

# Termodinamica II

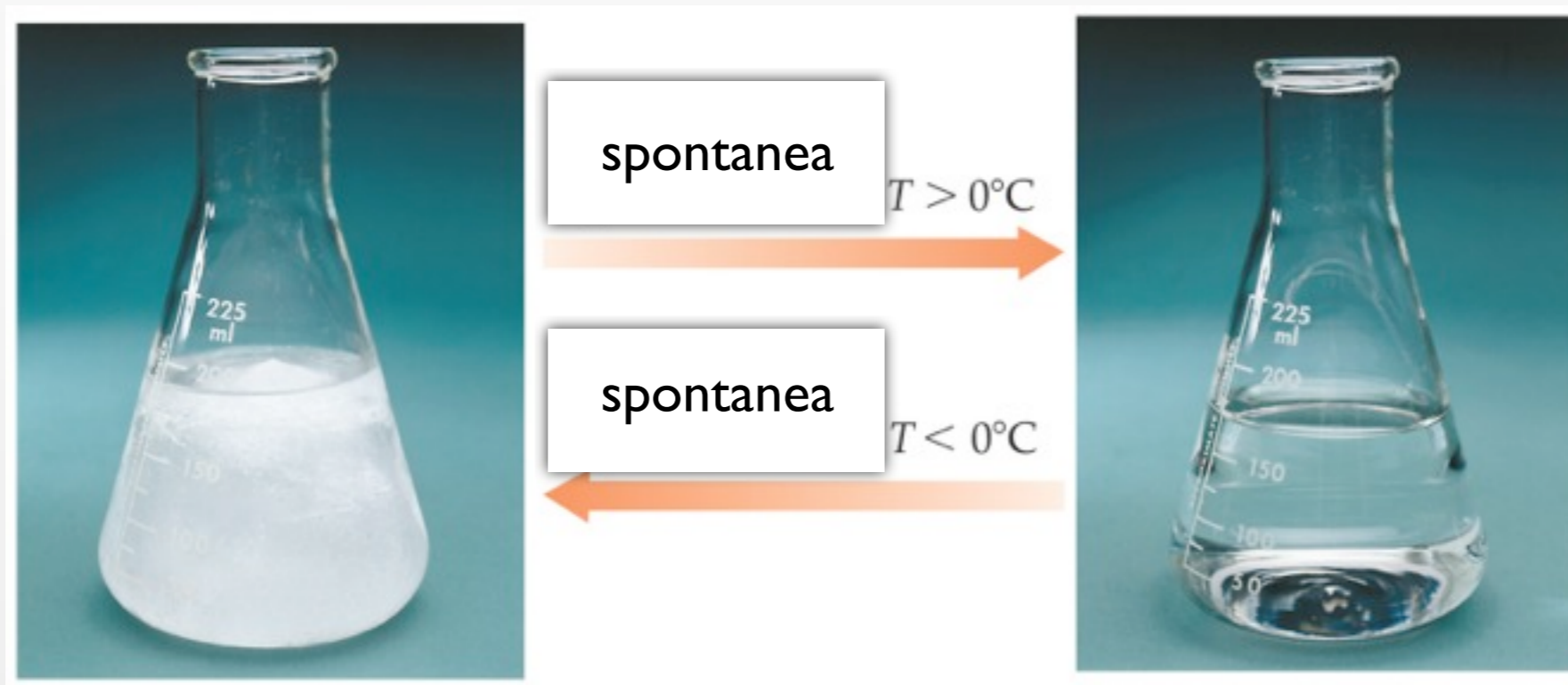
Secondo Principio della Termodinamica

# ■ Dal primo al secondo principio della termodinamica

- Dal primo principio sappiamo che l'energia non può essere né creata, né distrutta.
- Da questo deriva che l'energia totale dell'universo è costante.
- Tuttavia l'energia può essere convertita da una forma in un'altra o trasferita dal sistema all'ambiente e viceversa.

