

Capitolo 6

Secondo principio della Termodinamica

Fisica Tecnica

Docente: Riccardo Zamolo (rzamolo@units.it)



A.A. 2025/2026

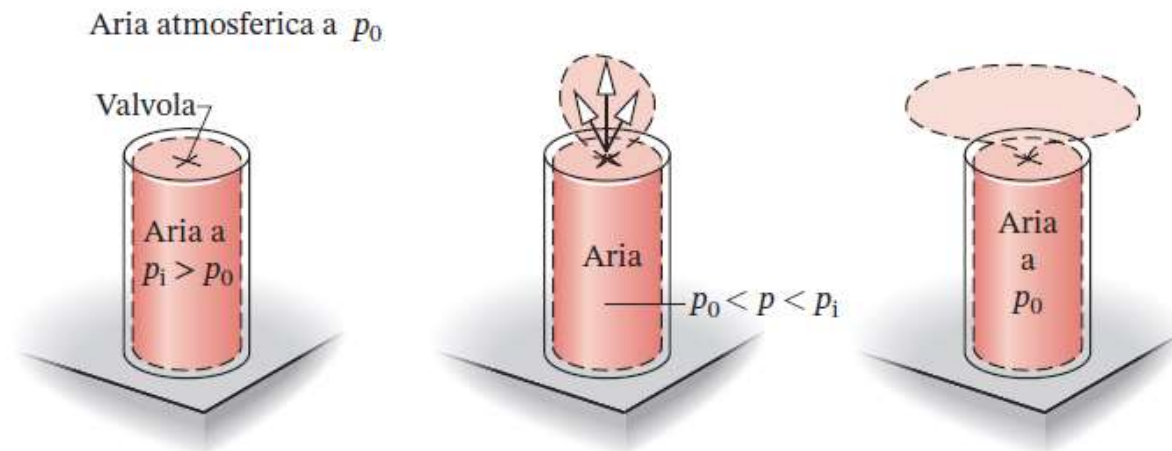
Sommario

- Introduzione
- Irreversibilità
- Cicli termodinamici tra due sorgenti
- Prestazioni massime dei cicli termodinamici
- Ciclo di Carnot

Introduzione - 1

Osservazioni

- Sono osservabili un gran numero di processi termodinamici naturali (in realtà, tutti) che, in base all'esperienza, non possono essere ripercorsi in senso inverso.
- Esiste una **direzione spontanea** secondo cui i processi termodinamici avvengono.
- Il Secondo Principio della Termodinamica codifica questa osservazione sperimentale.



Irreversibilità - 1

Definizioni

Processo reversibile

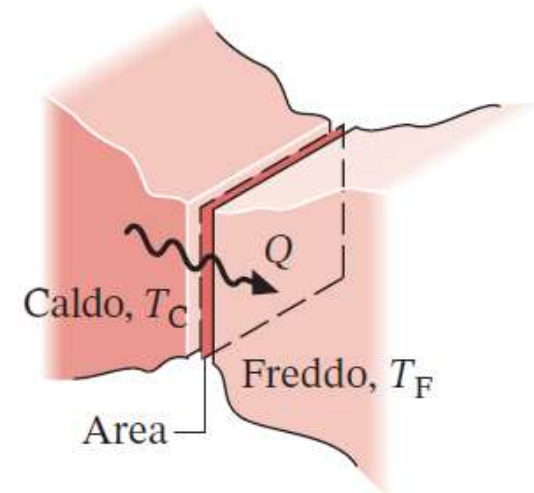
Processo di un sistema al termine del quale è possibile riportare allo stato iniziale **sia il sistema** che il suo **ambiente**.

Processo irreversibile

Processo di un sistema al termine del quale non è possibile riportare allo stato iniziale **sia il sistema** che il suo **ambiente**.

E' sufficiente **qualsiasi irreversibilità** (interna e/o esterna) per rendere il processo **irreversibile**.

I processi reali sono sempre irreversibili.

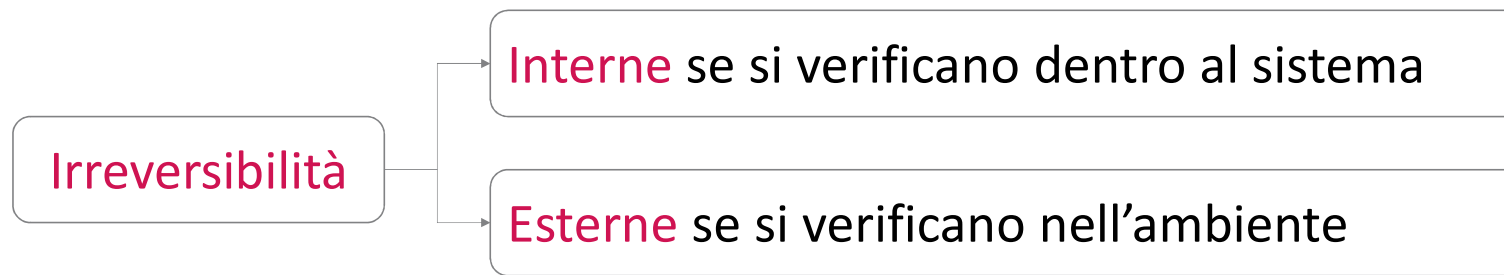


Irreversibilità - 2

Esempi di irreversibilità:

