + G_{a,2}} \pi = p_l^o \frac{L_2}{L_2 + L_{a,2}} \qquad (33)$$

(*) In mancanza della condizione d'equilibrio, le composizioni delle due fasi all'uscita si troverebbero collegate da una relazione dinamica che, per mezzo dei coefficienti di trasporto, fornisce le quantità di a e di l trasferite mutuamente lungo l'apparecchio di volume noto.

dove π è la pressione totale e p_l^0 la tensione di vapore di l alla temperatura assegnata. Sia la (33) che la (30) prescindono nel fatto dalla natura termodinamica e dal senso del trasporto del componente l lungo la torre: allorché la corrente gasosa nel suo percorso ascendente giunge alla saturazione di l, dato che nel tronco successivo fino all'estremo 2) esso continua a perdere a, la pressione parziale di l aumenterà corrispondentemente a T, π costanti, e si avrà una condensazione di l per successivi spostamenti dell'equilibrio di saturazione. Ma l'irreversibilità totale $-\sigma_e$ è sempre data dalla (30), con la concentrazione di l nel gas d'uscita legata alla composizione del liquido mediante la (33), qualunque sia l'entità del tratto a condensazione reversibile.

Dei nove parametri operativi G, L_1, L_2, $L_{a,1}$, $L_{a,2}$, $G_{l,1}$, $G_{l,2}$, $G_{a,1}$, $G_{a,2}$, grazie all'esistenza delle (32) e della (33) sei rimangono indipendenti, così come nell'assorbimento senza evaporazione del solvente dei sei G, L, $L_{a,1}$, $L_{a,2}$, $G_{a,1}$, $G_{a,2}$, a causa della (24) ne rimanevano cinque — con $L = L_{min}$, quattro, a causa della (24) e della (27) —. La scelta delle variabili segue anche qui il criterio dell'opportunità tecnica: fissate al solito $G_{a,1}$ e $G_{a,2}$ come dati del problema e posto $L_{a,2} = 0$ se si fa l'ipotesi di solvente puro all'alimentazione, resta da determinare l'andamento della σ_l lungo le G, L, $G_{l,1}$ ossia ancora le portate dei due inerti più la portata del solvente l nella fase gasosa all'ingresso. Tenute presenti la (33) riscritta come

$$R \ln \frac{p_l^0}{\pi} = \frac{g_{l,L}^* - g_{l,G}^0}{T} = s_{l,G}^0 - s_{l,L}^* - \frac{h_{l,G}^0 - h_{l,L}^*}{T} \tag{34}$$

e la (31), la (30) fornisce:

$$\frac{\partial \sigma_l}{\partial L_2} = R \ln \frac{L_l + L_{a,1}}{L_l} > 0 \tag{35}$$

$$\frac{\partial \sigma_l}{\partial G} = R \ln \frac{G + G_{l,2} + G_{a,2}}{G + G_{l,1} + G_{a,1}} + \frac{p_l^0}{\pi - p_l^0} R \ln \frac{L_l + L_{a,1}}{L_l} \gtrless 0 \tag{36}$$

$$\frac{\partial \sigma_l}{\partial G_{l,1}} = R \ln \frac{L_l}{L_l + L_{a,1}} < 0 \tag{37}$$

da cui risulta che l'andamento della σ_l è crescente monotono con la portata del solvente alimentato, come nel caso dell'assorbimento puro, ed è decrescente monotono al crescere della portata del solvente in fase di vapore all'ingresso. Il segno della $\partial \sigma_l / \partial G$ dipende invece questa volta dalle seguenti condizioni: se

$$G_{l,2} + G_{a,2} \geq G_{l,1} + G_{a,1}$$

ovvero se

$$G_{l,2} - G_{l,1} \geq G_{a,1} - G_{a,2} \tag{38}$$

quanto dire se l'evaporazione di l prevale, in quantità globalmente trasferita, sull'assorbimento di a, il secondo membro della (36) è sicuramente positivo. Nell'ipo-

tesi opposta, che rispecchierebbe la circostanza più frequente sia nell'assorbimento con evaporazione che nell'estrazione con solvente, $\partial\sigma_i/\partial G$ è negativa, come nell'assorbimento puro, solo se la tensione di vapore del solvente è tanto piccola di fronte alla pressione totale da far risultare il secondo termine inferiore al primo (nell'estrazione col solvente il confronto va fatto sulle energie libere del solvente nelle due fasi, conforme alla (34)).

Osserviamo infine che le (35) e (36) sono subito riconducibili alle omologhe (26) e (28) per l'assorbimento puro con $L_{a,2} = 0$, posto $G_{i,1} = G_{i,2} = 0$, $L_1 = L_2 = L$. Dal confronto della (26) con la (35) si rileva inoltre che l'evaporazione del solvente accentua il crescere di σ_i con L_2: combinata con la seconda delle (32), la (35) diviene invero

$$\frac{\partial\sigma_i}{\partial L_2} = R \ln \frac{L_2 + G_{i,1} - G_{i,2} + L_{a,1}}{L_2 + G_{i,1} - G_{i,2}} \tag{39}$$

così come s'attenua la pendenza costantemente negativa della σ_i al crescere di G, fino a cambiare di segno, come s'è detto, nella misura in cui aumentano simultaneamente le diseguaglianze $G_{i,2} < G_{i,1}$ e $p_i^\circ > 0$.

c) *Umidificazione adiabatica dell'aria* [7]

Siano da umidificare in condizioni adiabatiche G moli/ora di aria secca, da un contenuto di H_1 moli di vapor d'acqua per mole di aria secca (H = umidità assoluta, al limite $H_1 = 0$) ad un contenuto H_2 ($H_2 > H_1$) per contatto diretto con acqua o superficie solida umida. Se la temperatura di questa è in ogni istante — o meglio, nel caso del processo continuo, in ogni tronco elementare dell'apparecchio attraversato dall'aria — inferiore alla temperatura dell'aria, ha luogo una trasmissione dall'aria all'acqua di una quantità di calore pari a quella richiesta per vaporizzare dH moli/ora di acqua. Se inoltre a causa di tale perdita di calore sensibile la temperatura dell'aria diminuisce di dT e se, come si ammette nelle usuali circostanze tecniche, la temperatura T_s dell'acqua o della superficie umida sia costante (massa d'acqua molto grande) ed uguale alla temperatura di saturazione dell'aria, ovvero alla temperatura uniforme di equilibrio tra le due fasi raggiunta al termine del processo adiabatico — nell'interazione aria-acqua, eguale anche, grazie alla nota posizione di Lewis, alla temperatura del bulbo umido —, il bilancio termico impone che sia

$$-G\,C_g\,dT = G\,\lambda\,dH \tag{40}$$

dove C_g è il cosiddetto calore umido, ossia il calore specifico della miscela di 1 mole di aria secca e di H moli di vapore:

$$C_g = C_a + C_H\,H \tag{41}$$

(C_a = calore specifico dell'aria secca e C_H del vapore);

e dove λ è il calore latente di vaporizzazione dell'acqua.

Posta parimenti l'entalpia dell'aria umida, per mole di aria secca, calcolata rispetto ad una temperatura di riferimento T_0 (in °K), come

$$i = \bar{C}_g (T - T_0) + \bar{\lambda} H \tag{42}$$

l'equazione (40) esprime perciò ovviamente l'invarianza di i nel corso del processo. Nell'ipotesi, pure largamente ammessa nella tecnica, di una dipendenza trascurabile di $\bar{\lambda}$ dalla temperatura e di C_g dalla temperatura e da H, e presi nella (40) nei valori λ_s e C_s corrispondenti allo stato di saturazione, la medesima (40), integrata tra gli estremi 1 e 2 riferiti allo stato di ingresso e di uscita dell'aria, dona :

$$C_s (T_1 - T_2) = \lambda_s (H_2 - H_1) \tag{43}$$

Al limite può essere, come si è detto, $H_1 = 0$ alla T_1 corrispondente sulla curva adiabatica del noto diagramma di Grosvenor (fig. 3); e, all'altro estremo, $H_2 = H_s$ a $T_2 = T_s$.

È inteso che il processo avviene in ogni caso a pressione costante.

