

Secondo principio della termodinamica

- 1) Concetti di base
- 2) Primo principio della termodinamica
- 3) **SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA**
- 4) *Stati di equilibrio stabile*
- 5) *Diagramma energia-entropia*
- 6) *Lavoro, non-lavoro e calore*
- 7) *Macchine termiche*
- 8) *Sistemi semplici*
- 9) *Proprietà di sostanze pure all'ES*
- 10) *Sistemi aperti*
- 11) *Exergia e rendimento exergetico*
- 12) *Aria umida*

Stati di equilibrio

Tipi di stato: è possibile classificare gli stati in base alla loro evoluzione nel tempo in un processo spontaneo.

Lo stato iniziale di un processo spontaneo è uno

- **stato di non equilibrio**, se il processo è non stazionario, cioè se lo stato del sistema cambia nel tempo;
- **stato di equilibrio**, se il processo è stazionario.

Stati di equilibrio:

- **instabile** o **metastabile**, se possono essere alterati mediante una qualche interazione che produca nell'ambiente solo un effetto temporaneo (trascurabile o non trascurabile), ma che alla fine non vi lasci alcun effetto netto permanente
- **stabile**, se possono essere modificati solo mediante interazioni che producano effetti netti non nulli e permanenti sull'ambiente esterno al sistema

Secondo principio della termodinamica

Secondo principio della termodinamica

1. Fra tutti gli stati di un sistema con valori fissati di energia, quantità di costituenti e parametri, esiste uno ed un solo stato di equilibrio stabile (SES).
2. Inoltre, partendo da un qualsiasi stato del sistema è sempre possibile, mediante un PM reversibile, raggiungere uno stato di equilibrio stabile con valori arbitrariamente fissati delle quantità di costituenti e dei parametri.

Altri enunciati del secondo principio

- Non è possibile realizzare una macchina che operando ciclicamente produca come unico effetto la trasformazione in lavoro di tutto il calore estratto da un corpo a temperatura costante e uniforme (Clausius, 1850).
- Impossibilità del moto perpetuo di seconda specie (**MP2S**). Non è possibile realizzare un PM che, partendo da uno SES e senza variazione di n e β , compori un trasferimento positivo di energia all'ambiente (Kelvin-Planck, 1897).

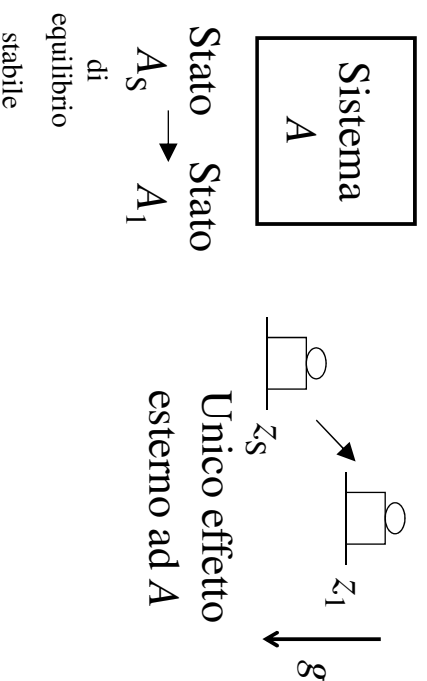
a.a. 12/13

SEI-EdTA - Secondo principio della termodinamica v. 1.1

3

Secondo principio della termodinamica

Moto perpetuo di seconda specie



Conseguenze del secondo principio

- In generale, mediante un PM si può estrarre solo parte dell'energia di un sistema, cioè l'energia di un sistema non è tutta "utilizzabile", ad es. in uno SES l'energia è tutta "inutilizzabile" (impossibilità del MP2S).

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Secondo principio della termodinamica v. 1.1

4

Entropia

Altre conseguenze del secondo principio

- Esistenza delle proprietà **disponibilità adiabatica** ed **energia disponibile**, rappresentative della parte “*utilizzabile*” dell'energia. La **d.a.** non soddisfa un'equazione di bilancio. L'**e.d.** è definita in funzione di un sistema ausiliario.
- Esistenza della proprietà **entropia**, rappresentativa della parte “*inutilizzabile*” dell'energia, che soddisfa un'equazione di bilancio.
- Esistenza di un criterio per determinare in quale verso due stati di un sistema possono essere connessi con un PM (l'energia “*utilizzabile*” non può mai aumentare).

