5. Supponiamo ora che, in contraddizione all'enunciato di Kelvin-Planck, una macchina termica possa prelevare il calore q da una sorgente e trasformarlo integralmente nel lavoro L: una macchina frigorifera (fig. 4) potrebbe allora subire il lavoro L (compiere cioè il lavoro resistente $-L$) assorbendo un certo calore q' da una seconda sorgente, più fredda della prima, e cedendo alla sorgente calda il calore $L + q' = q + q'$. L'insieme delle due macchine sarebbe una macchina frigorifera che, in contraddizione all'enunciato di Clausius, sposta una data quantità di calore da bassa ad alta temperatura senza che su di essa venga eseguito lavoro dall'esterno. Dunque, se dovesse rivelarsi falso l'enunciato di Kelvin-Planck, cadrebbe automaticamente anche l'enunciato di Clausius: *se esistesse la macchina termica ideale, esisterebbe anche la macchina frigorifera ideale*.

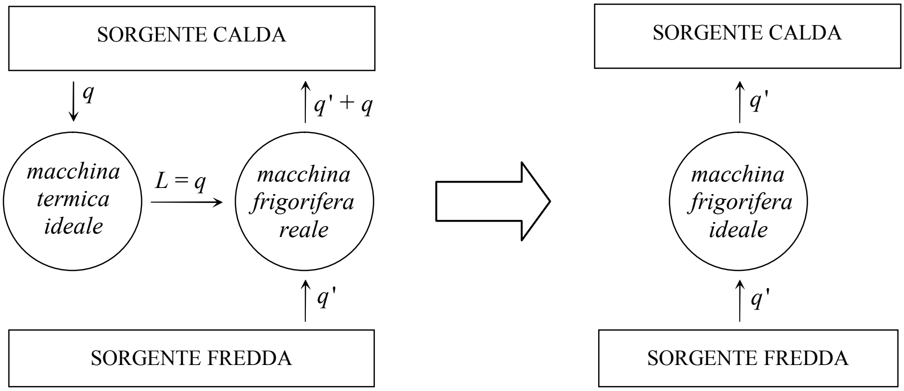

Fig. 4

6. Come sappiamo, il teorema di Carnot stabilisce che *il rendimento di una macchina reversibile a due sorgenti non può essere inferiore a quello di una qualsiasi altra macchina che utilizza le stesse sorgenti*. La dimostrazione può essere data, sulla base del postulato di Clausius, nel modo seguente.

Supponiamo (fig. 5) che la macchina reversibile M_{rev} e la generica macchina M', compiano uno stesso lavoro L, assorbendo calore (rispettivamente q e q') dalla stessa sorgente calda e cedendo calore (rispettivamente $q-L$ e $q'-L$) alla stessa sorgente fredda. È immediato constatare che il calore assorbito dalla macchina reversibile non può essere superiore a quello assorbito dall'altra macchina: deve essere $q \leq q'$ (e quindi $\eta \geq \eta'$). Se infatti fosse $q > q'$, facendo funzionare in senso inverso, e cioè da macchina frigorifera, la macchina reversibile, essa compirebbe il lavoro $-L$ assorbendo dalla sorgente fredda il calore $q-L$ e cedendo alla sorgente calda il calore q. L'insieme delle due macchine (fig. 6) compirebbe allora un lavoro uguale a zero, spostando calore (il calore $q - q'$, positivo perché per ipotesi $q > q'$) dalla sorgente fredda alla sorgente calda. Ma, per il postulato di Clausius, una macchina del genere non può esistere: dunque, come stabilito dal teorema di Carnot, non è possibile che sia $q > q'$. Se poi anche la macchina M' è reversibile, nessuna delle due macchine può avere un rendimento inferiore a quello dell'altra, perciò hanno entrambe lo stesso rendimento.

