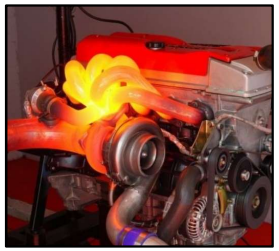
Capitolo 6

Secondo principio della Termodinamica

Fisica Tecnica

Docente: Riccardo Zamolo (rzamolo@units.it)



A.A. 2026/2027

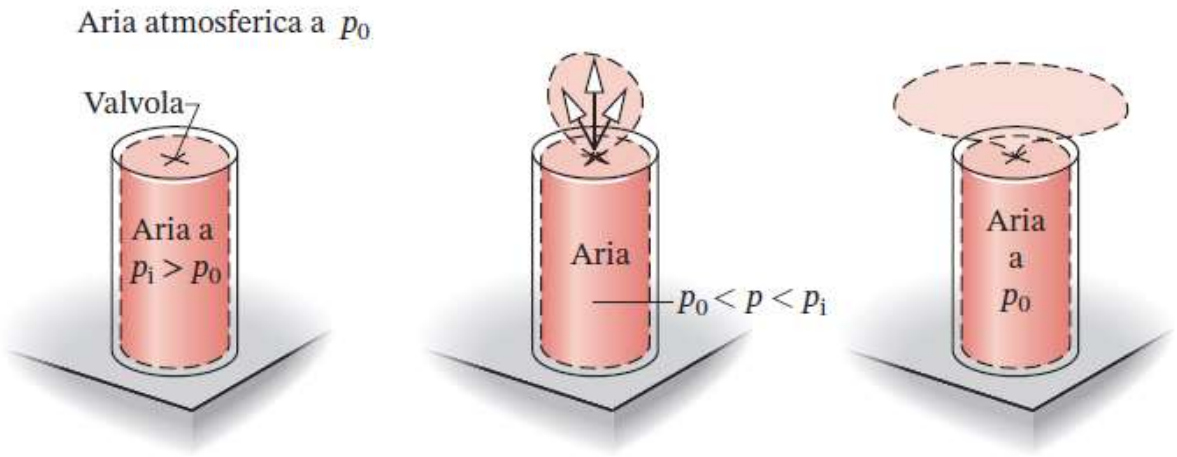
Sommario

- 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

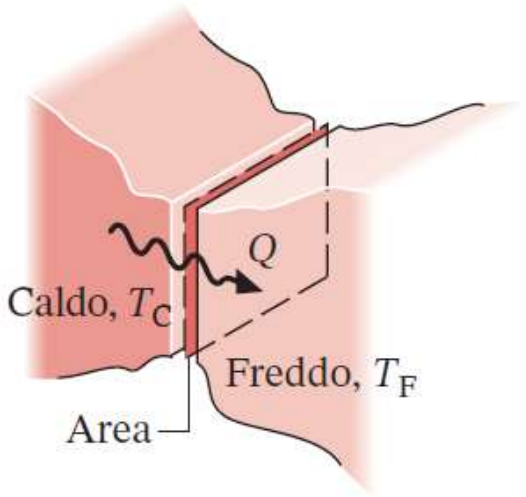
Processo reversibile

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**.



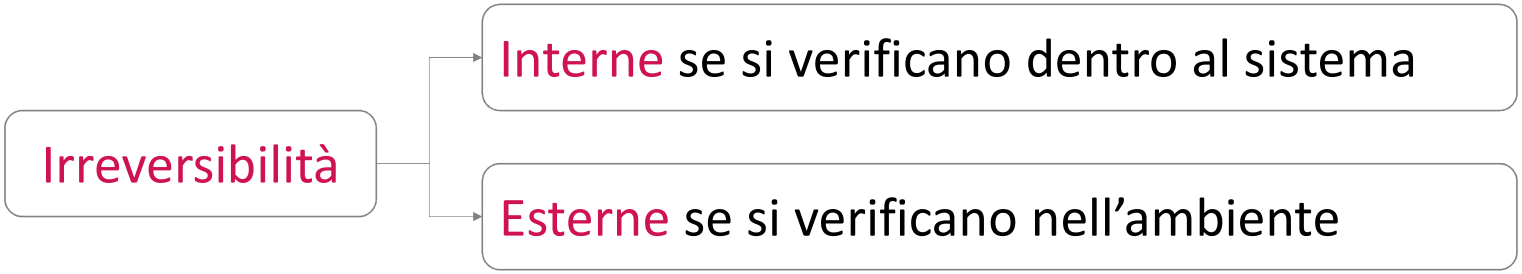
I processi reali sono sempre irreversibili.