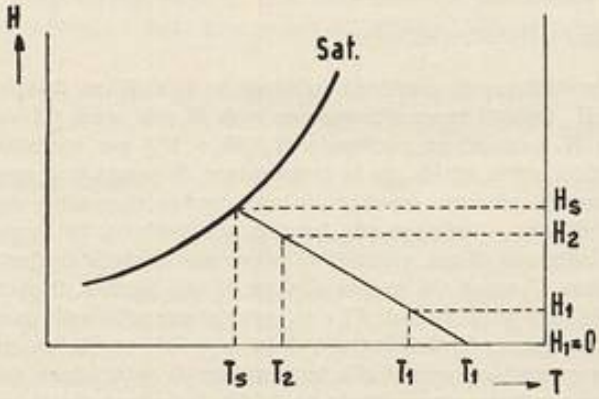

Fig. 3

Per determinare l'irreversibilità $d\sigma_i$ in un tronco elementare dell'apparecchio, conviene assumere le stesse trasformazioni lineari dei flussi e delle forze generalizzate usate in precedenza.

La produzione di entropia in un tronco elementare dell'umidificatore continuo può venir calcolata con lo stesso ragionamento che ha prodotto la (19) per l'assorbimento puro, tenendo presente che ora i fenomeni irreversibili sono il trasporto di massa (umidità) dal liquido al vapore e il trasporto del calore in senso contrario. Risulta, in virtù sempre della (11),

$$d\sigma_i = -(d\sigma_{eG} + d\sigma_{eL}) = \left\{ \left[\frac{dJ_i'}{T} + \left(s_H^o - R \ln \frac{H}{H+1} \right) dJ_H \right]_G + \left[\frac{dJ_i'}{T} + s_H^* \, dJ_H \right]_L \right\} \tag{44}$$

È d'uopo tuttavia osservare che il flusso di calore (dJ'_t) acquistato dal liquido e perduto dall'ambiente circostante il liquido viene immediatamente impiegato nella vaporizzazione entro la stessa fase liquida L: dunque il componente trasferito abbandona di fatto il liquido allo stato di vapore omogeneo e di conseguenza nell'ultimo termine della (44) è

$$s^{*}_{H} \simeq s^{o}_{H} \tag{45}$$

con l'approssimazione implicita nel fatto che la temperatura del vapore, all'atto del distacco dal liquido, è la temperatura del liquido T_s inferiore alla T dell'aria umida; bisognerebbe perciò considerare anche la variazione di entropia termica $\int_{T_s}^{T} C_H \frac{dT}{T}$, ma del corrispondente riscaldamento $\int_{T_s}^{T} C_H \, dT$ non si è invero tenuto conto nell'equazione del bilancio termico (40): alla stessa restrizione che assegna un'unica temperatura T della miscela di aria e vapore, del tutto compatibile a quell'impostazione tecnica del problema che ha generato la (40), si attiene pertanto anche la (45) (*).

In virtù del bilancio termico del sistema delle due fasi, è inoltre

$$(dJ'_t)_G + (dJ'_t)_L = 0 \tag{46}$$

e, per il bilancio di massa,

$$(dJ_H)_G + (dJ_H)_L = 0 \tag{47}$$

con cui la (44) assume pure la forma

$$d\sigma_i = (dJ'_t)_L \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}\right) + (dJ_H)_G \left(- R \ln \frac{H}{H+1}\right) \tag{48}$$

in altro modo significativa, in quanto il primo termine al secondo membro — positivo, perché è $(dJ'_t)_L > 0$ e $T_s < T$ — esprime la creazione di entropia dovuta al trasporto irreversibile di calore dalla fase vapore alla temperatura T alla fase liquida a temperatura T_s; il secondo termine — pure positivo, perché è $(dJ_H)_G > 0$ e $R \ln \frac{H}{H+1} < 0$ — esprime la quantità di entropia che si produce nel mescolamento del vapor d'acqua entro la miscela di aria umida. Ma poiché infine il flusso termico guadagnato dalla fase liquida si trasforma in calore latente di vaporizzazione, ossia:

$$(dJ'_t)_L = G \lambda_s \, dH \tag{49}$$

e il flusso di materia è

$$(dJ_H)_G = G \, dH \ , \tag{50}$$

(*) Nella nota [7] viene dimostrato che gli identici risultati si ottengono introducendo sia nel bilancio termico che nella (44) i termini relativi a detto riscaldamento del vapore.

la (48) diviene

$$d\sigma_i = G\left[\lambda_s\, dH\left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}\right) - R \ln \frac{H}{H+1}\right] dH \tag{51}$$

o altrimenti, tenendo presente ancora la (40),

$$d\sigma_i = G\left[\frac{C_s\, dT}{T} + \left(\frac{\lambda_s}{T_s} - R \ln \frac{H}{H+1}\right)\right] dH \tag{52}$$

la quale, integrata tra gli estremi 1 e 2 della trasformazione, conduce alla

$$\sigma_i = \int_1^2 G\left[\frac{C_s\, dT}{T} + \left(\frac{\lambda_s}{T_s} - R \ln \frac{H}{H+1}\right) dH\right] =$$

$$= G\left[C_s \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\lambda_s}{T_s}(H_2 - H_1) - H_2 R \ln \frac{H_2}{H_2+1} + R \ln (H_2+1) + \right.$$

$$\left. + H_1 R \ln \frac{H_1}{H_1+1} - R \ln (H_1+1)\right] \tag{53}$$

essendo G, G_s, λ_s, T_s costanti.

È facile constatare anche in questo caso (*) che la (53) è la medesima (12) computata direttamente sull'intero apparecchio di contatto.

Le condizioni di vincolo su cui operare sono G, H_2 (T_2), H_1 e T_1 essendo T_2 e H_2 collegate dal bilancio termico.

Sostituita la (43) nella (53), si ottiene per unità di massa di aria secca G,

$$\left(\frac{\partial \sigma_i/G}{\partial H_2}\right)_{H_1, T_1} = -\frac{\lambda_s}{T_1 - \frac{\lambda_s}{C_s}(H_2 - H_1)} + \frac{\lambda_s}{T_s} - R \ln \frac{H_2}{H_2+1} \tag{54}$$

positiva in tutto l'intervallo $H_1 \leq H_2 \leq H_s$, estremi compresi. All'estremo $H_2 = H_s$ di saturazione l'irreversibilità ha quindi il valore massimo compatibile con circostanze fisiche. Attraverso il calcolo numerico [7] è possibile pure dimostrare che tale massimo aumenta — e con legge tendente alla linearità — al crescente di T_1, ossia alzando via via l'adiabatica sul diagramma e ponendo in ogni caso $H_1 = 0$.

Per ciò che riguarda l'andamento della σ_i al variare di G, è ragionevole dal punto di vista teorico sottoporlo, come nei precedenti processi, alla condizione che si debba evaporare un dato quantitativo N di acqua nell'unità di tempo, quanto dire che sia

$$G\,(H_2 - H_1) = N \tag{55}$$

(*) Basta ricordare che per la (45) è $G\, s^{\circ}_{H_1}(H_2 - H_1) = G\left(s^{*}_{L} + \frac{\lambda_s}{T_s}\right)(H_2 - H_1)$ e, per la supposta invarianza di $C_s = C_a + C_H H$, è $G\,(C_H H_2 + C_a) \ln \frac{T_2}{T_1} = G\, C_s \ln \frac{T_2}{T_1}$.

Con ciò, per ogni livello iniziale H_1 (al limite $H_1 = 0$) il contenuto finale H_2 risulta variare in ragione inversa della portata G di aria secca impiegata: quanto più concentrate in umidità si vogliono le miscele gasose, cioè quanto minore è G, tanto maggiore sarà ovvamente il dislivello $H_2 - H_1$, ovvero il contenuto H_2 raggiunto dalla massa di aria G di data umidità iniziale H_1 dopo l'evaporazione di una quantità N di acqua.