- **Scambio termico** sotto differenza **finita** di temperatura
- **Espansione libera** (= sotto differenza **finita** di pressione) di gas o liquido
- **Miscelazione** di sostanze diverse (= sotto differenza **finita** di concentrazione)
- Effetti di attrito (**dissipazione** meccanica $\Rightarrow$ **calore**)
- Passaggio di corrente elettrica (**dissipazione** elettrica $\Rightarrow$ **calore**)
- Magnetizzazione o polarizzazione con isteresi (**dissipazione** magnetica $\Rightarrow$ **calore**)
- Deformazioni anelastiche (**dissipazioni** meccaniche $\Rightarrow$ **calore**)

Irreversibilità - 3



Processo internamente reversibile: processo in cui non sono presenti irreversibilità interne = processo di **quasi-equilibrio (o quasi-statico)**.

Trasformazione ciclica

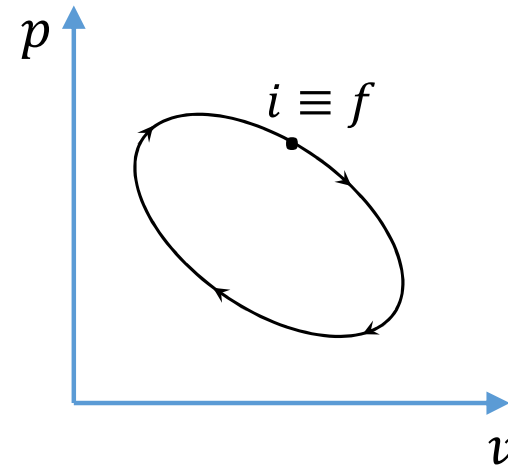
- Lo stato iniziale coincide con quello finale

$$\Delta E_{ciclo} = E_{finale} - E_{iniziale} = 0$$

$$\Delta E_{ciclo} = Q_{ciclo} - L_{cicl}$$



$$L_{ciclo} = Q_{ciclo}$$



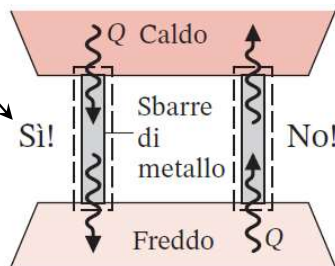
Enunciati del secondo principio - 1

Sorgente termica/Serbatoio termico: sistema che ha la particolarità di mantenere sempre costante la propria temperatura, indipendentemente dal calore scambiato.

Enunciato secondo Clausius

E' impossibile per un sistema operare in modo tale che l'unico effetto sia il trasferimento di calore da un corpo più freddo a uno più caldo.

NB: l'opposto è invece esperienza quotidiana.

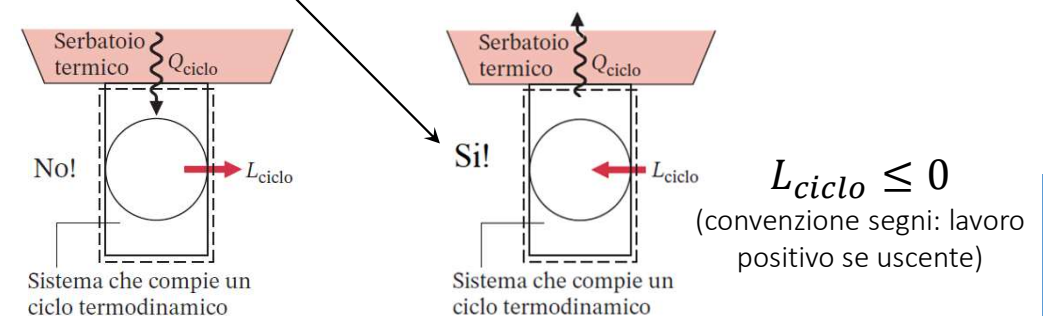


Enunciato secondo Kelvin-Planck

E' impossibile per un sistema operare secondo un ciclo termodinamico che eroghi lavoro all'ambiente ricevendo calore da una sola sorgente termica.