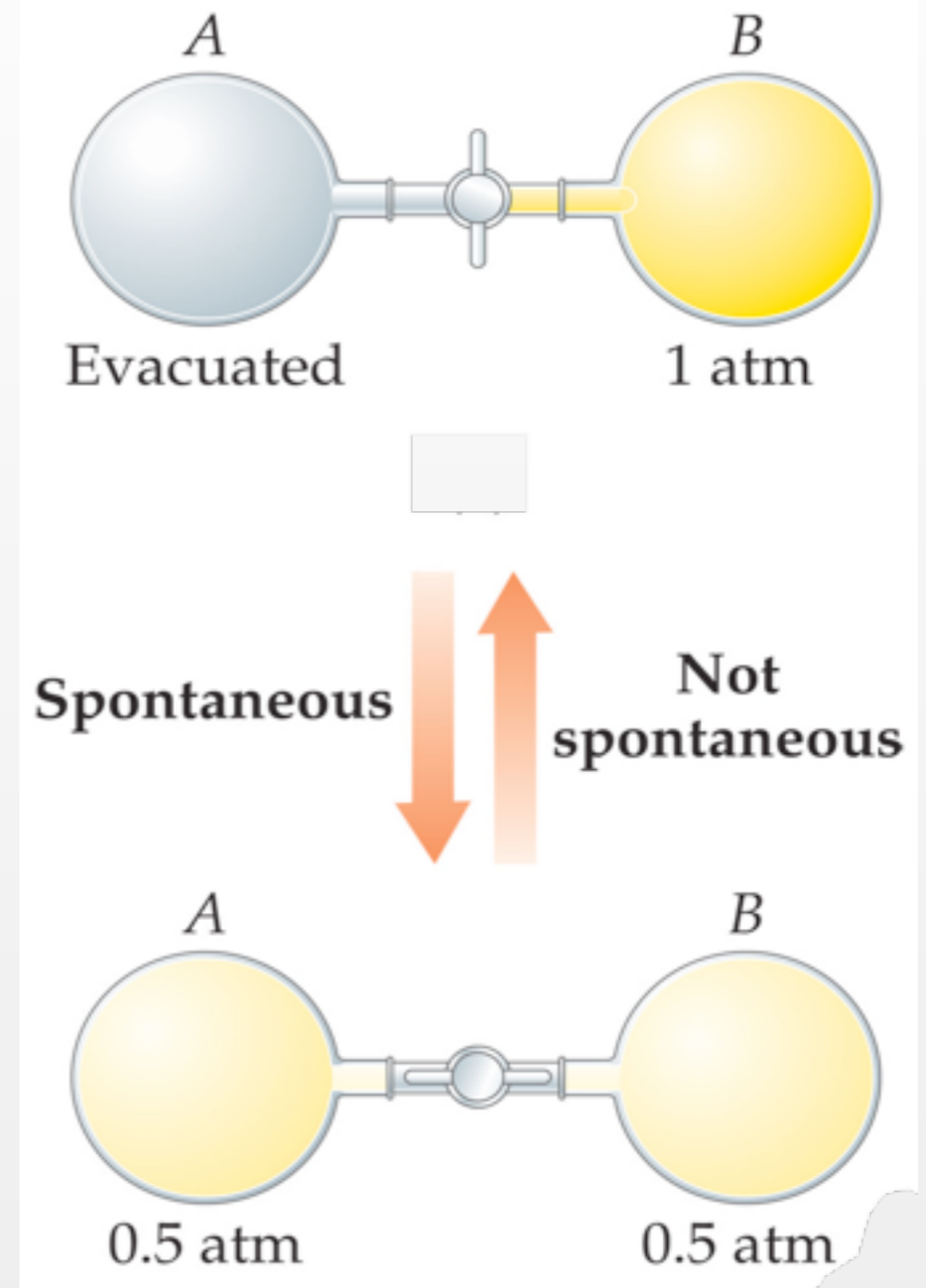
# ■ Spontaneità dei processi

- Processi che sono spontanei ad una temperatura possono non esserlo ad altre temperature
- Sopra la Temperatura di  $0^{\circ}\text{C}$  la fusione del ghiaccio è un processo spontaneo.
- Sotto la Temperatura di  $0^{\circ}\text{C}$  il processo inverso è spontaneo. Dunque la solidificazione del ghiaccio è un processo spontaneo.



