1.1 *Equivalenza del postulato di Clausius e di quello di Kelvin-Plank.*

Per dimostrare l'equivalenza dei due principi ragioneremo per assurdo.
Da un punto di vista logico affermare che due proposizioni A e B sono equivalenti (nel nostro caso le due proposizioni sono i due enunciati) significa affermare che se è falsa A allora deve essere falsa anche B e viceversa.
Immaginiamo che sia possibile costruire una macchina termica, A, che violi il postulato di Kelvin-Plank (vedi Fig. 1).
Estrarremo, quindi, una certa quantità di calore Q_1 ad ogni ciclo dalla sorgente a temperatura θ_1, che trasformeremo in lavoro L (ovviamente L è uguale a Q_1). Se, ora, con il lavoro L facciamo funzionare una macchina inversa, B, che estrae dalla sorgente fredda a temperatura θ_2 una quantità di calore Q_2 e cede alla sorgente calda la quantità di calore Q_1+Q_2 otterremo, alla fine una macchina composta dalle due macchine A e B che viola il postulato di Clausius, in quanto l'unico effetto che otteniamo è quello di trasferire il calore Q_2 dalla sorgente fredda a quella calda.
Immaginiamo, ora, di poter costruire una macchina termica a ciclo inverso, B', operante tra le due sorgenti di prima, che viola il postulato di Clausius. Tramite questa macchina trasferiremo il calore Q_2 dalla sorgente fredda alla calda (vedi Fig. 2) .
È possibile costruire una macchina, A', operante tramite un ciclo diretto che estrae una quantità di calore Q_1 dalla sorgente calda e cede esattamente il calore Q_2 alla sorgente fredda ottenendo, così, un lavoro netto $L = Q_1-Q_2$. L'insieme delle due macchine A' e B' costituisce, quindi, una macchina che viola il postulato di Kelvin-Plank, in quanto l'unico effetto è quello di ottenere lavoro scambiando calore da un'unica sorgente.

