

EL SIGNO DEL CALOR Y LA DIRECCIÓN DE PROCESOS LINEALES EN DIAGRAMAS PRESIÓN-VOLUMEN

E. M. Larramendi y O. de Melo

Facultad de Física, Universidad de La Habana. Colina Universitaria. Ciudad de la Habana, Cuba.

RESUMEN

Una formulación general de los procesos lineales en el diagrama PV para gases ideales permite comprender muchas características de este tipo de transformaciones. En particular, un interesante comportamiento del calor específico y el signo del calor es observado para $P = mV + n$ (m, n constantes) con $m < 0$. Un simple análisis cualitativo en este caso puede llevar a errores y contradicciones aparentes en las bases físicas. Se abordan procesos con calor específico negativo, raramente tratados en los libros de texto. Además se plantea una forma sencilla para determinar el sentido (signo) del calor en un proceso lineal.

ABSTRACT

A general formulation of linear processes in PV-diagrams for ideal gases allows understanding many features of this kind of transformations. In particular, an interesting behavior of the specific heat and the sign of the heat is observed in $P = mV + n$ (m, n constants) with $m < 0$. A simplistic qualitative analysis in this case can lead mistake and contradictions as it is stressed in this work. We point processes with negative specific heat, hardly mentioned in text book.

INTRODUCCIÓN

Cálculos sobre calor, trabajo y eficiencias de ciclos son temas muy frecuentes en los cursos de Física Molecular en el nivel de Física General. Estos cálculos son esenciales para la comprensión de la primera y la segunda Ley de la termodinámica. Generalmente el caso de gases ideales es considerado por simplicidad, pero aun en estos casos, la determinación cualitativa del signo de el calor (aspecto importante para la solución de los problemas de clases) no siempre es evidente. De hecho, Dickerson y Mottmann¹ encontraron respuestas erróneas (en prestigiosos libros de textos) de un problema que involucra procesos lineales con pendiente negativa en el diagrama - PV. Ellos analizaron este caso, enfatizando en la aparente contradicción con la segunda ley de la termodinámica.

En este trabajo derivamos un formulación general del calor específico para procesos lineales en el diagrama - PV. Relevantes casos son analizados. Para motivar un análisis más profundo del tema, hagamos la siguiente pregunta: ¿Pueden existir procesos lineales donde el calor sea nulo? Una respuesta cualitativa pudiera ser: "en cualquier proceso lineal el gas realiza trabajo (excepto en el proceso isocórico, en el cual evidentemente el trabajo es nulo); la temperatura varia continuamente (excepto para procesos isotérmicos en los que el calor no es nulo y lógicamente no es un proceso

lineal). Luego los cambios de la energía interna y el trabajo deben estar balanceados para hacer el calor nulo". ¿Pero, que condiciones son necesarias para que esto se cumpla?

II. CALOR ESPECÍFICO PARA PROCESOS PV LINEALES. DISCUSIÓN DE CASOS DIFERENTES

El calor específico molar se puede escribir como:

$$c = c_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT} \quad (1)$$

donde c es el calor específico, U la energía interna, V , P y T usualmente representan el volumen, la presión y la temperatura. Para el gas ideal,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{y} \quad c_v = \frac{i}{2} R$$

luego

$$c = \frac{i}{2} R + P \frac{dV}{dT}$$

el término dV/dT se determina de la función $P(V)$. En el caso de procesos lineales

$P = mV + n$, y tomando en cuenta la ecuación de estado del gas ideal (para 1 mol):

¹ R.H. Dickerson and J. Mottmann, "On the thermodynamic efficiencies of reversible cycles with sloping straight-line processes", Am. J. Phys. 62, 558-562 (1994)

$$RT = mV^2 + nV \Rightarrow \frac{dT}{dV} = \frac{2mV + n}{R} \Rightarrow \frac{dV}{dT} = \frac{R}{2mV + n} \quad (2)$$

usando las ecuaciones 3 y 2 tenemos:

$$c = \frac{i+2}{2}R - \frac{R}{2 + \frac{n}{mV}} \quad (3)$$

Teniendo en cuenta esta ecuación podemos analizar tres casos:

Caso I. ($m \geq 0$; $n > 0$). Estos procesos pueden ocurrir para cualquier valor de V . Fig 1a muestra el comportamiento de T , P y c en este caso. El calor específico es siempre positivo pero decrece con el aumento del volumen hasta un valor asintótico. El signo del calor solo depende del sentido del proceso, por ejemplo: si el volumen aumenta, el calor es absorbido y viceversa. Una idea cualitativa de este comportamiento es simple: al incrementarse el volumen el gas realiza trabajo, al mismo tiempo que la temperatura se incrementa (el proceso va hacia las isothermas de mayor temperaturas), y por la primera ley de la termodinámica, el calor debe ser absorbido por el sistema. El caso de $m=0$ (Fig. 1b)

es un típico proceso isobárico: P y c son constantes y T varía linealmente con el volumen.

Caso II. ($m > 0$; $n \leq 0$). También en este caso el sentido del calor depende del sentido del proceso. Esto es debido a que el calor es siempre positivo. La diferencia con el caso I es que en este caso el calor específico aumenta con el volumen (Fig. 1c), pero para $V \rightarrow \infty$ toman el mismo valor $c_{\infty} = (i+1)R/2 = (c_p + c_v)/2$. Un interesante caso es cuando $n = 0$, en este caso del proceso es politrópico para cualquier valor de m (Fig. 1d), $c = c_{\infty}$ y el índice politrópico es -1 .

Caso III. ($m < 0$; $n > 0$). Este es el caso más interesante. En procesos con esta características no es posible tener el sentido del calor. Esto no solamente depende del sentido del proceso, sino también del valor del volumen. Análisis simplista de este tipo de procesos, en este sentido, puede deberse a errores y contradicciones aparentes. Cuando la presión disminuye con un incremento del volumen, por simple inspección no se conoce si la temperatura aumenta o disminuye. De la Fig. 2 se puede ver que existe un valor del volumen ($V_T = n/2m$) en que el signo del diferencial de la temperatura cambia. Para valores del volumen