# ■ Spontaneità dei processi


- I processi spontanei avvengono senza un intervento di energia esterna
- Il gas diffonde dal pallone A al pallone B secondo un gradiente di concentrazione, una volta diffuso non torna indietro spontaneamente



# ■ Spontaneità delle reazioni

- Processi che sono spontanei in una direzione non lo sono nella direzione opposta:
- Es. Formazione di ruggine ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) in un chiodo. Questi processi sono irreversibili.

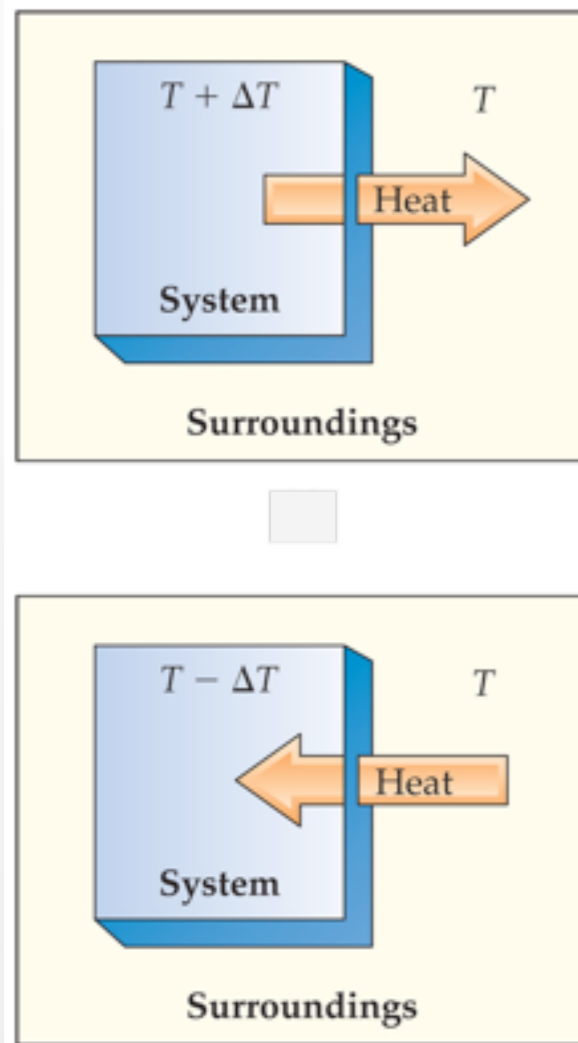


Spontaneous  Non-spontaneous



# ■ Processi reversibili

- Un esempio di processo reversibile



A  $\rightarrow$  B: il sistema passa dallo stato A allo stato B in maniera reversibile.

I cambiamenti in un processo reversibile sono infinitamente piccoli

# ■ Il secondo principio della Termodinamica

- Esistono diversi enunciati del secondo principio della termodinamica ed è possibile dimostrare l'equivalenza dei diversi enunciati.
- Uno degli enunciati più conosciuti afferma che: **non è possibile trasformare integralmente Calore in Lavoro.**
- Questo equivale a dire che: il rendimento di una macchina termica è sempre minore di 1**