Fatto per comodità $H_1 = 0$, e sostituita nella (51) la (55) medesima, si ha allora l'integrale

$$\sigma_1 = \int_0^N \left[- \frac{\lambda_s G}{T_1 G - \frac{\lambda_s}{C_s} N} + \frac{\lambda_s}{T_s} + R \ln \frac{N}{N + G} \right] dN \tag{56}$$

inteso come dipendente dal parametro G. La derivata $(\partial\sigma_1/\partial G)_N$ è pertanto:

$$\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial G}\right)_N = \int_0^N \left[\frac{\frac{\lambda_s^2}{C_s} N}{\left(T_1 G - \frac{\lambda_s}{C_s} N\right)^2} + \frac{R}{N + G} \right] dN \tag{57}$$

sicuramente positiva per tutti gli N positivi, essendo ivi positiva la funzione integranda. La σ_1 è dunque crescente con G per $N > 0$ e, per la (55), decrescente al crescere di H_2. La risoluzione dell'integrale (57) permette di identificare anche il valore della $(\partial\sigma_1/\partial G)_N$ all'estremo $H_2 = H_s$ a cui resta fisicamente limitato il processo di evaporazione. Si ottiene infatti

$$\left(\frac{\partial\sigma_1}{\partial G}\right)_N = C_s \ln \left(1 - \frac{\lambda_s}{C_s T_1} H_2\right) + \frac{\lambda_s H_2}{T_1 - \frac{\lambda_s}{C_s} H_2} + R \ln (H_2 + 1) \tag{58}$$

che fornisce un valore finito positivo ad $H_2 = H_s$. L'irreversibilità ha perciò un valore non estremo ma solo il minimo (e ovviamente non nullo) compatibile con la natura fisica del problema quando è raggiunto lo stato di saturazione.

Un simile andamento trova ragione nel fatto che se si opera con grandi masse di aria, ossia se si previene evaporando una data quantità N di acqua fino a bassi velori di H_2, ogni trasporto di massa ha luogo, nel percorso del gas lungo la superficie liquida o umida, grazie ad un dislivello di entropia tra le due fasi tanto più elevato, e pure il trasporto di energia termica avviene in una regione ove il dislivello della forza generalizzata $\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}$ è più grande, di fronte ai dislivelli che si avrebbero tenendo valori minori di G, ossia raggiungendo valori di H_2 maggiori.

Al fine dunque di realizzare l'evaporazione di una prefissata quantità di acqua, in regime adiabatico e stazionario, conviene impiegare una portata G di aria secca nel valore minimo sufficiente ad ottenere la sua saturazione: convenienza intesa, per ora, dal mero punto di vista dell'irreversibilità del processo. Se però andiamo a valutare le conseguenze sul piano tecnico-commerciale di questo risultato, è possibile dimostrare che esse sono del tutto simili a quelle constatate nell'assorbimento

e nelle altre operazioni parallele: le considerazioni economiche vengono così, ancora una volta, ad attingere dal contesto termodinamico una più salda ed unitaria attendibilità fisica.

Il volume dell'apparecchiatura, o la sua dimensione longitudinale h_u a parità di dimensioni S_u trasversali, tende anche qui a divenire infinitamente grande al tendere di H_2 ad H_s, essendo

$$h_u = \frac{1}{S_u K_g a} \int_0^{H_2} \frac{G dH}{H_s - H} \tag{59}$$

Invero la funzione integranda va all'infinito ad $H = H_s$ in quanto G assume ivi il valore finito generato dalla (55).

Parimenti, essendo noto [12] che la superficie S_d del serpentino di deumidificazione a temperatura T_i atto a riportare l'aria umida allo stato di partenza per l'umidificazione H_1, T_1 (ad esempio nel ciclo completo chiuso di un essicatore continuo), vale

$$S_d = \frac{G}{k'} \ln \frac{i'_2 - i_i}{i_1 - i_i} \tag{60}$$

dove le entalpie i'_2, i_1, i_i sono quelle indicate nella fig. 4, è evidente dalla medesima figura e dalla (60), ed è pure dimostrabile analiticamente [7], che se si fa proseguire

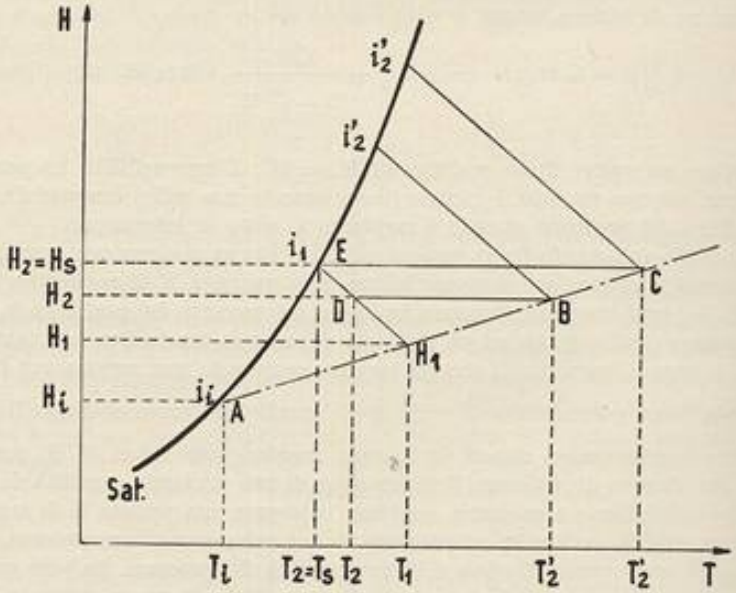

Fig. 4

l'umidificazione di una data massa d'aria G da un dato valore di umidità H_1 verso H_2 via via maggiori, cresce S_d. Se invece teniamo conto della (55) e scriviamo la (60) come

$$S_d = \frac{N}{k'(H_2 - H_1)} \ln \frac{i_2 - i_i}{i_1 - i_i} \tag{61}$$

fatti i calcoli si trova [7] che S_d diminuisce per $H_2 \longrightarrow H_s$, a parità di N e del coefficiente di trasporto di massa k'. Ne segue, ricordando le (54) e (58), che l'irreversibilità nell'umidificazione varia in ragione diretta con le spese per l'impianto di deumidificazione: ossia di un processo che rappresenta un recupero rispetto al precedente.

d) *Processo chimico continuo* [7]

Le stesse conclusioni possono trarsi per un processo chimico che decorra in regime stazionario entro un reattore continuo omogeneo od eterogeneo.

Si sa che la variazione differenziale di entropia interna nella reazione chimica vale [3]

$$d_i S = \frac{A}{T} d\varepsilon \tag{62}$$

dove A è l'affinità della reazione, ossia

$$A = -\left(\frac{dG}{d\varepsilon}\right)_{T,\pi} = -\sum_{\gamma} \upsilon_\gamma \mu_\gamma \tag{63}$$

essendo G l'energia libera del sistema, μ_γ il potenziale del componente γ che partecipa alla reazione col coefficiente stechiometrico υ_γ ($\upsilon_\gamma < 0$ per i reagenti, $\upsilon_\gamma > 0$ per i prodotti) ed ε il grado d'avanzamento dela reazione, definito come

$$\varepsilon = \frac{n_0 \upsilon_1 - n_1}{n_0 \upsilon_1} \tag{64}$$

dove n_0 è il numero di moli iniziali, per unità stechiometrica, ed n_1 il numero di moli dello stesso reagente ad un istante qualsiasi nel corso della reazione. In un processo continuo n_0 equivale evidentemente alla portata G_R (in moli/ora) dello stesso reagente; cosicché la produzione di entropia fino al grado di avanzamento ε vale

$$\sigma_i = G_R \int_0^{\varepsilon} \frac{A}{T} d\varepsilon \tag{65}$$

Poiché l'affinità è sempre positiva, e al più nulla all'estremo $\varepsilon = \varepsilon_e$ di equilibrio, σ_i risulta crescente con ε. Supponiamo per semplicità, ma senza alcuna perdita di generalità, una reazione del tipo

$$\upsilon_R R \longrightarrow \upsilon_P P \tag{66}$$

e imponiamo anche in tal caso la condizione

$$G_R \upsilon_P (\varepsilon - 0) = N_P \tag{67}$$

cioè una prefissata formazione oraria del prodotto P, comunque possa variare la portata G_R del reagente. Tenuta presente la nota relazione tra l'affinità e la costante di equilibrio K, la (65) diviene, nell'ipotesi di sistemi ideali,

$$\sigma_l = \int_0^\varepsilon R \left[\ln K - \upsilon_P \ln \frac{\upsilon_P \varepsilon}{(\upsilon_P - \upsilon_R)\varepsilon + \upsilon_R} + \upsilon_R \ln \frac{\upsilon_R (1-\varepsilon)}{(\upsilon_P - \upsilon_R)\varepsilon + \upsilon_R} \right] G_R \, d\varepsilon \tag{68}$$

