PROBLEMA 9.15

Lavoro da un termos di caffè ★★

Un termos, che possiamo schematizzare come un contenitore completamente impermeabile al calore, contiene del caffè caldo a una temperatura T_0. Il termos non è completamente pieno: schematizzeremo il contenuto come una miscela di liquido e di n moli di gas perfetto. Inoltre indicheremo con C la capacità termica a volume costante della lattina, che considereremo indipendente dalla temperatura, e trascureremo la variazione del volume del liquido con la temperatura. La pressione del gas è inizialmente P_0.

Consideriamo l'ambiente esterno come un sistema termodinamico molto grande, con temperatura $T_A < T_0$ e pressione $P_A < P_0$ fissata. Vogliamo calcolare il lavoro massimo che possiamo ricavare dal sistema.

Soluzione

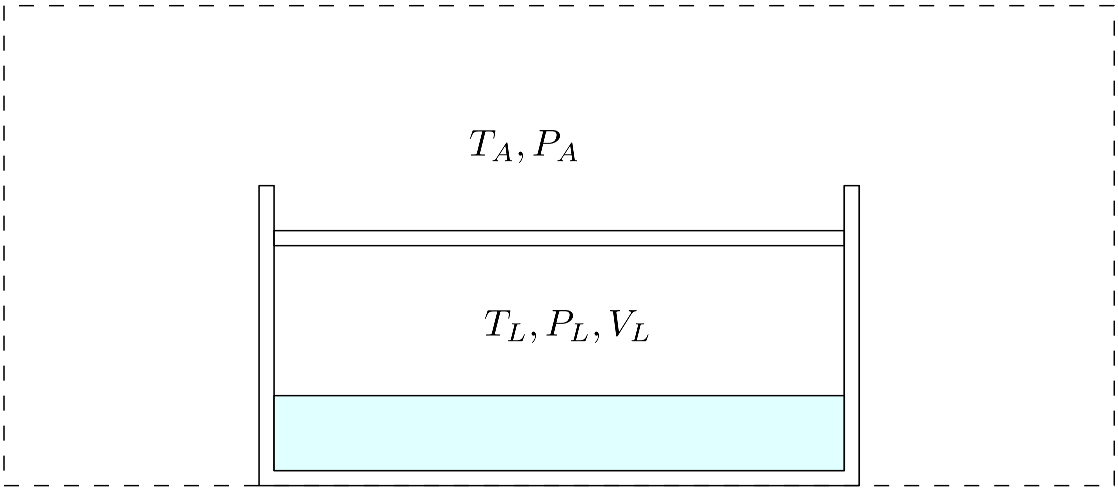

Figura 9.11.: La lattina nell'ambiente esterno. La temperatura e la pressione ambientali, T_A e P_A, si possono considerare fissate.

Indichiamo con il suffisso L le quantità che si riferiscono alla lattina, e con il suffisso A quelle che si riferiscono all'ambiente. Dato che il volume del liquido non cambia, indicheremo con V_L il volume del solo gas perfetto. Applicando il primo principio alla lattina abbiamo

$$dQ_L = dU_L + P_L dV_L$$

Qui dQ_L è il calore fornito alla lattina e dU_L la variazione della sua energia interna. Analogamente per l'ambiente abbiamo

$$dQ_A = dU_A - P_A dV_L$$

dove si è usato il fatto che $dV_A = -dV_L$. Scriviamo la variazione dell'entropia totale come somma delle variazioni di entropia della lattina e dell'ambiente, cioè

$$dS = \frac{dQ_L}{T_L} + \frac{dQ_A}{T_A}$$

Infine per la conservazione dell'energia il lavoro utile che possiamo estrarre dal sistema deve essere dato da

$$dW = -dU_A - dU_L$$

Eliminando le variazioni di calore dalle equazioni precedenti rimaniamo con

$$dS = \frac{dU_L + P_L dV_L}{T_L} + \frac{dU_A - P_A dV_L}{T_A}$$

Ricaviamo dU_A ed abbiamo infine

$$dW = \left(\frac{T_A}{T_L} - 1\right) dU_L + \left(\frac{T_A}{T_L} P_L - P_A\right) dV_L - T_A dS$$

Notiamo anzitutto l'ultimo termine: dato che l'entropia di tutto il sistema (lattina e ambiente) non può diminure, $dS \geq 0$. Verifichiamo subito che per ottenere la massima quantità di lavoro utile si deve procedere in maniera reversibile, $dS = 0$. Per l'energia della lattina possiamo scrivere inoltre considerando una trasformazione a volume costante

$$dQ_L = dU_L = C dT_L$$

e quindi, usando anche la legge dei gas perfetti,

$$dW = C\left(\frac{T_A}{T_L} - 1\right) dT_L + \left(\frac{nRT_A}{V_L} - P_A\right) dV_L - T_A dS$$

Possiamo integrare direttamente questa ultima espressione su una data trasformazione reversibile, ottenendo

$$W_{max} = C\left(T_A \log\frac{T_f}{T_0} - T_f + T_0\right) + \left(nRT_A \log\frac{V_f}{V_0} - P_A V_f + P_A V_0\right)$$

dove abbiamo indicato con V_f e T_f il volume e la temperatura finale della lattina. Il massimo di W_{max} corrisponderà a

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_{max}}{\partial T_f} &= 0 \\ \frac{\partial W_{max}}{\partial V_f} &= 0 \end{aligned}$$

ma dall'espressione di W_{max} vediamo subito che deve essere

$$\begin{aligned} \frac{\partial W_{max}}{\partial T_f} &= C\left(\frac{T_A}{T_f} - 1\right) = 0 \\ \frac{\partial W_{max}}{\partial V_f} &= \frac{nRT_A}{V_f} - P_A = \frac{T_A}{T_f} P_f - P_A = 0 \end{aligned}$$

Quindi lo stato finale della lattina sarà $T_f = T_A$ e $P_f = P_A$. Come è intuitivo, temperatura e pressione devono coincidere con quella dell'ambiente. Inserendo nell'espressione precedente otteniamo il risultato finale

$$W_{max} = (C + nR)\, T_A \log \frac{T_A}{T_0} - C\,(T_A - T_0) + nRT_A \log \frac{P_0}{P_A} - P_A \left(V_f - V_0\right)$$

con $V_f = nRT_A/P_A$. Notiamo che possiamo interpretare

$$-CT_A \log T_L - CT_L - nRT_A \log V_L + P_A V_L = -T_A S_L - U_L + P_A V_L$$

come lavoro utile che è possibile estrarre dalla lattina.