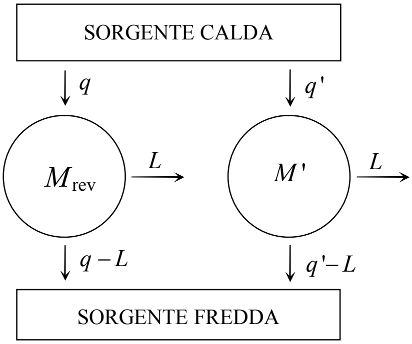

Fig. 5

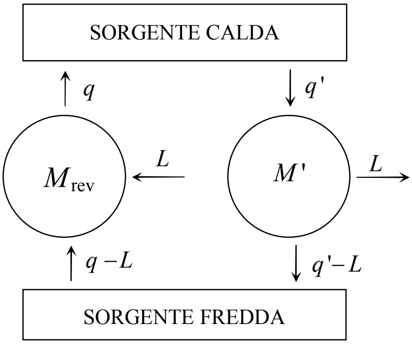

Fig. 6

Chiaramente, se la macchina irreversibile potesse avere un rendimento superiore a quello della macchina reversibile cadrebbe, assieme al teorema di Carnot, anche il postulato di Clausius: anche il teorema di Carnot è quindi una possibile formulazione del secondo principio della termodinamica.

7. Dire che, una volta assegnata la temperatura delle sorgenti, è anche assegnato, per qualsiasi sistema fisico (gas perfetto, gas reale, vapore…), il rendimento di un ciclo di Carnot che utilizzi quelle sorgenti, equivale a dire che in un ciclo di Carnot è sempre, in qualsiasi caso, $\dfrac{q_u}{q_e} = \dfrac{T_u}{T_e}$, ovvero $\dfrac{q_e}{T_e} - \dfrac{q_u}{T_u} = 0$ (a pag. 134 avevamo infatti dimostrato che nel caso di un gas perfetto il rendimento $\eta = 1 - q_u/q_e$ di un ciclo di Carnot è uguale a $1 - T_u/T_e$). Si trova subito che la stessa proprietà vale per un *qualsiasi* ciclo reversibile «alla Carnot», costituito cioè esclusivamente da isoterme e adiabatiche: *la somma algebrica dei rapporti tra i calori scambiati e le relative temperature Kelvin di scambio è sempre zero*:

[A] $$\sum \frac{q_i}{T_i} = 0.$$

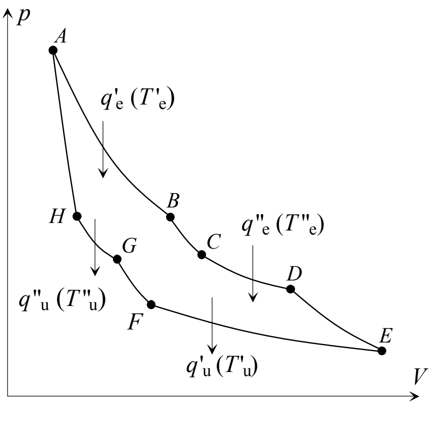

Fig. 7

Consideriamo ad esempio il ciclo reversibile rappresentato in fig. 7, nel quale il calore q'_e entra alla temperatura

T'_e e il calore q''_e alla temperatura T''_e, mentre il calore q'_u esce alla temperatura T'_u e il calore q''_u alla temperatura T''_u. Dobbiamo dimostrare che risulta

$$\text{[B]} \qquad \frac{q'_e}{T'_e} + \frac{q''_e}{T''_e} - \frac{q'_u}{T'_u} - \frac{q''_u}{T''_u} = 0 .$$

Come si vede in fig. 8, prolungando opportunamente l'adiabatica BC e l'adiabatica FG il ciclo di partenza può essere scomposto in tre cicli di Carnot. Nel primo, entra il calore q_1 alla temperatura T'_e ed esce il calore q_2 alla temperatura T''_u. Nel secondo, entra il calore q_3 alla temperatura T'_e ed esce il calore q_4 alla temperatura T'_u. Nel terzo, entra il calore q_5 alla temperatura T''_e ed esce il calore q_6 alla temperatura T'_u. Per il ciclo 1 risulta

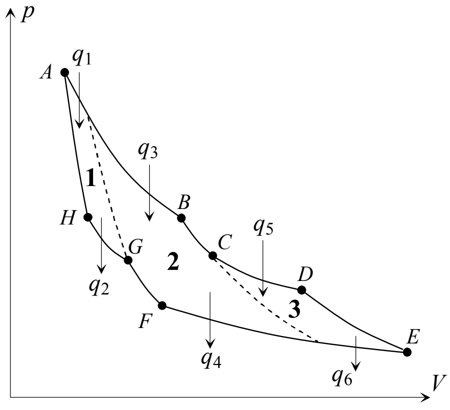

Fig. 8

$\dfrac{q_1}{T'_e} - \dfrac{q_2}{T''_u} = 0$, per il ciclo 2 risulta

$\dfrac{q_3}{T'_e} - \dfrac{q_4}{T'_u} = 0$, per il ciclo 3 risulta $\dfrac{q_5}{T''_e} - \dfrac{q_6}{T'_u} = 0$.