Ossia la σ_l viene espressa anche qui da un integrale di cui l'estremo dipende dal parametro G_R. Fatta la derivata rispetto a G_R,

$$\left(\frac{\partial \sigma_l}{\partial G_R}\right)_{N_P} = \lim_{\delta \to 0} \int_\delta^{\varepsilon(G_R)} R \left[\ln K - \upsilon_P \ln \frac{\upsilon_P \varepsilon}{(\upsilon_P - \upsilon_R)\varepsilon + \upsilon_R} + \upsilon_R \ln \frac{\upsilon_R (1-\varepsilon)}{(\upsilon_P - \upsilon_R)\varepsilon + \upsilon_R} \right] d\varepsilon -$$

$$- \varepsilon R \ln K + \upsilon_P \varepsilon R \ln \frac{\upsilon_P \varepsilon}{(\upsilon_P - \upsilon_R)\varepsilon + \upsilon_R} - \upsilon_R \varepsilon R \ln \frac{\upsilon_R (1-\varepsilon)}{(\upsilon_P - \upsilon_R)\varepsilon + \upsilon_R}$$

essa risulta, dopo ovvie trasformazioni,

$$\left(\frac{\partial \sigma_l}{\partial G_R}\right)_{N_P} = - R \upsilon_R \ln \frac{\upsilon_R (1-\varepsilon)}{(\upsilon_P - \upsilon_R)\varepsilon + \upsilon_R} > 0 \tag{69}$$

Anche in questi sistemi la σ_l aumenta dunque con G ovvero diminuisce con ε fino allo stato di equilibrio ε_e dove la σ_l assume il valore minimo ma non estremo. E analogamente, scritta l'equazione di bilancio di massa per questi sistemi in regime stazionario continuo

$$r dV_c = G_R \upsilon_P \, d\varepsilon$$

dove r è la velocità di reazione (in moli di prodotto formate per unità di tempo e unità di volume), e V_c il volume del convertitore, ovvero

$$r S_c dh_c = G_R \upsilon_P \, d\varepsilon \tag{70}$$

dove S_c è la sezione trasversale dell'apparecchio, la dimensione longitudinale h_c richiesta per ottenere una conversione estesa al grado di avanzamento ε, vale, supposto S_c costante,

$$h_c = \frac{\upsilon_P}{S_c} \int_0^\varepsilon \frac{G_R \, d\varepsilon}{r} \tag{71}$$

Poiché, quando ε ha raggiunto il valore di equilibrio ε_e, r cade necessariamente a zero mentre G_R ha il corrispondente valore minimo ma finito conforme alla (67), h_c tende ivi sicuramente all'infinito. Di più, al procedere della reazione verso un

maggior consumo dei reagenti, diminuiscono le spese per il riciclo degli stessi sull'alimentazione al reattore, poiché le quantità $G_R \nu_R (1 - \varepsilon)$ di ogni reagente tendono a calare diminuendo sia G_R che $(1 - \varepsilon)$. È ancor vero in definitiva che l'irreversiversibilità per unità di prodotto si muove in ragione inversa con le spese d'impianto del reattore e in ragione diretta con le spese di recupero dei reagenti.

2) Variazione simultanea di due condizioni di contorno

Esaminiamo ora quelle circostanze in cui possano variare contemporaneamente due parametri vincolari, e precisamente la portata delle due correnti o fasi generalizzate L e G : o perché, come nell'assorbimento, sia possibile operare dall'esterno su entrambe, oppure, come nella distillazione frazionata, si operi di fatto soltanto su di una, la retrogradazione, ma per il funzionamento stesso della colonna si trovi a variare automaticamente anche l'altra, a parità di condizioni di partenza.

a) *Assorbimento gas-liquido senza e con reazione chimica* [5,9]

Nella nota [5], cui si rimanda per i dettagli analitici, è stato posto il problema di ancor più pertinente significato tecnico, di trovare l'andamento della σ_i come funzione di L e G in una torre di volume V di caratteristiche di riempimento prefissate che assorba nell'unità di tempo una quantità di gas prefissata. Si è in particolare cercato se esiste, e per quali valori di L. e G, un minimo (estremo) della σ_i sotto tali restrizioni ; è ovvio che l'esistenza di questo estremo dipende unicamente dalla forma della funzione σ_i (L, G) e non ha nulla a che vedere con il minimo non estremo compatibile con la situazione fisica che si è trovato in precedenza : qui il volume della colonna è finito e all'estremità 1) le due fasi sono fuori della condizione di equilibrio.

I valori di L e di G che rendono estrema la σ_i sono da ricercarsi tra le soluzioni dell'equazione

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial \sigma_i}{\partial L} & \dfrac{\partial \sigma_i}{\partial G} \\ \dfrac{\partial \varphi}{\partial L} & \dfrac{\partial \varphi}{\partial G} \end{vmatrix} = 0 \tag{72}$$

e della

$$\varphi\,(L, G, K_g a, S_a, h_a, Y_1, Y_2) = 0 \tag{73}$$

che è la condizione limitatrice suaccennata, ($K_g a$ è il coefficiente di trasporto nella fase vapore, S_a la superficie trasversa e h_a la lunghezza della torre). Conforme al bilancio di massa lungo il tronco elementare dh_a, la (73) può prendere la forma, per soluzioni diluite che soddisfano alla legge di Henry :

$$\frac{L}{L - HG}\left[\exp\frac{L - HG}{LG} K_g a S_a h_a - 1\right] - \frac{G_{a,1} - G_{a,2}}{G_{a,2}} = 0 \tag{74}$$

supposti $K_g a$ ed S costanti e $L_{a,2} = 0$. Se si considerano gli sviluppi in serie delle (26) e (28) arrestati al primo termine, il sistema delle (72) e (74) ammette le soluzioni

$$\begin{cases} L = HG \\ G = K_g a S_a h_a \dfrac{G_{a,2}}{G_{a,1} - G_{a,2}} \end{cases} \tag{75}$$

per le quali, com'è facile confermare, l'estremo della σ_i è veramente un minimo. Se si vuol togliere l'approssimazione suddetta non resta che fare il calcolo della σ_i in funzione di vari valori di G, cui resta collegata la L attraverso la (74) dove per i parametri $K_g a S_a h_a$, $G_{a,1}$ $G_{a,2}$ e H si sono scelti valori tecnicamente ragionevoli: si è trovato [8] che il minimo effettivo della σ_i è spostato verso un valore leggermente inferiore di G rispetto al valore determinato dalla (75).

Riflesso sul piano tecnico-economico, questo risultato acquista un particolare significato: da una parte, come si sa, l'altezza dell'unità totale di scambio H_{OG} si trova legata alle altezze riferibili alle resistenze del vapore, H_G, e del liquido, H_L, dalla relazione

$$H_{OG} = H_G + \frac{HG}{L} H_L \tag{76}$$

L'altezza H_{OG} tende dunque ad essere minore della somma $H_G + H_L$ (per $L = HG$) se si fa funzionare la colonna d'assorbimento con la coppia L, G termodinamicamente ottima. D'altra parte i calcoli economici [11] riguardanti entrambe le operazioni di assorbimento e di recupero del solvente, consigliano l'uso di valori di $\frac{HG}{L}$ minori dell'unità. Il minimo dell'irreversibilità e l'optimum economico — ma questa volta, si sottolinea, di entrambe le operazioni — tendono ancora a dirigersi nello stesso senso.