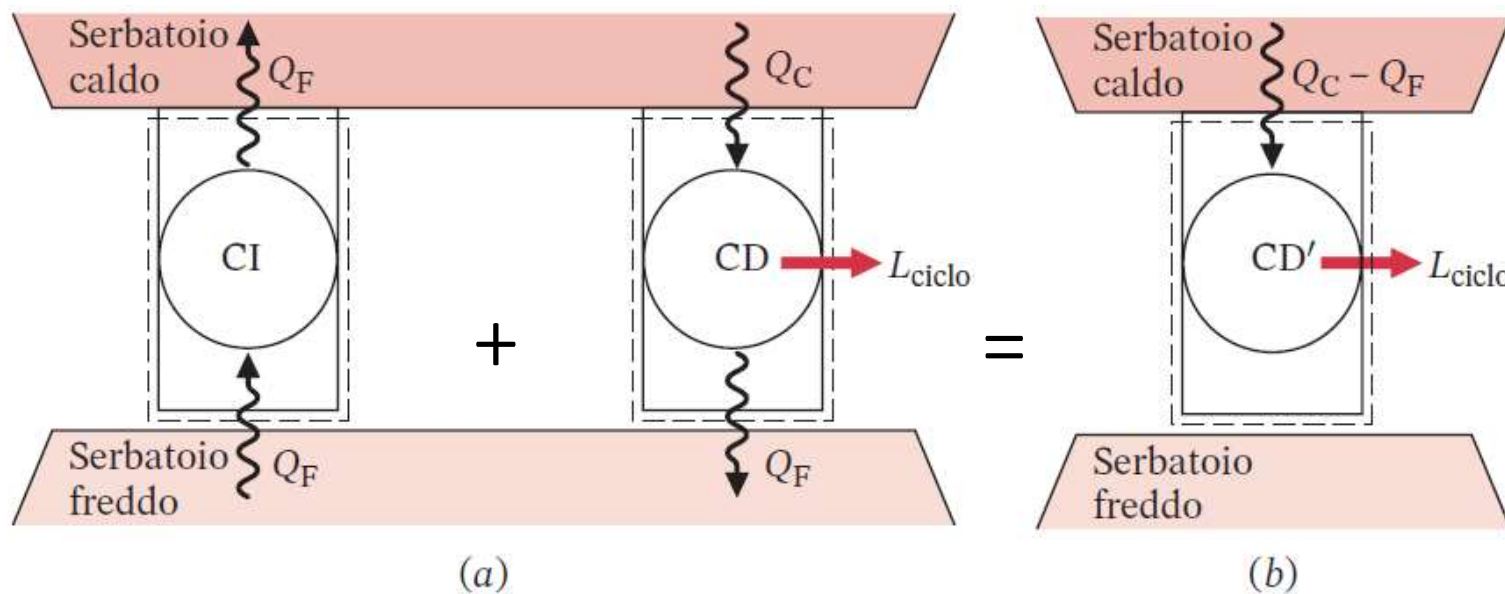
Ossia: è impossibile trasformare ciclicamente il 100% di calore in lavoro.

NB: l'opposto è invece esperienza quotidiana.