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).

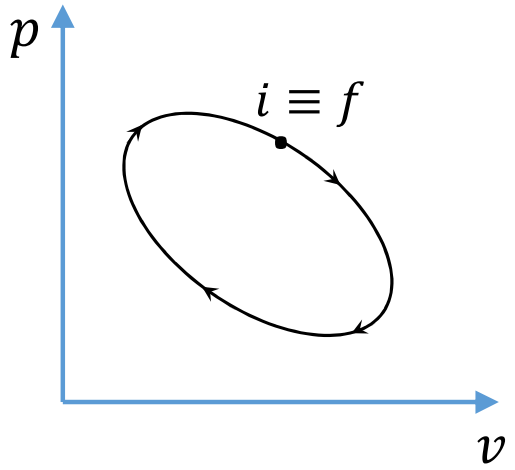
Trasformazione ciclica

- Lo stato iniziale coincide con quello finale

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

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

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



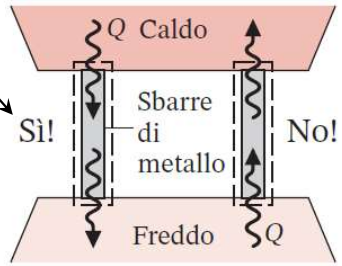
Enunciati del secondo principio - 1

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**.*

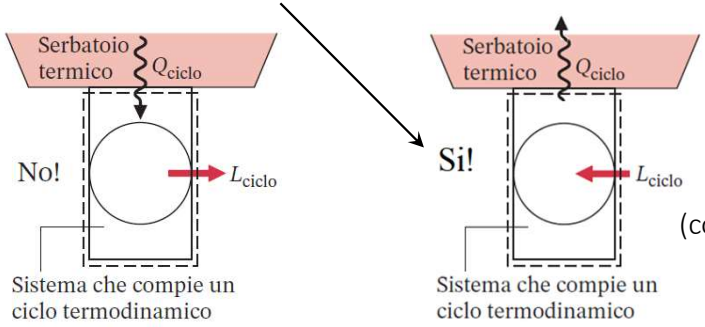
NB: l'opposto è invece esperienza quotidiana.



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**.*

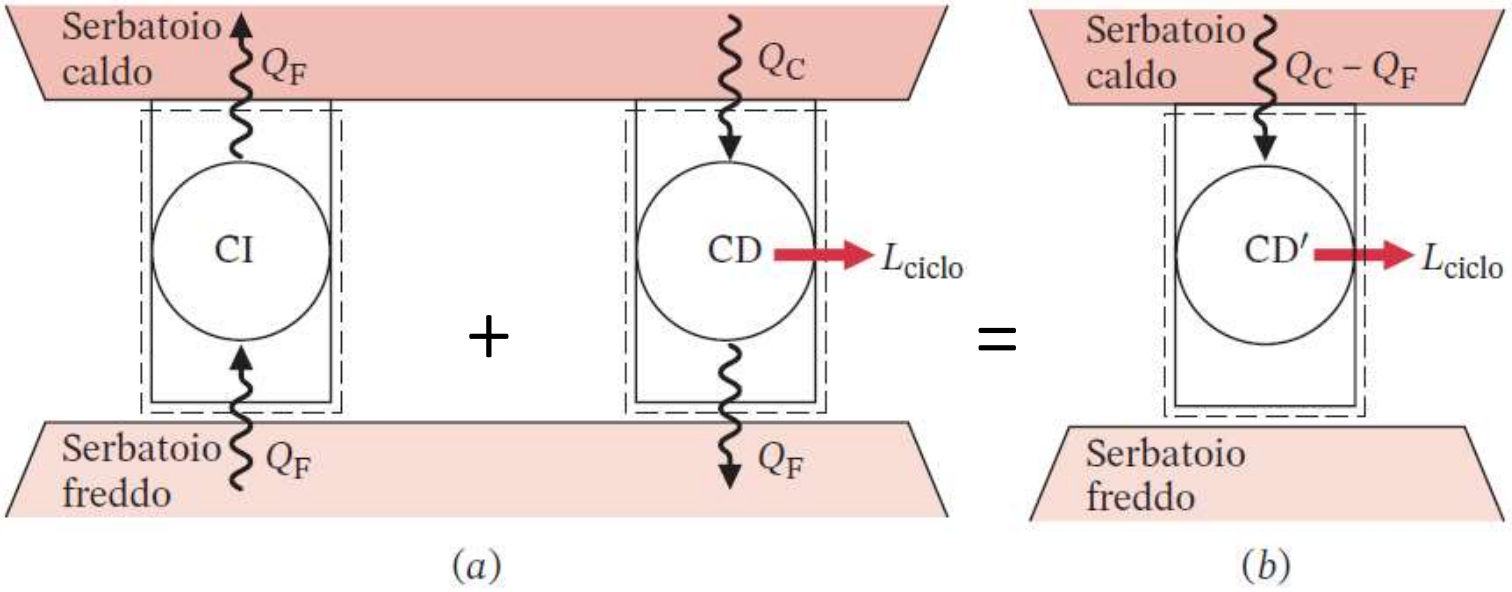
NB: l'opposto è invece esperienza quotidiana.