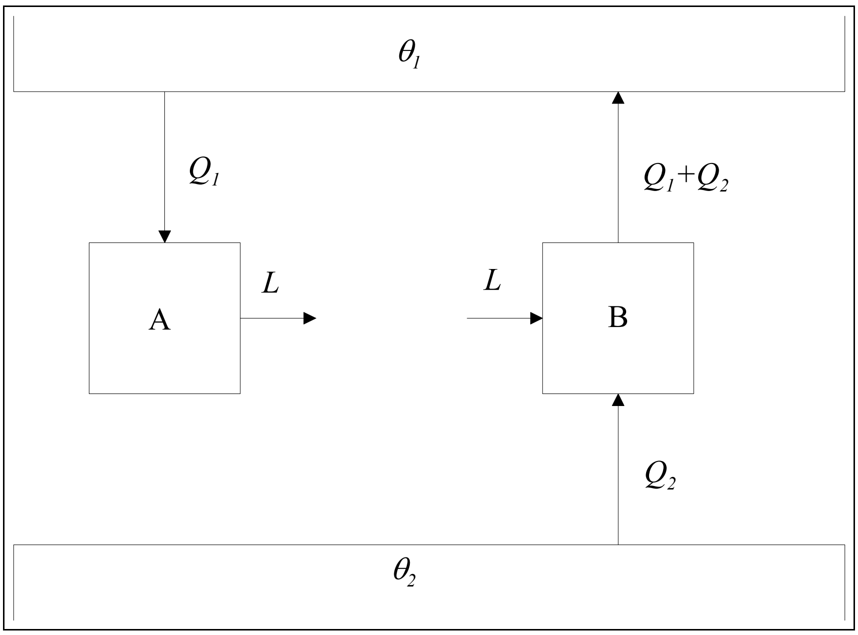

Figura 1: violazione del postulato di Kelvin - Plank

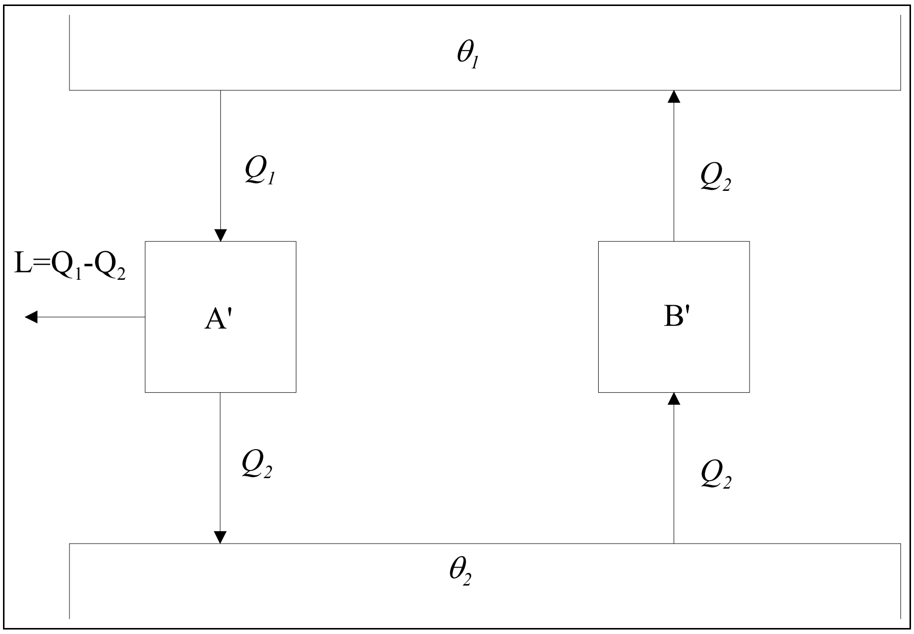

Figura 2: violazione del postulato di Clausius

1.2 Dimostrazione del Teorema di Carnot

Consideriamo due macchine termiche che chiameremo A e B. Queste macchine lavorano tra due serbatoi, uno caldo e uno freddo, aventi temperature θ_1 e θ_2 (vedi Figura 3). Le due macchine scambiano i calori Q_{1A} e Q_{1B} con la sorgente calda e scambiano i calori Q_{2A} e Q_{2B} con la sorgente fredda producendo, così, i lavori L_A e L_B. Supponiamo che almeno una macchina, per esempio la B sia reversibile. È possibile, quindi, farla funzionare anche come macchina inversa assorbendo il lavoro L_B .

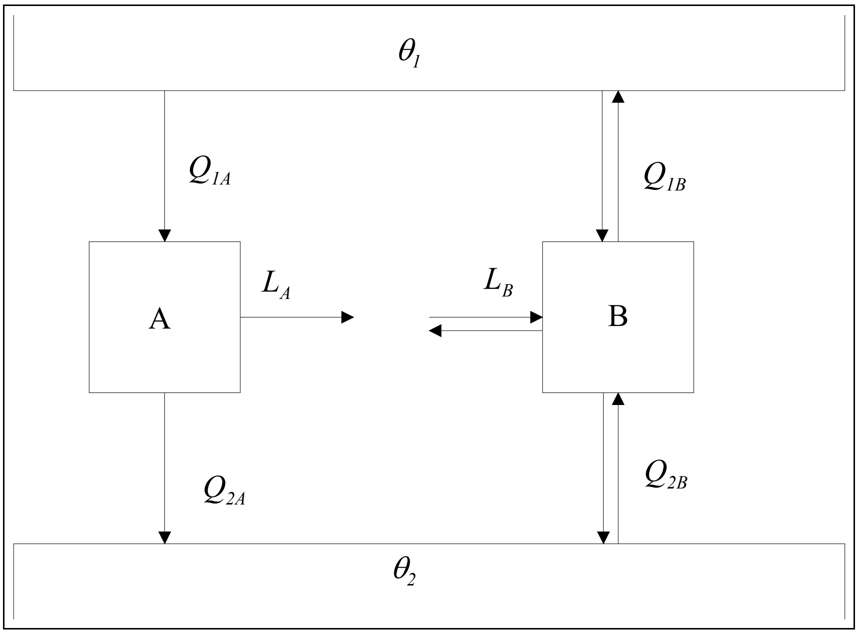

Figura 3: Teorema di Carnot

I rendimenti delle due macchine saranno rispettivamente:

$$\eta_A = \frac{L_A}{Q_{1A}} \qquad (1)$$

$$\eta_B = \frac{L_B}{Q_{1B}} \qquad (2)$$

I lavori L_A e L_B rappresentano i lavori ottenuti in un ciclo; sarà sempre possibile, modificando i numeri di giri delle due macchine, che chiameremo rispettivamente *a* e *b*, ottenere lo stesso lavoro per unità di tempo (meglio sarebbe dire la stessa potenza) nelle due macchine. Cioè:

$$L_A\, a = L_B\, b \qquad (3)$$

Ricavando L_A dalla (1) e L_B dalla (2) si ottiene, sostituendo nella (3):