Enunciati del secondo principio - 2

Equivalenza dei due enunciati



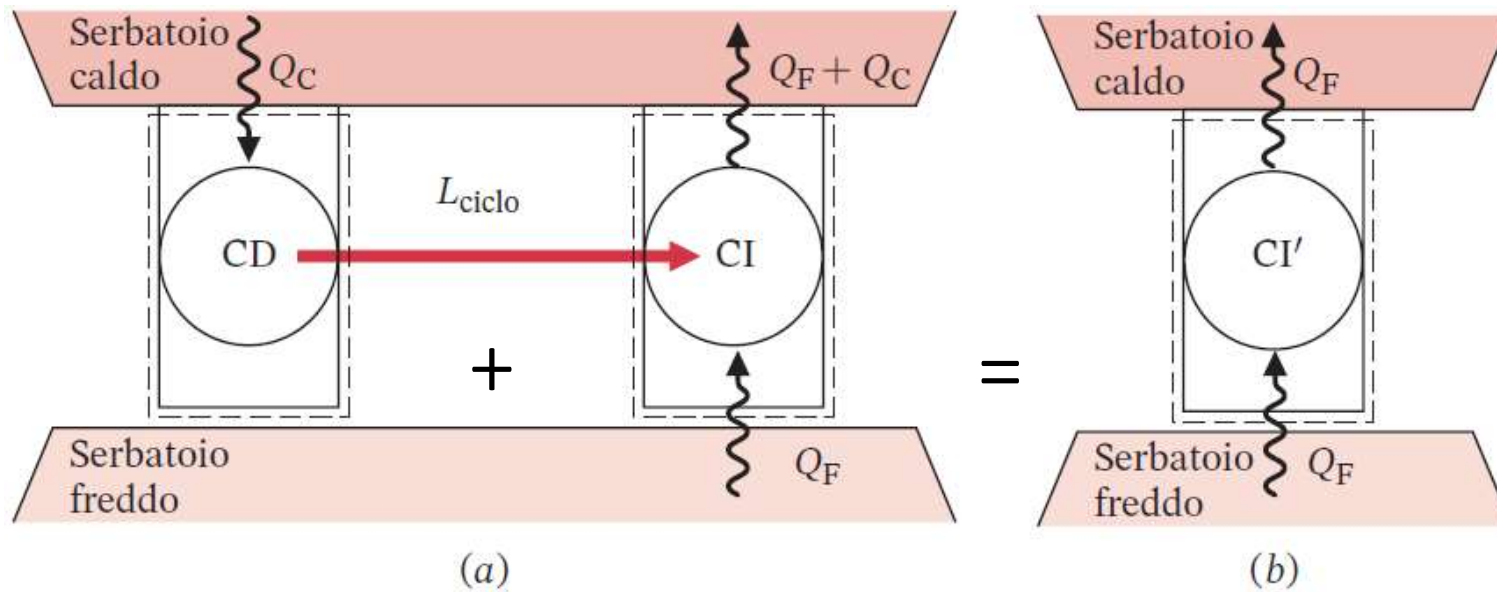
Violazione di Clausius



Violazione di Kelvin Planck

Enunciati del secondo principio - 3

Equivalenza dei due enunciati



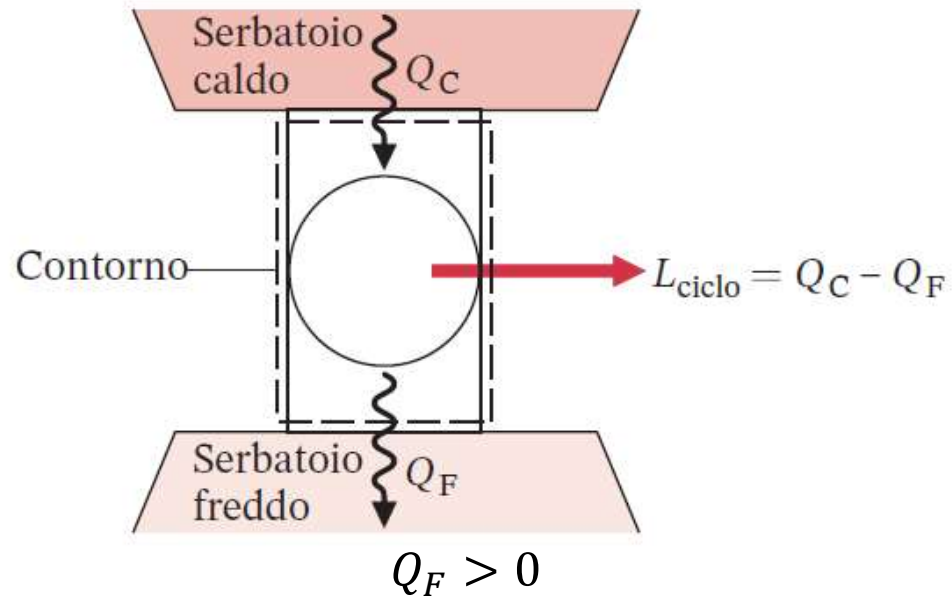
Violazione di Kelvin Planck



Violazione di Clausius

Secondo principio applicato ai cicli termodinamici - 2

Cicli motore (o diretti)



$$\eta = \frac{L_{ciclo}}{Q_C} = \frac{Q_C - Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{Q_F}{Q_C} < 1$$

Cicli termodinamici tra due sorgenti - 2

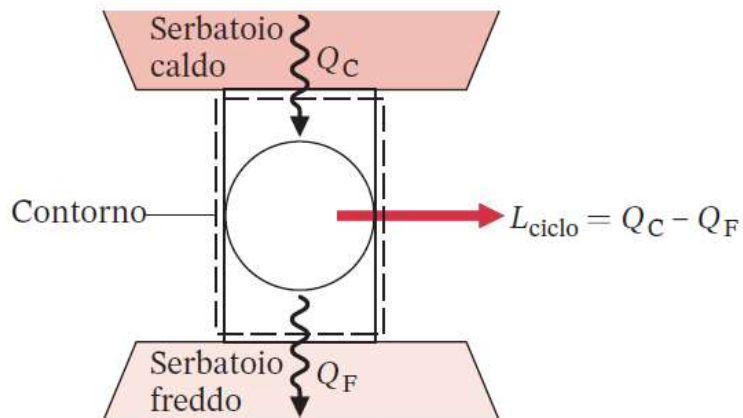
Corollari di Carnot

1. Il rendimento termico di un ciclo **irreversibile** è sempre **inferiore** al rendimento termico di un ciclo **reversibile** operante tra le **stesse due sorgenti termiche**:

irreversibilità $\Rightarrow$ riduzione rendimento

2. Tutti i cicli diretti **reversibili** operanti tra le **stesse due sorgenti termiche** hanno lo **stesso rendimento** termico:

rendimento ciclo reversibile bitermico = $f(T_F, T_C)$



Ciclo reversibile se:

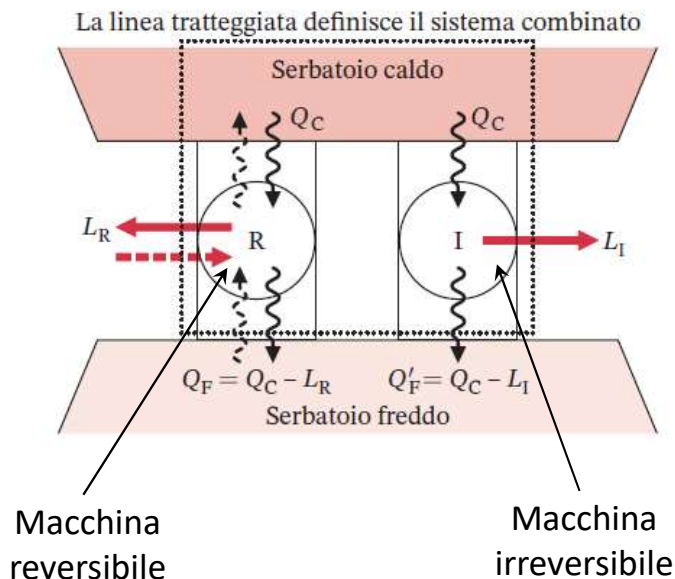
1. non sono presenti irreversibilità interne;
2. i trasferimenti di calore con le sorgenti termiche avviene in maniera **reversibile**, ossia a fronte di salti termici infinitesimi

Cicli termodinamici tra due sorgenti - 3

Corollari di Carnot

1. Il rendimento termico di un ciclo **irreversibile** è sempre **inferiore** al rendimento termico di un ciclo **reversibile** operante tra le **stesse due sorgenti termiche**:

irreversibilità $\Rightarrow$ riduzione rendimento



Dimostrazione a partire dall'enunciato di Kelvin-Planck (K-P):

Il sistema combinato, con *R* in modalità inversa (frigorifero, direzioni tratteggiate), scambia **calore netto** solo col **serbatoio freddo** $\Rightarrow$ per K-P il lavoro netto *L* **non può essere positivo**:

$$L = L_I - L_R < 0 \quad \Rightarrow \quad L_R > L_I$$

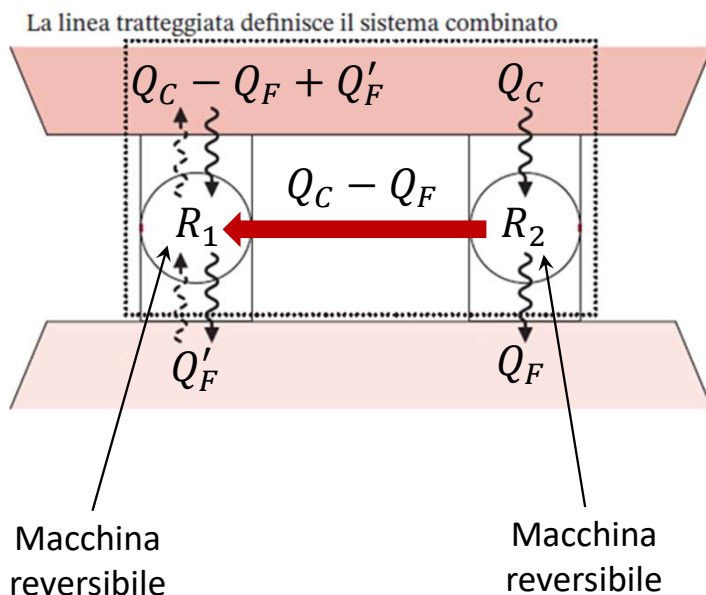
ed essendo identico il calore fornito (Q_C), allora $\eta_R > \eta_I$.

Cicli termodinamici tra due sorgenti - 4

Corollari di Carnot

2. Tutti i cicli diretti **reversibili** operanti tra le **stesse due sorgenti termiche** hanno lo **stesso rendimento** termico:

$$\text{rendimento ciclo } \underline{\text{reversibile}} \text{ bitermico} = f(T_F, T_C)$$



Dimostrazione a partire dall'enunciato di Clausius (C):

Il sistema combinato, con R_1 in modalità inversa (frigorifero, direzioni tratteggiate), scambia **solo calore netto Q** dalla **sorgente calda** a **quella fredda** $\Rightarrow$ per C il calore netto Q deve essere positivo:

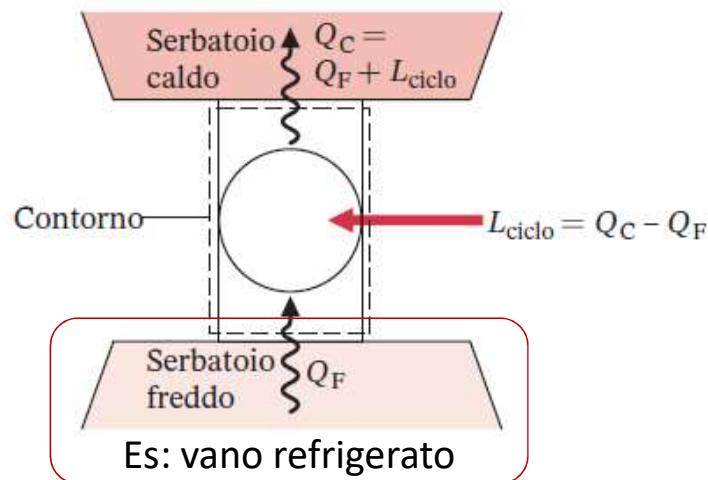
$$Q = Q_F - Q'_F \geq 0$$

Invertendo il funzionamento sia di R_1 che di R_2 tutti i flussi cambiano verso, ottenendo $Q_F - Q'_F \leq 0$. Quindi si avrà:

$$Q'_F = Q_F$$

e dunque R_1 e R_2 hanno flussi identici e quindi rendimenti identici.

Cicli termodinamici tra due sorgenti - 6



Macchina frigorifera

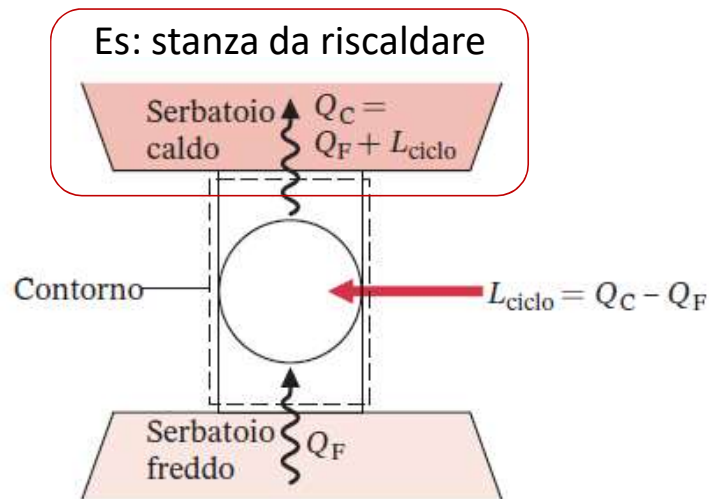
Macchina ciclica destinata a **sottrarre calore** da un serbatoio termico a **bassa temperatura** (Es: vano refrigerato)

Coefficiente di prestazione di macchina frigorifera (COP_f)

Rapporto tra quantità di calore sottratta al serbatoio a bassa temperatura (effetto utile) e lavoro netto (spesa):

$$COP_F = \frac{Q_F}{L_{\text{ciclo}}} = \frac{Q_F}{Q_C - Q_F} = \frac{1}{\frac{Q_C}{Q_F} - 1}$$

Cicli termodinamici tra due sorgenti - 5



Pompa di calore

Macchina ciclica destinata a **fornire calore** ad un serbatoio termico ad **alta temperatura** (Es. stanza da riscaldare)

Coefficiente di prestazione pompa di calore (COP_{pdC})

Rapporto tra quantità di calore ceduta al serbatoio termico ad alta temperatura (effetto utile) e lavoro netto (spesa):

$$COP_{PdC} = \frac{Q_C}{L_{\text{ciclo}}} = \frac{Q_C}{Q_C - Q_F} = \frac{1}{1 - \frac{Q_F}{Q_C}}$$