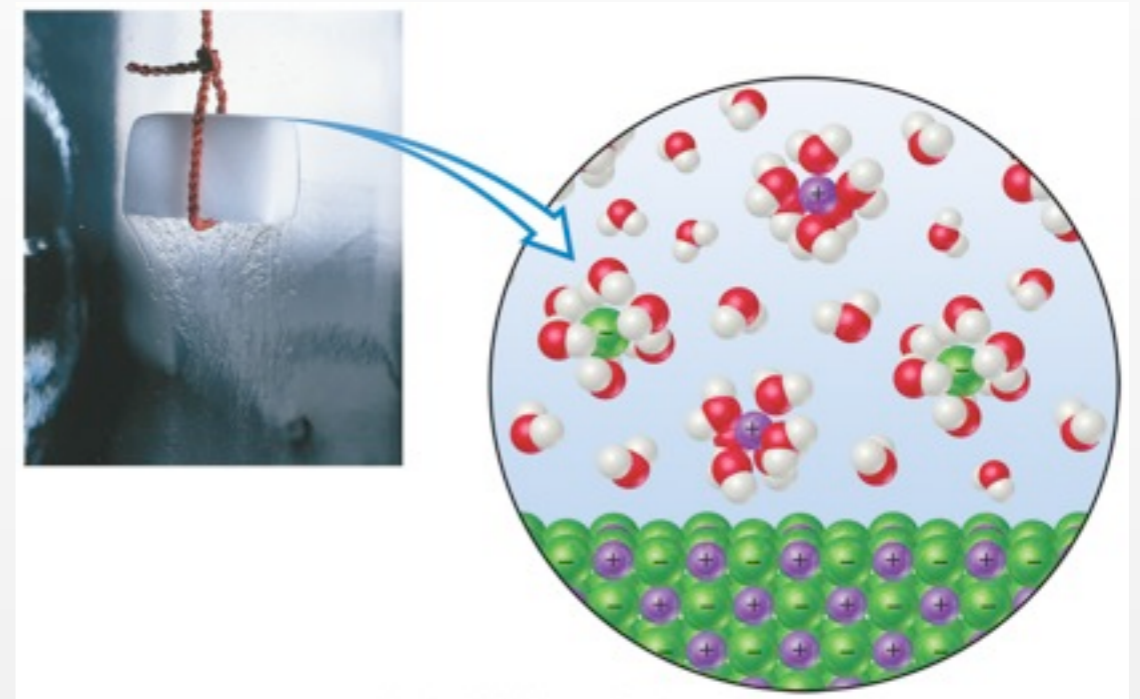
# ■ Concetto di Entropia

- Il rapporto tra il calore scambiato reversibilmente tra ambiente e sistema, e la Temperatura del sistema, definisce **Entropia (S)**.
- $S = dQ_{\text{rev}} / T$
- $Q_{\text{rev}}$  = il calore che è stato trasferito quando il processo è stato condotto **reversibilmente** a Temperatura costante.  $T$  = Temperatura in Kelvin.
  
- **Per un sistema reversibile (ideale):**
  - $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = 0$
  - *L'entropia dell'universo non cambia per processi reversibili*
  
- **Per un sistema irreversibile (reale, spontaneo):**
  - $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$
  - *L'entropia dell'universo aumenta nei processi spontanei*