L'analisi è stata estesa al caso in cui in seguito all'assorbimento *si manifesti una reazione chimica* pseudo monomolecolare tra il solvente (supposto in grande eccesso) e l'assorbito [9]. Si sono prospettate due situazioni: che la reazione nel liquido raggiunga o no fin dai primi istanti l'equilibrio chimico. Nel primo caso si è trovato anzitutto che la differenza tra l'irreversibilità dell'assorbimento con reazione e quella dell'assorbimento tra inerti vale

$$\sigma_{i,\,reaz.} - \sigma_{i,\,ass} = (G_{a,1} - G_{a,2})\, R \ln (K + 1) \tag{77}$$

ove K è la costante d'equilibrio chimico; è cioè una quantità sempre positiva (K è sempre positiva) anche se in queste condizioni la reazione chimica decorra reversibilmente e non porti alcun contributo all'irreversibilità totale: ciò è dovuto al fatto che la reazione nel liquido consuma il reagente assorbito e provoca un dislivello della concentrazione, e quindi dei potenziali chimici di questo componente tra il vapore e il liquido, maggiore di quello che regnerebbe nell'assorbimento puro, a parità naturalmente di L e delle composizioni locali del gas, ossia di G, $G_{a,1}$ e $G_{a,2}$.

In secondo luogo si è mostrato che l'irreversibilità presenta un minimo in corrispondenza dello stesso valore di G che si otteneva per l'assorbimento puro e di

$$L = \frac{HG}{K+1} \tag{78}$$

ossia di quel valore di L che riproduce la medesima concentrazione termodinamica dell'assorbimento nel liquido all'uscita che si aveva nell'assorbimento puro. Lo studio dell'assorbimento con reazione chimica non in equilibrio ha richiesto la determinazione delle composizioni delle due fasi lungo la torre, ossia l'integrazione diretta del sistema delle tre equazioni differenziali di bilancio di massa per i tre componenti (due reagenti e un prodotto della reazione nel liquido): si è potuto in particolare verificare la nozione intuitiva secondo cui la reazione si porta tanto più rapidamente all'equilibrio, lungo il percorso del liquido nella torre, quanto più piccolo è il termine K_g/G, che contiene il coefficiente di trasporto in fase gasosa, della somma $(\vec{k} + \overleftarrow{k})/L$ che contiene le due costanti delle velocità di reazione diretta e inversa. Ma tutto ciò purché sia

$$L \geqslant \frac{HG}{K+1} \tag{79}$$

ossia purché si faccia funzionare la torre secondo quell'optimum economico che varia nello stesso senso del minimo dell'irreversibilità.

b) *Distillazione frazionata*

È evidente che i risultati fin qui esposti possono valere anche per un singolo stadio di un qualunque processo a stadi multipli tra quelli menzionati, nei limiti delle condizioni semplificatrici assunte di volta in volta. Lo svolgimento formale del tipico processo a stadi multipli, la distillazione frazionata nelle colonne a piatti, è complicato dal fatto che le due fasi liquida e vapore entrano in contatto a temperature diverse oltre che a composizioni diverse e tendono a variare l'uno e l'altro parametro, durante lo scambio simultaneo di calore e di massa, fino all'equilibrio termodinamico se lo stadio o il piatto è supposto teorico. Quanto si é mostrato finora, e in ispecie ciò che concerne l'umidificazione adiabatica — operazione anche questa con scambio irreversibile di massa e calore — e tuttavia più che sufficiente a prevedere induttivamente il comportamento dell'irreversibilità stazionaria al variare dei parametri operativi in un singolo stadio. Si considererà in seguito la colonna di rettifica nel suo insieme.

Può avere appunto interesse collegare l'irreversibilità al rendimento o efficienza del piatto

$$E_v = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \tag{80}$$

(il rendimento locale o di Murphree E_v^o non ha alcun significato agli effetti dell'irreversibilità in quanto contempla le trasformazioni che avvengono localmente

nella sola fase vapore, mentre l'analisi termodinamica non può prescindere dal computo della variazione d'entropia anche della fase liquida). A tale proposito osserviamo che:

1) se, a parità delle condizioni di entrata sul piatto delle due correnti liquide L_{n-1} e vapore G_{n+1} (n contato dall'alto verso il basso), E_v tende ad uno perché il piatto permette teoricamente il raggiungimento dell'equilibrio, ciò comporta il trasferimento di calore e di massa in quantità *globali* sempre maggiori — anche se gli incrementi più prossimi allo stato di equilibrio contribuiscono ciascuno sempre in minor misura —: l'irreversibilità aumenta quindi con E_v.

2) Se d'altra parte si suppone che in ogni singolo stadio si voglia ottenere un prefissato trasferimento di massa, cioè, ammessa l'invarianza della portata G, della quantità $G(y_n - y_{n+1})$ e si voglia prevedere come varia la relativa creazione d'entropia all'avvicinarsi di y_n al valore di equilibrio y_n^*, conviene assumere il seguente modello di piatto. I risultati sia agli effetti delle prestazioni del piatto che agli effetti dell'irreversibilità non mutano se si considera il piatto diviso in due compartimenti; nel primo le correnti liquide e vapore in arrivo sono ancora separate da una parete conduttrice del calore ma impermeabile alle masse e si scambiano il calore di condensazione — più gli eventuali calori sensibili — attraverso un dislivello finito di temperatura (che tende a zero alla fine del contatto termico se il piatto è teorico); nel secondo compartimento avviene il mescolamento della frazione condensata da G col liquido residuo da L e della frazione distillata da L col vapore residuo da G. Allora, se la condensazione ed evaporazione si verificano per intervalli di valori $y_n - y_{n+1}$ e $x_{n-1} - x_n$ ciascuno più lontano dal limite di equilibrio (vedi fig. 5: tratti AB e CD), l'irreversibilità termica sarà più grande perché a parità di quantità di calore trasmesso, sempre se le soluzioni sono ideali, la forza generalizzata media $\left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_G} \simeq \frac{\Delta T}{T^2}\right)$ sarà maggiore di quella che si avrebbe in condizioni tali da far giungere al piatto le correnti, e quindi anche farle uscire, con composizione e temperatura più vicina al limite di equilibrio (tratti A′ B′ e C′ D′); ma cresce anche parallelemente l'irreversibilità pel trasporto di massa, ovvero, nel modello assunto, l'irreversibilità di miscuglio: nel fatto, la mescolanza nella seconda camera avviene tra sistemi (distillato di composizione P con vapore residuo a composizione B e condensato Q con liquido residuo D) più distanti dall'equilibrio. L'irreversibilità complessiva che, dato il modello, è la somma delle due, tende dunque a diminuire al crescere dell'efficienza del piatto E_v, e si riproduce una situazione analoga a quella accertata negli altri casi.

Ma ambedue le rappresentazioni sono inefficaci all'atto di considerare l'intera colonna, perché, fissato ovviamente il tasso di separazione, valori bassi del rendimento E_v di un singolo piatto obbligano ad aumentare il numero dei piatti; con che variano le condizioni di entrata delle due correnti (si avvicinano invero al limite di equilibrio) e diminuiscono corrispondentemente le quantità evaporate e condensate: da un lato l'irreversibilità aumenta e dall'altro diminuisce. Non è possibile perciò arguire come possa variare l'irreversibilità dell'intera colonna al variare del numero dei piatti reali sulla base del comportamento di ciascun piatto: si ripresenta

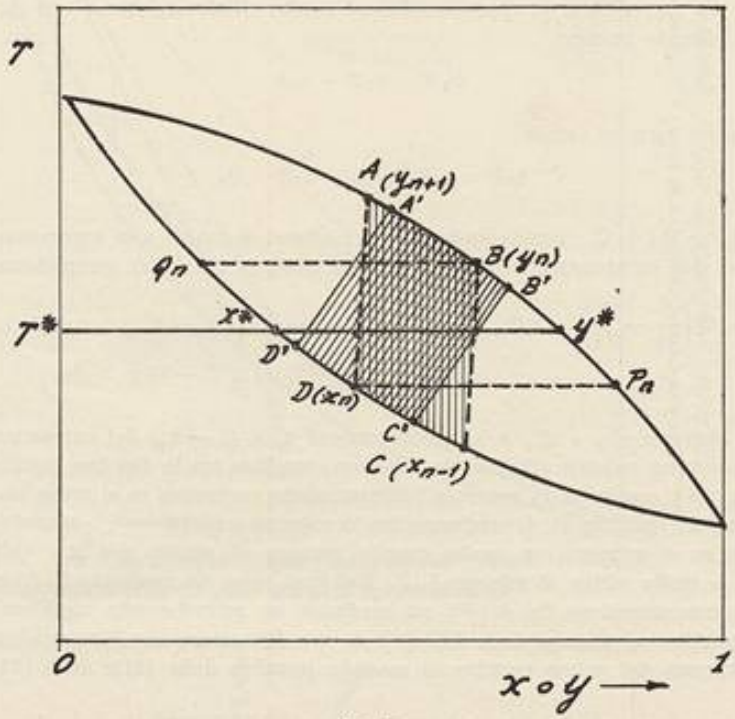

Fig. 5

qui, in sostanza, la stessa difficoltà del collegamento, sul piano tecnico, tra l'efficienza E_v del piatto e il rendimento globale calcolato come rapporto tra piatti teorici e piatti effettivi.