Prestazioni massime cicli termodinamici - 1

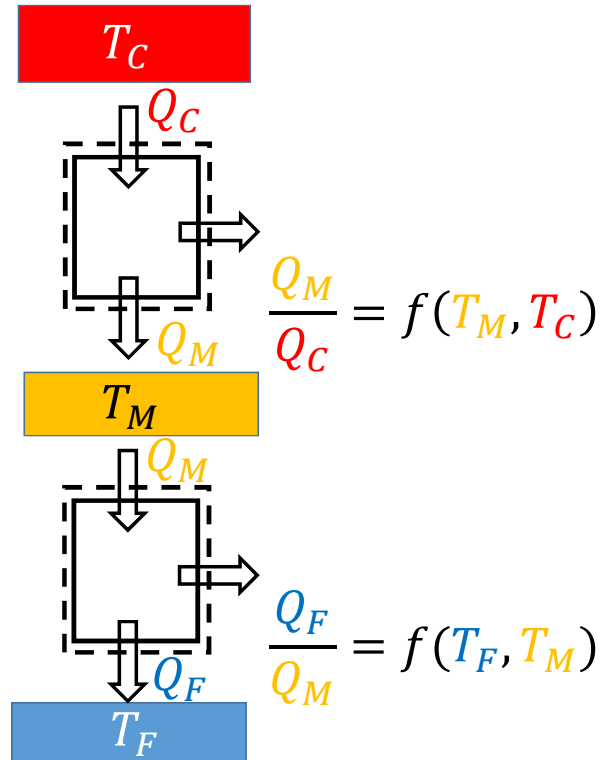
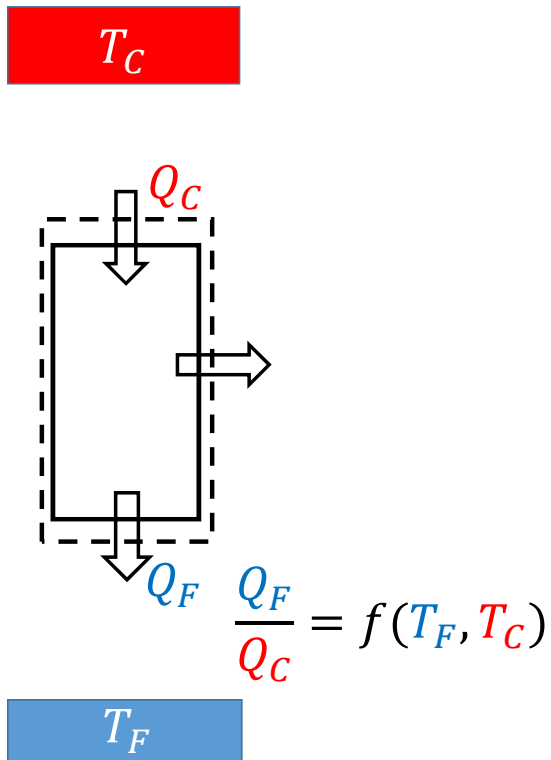
Scala termodinamica delle temperature

2° corollario
Carnot

Rendimento cicli diretti reversibili
dipende solo dalle T delle due sorgenti

Questo consente di definire una scala di temperatura
indipendente dalle proprietà dei corpi termometrici
(Scala Termodinamica o Scala Kelvin)

Temperatura Termodinamica



$$\frac{Q_F}{Q_C} = \frac{Q_F}{Q_M} \cdot \frac{Q_M}{Q_C}$$

$$f(T_F, T_C) = f(T_F, T_M) \cdot f(T_M, T_C)$$

$\Downarrow$

$$f(T_1, T_2) = \frac{\varphi(T_1)}{\varphi(T_2)}$$

con φ funzione arbitraria positiva ed invertibile: la più semplice scelta è

$$\varphi(T) = T$$

Temperatura Termodinamica

$$f(T_1, T_2) = \frac{\varphi(T_1)}{\varphi(T_2)}, \quad \varphi(T) = T$$

$\Downarrow$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2) = \frac{T_1}{T_2}$$

Ciò permette di introdurre la **scala di temperatura assoluta** T in [K], indipendente dalle proprietà dei corpi termometrici (scala Termodinamica o scala Kelvin):

$$T = T_{REF} \cdot \left(\frac{Q}{Q_{REF}} \right)_{rev}$$

→ Riferimento al punto triplo
PT dell'acqua (S+L+V) dove
 $T_{REF} = 273.16 \text{ K}$ →

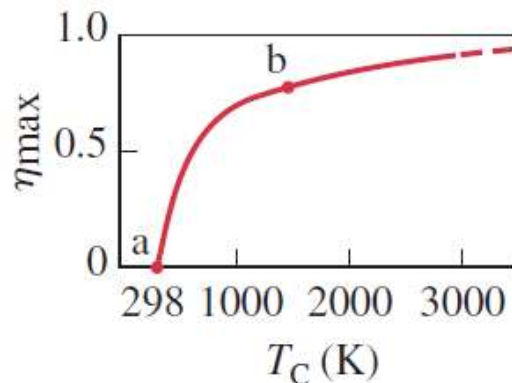
$$T = 273.16 \cdot \left(\frac{Q}{Q_{PT}} \right)_{rev}$$

Prestazioni massime cicli termodinamici - 3

Cicli motore

Rendimento massimo di ciclo (motore) =
ciclo **reversibile** tra **due isoterme**
(rendimento di Carnot)

$$\eta_{max} = 1 - \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$



Esempio
Rendimento di Carnot
rispetto a T_C ($T_F = 298$ K)

Commenti:

1. Comuni cicli diretti $\eta = 40\%$
2. Per i cicli diretti si definisce anche il **rendimento di secondo principio**:

$$\eta_{II} = \frac{\eta}{\eta_{max}}$$

Prestazioni massime cicli termodinamici - 4

Cicli frigoriferi e pompe di calore

Rendimento massimo di ciclo frigorifero reversibile

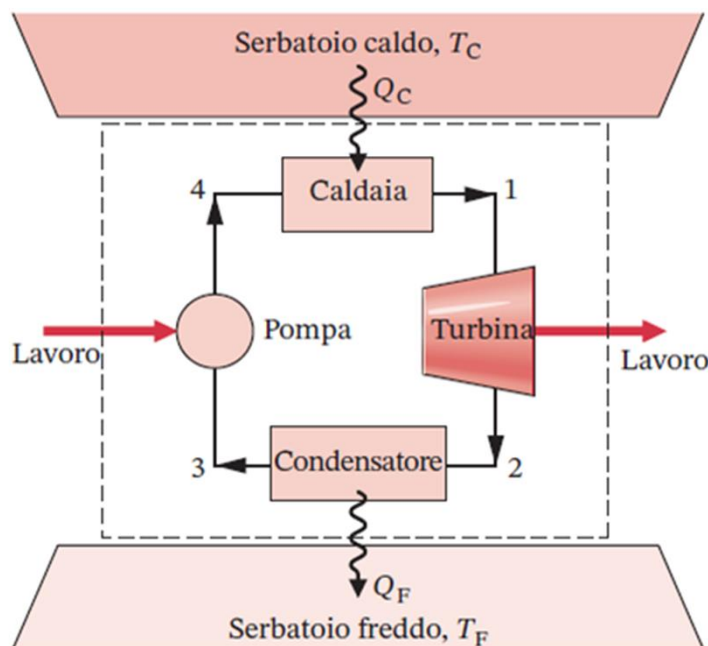
$$COP_{F,max} = \frac{Q_F}{Q_C - Q_F} = \frac{1}{\frac{Q_C}{Q_F} - 1} = \frac{1}{\frac{T_C}{T_F} - 1} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

Rendimento massimo pompa di calore reversibile

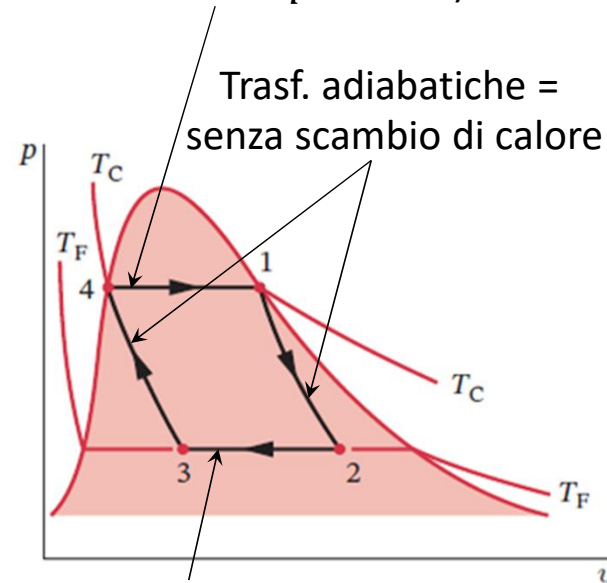
$$COP_{PdC,max} = \frac{Q_C}{Q_C - Q_F} = \frac{1}{1 - \frac{Q_F}{Q_C}} = \frac{1}{1 - \frac{T_F}{T_C}} = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

Ciclo di Carnot (diretto/inverso)

- E' **reversibile** per definizione (tutte le componenti della macchina sono reversibili)
- Scambi termici verso **due isoterme** (T_C, T_F), non sono possibili altri scambi termici
- Di conseguenza solo **due adiabatiche** restano come unica possibilità per **chiudere il ciclo**



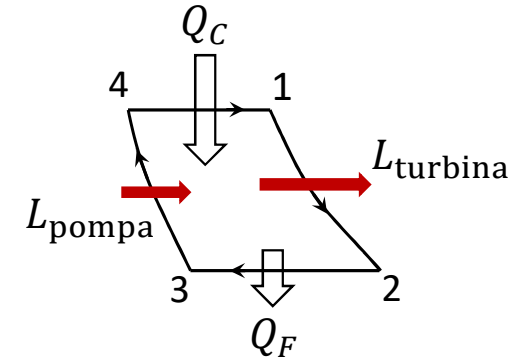
Trasf. isoterma a $T = T_C$ (poiché in cambio fase a $p = cost$)



Trasf. adiabatiche = senza scambio di calore

Trasf. isoterma a $T = T_F$ (poiché in cambio fase a $p = cost$)

$$\eta = \eta_{max} = 1 - \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$



Senso di percorrenza:
 - orario (ciclo diretto)
 - antiorario (ciclo inverso)