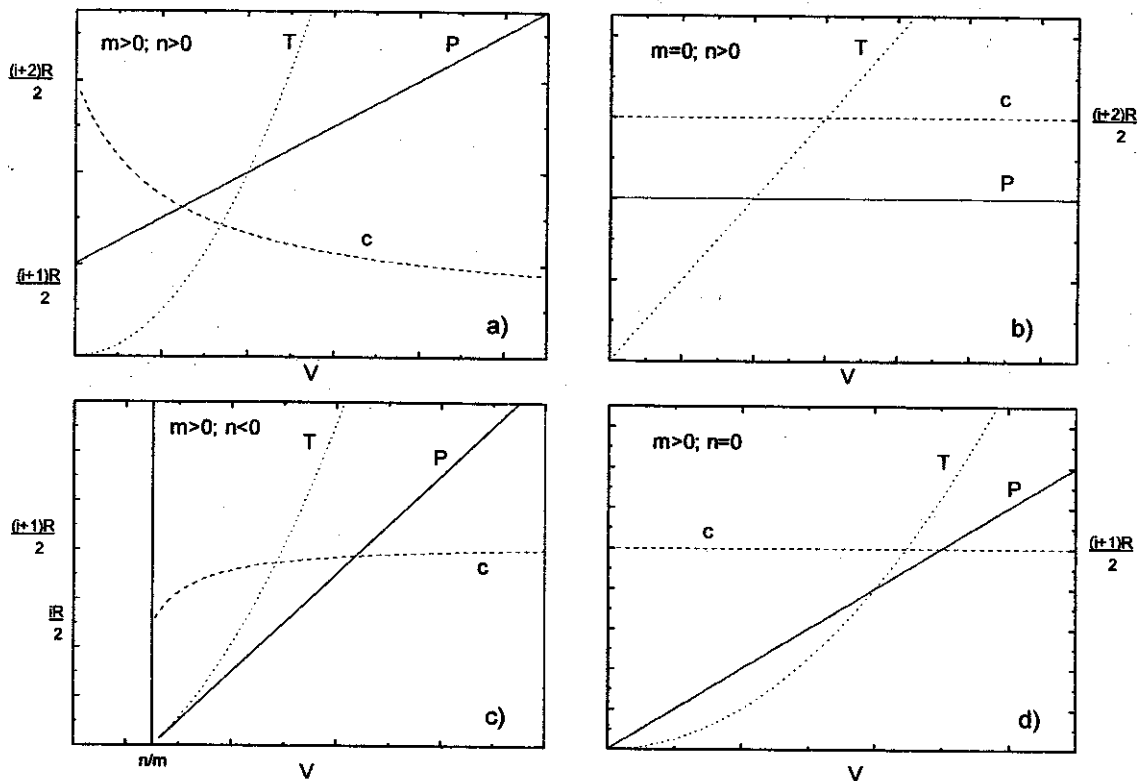


Fig. 1. Comportamiento de la temperatura T , presión P y el calor específico c como función del volumen para un proceso lineal del tipo $P=mV+n$ con a) $m>0$ y $n>0$; b) $m=0$ y $n>0$; c) $m>0$ y $n<0$; d) $m>0$ y $n=0$. (Los valores colocados en el eje vertical corresponden al calor específico).

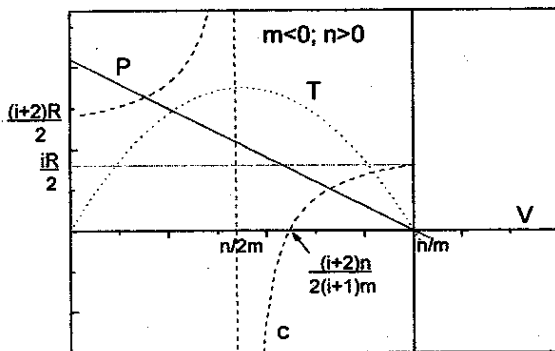


Fig. 2. Como en la Fig. 1 pero para $m < 0$ y $n > 0$. El volumen donde el signo del diferencial de la temperatura cambia es $V_T = n/2m$. El volumen donde el signo del calor específico cambia también se muestra.

menor que $n/2m$ la temperatura aumenta con el decrecimiento de la presión, lo contrario ocurre cuando el volumen es mayor que V_T . El calor específico aumenta hasta V_T , donde se hace infinito. Desde V_T hasta $V_S = (i+2)n/2(i+1)m$ el calor específico se hace negativo. Para volúmenes mayores que V_S el calor específico es positivo. Considerando el signo de la variación de la temperatura y el del calor específico, podemos analizar el signo (sentido) del calor usando la expresión diferencial $\delta q = cdT$. Una descripción cualitativa del signo de dT , c y δq es mostrada en la parte inferior de la Fig. 3. Se puede ver que el calor cambia de signo en $V_S = (i+2)n/2(i+1)m$. Para este proceso, en sentido del aumento de volumen, el calor primeramente es absorbido y luego desprendido por el gas.

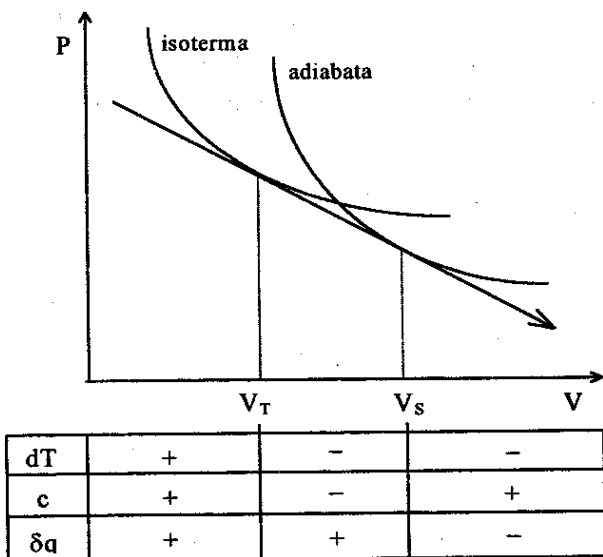


Fig. 3. Proceso lineal AB en un diagrama PV (arriba). La isoterma y la adiabata tangentes al proceso también se muestran. El calor es absorbido por el gas para $V < V_S$ y desprendido para $V > V_S$.