Entropia S_1^A

- Dimensioni: $[\text{entropia}] = \frac{[\text{energia}]}{[\text{temperatura}]}$
- Unità di misura (S.I.): $1 \frac{\text{J}}{\text{K}}$

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Secondo principio della termodinamica v. 1.1

5

Entropia: proprietà

Addittività dell'entropia: considerati due sistemi A e B e il sistema composto C , $C=A+B$, per ogni stato

$$S_{11}^C = S_1^A + S_1^B$$

Criterio di reversibilità o Principio di non decrescita dell'entropia nei PM: determina il verso in cui è possibile realizzare un PM tra due stati di un sistema

$$\exists A_1 \xrightarrow{m} A_2 \quad \text{se e solo se} \quad S_2^A \geq S_1^A \quad \begin{array}{l} \text{se =, PM reversibile} \\ \text{se >, PM irreversibile} \end{array}$$

scriveremo anche

$$\begin{array}{l} (S_{\text{irr}}^A)_{12} = 0 \quad \text{se PM reversibile} \\ (S_{\text{irr}}^A)_{12} > 0 \quad \text{se PM irreversibile} \end{array}$$

$(S_{\text{irr}}^A)_{12} \geq 0$ entropia generata per irreversibilità all'interno di A durante il processo dallo stato 1 allo stato 2 (=0 per processo reversibile).

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Secondo principio della termodinamica v. 1.1

6

Entropia: proprietà

Trasferibilità dell'entropia: si consideri il sistema isolato C composto dai sottosistemi A e B e un PM reversibile in cui lo stato di A cambia da A_1 ad A_2 e quello di B da B_1 a B_2

$$\text{C isolato, PM reversibile} \Rightarrow S_{22}^C = S_{11}^C$$

$$\text{additività} \Rightarrow S_2^A - S_1^A = -(S_2^B - S_1^B)$$

- La variazione di entropia di A è opposta a quella di B , perciò l'entropia si è trasferita da B ad A (oppure viceversa)
- Indicheremo con $S_{12}^{A \leftarrow B}$ l'entropia ceduta da B ad A durante il processo dallo stato 1 allo stato 2

$$S_2^A - S_1^A = S_{12}^{A \leftarrow B}$$

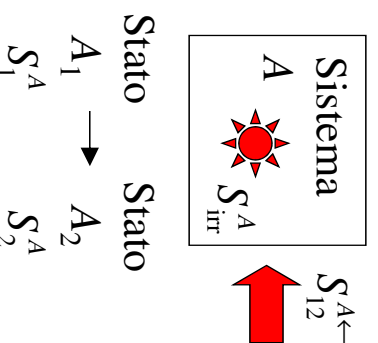
$$S_2^B - S_1^B = -S_{12}^{A \leftarrow B} = S_{12}^{B \leftarrow A}$$

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Secondo principio della termodinamica v. 1.1

7

Entropia: equazione di bilancio



Bilancio di entropia
per il sistema A

$$S_2^A - S_1^A \geq S_{12}^{A \leftarrow}$$

$$S_2^A - S_1^A = S_{12}^{A \leftarrow} + S_{int}^A$$

a.a. 12/13

SEI-EdTA - Secondo principio della termodinamica v. 1.1

8

Entropia: equazione di bilancio

$$S_2^A - S_1^A = S_{12}^{A\leftarrow} + \left(S_{\text{irr}}^A\right)_{12}$$

- $S_{12}^{A\leftarrow}$ entropia che A riceve dall'ambiente durante il processo dallo stato 1 allo stato 2
- $\left(S_{\text{irr}}^A\right)_{12} \geq 0$ entropia generata per irreversibilità all'interno del sistema durante il processo dallo stato 1 allo stato 2 (=0 per processo reversibile)

Posto $t_1 = t$, $t_2 = t + \Delta t$, per Δt tendente a zero

$$\frac{dS^A}{dt} = \dot{S}^{A\leftarrow} + \dot{S}_{\text{irr}}^A$$

- $\dot{S}^{A\leftarrow}$ flusso istantaneo di entropia entrante in A
- $\dot{S}_{\text{irr}}^A \geq 0$ entropia per unità di tempo generata per irreversibilità all'interno del sistema durante il processo dallo stato 1 allo stato 2 (= 0 per processo reversibile)