

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 PANORAMA ENERGÉTICO DEL SIGLO XXI

La energía ha constituido siempre un elemento básico de nuestra sociedad, la cual ha mostrado una creciente necesidad de utilización de energía para asegurar los niveles de desarrollo económico y bienestar social a los que nos hemos ido acostumbrando. Sin energía disponible, prácticamente todos los servicios y comodidades de nuestra sociedad acabarían: electricidad, transporte, calefacción, agua potable, agricultura, sanidad, etc.

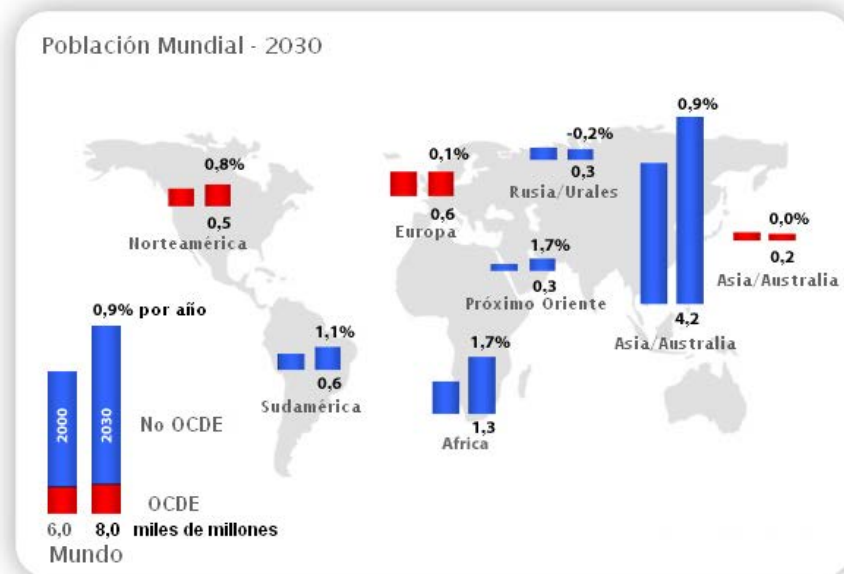


Figura 1.1 Distribución de la población mundial, en miles de millones de habitantes, en el año 2000 y su proyección al 2030. (Fuente: Banco Mundial).

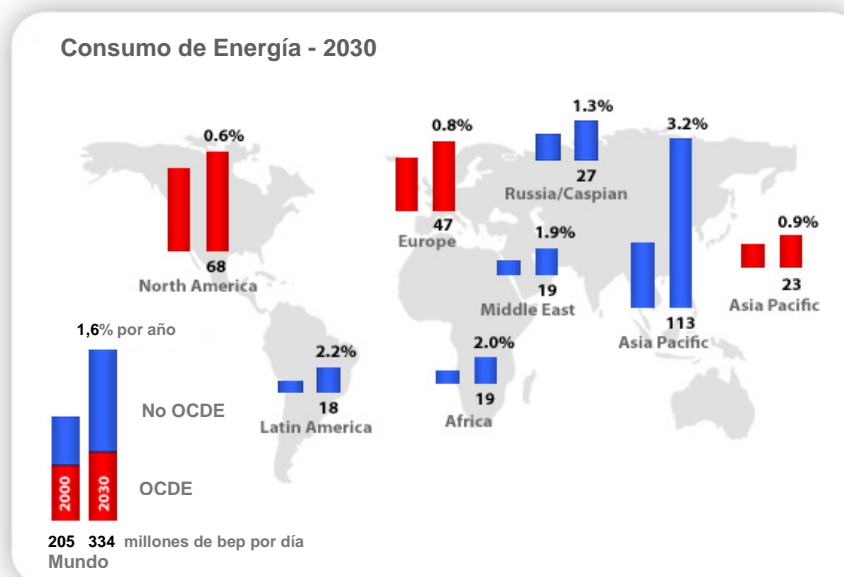


Figura 1.2 Consumo mundial de energía, en millones de barriles equivalentes de petróleo por día, en el año 2000 y su proyección al 2030. (Fuente: Banco Mundial).

La población mundial, y con ella la demanda global de energía, sigue creciendo. Se espera que, entre la fecha actual y el año 2030, la población aumente a una tasa superior al 1% anual desde los actuales 7 mil millones hasta superar los 8 mil millones de habitantes.