Sommando membro a membro le tre relazioni otteniamo

$$\frac{q_1 + q_3}{T'_e} + \frac{q_5}{T''_e} - \frac{q_4 + q_6}{T'_u} - \frac{q_2}{T''_u} = 0.$$

Se a questo punto teniamo conto che è $q_1 + q_3 = q'_e$, $q_5 = q''_e$, $q_4 + q_6 = q'_u$, $q_2 = q''_u$, la [B] è dimostrata. È ovvio che la validità della [A] potrebbe essere analogamente verificata per *qualsiasi* altro ciclo alla Carnot.

8. Consideriamo ora un generico ciclo reversibile (motore o frigorifero): è chiaro che, in un diagramma di stato (per esempio, nel diagramma p,V), la linea che descrive la trasformazione può essere approssimata da una successione di archi di isoterma e di archi di adiabatica convenientemente piccoli, e che l'errore che in tal modo si introduce (nella misura del lavoro compiuto, del calore scambiato, della temperatura delle sorgenti coinvolte) tende a zero se tende a zero la lunghezza dei vari archi. Possiamo dunque *sempre* interpretare un ciclo reversibile come ciclo alla Carnot, in cui gli archi di isoterma e di adiabatica hanno lunghezza infinitesima (ed è quindi infinito il numero delle sorgenti termiche coinvolte): ne consegue che per un generico ciclo reversibile vale ancora la [A], che però, in quanto si riferisce a un numero infinito di termini infinitamente piccoli, si scriverà più opportunamente

nella forma integrale

[C] $$\oint_{REV.} \frac{\delta q}{T} = 0 .$$

La relazione così ottenuta esprime il **teorema di Clausius** per le macchine reversibili. Vedremo più avanti (pag. 166) che il principio di aumento dell'entropia permette di generalizzare tale teorema, stabilendo che nel caso di ciclo irreversibile l'integrale della grandezza $(\delta q)/T$ (dove, si noti, T è la temperatura della sorgente che fornisce al sistema evolvente il calore δq [2]) è sempre negativo (o tutt'al più ≤ 0, se il principio di aumento dell'entropia viene assunto nella forma meno restrittiva):

[D] $$\oint_{IRR.} \frac{\delta q}{T} \leq 0 .$$

QUESITI

1 Il secondo principio della termodinamica esclude che una trasformazione possa produrre la completa trasformazione in lavoro di un certo quantitativo di calore (*vero*/*falso*).

2 Il secondo principio della termodinamica potrebbe essere formulato in questi termini: non esiste una macchina frigorifera capace di funzionare senza assorbire lavoro (*vero*/*falso*).

3 Il secondo principio della termodinamica potrebbe essere formulato in questi termini: non esistono macchine termiche capaci di funzionare senza spostare calore a più bassa temperatura (*vero*/*falso*).

4 Per il secondo principio della termodinamica non è possibile che una trasformazione abbia come risultato lo spostamento di una certa quantità di calore da una sorgente fredda a una sorgente calda (*vero*/*falso*).

5 È stato calcolato che dal raffreddamento di un solo centesimo di grado Celsius dell'acqua degli oceani (una variazione termica insignificante dal punto di vista degli equilibri ecologici) si potrebbe ricavare una quantità di energia molto superiore a quella fornita da tutto il petrolio finora estratto e da quello non ancora estratto. Perché allora non si utilizzano gli oceani come sorgente di energia?

6 Una data trasformazione termodinamica potrebbe essere in accordo col primo principio e non col secondo: è invece impossibile (*vero*/*falso*) che sia in accordo col secondo se non è in accordo col primo .

---

[2] Trattandosi di trasformazione irreversibile, la temperatura del sistema evolvente non è univocamente definita.