$$\eta_A Q_{1A} a = \eta_B Q_{1B} b \qquad (4)$$

Ora, se faccio funzionare la macchina B come ciclo inverso, la posso collegare alla macchina A ottenendo, così, un'unica macchina.
La relazione (4) è ancora valida se si considera il valore assoluto del calore Q_{1B}:

$$\eta_A Q_{1A} a = \eta_B |Q_{1B}| b \qquad (5)$$

Per non contraddire il postulato di Clausius la macchina A+B deve assorbire calore dalla sorgente calda. Pertanto:

$$|Q_{1B}| b - Q_{1A} a \leq 0 \qquad (6)$$

Se è vera la (6) affinché sia vera anche la (5) deve essere che:

$$\eta_B \geq \eta_A \qquad (7)$$

Se supponiamo, ora, che sia la macchina A ad essere reversibile si ottiene con gli stessi ragionamenti che:

$$\eta_A \geq \eta_B \qquad (8)$$

e se tutte le due macchine sono reversibili non può che essere che:

$$\eta_A = \eta_B \qquad (9)$$

Abbiamo così dimostrato che il rendimento massimo delle macchine che operano tra due sorgenti è quello delle macchine reversibili.
Rimane da dimostrare che questo rendimento dipende solo dalle temperature delle sorgenti e non dal fluido operatore.
Ragioneremo nello stesso modo, solo che questa volta supporremo che le due macchine siano reversibili e che differiscano per il tipo e la quantità di fluido operatore.
Supponiamo, inoltre, di costruire le macchine in modo che:

$$Q_{1A} = Q_{1B} \qquad (10)$$

Questa condizione è sempre ottenibile modificando la lunghezza dell'espansione isoterma.

Se il rendimento dipendesse dal fluido potrei avere la condizione che:

$$\eta_A > \eta_B \tag{11}$$

Pertanto viste le relazioni (10) e (11) ottengo che:

$$L_A > L_B \tag{12}$$

Se faccio lavorare la macchina B in modo inverso ed utilizzo il lavoro L_A per farla funzionare, ottengo che la macchina A+B produce il lavoro netto:

$$L_A - L_B > 0$$

scambiando calore solo con la sorgente fredda, il che contraddirebbe il postulato di Kelvin-Plank.
Se, invece, fosse che:

$$\eta_B > \eta_A \tag{13}$$

e facessi funzionare questa volta la macchina A come inversa arriverei di nuovo alla conclusione di violare il postulato di Kelvin-Plank.
Pertanto non può essere che:

$$\eta_A = \eta_B \tag{14}$$

Quindi il rendimento della macchina di Carnot dipende solo dalla temperatura della sorgente calda e fredda, come volevamo dimostrare.

1.3 Temperatura termodinamica.

Abbiamo appena dimostrato che il rendimento del ciclo di Carnot dipende solo dalle temperature delle due sorgenti.
Possiamo, pertanto, scrivere che:

$$\eta_C = \psi(\theta_1, \theta_2) \tag{15}$$

D'altronde dalla definizione di rendimento si ricava che:

$$\eta_C = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = \psi(\theta_1, \theta_2) \tag{16}$$

Da cui con semplici passaggi ottengo che:

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = f(\theta_1, \theta_2) \tag{17}$$

Immaginiamo, ora, di considerare 3 macchine di Carnot, A, B, C, che operano tra tre sorgenti a temperatura θ_1, θ_2, θ_3, come rappresentato in figura 4 con:

$$\theta_1 > \theta_2 > \theta_3 \tag{18}$$

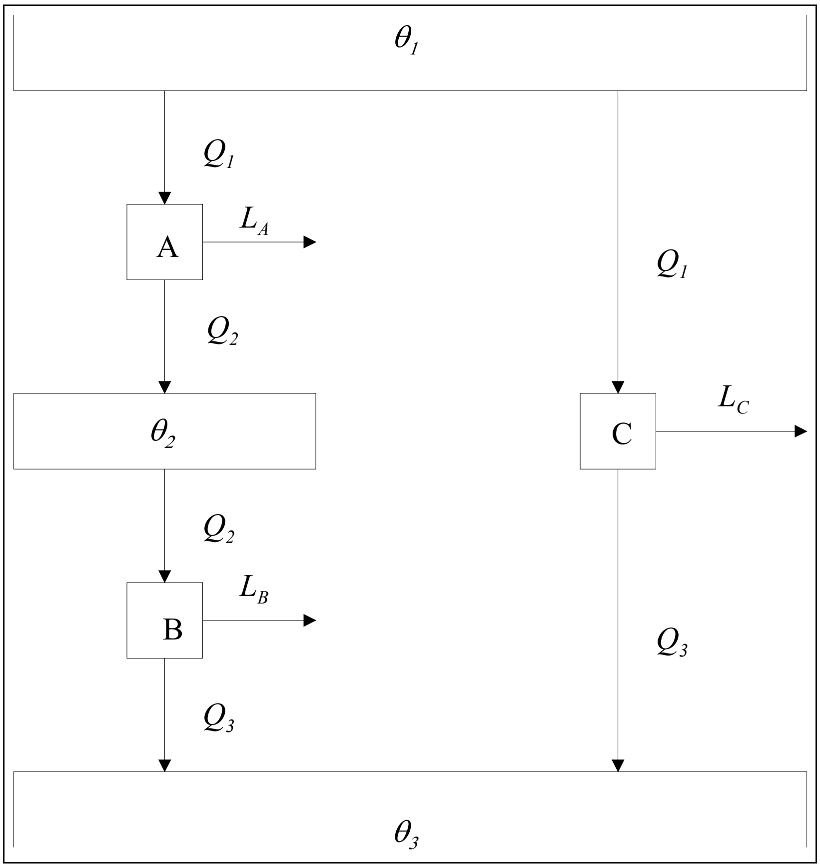

Figura 4: Temperatura termodinamica

Supponiamo di costruire le tre macchine in modo che la macchina A e quella C assorbano lo stesso calore Q_1 dalla sorgente calda a temperatura θ_1, mentre le macchine B e C cedono lo stesso calore Q_3 alla sorgente fredda a temperatura θ_3.
Per la relazione (17), possiamo scrivere che:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = f(\theta_1, \theta_2) \tag{19}$$

$$\frac{|Q_2|}{|Q_3|} = f(\theta_2, \theta_3) \tag{20}$$

$$\frac{|Q_1|}{|Q_3|} = f(\theta_1, \theta_3) \tag{21}$$

Dato che:

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{|Q_1|}{|Q_3|}\frac{|Q_3|}{|Q_2|} \tag{22}$$

Si ottiene:

$$f(\theta_1,\theta_2)=\frac{f(\theta_1,\theta_3)}{f(\theta_2,\theta_3)} \qquad (23)$$

Dato che il primo membro della (23) non è funzione della temperatura θ_3 non lo può essere neanche il secondo.
Dobbiamo, ora dimostrare che la relazione si riduce a:

$$f(\theta_1,\theta_2)=\frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)} \qquad (24)$$

Dato che la scelta della temperatura θ_3 è assolutamente arbitraria possiamo immaginare che sia una costante.
Sotto queste ipotesi, condizione sufficiente per rispettare la (24) è che la funzione f abbia la forma:

$$f(\theta,\theta_0)=\frac{\varphi(\theta)}{\varphi(\theta_0)} \qquad (25)$$

Dobbiamo ora dimostrare che questa condizione sia anche necessaria.
Per far ciò, vista l'arbitrarietà della scelta delle temperature, consideriamo $\theta_1=\theta$ variabile e θ_2 e θ_3 costanti. Sotto queste ipotesi elaborando la (23) si può scrivere:

$$\frac{f(\theta,\theta_3)}{f(\theta,\theta_2)}=f(\theta_2,\theta_3)=const \qquad (26)$$

Pertanto le funzioni $f(\theta,\theta_3)$ e $f(\theta,\theta_2)$ possono differire soltanto per una costante. Questo può succedere solo se la funzione ha la forma di un prodotto.

$$f(\theta,\theta_0)=\varphi(\theta)\cdot\zeta(\theta_0) \qquad (27)$$

Sostituendo la (27) nella (26) si ottiene:

$$\frac{\varphi(\theta)\cdot\zeta(\theta_3)}{\varphi(\theta)\cdot\zeta(\theta_2)}=\varphi(\theta_2)\cdot\zeta(\theta_3)$$

o:

$$\frac{1}{\zeta(\theta_2)}=\varphi(\theta_2) \qquad (28)$$

Sostituendo questo risultato nella (27), otteniamo effettivamente la (25) dimostrando,quindi, che la condizione non è solo sufficiente ma anche necessaria.
A questo punto, ricordando la relazione (17) si giunge a scrivere che:

$$\frac{Q_1}{|Q_2|}=\frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)} \qquad (29)$$

La funzione φ la definiamo temperatura termodinamica.