El consumo mundial de energía demandado por esta creciente población se estima que aumentará con una tasa anual media del 1,6 % y que las emisiones de CO₂ aumenten aproximadamente en un 60 % en este periodo.

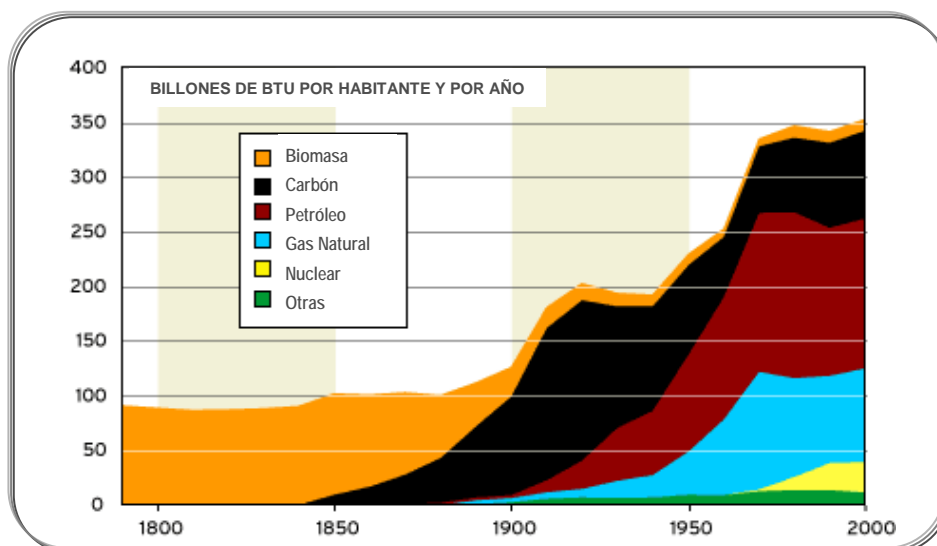


Figura 1.3 Variación del "cóctel energético" durante los dos últimos siglos. (Fuente: Depto. de Energía, USA).

Esta necesidad de energía habrá de satisfacerse a partir de las reservas naturales de combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural) y uranio, que son limitadas, y de la contribución de las energía renovables (hidroeléctrica, biomasa, eólica, solar, etc.), cuya contribución actual al cóctel de aprovisionamiento energético es muy pequeña. Se prevé que el consumo de energía de fuentes renovables crezca a una tasa anual similar al conjunto de energías, alcanzando una cuota superior al 18 % hacia el año 2030.

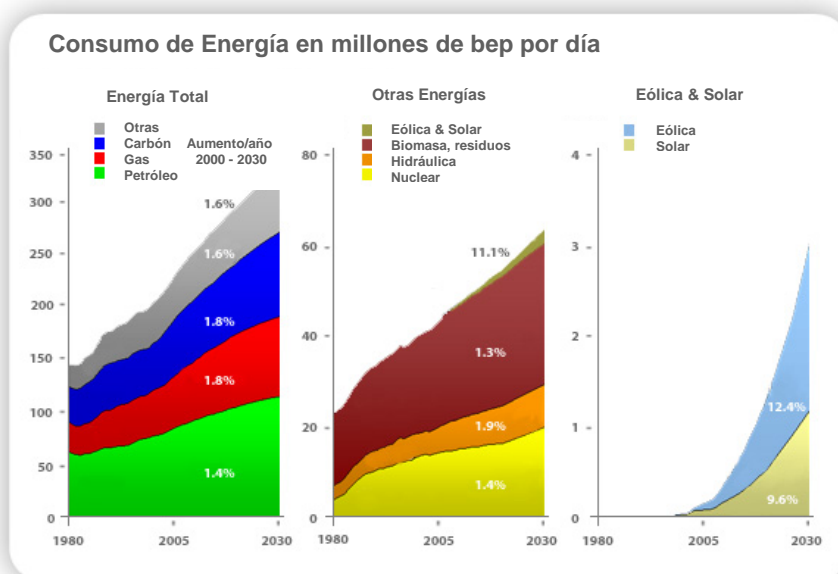


Figura 1.4 Consumo por fuente de energía, en millones de barriles equivalentes de petróleo por día, desde 1980 y su proyección a 2030. (Fuente: Banco Mundial).