È pur ragionevole intuire, d'altronde, che una colonna che funziona con piatti reali debba sopportare una irreversibilità maggiore di quella calcolata con piatti teorici perché nella prima si producono in quantità complessivamente maggiore i fenomeni di miscuglio.

Dell'assunto diamo la seguente dimostrazione grafico-analitica: la produzione oraria di entropia nell'operazione eseguita sulla colonna munita di bollitore e condensatore totale — dove rispettivamente si preleva la quantità di calore Q_D alla temperatura T_D e si somministra la quantità di calore Q_B alla temperatura superiore T_B — è ancora, in virtù della (11),

$$\sigma_1 = \frac{Q_D}{T_D} - \frac{Q_B}{T_B} - F\,[x_F\, s^{\circ}_{1,F} - x_F\, R \ln x_F + (1 - x_F)\, s^{\circ}_{2,F} - (1 - x_F)\, R \ln (1 - x_F)] +$$
$$+ D\,\{x_D\,[s^{*}_{D} - R \ln x_D] + (1 - x_D)\,[s^{*}_{2,D} - R \ln (1 - x_D)]\} + B\,\{x_B\,[s^{*}_{1,B} - R \ln x_B] +$$
$$+ (1 - x_B)\,[s^{*}_{2,B} - R \ln (1 - x_B)]\} \qquad (81)$$

Se per comodità si pongono condizioni fisiche all'alimentazione tali da soddisfare il bilancio termico

$$h_F F = h_D D + h_B B \tag{82}$$

dal bilancio termico totale

$$h_F F = h_D D + Q_D + h_B B - Q_B \tag{83}$$

segue $Q_B = Q_D = Q$. Considerando inoltre i bilanci di massa e la separazione completa dei due componenti 1 e 2 ($x_D = 1$, $x_B = 0$), la (81) può semplificarsi nella

$$\sigma_i = Q\left(\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_B}\right) + F\left[x_F\left(s^*_{1,D} - s^0_{1,F}\right) - (1 - x_F)\left(s^*_{2,B} - s^0_{2,F}\right) + x_F R \ln x_F + \right.$$
$$\left. + (1 - x_F) R \ln (1 - x_F)\right] \tag{84}$$

Le entropie $s^0_{1,F}$ e $s^0_{2,F}$ e le concentrazioni x_F e $(1 - x_F)$ del componente più volatile e meno volatile all'alimentazione sono mediate tra le due fasi liquida e vapore da cui è costituita in generale l'alimentazione medesima se si vuole sia soddisfatta la (82) (vedi fig. 6). Il confronto fra la colonna a piatti reali e teorici è possibile solo se si suppone un molto grande numero di piatti, cioè un valore del riflusso L molto vicino al minimo L_{min}. Nel qual caso, sia mediante il diagramma entalpia-concentrazione fig. 6 [13], sia mediante un procedimento analitico che fa capo anch'esso ai principi della TIP [10], si può dimostrare che l'irreversibilità termica espressa dal primo termine al secondo membro della (81)e della (84) ha la forma

$$Q_{min}\left(\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_B}\right) = \lambda\,(L_{min} + D)\left(\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_B}\right) \tag{85}$$

In entrambe le eventualità di piatti reali e teorici la quantità sotto parentesi quadra al secondo termine della (84) resta d'altra parte la stessa perché contiene grandezze che dipendono solo dagli stati iniziali e finali che si mantengono ovviamente inalterati; la differenza tra i due casi deve quindi cadere sul primo termine. È noto, infatti, che per i bilanci termici (82) e (83) il punto F sul diagramma entalpia-concentrazione deve giacere sia sulla congiungente BD che sulla congiungente AC. Se il piatto di alimentazione è teorico la retta AC deve coincidere ad $L = L_{min}$ con la linea connodale LG che fornisce gli stati delle due fasi in equilibrio che abbandonano tale piatto; ma se esso non è teorico detti stati si troveranno sistemati secondo una linea connodale fittizia L′ G′ più inclinata (cfr. la fig. 5), così che i punti A e C si trovano rispettivamente abbassato ed alzato sulle due verticali in corrispondenza delle composizioni assegnate dei prodotti di coda e di testa: ne risultano ingranditi i seguenti BA e DC che sono proporzionali alle quantità di calore scambiate rispettivamente al bollitore e al condensatore; e risulta di conseguenza aumentata, nei limiti delle ipotesi e approssimazioni assunte, pure la quantità $Q_{min} \simeq Q$ e in definitiva la σ_i. Che il riflusso minimo, e quindi Q_{min} aumenti dalla condizione di piatti teorici a quella reale, appare anche dal diagramma di equilibrio fig. 7, dove

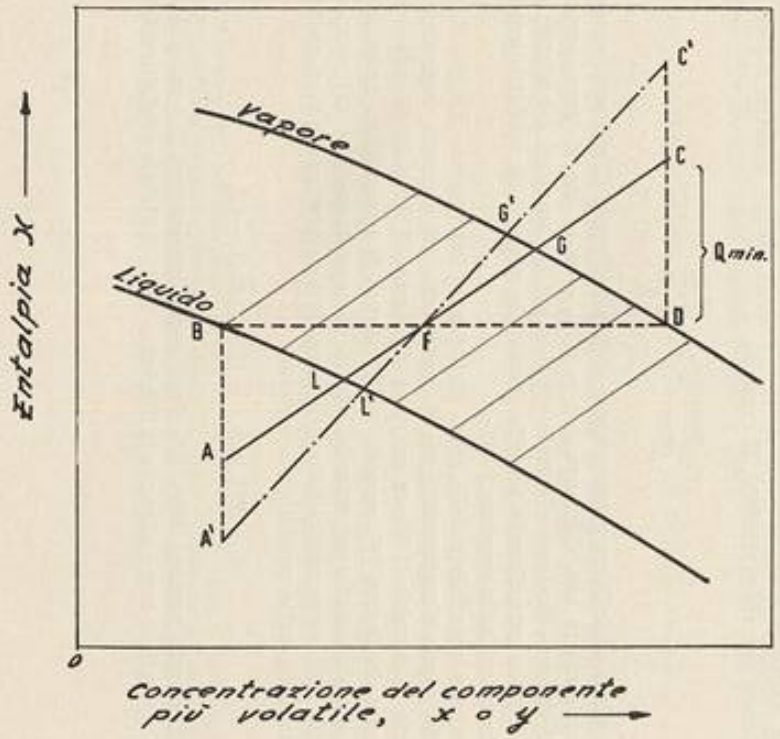
Entalpia x
Vapore
Liquido
C'
C
G'
G
Q min.
B
F
D
L
L'
A
A'
0
Concentrazione del componente più volatile, x o y