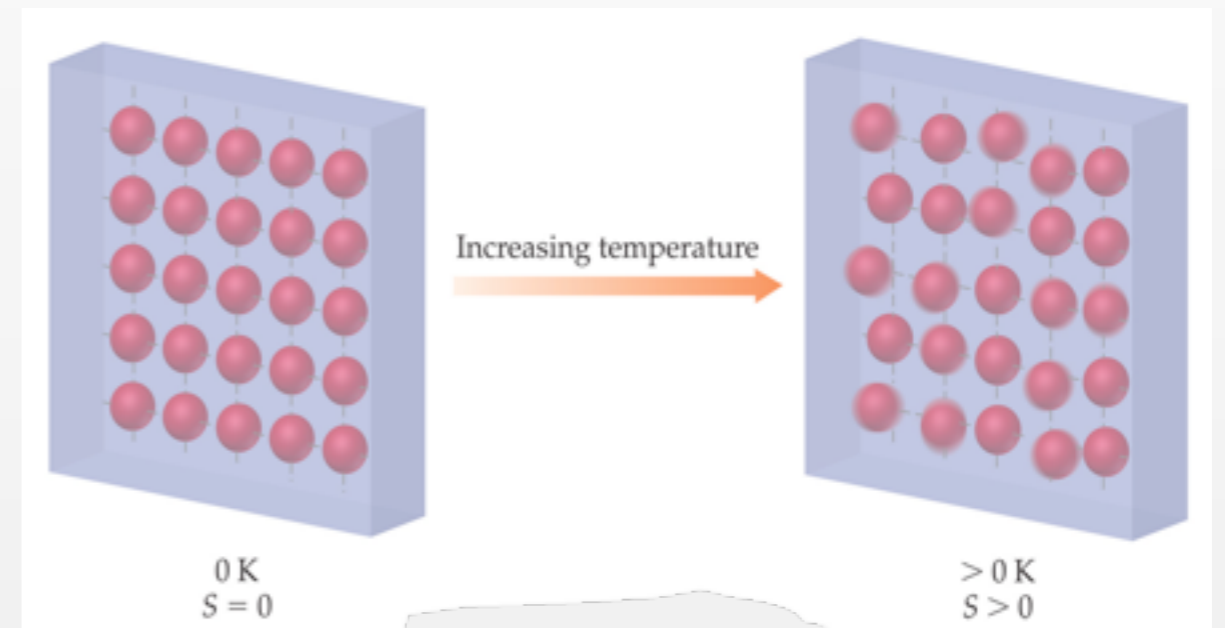
# ■ L'entropia e gli stati di aggregazione della materia

- Dissoluzione di un sale:
- Gli ioni in soluzione hanno più entropia rispetto all'interno del reticolo (più stati). Alcune molecole d'acqua, tuttavia, avranno meno entropia rispetto allo stato iniziale dell'acqua in assenza del sale, perché solvatando gli ioni, diminuiscono i gradi di libertà dell'acqua.
- Si osserva tuttavia che il processo di dissoluzione del sale è un processo spontaneo.



# ■ Entropia e III principio della termodinamica

- In generale l'entropia aumenta quando
  - Si formano Gas a partire da Liquidi e Solidi
  - Liquidi o Soluzioni sono formati da solidi immersi in un liquido.
  - Il numero delle molecole di gas aumenta.
  - il numero di moli aumenta.
- Analogamente all'Energia Interna (U) e alla Funzione entalpia (H), **la funzione Entropia è una funzione di stato.**
- Il terzo principio della termodinamica
  - L'entropia di un cristallo perfetto allo zero assoluto è 0



# Energia Libera

In un processo irreversibile:  $dS > dQ_{\text{irr}} / T$

In un processo reversibile:  $dS = dQ_{\text{rev}} / T$

Consideriamo ora una nuova funzione, chiamata energia libera G:

$$G = H - TS$$

La funzione energia libera è una funzione di stato termodinamica che ci indica se:

una reazione avverrà o meno.

una specie chimica si formerà o meno.

Il perché delle due osservazioni.