$L_{ciclo} \leq 0$
(convenzione segni: lavoro positivo se uscente)

Enunciati del secondo principio - 2

Equivalenza dei due enunciati



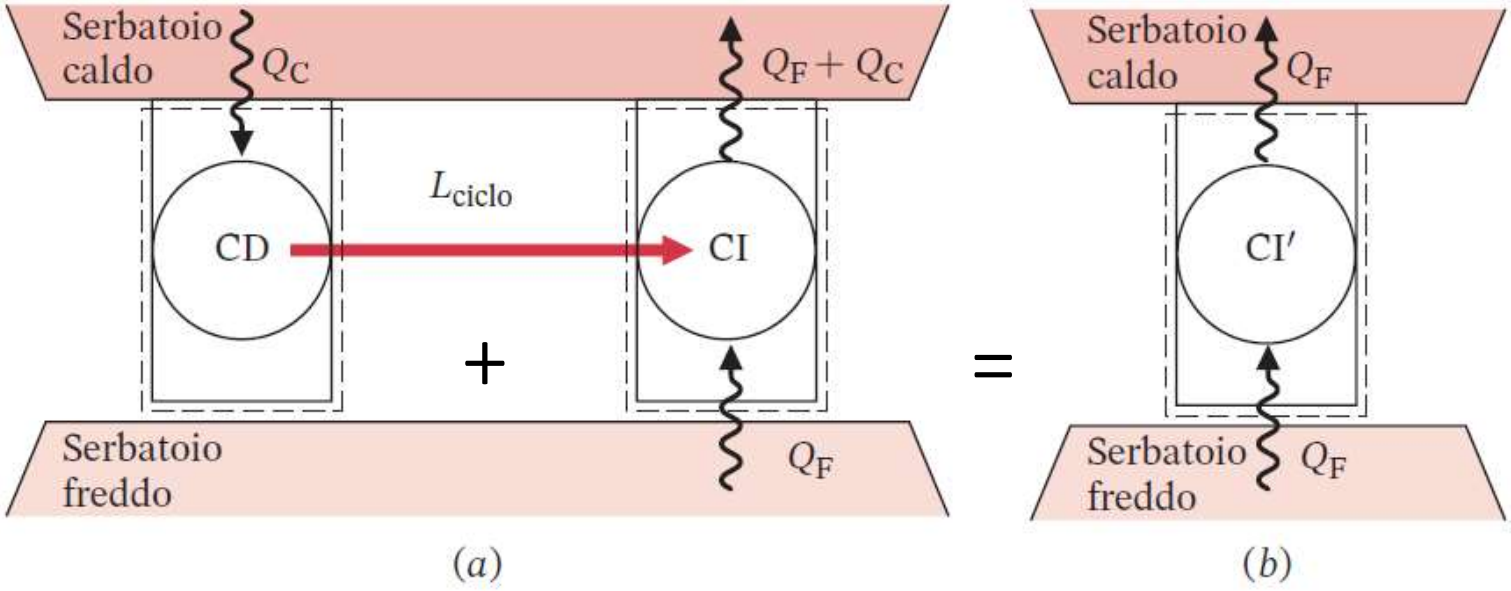
Violazione di Clausius

⇓

Violazione di Kelvin Planck

Enunciati del secondo principio - 3

Equivalenza dei due enunciati



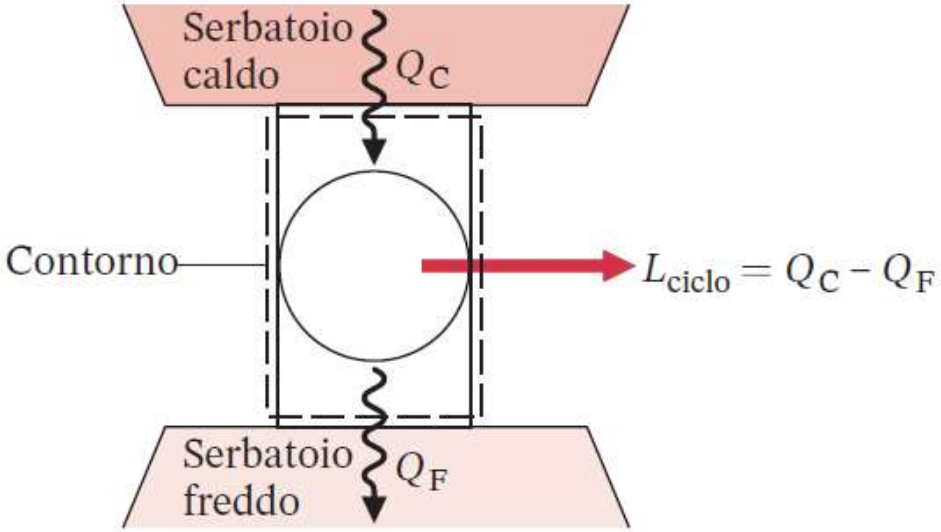
Violazione di Kelvin Planck

⇓

Violazione di Clausius

Secondo principio applicato ai cicli termodinamici - 2

Cicli motore (o diretti)