Habida cuenta de la creciente demanda global de combustibles fósiles, la saturación de las cadenas de abastecimiento y la creciente dependencia respecto de las importaciones, es probable que los precios del petróleo y del gas se mantengan elevados y que, salvo en situaciones coyunturales de corta duración, los precios sigan aumentando. Los precios de la electricidad seguirán una tendencia idéntica, agudizando una situación ya difícil para los consumidores. Aunque, un aspecto positivo de esta situación es que seguramente propiciará el incremento de la eficiencia energética y de la innovación.



Figura 1.5 Reservas mundiales de petróleo, en billones de Barriles.

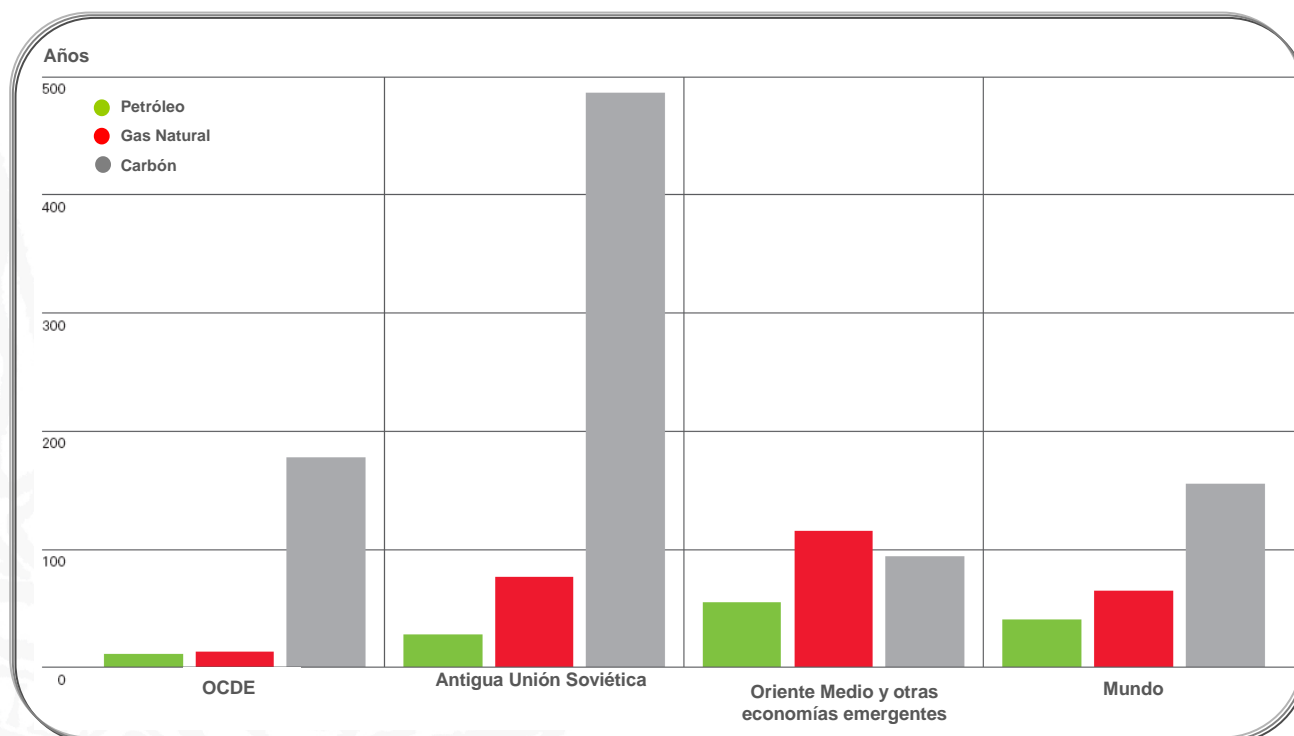


Figura 1.6 Duración de las reservas probadas, obtenida como cociente entre las reservas y la producción anual en 2009. (Fuente: BP Statistical Review 2010).