El valor del volumen donde el signo de dT cambia puede ser visualizado en un diagrama PV como el punto en que el proceso lineal es tangente a una isoterma. De hecho para un proceso isotérmico:

$$PV = const \Rightarrow \frac{dP}{dV} = -\frac{const}{V^2}$$

considerando que una isoterma es tangente al proceso lineal en V_T :

$$const = V_T(n - mV_T) \quad \text{y} \quad -\frac{const}{V_T^2} = -m$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones obtenemos que $V_T = n/2m$ como se esperaba. También se puede probar con argumentos similares que el valor de volumen en que el calor cambia de signo es donde el proceso lineal es tangente a una adiabata en el diagrama PV. Para un proceso adiabático considerando un gas ideal:

$$const = V_S^\gamma (n - mV_S);$$

$$-const \cdot \gamma V_S^{-(\gamma+1)} = -m$$

y

$$const = V_S^\gamma (n - mV_S) \quad \text{y} \quad -const \cdot \gamma V_S^{-(\gamma+1)}$$

Finalmente se obtiene:

$$V_S = \frac{n\gamma}{m(\gamma+1)} = \frac{(i+2)n}{2(i+1)m}$$

El conocimiento de este punto es necesario para cálculos correctos de la eficiencia de ciclos que involucre procesos lineales de pendiente negativa. Bucher² hace una discusión de la determinación gráfica de este punto.

Podemos pensar en un proceso de este tipo en que su calor total sea nulo. Las condiciones de tales procesos pueden ser obtenidas usando:

$$\delta q = cdT = \left[\frac{i+2}{2}R + \frac{mVR}{n-2mV} \right] dV \quad (4)$$

de la ecuación (2):

$$dT = (n - 2mV) \frac{dV}{R}$$

sustituyendo en la ecuación (4) obtenemos:

$$\delta q = \left[\frac{i+2}{2}n - (i+1)mV \right] dV$$

² M. Bucher, "Gráfica determination of heat reversal along a linear PV process", Am. J. Phys. 67, 93 (1999)

En esta ecuación $\delta q/dV$ es una función impar con cero en V_S . Luego, cualquier proceso que comience y termine en estados simétricos con respecto a V_S tendrá su calor total nulo. Las tres regiones interesantes son: I) desde $V=0$ hasta $V=V_T$ (la temperatura aumenta y el calor específico es positivo); II) desde $V=V_T$ hasta $V=V_S$ (la temperatura disminuye y el calor específico es negativo); III) desde $V=V_S$ hasta $V=-n/2m$ (la temperatura disminuye y el calor específico es positivo). Estas regiones y sus relaciones con la isoterma y la adiabata tangentes al proceso lineal son mostradas esquemáticamente en la Fig. 3 para un proceso AB.

III. CONCLUSIONES

Una ecuación general para el calor específico en procesos lineales fue deducida. El problema del signo del calor, en relación a la dirección del proceso, se puede analizar fácilmente utilizando $\delta q=cdT$, con características distintivas halladas en el caso de procesos lineales con pendiente negativa. Como ha sido indicado en un trabajo anterior, estas características son ignoradas en problemas de clase.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen las útiles sugerencias del Profesor Medel Pérez Quintana (Facultad de Física, Universidad de La Habana)

REFERENCIAS

1. Dickenson, R.H and J. Mottmann, (1994): "On the thermodynamic efficiencies of reversible cycles with sloping straight-line processes", Am. J. Phys. **62**, 558-562
2. Bucher M., (1999): "Grafical determination of heat reversal along a linear PV process", Am.J Phys. **67**, 93