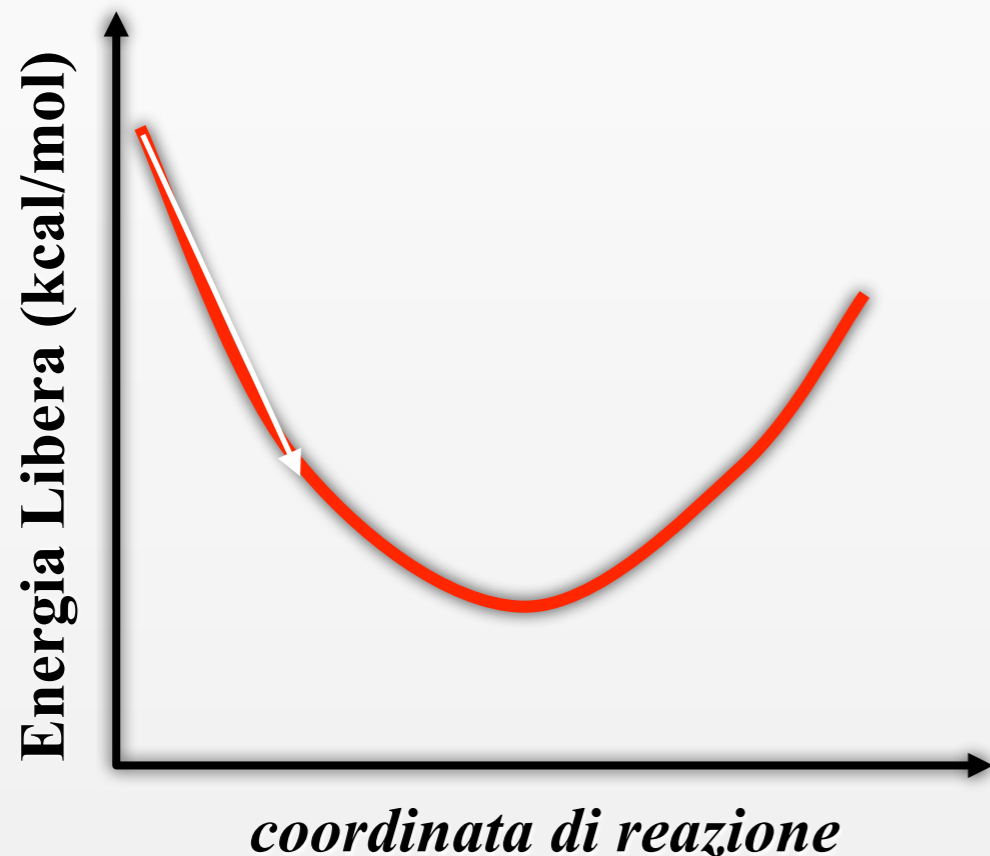
Osserviamo come questa funzione racchiude sia il contributo entalpico e sia il contributo entropico. Tutto dipende da un bilancio tra entalpia (che da il contributo in reazioni esotermiche) ed entropia, che ovviamente da il contributo alla spontaneità aumentando di valore.

Da questo deriva che nei processi spontanei:

$\Delta G < 0$

# ■ Variazioni di energia libera

## □ Alcune considerazioni



1.  $\Delta G$  è **negativo**, la reazione è spontanea
2.  $\Delta G = 0$  la reazione è all'equilibrio
3.  $\Delta G$  è **positivo**, la reazione non è spontanea e va dal verso opposto

□ In condizioni standard possiamo scrivere:  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

□ La dipendenza dell'energia libera dalla temperatura deriva dal contributo entropico

# ■ Il principio della Termodinamica

- Il Secondo Principio è possibile descriverlo in vari modi, il più affascinante e sorprendente dei quali (soprattutto per i più disordinati) consiste nel fatto che l'entropia dell'universo sia sempre in aumento.
- Questo significa che l'universo, e tutto ciò che lo riguarda, passa spontaneamente da una situazione di ordine ad una di disordine. La forma di energia più 'disordinata' è il calore e per questo ogni azione che compiamo o che facciamo compiere ad un oggetto comporta, anche se talvolta in piccolissime percentuali, una dissipazione termica.
- Un altro modo per descrivere il Secondo Principio asserisce che in un sistema isolato l'energia termica si trasferisce sempre da un corpo a temperatura più alta ad uno a temperatura più bassa. Quindi se vogliamo fare fluire il calore in direzione contraria dobbiamo fornire energia (questo spiega il perché un frigorifero per funzionare deve essere collegato ad una corrente elettrica).