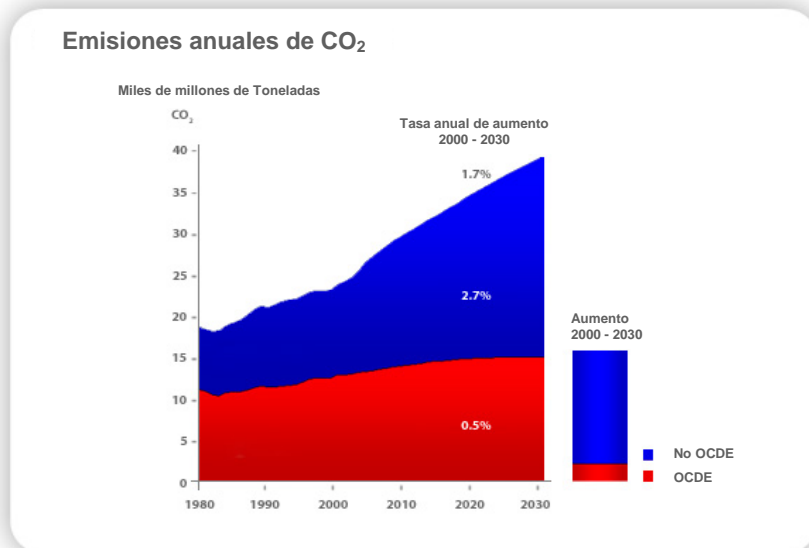


Figura 1.7 Emisión de dióxido de carbono, en miles de millones de toneladas, desde 1980 y evolución prevista hasta 2030. (Fuente: Banco Mundial).

Nuestra dependencia respecto de las importaciones va en aumento: si no conseguimos otorgar una mayor competitividad a la energía autóctona, en los próximos 20 o 30 años un 70 % de las necesidades energéticas de la Unión Europea se satisfarán mediante productos importados (algunos de ellos procedentes de regiones con situaciones sociopolíticas poco estables), frente al 50 % actual, que ya es actualmente del 75 % en España.

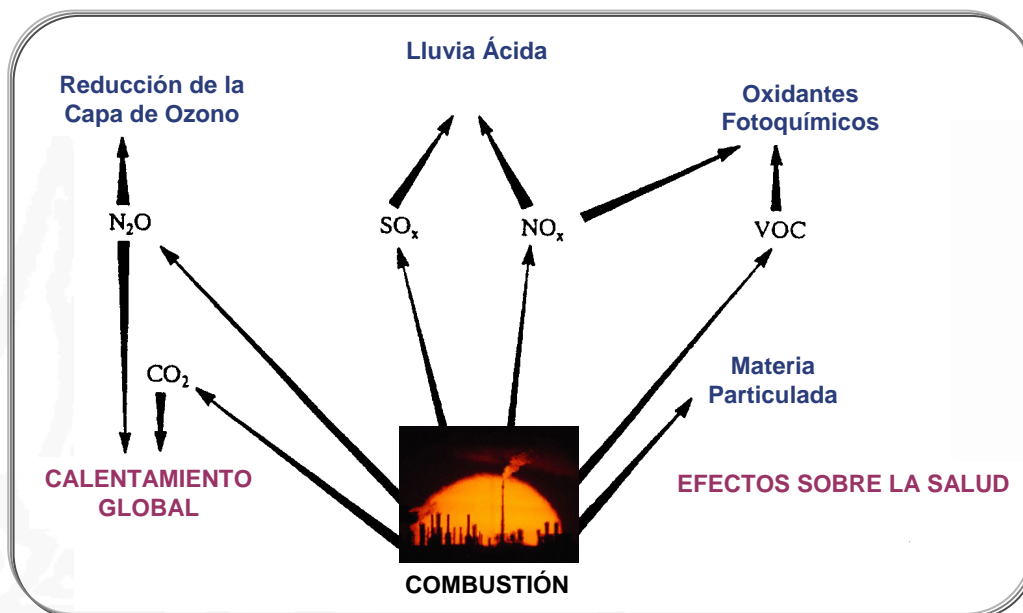


Figura 1.8 Emisiones de combustión de combustibles fósiles y efectos nocivos asociados.

Por otro lado, las reservas de combustibles fósiles están concentradas en unos pocos países. Más de la mitad de las reservas de petróleo se encuentran en países del Oriente Medio (y de éstas, la tercera parte está en Arabia Saudita). Las reservas de carbón están más repartidas. Aún así, las reservas de China, India y Australia suponen casi la tercera parte del total, las de Norteamérica son casi otro tercio y el tercio restante está en

Europa. Este último tercio incluye la parte ruso-asiática y, de hecho, más de la mitad de estas reservas europeas corresponden a la Federación Rusa. En cuanto a las reservas españolas de carbón, éstas suponen el 0,1 % del total y, al ritmo de consumo actual, se habrán agotado en unos 25 años. En cuanto al gas natural, casi el 70 % de las reservas están concentradas en países del Oriente Medio y de la Federación Rusa. Aproximadamente la mitad del consumo de gas de la UE se satisface con gas procedente de sólo tres países (Rusia, Noruega y Argelia). De mantenerse la tendencia actual, las importaciones de gas de la UE aumentarían un 80 % en los próximos 25 años.