$Q_F > 0$

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

Cicli termodinamici tra due sorgenti - 2

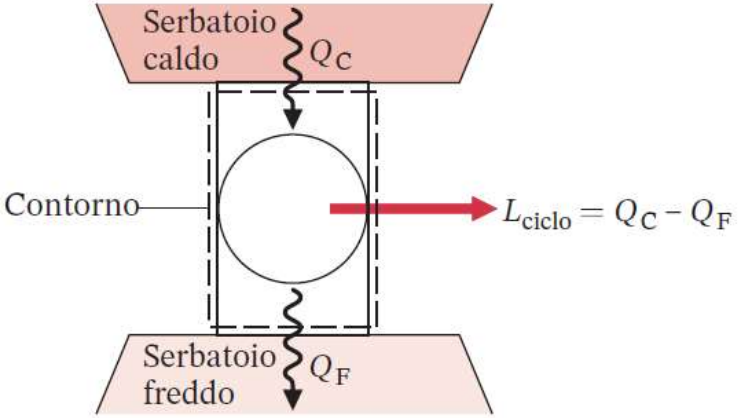
Corollari di Carnot

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:

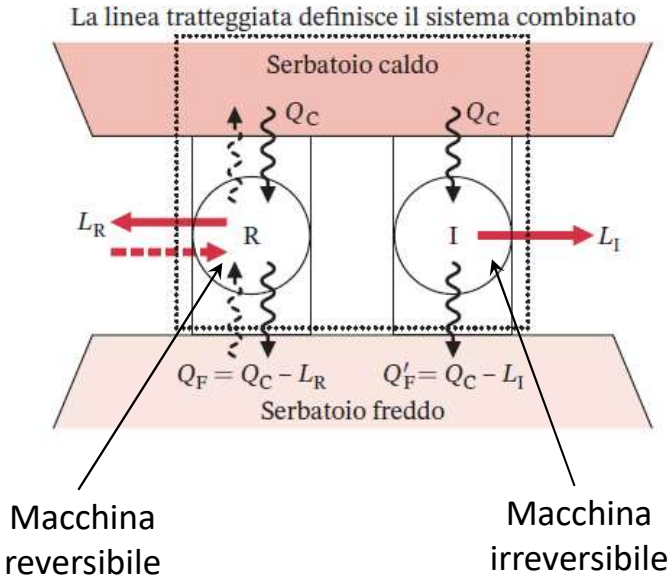
1. non sono presenti **irreversibilità interne**;
2. i **trasferimenti di calore** con le sorgenti termiche avviene in maniera **reversibile**, ossia a fronte di **salti termici infinitesimi**