Fig. 6

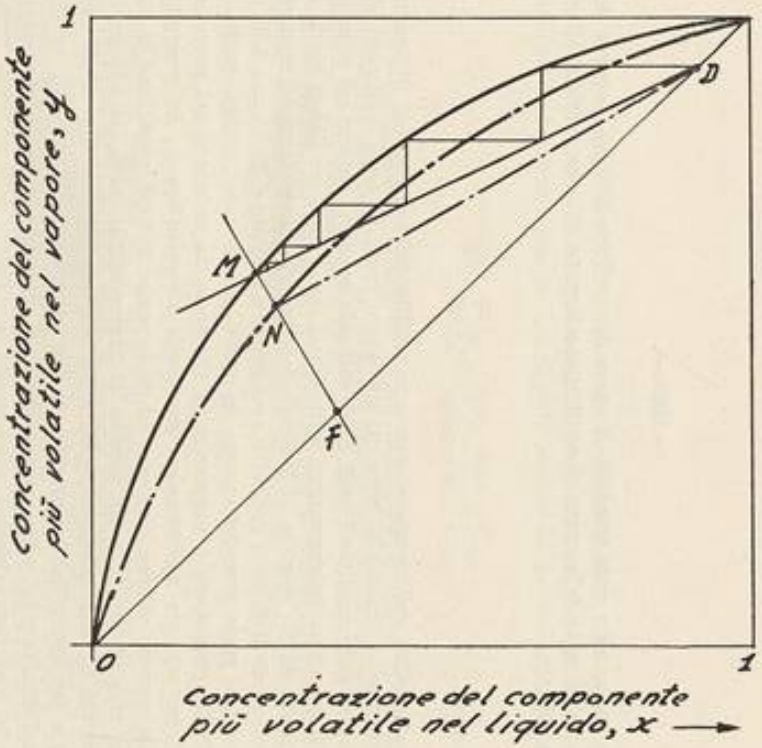
1
D
M
N
F
0
1
Concentrazione del componente più volatile nel vapore, y
Concentrazione del componente più volatile nel liquido, x

Fig. 7

a tratto e punto sono state tracciate la curva di equilibrio fittizia, o « curva di separazione » al di sotto della curva di equilibrio, e la retta di lavoro fittizia DN sotto la teorica DM.

3) Rendimenti

È consuetudine dell'ingegnere esprimere l'utilità delle prestazioni di una macchina operatrice in termini di rapporto tra lavoro speso in certe condizioni ideali e lavoro speso nelle condizioni reali. Se la sostanza operante subisce nel ciclo compiuto dalla macchina trasformazioni termodinamiche e se le condizioni ideali sono scelte in modo da far eseguire al fluido il ciclo per via completamente reversibile, viene in tal modo definito il cosidetto « rendimento indicato ». In alcune delle operazioni unitarie prese precedentemente in esame si è trovato, d'altra parte, che l'irreversibilità stazionaria è proporzionale alle spese da sostenersi nel processo di recupero : del solvente nell'*estrazione gas-liquido e liquido-liquido*, dei reagenti rimasti nella *reazione chimica continua* ; ed esiste anche in tutti questi casi la stessa condizione atta ad assicurare un minimo di irreversibilità; quella che impone l'uso di una portata L, nelle estrazioni, e G_R nella reazione chimica, con valori minimi sufficienti a far uscire dall'apparecchio le fasi rispettive allo stato di equilibrio (fisico con l'altra fase nel primo caso, chimico nel secondo) : potrebbe essere appunto questa la condizione « ideale » omologa alla reversibilità nelle macchine termiche operatrici, dato che le operazioni unitarie suddette non possono ovviamente essere mai realizzate per via reversibile. Il rapporto

$$\eta = \frac{\sigma_{l\,min}}{\sigma_{l\,reale}} = 1 - \frac{\Delta \sigma_l}{\sigma_{l\,reale}} \tag{86}$$

verrebbe allora ad indicare genericamente il di più di spese di recupero, proporzionale genericamente alla differenza $\Delta \sigma_l = \sigma_{l\,reale} - \sigma_{l\,min}$ che si deve sopportare quando il processo diretto è effettuato con L o con G_R maggiori dei relativi valori minimi. Il tutto naturalmente tenendo costanti le quantità di prodotto scambiato oppure formatosi nella reazione.

Se si vuol prescindere dalle spese di impianto del processo diretto, il coefficiente (86) esprime ragionevolmente il rendimento del processo medesimo : per trascriverlo in termini di lavoro conviene richiamare il risultato di un'esperienza ideale ideata da Dodge [14], secondo cui il « lavoro di separazione » necessario per separare completamente una miscela binaria di concentrazione x nel componente più volatile attraverso manipolazioni (compressioni e vaporizzazioni su membrane semi-permeabili) tutte reversibili e isoterme, è

$$W = RTL\,[x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)] \tag{87}$$

Ma il secondo membro della (87) diviso per la temperatura T a cui si fa avvenire tale separazione non è altro che la differenza tra la σ_l globale prodotta nell'estra-

zione e nel processo chimico e una quantità di entropia σ_P che dipende soltanto dalle proprietà fisiche dei componenti e dalla quantità di prodotto scambiato o formatosi con la reazione e non da L o rispettivamente da G_R. Pertanto si può scrivere

$$\eta_i' = \frac{W_{min}}{W_{reale}} = \frac{\sigma_{i\,min} - \sigma_P}{\sigma_{i\,reale} - \sigma_P} = \frac{\sigma_{i\,min}'}{\sigma_{i\,reale}'} \tag{88}$$

con cui il rendimento in termini di lavoro di separazione risulta eguale al rapporto delle rispettive irreversibilità del processo diretto, ma contate da un livello di riferimento pari alla quantità di entropia σ_P (*).

Nella *distillazione frazionata* il confronto con le macchine operatrici è indubbiamente più stretto, potendosi porre un « rendimento teorico ».

$$\eta_t = \frac{W_{revers}}{W_{teorico}} \tag{89}$$

che esprime il rapporto tra il lavoro di separazione isotermo reversibile definito dalla (87) ove al posto di L siavi la portata F all'alimentazione (con concentrazione $x = x_F$ nel componente più volatile) e il lavoro $W_{teorico}$, che è uguale alla differenza tra il lavoro che si potrebbe ottenere da un ciclo di CARNOT somministrandovi il calore Q_B in effetti fornito al bollitore di una colonna di rettifica a piatti teorici e il lavoro prodotto dalla stessa macchina termica (funzionante alla stessa temperatura inferiore T_O) col calore Q_D restituito di fatto dal condensatore della colonna [13]: ossia, sempre valendo le (82) e (83),

$$W_{teor} = Q\left(1 - \frac{T_O}{T_B}\right) - Q\left(1 - \frac{T_O}{T_D}\right) = T_O\,Q\left(\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_B}\right) \tag{90}$$

Il secondo membro della (90) diviso per la temperatura di riferimento T_O è pure uguale alla σ_i data dalla (84) a meno del termine dipendente dalla entropia di entrata e di uscita dalle correnti.

Similmente si può definire con

$$\eta_{it} = \frac{W_{teorico}}{W_{reale}} \simeq \frac{Q_{teorico}}{Q_{reale}} \tag{91}$$

il rendimento di una colonna con piatti reali nei confronti di quella a piatti teorici, purché il numero di piatti sia abbastanza grande e al limite infinito da rendere valido il ragionamento del prec. par. Esso esprime sia il maggior lavoro « non effettuato »

(*) Si noti che W è negativo (lavoro fornito dall'esterno) e, dato che σ_i è sicuramente positiva, pure σ_P è positiva e maggiore di σ_i. Lo zero della scala con cui si contano le quantità σ_i' potrebbe essere perciò paragonato allo zero centigrado uguale a 273° K, σ_i alla temperatura assoluta e σ alla centigrada.

per mezzo del ciclo di CARNOT alla maniera sopra indicata, sia una maggiore spesa di vapor vivo al bollitore della colonna : spesa fittizia naturalmente, perché Q_{teor}/Q_{reale} riproduce soltanto una maggiore irreversibilità del processo. La colonna a piatti reali con numero di piatti finito può funzionare con lo stesso riflusso di quello scelto nel progetto della colonna a piatti teorici : la maggior spesa è in realtà nell'impianto, in rapporto all'aumentato numero di piatti.