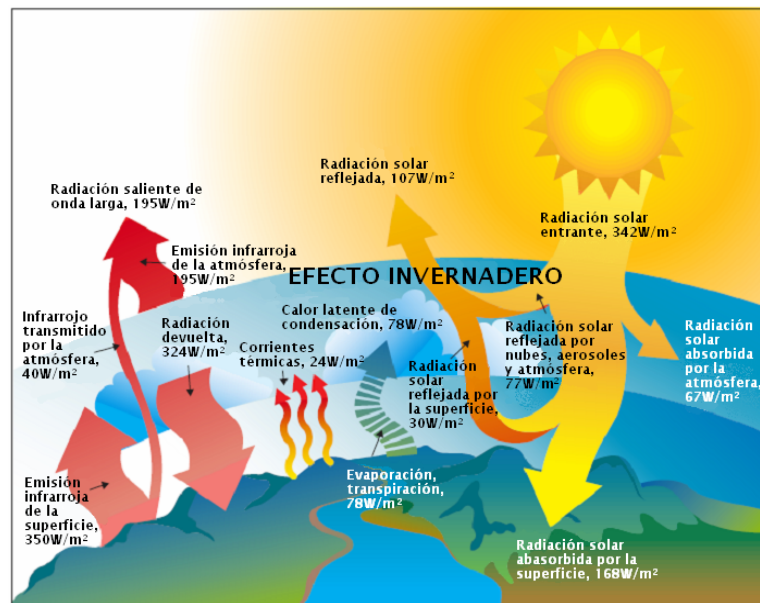
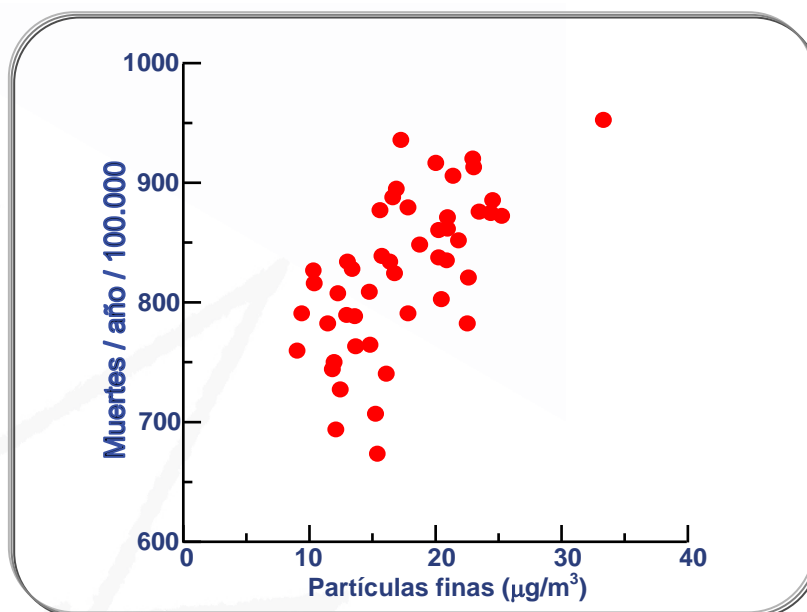


Figura 1.9 Balance de radiación solar en la Tierra. (Fuente: IPCC, 1996).

El uso intensivo de la combustión de combustibles fósiles, para satisfacer la demanda de energía durante los dos últimos siglos, ha provocado un radical aumento de las emisiones de ciertos compuestos químicos y partículas (cenizas y hollín) que son los causantes de una serie de efectos nocivos para el medioambiente.



En particular, el aumento en las emisiones de CO₂, junto a la emisión industrial de otros gases de efecto invernadero, nos está conduciendo a un rápido calentamiento climático: según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), las emisiones de gases de efecto invernadero han provocado ya un aumento de 0,6 °C en la temperatura media mundial, aumento que podrá alcanzar entre 1,4 y 5,8 °C al final del presente siglo si no se adoptan medidas al respecto. Las economías y los ecosistemas de todas las regiones del mundo, incluida la UE, sufrirán graves consecuencias.