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**:

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

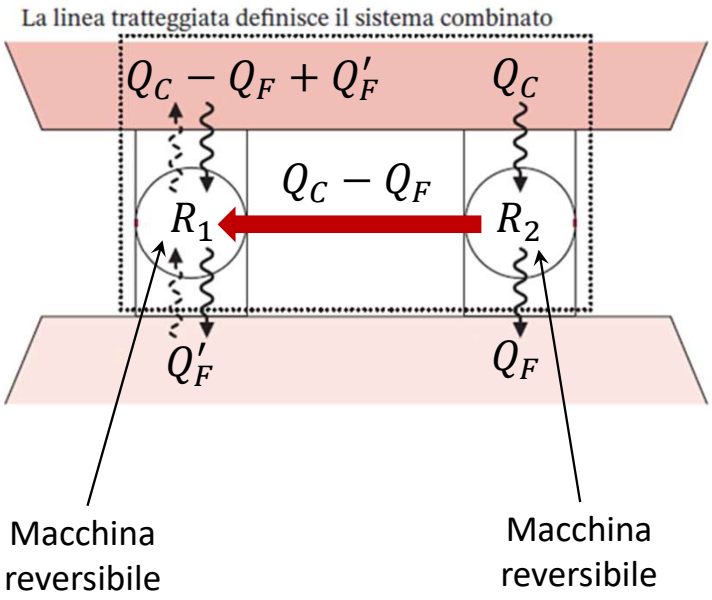
ed essendo identico il calore fornito (Q_C), allora $\eta_R > \eta_I$.

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:

rendimento ciclo <u>reversibile</u> 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** ⇒ per C il calore netto Q deve essere positivo:

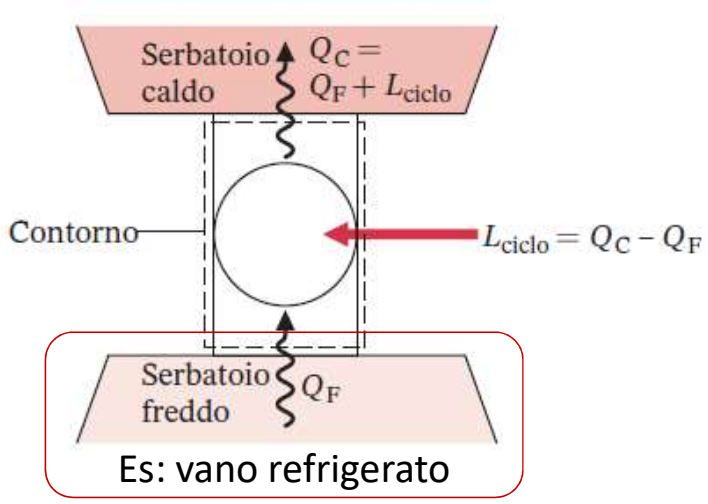
$$Q = Q_F - Q'_F \geq 0$$

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



Es: vano refrigerato

Macchina frigorifera

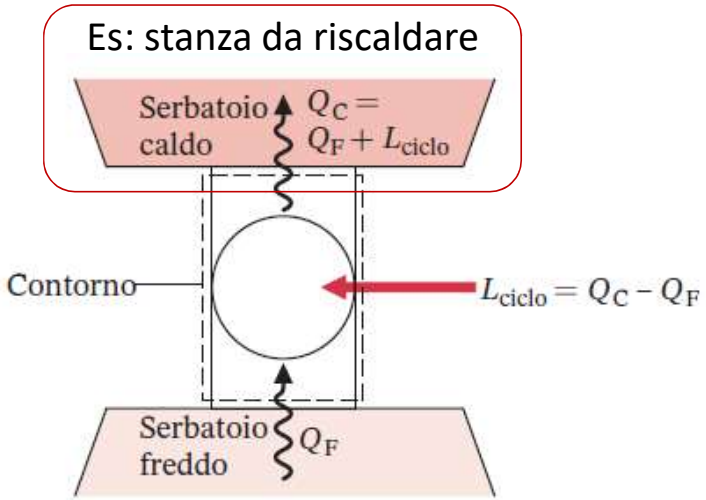
Macchina ciclica destinata a **sottrarre calore** da un serbatoio termico a **bassa temperatura** (Es: vano refrigerato)

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):

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

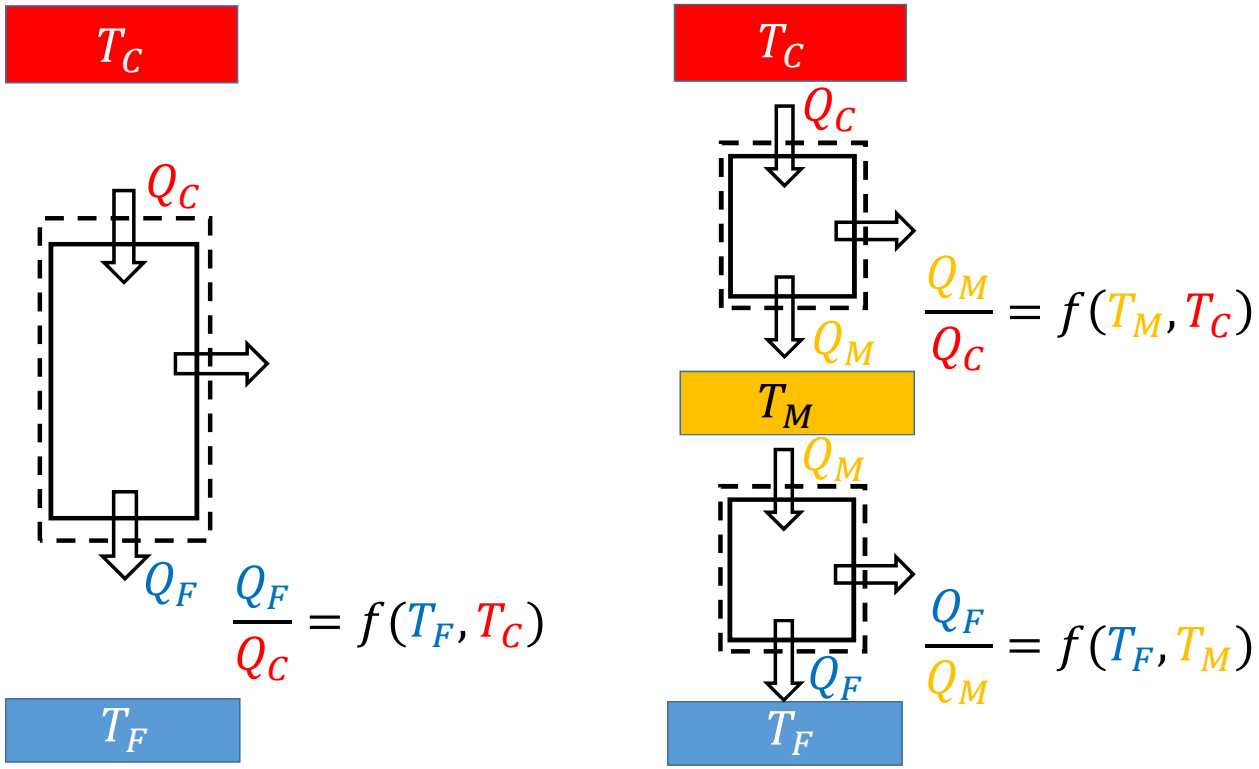
Prestazioni massime cicli termodinamici - 1