# ■ Il principio della Termodinamica

## □ Processi reversibili ed irreversibili

- Le trasformazioni naturali sono sempre irreversibili. Le trasformazioni completamente reversibili non sono realizzabili, ma si può tendere alla reversibilità (ad es. lenta compressione di un gas facendo in modo che la pressione esterna sia sempre praticamente uguale alla pressione del gas)
- Esiste una funzione di stato detta entropia tale che la sua variazione durante una trasformazione è uguale alla quantità di calore che verrebbe scambiata se la trasformazione fosse reversibile, diviso per la temperatura alla quale tale calore viene scambiato  $dS = dQ_{rev} / T$
- Secondo Principio della termodinamica  $dU = TdS - PdV$
- Calcolo della variazione di Entropia  $dS = c_m \ln (T2/T1)$
- Energia Libera di Gibbs  $G = H - TS$  che a T costante diventa  $dG = dH - TdS$

# ■ Analisi exergetica

## □ Energia utilizzabile di una quantità di calore

- Da una quantità di calore disponibile a temperatura maggiore di quella ambiente si può ottenere lavoro. Al lavoro massimo ottenibile da una quantità di calore  $T > T_a$  si dà il nome di energia utilizzabile.
- Di conseguenza l'energia utilizzabile associata ad una quantità di calore  $Q$  scambiata con massa unitaria è sempre identificata dall'espressione

$$eQ = Q \left(1 - \frac{T_a}{T}\right)$$

- **Esercizio.** Nell'ipotesi che la temperatura ambiente sia pari a 300K, si calcolino le energie utilizzabili associate a:
  - $Q = 100$  kJ forniti a 1000K ad una massa di 1 Kg. [70 KJ/kg]
  - $Q = -100$  KJ sottratti a 200 K ad una massa di 1 Kg. [50 KJ/kg]

# ■ Analisi exergetica

## □ Energia utilizzabile da una massa di fluido

- L'energia utilizzabile posseduta da una massa unitaria di fluido, che evolve adiabaticamente in un sistema aperto senza variazioni di energia cinetica e potenziale, è identificata dall'espressione

$$e = (h-h_a) - T_a(s-s_a)$$

- **Esercizio.** Nell'ipotesi che la temperatura ambiente sia pari a 330 K, si calcolino le energie utilizzabili associate a:
  - $m = 1 \text{ Kg}$  d'acqua a 350 K. [15,7 kJ/Kg]
  - $m = 1 \text{ Kg}$  d'acqua a 280 K. [2,9 kJ/Kg]



# ■ Analisi exergetica

## □ Bilanci di energia utilizzabile

- I bilanci di energia utilizzabile, a differenza dei bilanci di primo principio, distinguono qualitativamente tra le diverse forme di energia.
- Per un sistema semplice (entrata - uscita) il bilancio può essere scritto come:

$$P = q_a + \sum q(1-T_a/T) + \sum m_e(h + gz + v^2/2) - \sum m_u (h + gz + v^2/2) - T_a S_{irr}$$

- $S_{irr}$  = è la generazione interna di entropia
- $T_a S_{irr}$  = il termine  $TS$  è un'entalpia ed è definita come la misura della quantità di calore non utilizzabile → è una misura della potenza scambiata!

## □ Rendimenti exergetici

- I rendimenti exergetici possono essere considerati di secondo principio e possono essere espressi come

# ■ Processi di combustione

- **Potere calorifico:** la massima quantità di calore che si può estrarre da un chilogrammo di combustibile soggetto ad un'ossidazione completa con aria comburente.
  - Il potere calorifico si misura in [J/Kg] [kJ/Kg] [MJ/Kg]
  - nota: il potere calorifico dei combustibili, non è un'energia di tipo termico ma - piuttosto - un'energia potenziale.
- **Potere Exergetico:** la massima quantità di lavoro che si può ottenere da un chilogrammo di combustibile soggetto ad un'ossidazione completa con aria comburente.
  - Il potere exergetico si misura in [J/Kg] [kJ/Kg] [MJ/Kg]
- **Esercizio.** Si determinino i rendimenti di primo e secondo principio di una caldaia nella quale vengono bruciati  $m=8 \times 10^{-4}$  kg/s di gas e vengono riscaldati 0,56 kg/s di acqua a  $t_e=60^\circ\text{C}$  a  $t_u=75^\circ\text{C}$ . Si assuma una temperatura ambiente  $T_a=273\text{ K}$  e  $H_i=e_c=50\text{MJ/Kg}$  [0,879 - 0,174]