4) DISCUSSIONE DEI RISULTATI

I risultati dello studio termodinamico formalmente compiuto con i metodi della TIP per i processi di scambio di materia e di calore tra soluzioni diluite, assorbimento gas-liquido, umidificazione, distillazione frazionata, per i processi chimici in sistemi aperti continui, ed induttivamente estendibile agli altri processi di estrazione liquido-liquido, liquido-solido e gas-solido, si prestano a tre ordini di considerazioni :

a) il comportamento dell'irreversibilità stazionaria s'è rivelato uniforme in tutti i processi sunnominati ; e precisamente, per le operazioni unitarie eseguite su colonne riempite o reattori chimici continui, e per il decorso del processo in uno stadio singolo, isolato dall'insieme delle operazioni a stadi multipli, a parità di quantità di materia scambiata tra le due fasi L e G, o di materia prodotta chimicamente, l'irreversibilità tende a diminuire se le condizioni all'alimentazione sono tali da portare i prodotti uscenti in uno stato sempre più prossimo all'equilibrio termodinamico, e raggiunge il valore minimo fisicamente possibile quando le portate L o G assumono esse pure il valore tale da soddisfare alla condizione di equilibrio suddetta. Questo comune principio può essere a ragione considerato come un altro termine di quelle analogie fisiche o almeno formali verso cui tende la teoria unificata dei fenomeni di trasporto su sistemi continui : termine questo che, prescindendo per sua natura dall'analisi del meccanismo di trasporto, ha origine nei più generali fondamenti della termodinamica.

b) S'è cercato di dare ad ogni risultato un contenuto tecnico-economico : quando la creazione oraria di entropia è funzione di un sol parametro di vincolo, essenzialmente le portate delle fasi L e G, s'è dimostrato ch'essa varia nello stesso senso delle spese sostenute nell'operazione di recupero. Operando su entrambi i parametri contemporaneamente, s'è visto che i due valori L e G che assicurano il minimo estremo dell'irreversibilità stanno in un rapporto variante nello stesso senso di quello caso per caso consigliato dal calcolo economico : il quale fa ora riferimento al costo sia dell'operazione di recupero che dell'operazione principale. I due campi d'indagine, termodinamico e tecnico-economico, s'integrano a vicenda ; ma non sembri troppo ambizioso affermare che è il secondo che trova così nei risultati del primo, non soltanto una chiave d'unificazione tra i vari processi che mal si rintraccerebbe nel dedalo delle complesse formule che legano caso per caso i costi alle condizioni d'esercizio, ma anche una giustificazione fisica generale. All'atto pratico, è ovvio che questo collegamento tra termodinamica ed economia non è in grado,

almeno per ora, di fornire relazioni esplicite tra irreversibilità e costi; esso resta nell'ambito delle affermazioni di principio; allo stesso modo, fatte le debite proporzioni, del teorema di CARNOT nei riguardi del funzionamento delle macchine termiche.

c) I rendimenti che si sono introdotti in fine non aggiungono nulla di sostanziale ai risultati precedenti: sono tuttavia il mezzo più opportuno per renderli accessibili al linguaggio della termodinamica classica.

L'Autore ringrazia il Prof. G. B. BONINO per l'interesse e lo stimolo che ha voluto dare alla presente ricerca.

Nucleo di Lavoro di Chimica-Fisica Applicata e Tecnica organizzato dal Centro Studi di Chimica Applicata del Consiglio Nazionale delle Ricerche diretto dal Prof. G. B. Bonino.

Genova - Bologna - Settembre 1960.

BIBLIOGRAFIA

[1] K. G. DENBIGH: «The Thermodynamics of the steady state» Methuen, London (1951.)
[2] S. R. DE GROOT: «Thermodynamics of irreversible processes». North-Holland Pu. Amsterdam (1952).
[3] I. PRIGOGINE: «Introduction to Thermodynamics of irreversible processes» C. C. Thomas Springfield U.S.A. (1956).
[4] D. G. MILLER: Am. Journal of Physics **24**, 433 (1956).
[5] S. R. DE GROOT: Suppl. Nuovo Cimento, X (1960).
[6] C. TREVISSOI e O. SALVETTI: Annali di Chimica **49**, 266 (1959).
[7] C. TREVISSOI: ibid. **49**, 286 (1959).
[8] O. SALVETTI e C. TREVISSOI: ibid. **50**, 299 (1960).
[9] O. SALVETTI e C. TREVISSOI: ibid. **50**, 352 (1960).
[10] C. TREVISSOI: ibid. **47**, 530 (1957).
[11] J. H. PERRY (Edit.): «Chem. Eng. Handbook» McGraw N.Y. (1950).
[12] T.K.SHERWOOD e R. L. PIGFORD: «Absorption and Extraction» McGraw N.Y. (1952).
[13] M. BENEDICT: Chem. Eng. Progress, **43**, 41 (1947).
[14] B. F. DODGE: «Thermodynamics for chemical engineers» Mc Graw, N.Y. (1944).

ELENCO DEI SIMBOLI

A affinità chimica [cal/mol]
B portata del prodotto di coda [mol/ora]
C calore specifico, C_a dell'aria secca, G_g calore umido, C_H dell'umidità [cal/(mol °K)]
D portata del prodotto di testa [mol/ora]
E_v efficienza o rendimento del piatto
F portata dell'alimentazione [mol/ora]
G (o G_M) portata della fase gasosa o del « raffinato » [mol/ora]
G energia libera del sistema [cal]
H costante di HENRY; umidità assoluta [moli vapor d'acqua/moli aria secca]
H_{OG} altezza dell'unità di scambio totale, riferita al gas [m]
H_G » » » » per la fase gasosa [m]
H_L » » » » » » liquida [m]
h entalpia specifica; h^o, h^* entalpie molecolari in fase gasosa o liquida [cal/mol]
H Entalpia del sistema [cal]
h_a, h_c, h_u dimensione longitudinale della colonna di assorbimento, del convertitore chimico e dell'apparecchio di umidificazione, rispettivamente [m]
i entalpia dell'aria umida (equaz. 42) [cal/mol]
K costante d'equilibrio della reazione chimica
K_ga coefficiente totale di trasporto di massa, riferito alla fase gasosa [mol/(m³ora)]
k' coefficiente del trasporto di umidità nel deumidificatore [mol/(m³ ora)]
L (o L_M) portata della fase liquida e dell'« estratto » [mol/ora]
N quantità oraria di materia scambiata, N_P prodotta dalla reazione [mol/ora]
N_{OG} numero delle unità di scambio, riferito alla fase gasosa
n_γ numero di moli di un componente [mol]
p_i^s tensione di vapore [atm]
Q, Q_e quantità di calore scambiata con l'esterno [cal/ora]
r velocità di reazione [mol/(ora m³)]
R costante dei gas [cal/mol °K]
S entalpia del sistema [cal/°K]
s entalpia specifica di un componente; s^*, s^o entalpia molecolare nel liquido e nel gas [cal/(mol °K)]
S_a, S_c, S_d S_u sezioni trasversali degli apparecchi di assorbimento, di reazione chimica e di deumidificazione e umidificazione [m²]
T temperatura assoluta [°K]
t tempo [ore]
V volume dell'apparecchiatura [m³]

X concentrazione di un componente nel liquido [moli componente/ moli solvente]

x concentrazione termodinamica o frazione molecolare di un componente nel liquido

$\mathcal{X}$ forza generalizzata nel trasporto di calore $= \Delta \left(\frac{1}{T}\right)$ [(°K)$^{-1}$]

$\mathcal{X}_\gamma$ forza generalizzata nel trasporto di massa $= - \Delta \left(\frac{\mu_\gamma}{T}\right)$ [cal/(mol °K)]

Y concentrazione di un componente in un gas [moli componente/moli gas inerte]

y concentrazione termodinamica o frazione molecolare di un componente nel gas

SIMBOLI GRECI

ε grado d'avanzamento della reazione (equaz. 64)

λ (λ_e) calore di evaporazione, λ_d calore di dissoluzione [cal/mol]

μ potenziale chimico [cal/mol]

η rendimento (equaz. 86, 89, 92)

ν coefficiente stechiometrico

π pressione totale [atm]

σ_i quantità di entropia prodotta per irreversibilità nell'unità di tempo [cal/(ora °K)

σ_e flusso di entropia riversato dall'esterno nell'unità di tempo [cal/(ora °K)] (vedi equaz. 88)

J_Φ flusso di energia Φ [cal/ora], J'_t flusso di calore [cal/ora]

SUFFISSI

a componente assorbito

e all'equilibrio

G nel gas

L alla superficie del deumidificatore; inerte gasoso

i nel liquido

l solvente liquido

P prodotto

R reagente

s alla saturazione

γ componente generico