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

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

$$\Downarrow$$

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

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

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

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

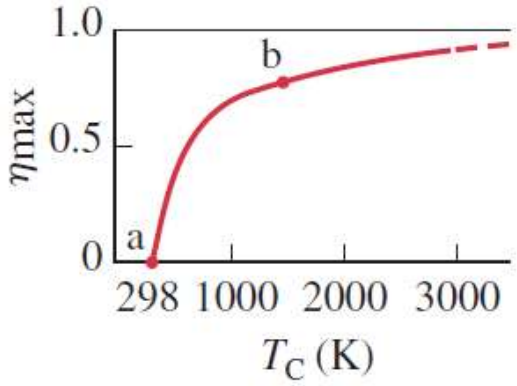
$$T = 273.16 \cdot \left(\frac{Q}{Q_{PT}}\right)_{rev}$$

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

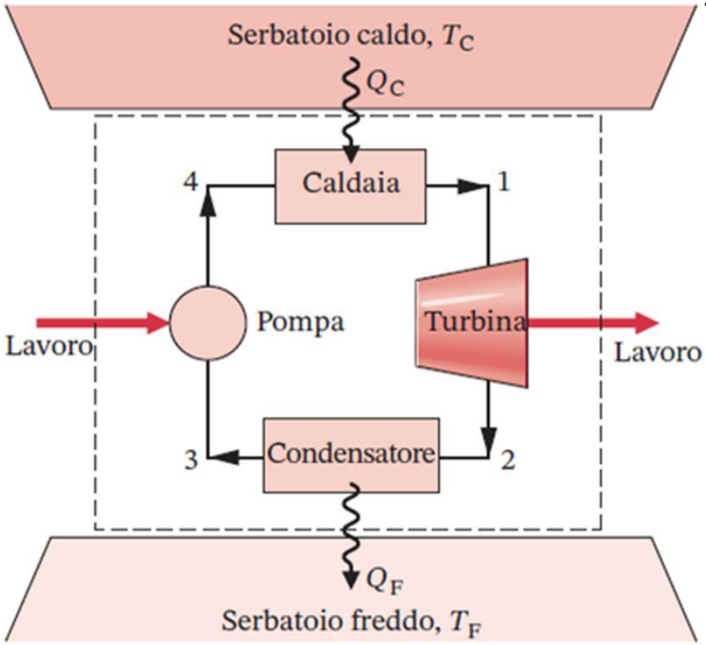
$$COP_{F,max} = \frac{Q_F}{Q_C - Q_F} = \frac{1}{\frac{Q_C}{Q_F} - 1} = \frac{1}{\frac{T_C}{T_F} - 1} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

Rendimento massimo pompa di calore reversibile

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

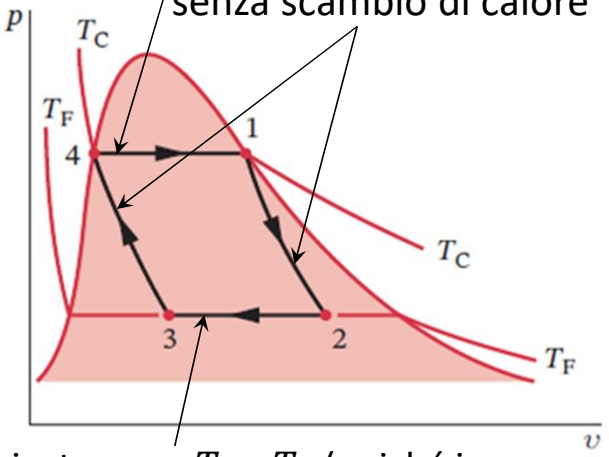
Ciclo di Carnot (diretto/inverso)

- 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**



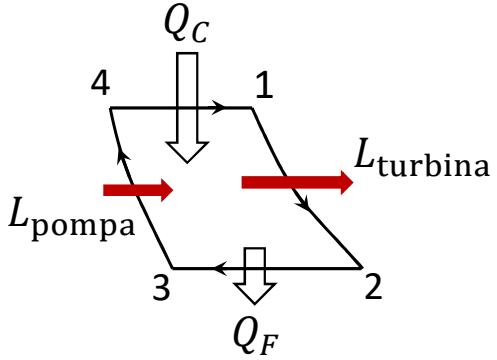
Trasf. isoterma a $T = T_C$ (poiché in cambio fase a $p = cost$)

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)