Adicionalmente, los gases de combustión contienen un número variable de partículas de diferente tamaño y naturaleza cuya presencia en la atmósfera tiene importantes consecuencias. Las más importantes de ellas son su contribución efectiva al efecto invernadero –aumentando el albedo– y sus efectos perjudiciales para la salud humana, por su deposición en el tracto respiratorio y en los alvéolos pulmonares.

Así pues, la generación de energía en el siglo actual tiene ante sí una serie de retos formidables que superar y que derivan principalmente de tres factores: **el aumento poblacional, la escasez de recursos y el impacto ambiental**. Para responder al primer factor se hace necesario frenar el crecimiento continuado de los consumos ayudándose de una gestión adecuada de la demanda. Por otra parte, contrarrestar el factor de escasez exige aumentar la eficiencia en la generación, distribución y consumo, disminuyendo la intensidad energética (consumo de energía primaria por unidad de PIB). Por último, el control del impacto ambiental supone el compatibilizar crecimiento económico con protección del medioambiente, respondiendo al concepto de “desarrollo sostenible” popularizado por la Comisión Brundtland en el informe “*Nuestro Futuro Común*” (publicado por World Commission on Environment and Development, 1987). Para conseguir este objetivo hay que actuar decididamente sobre las tres fuentes principales de energía: **incrementando notablemente las energías renovables, capturando y almacenando las emisiones de las centrales térmicas de carbón y gas, y aumentando la generación nuclear con reactores de nueva generación**.

Unidades de energía

La energía se manifiesta realizando un trabajo. Por eso sus unidades son las mismas que las del **trabajo**.

En el SI (Sistema Internacional de Unidades) la unidad de energía es el **julio (J)**. Se define como el trabajo realizado cuando una fuerza de 1 newton desplaza su punto de aplicación 1 metro.

En la vida corriente es frecuente usar la **caloría**. $1 \text{ kcal} = 4'186 \cdot 10^3 \text{ J}$. Las Calorías con las que se mide el poder energético de los alimentos son en realidad kilocalorías (mil calorías).

Otra unidad también utilizada es la **British thermal unit**, $1 \text{ Btu} = 1'055 \text{ kJ}$.

Para la energía eléctrica se usa el **kilovatio-hora**. Es el trabajo que realiza una máquina cuya potencia es de 1 kW durante 1 hora. $1 \text{ kW-h} = 3'6 \cdot 10^6 \text{ J}$.

Cuando se estudian los combustibles fósiles como fuente de energía se usan dos unidades:

- **tec** (tonelada equivalente de carbón): es la energía liberada por la combustión de 1 tonelada de carbón (hulla), $1 \text{ tec} = 2'93 \cdot 10^{10} \text{ J}$.
- **tep** (tonelada equivalente de petróleo, en inglés **toe**): es la energía liberada por la combustión de 1 tonelada de crudo de petróleo. $1 \text{ tep} = 4'18 \cdot 10^{10} \text{ J}$. También es muy frecuente utilizar el **bep** (barril equivalente de petróleo, en inglés **boe**) siendo 1 barril = 159 litros, de manera que equivale aproximadamente a 0,1364 Tm de petróleo, dependiendo de su densidad.

En paralelo a las acciones internacionales que ya están en marcha siguiendo estas tres direcciones, cabría preguntarse si no es razonable esperar que surja un nuevo sistema de generación energética que permita reducir la presión que se ha puesto sobre los actuales. Hasta el momento, podemos dar a esta pregunta una respuesta doblemente afirmativa, basándonos en los avances en la tecnología de fusión, por un lado, y en las nuevas tecnologías que se están impulsando en torno al hidrógeno, por otro.

La idea de utilizar la fusión nuclear para generar energía de forma controlada comenzó a gestarse no mucho después de que se iniciaran los intentos con la fisión nuclear. Sin embargo la materialización de esta idea está resultando un proceso mucho más arduo. Se espera que la ejecución del proyecto internacional ITER, el primer

reactor experimental de fusión (<http://www.iter.org/>), despeje las incógnitas que existen actualmente para conseguir que las centrales de fusión sean una alternativa viable de generación eléctrica a escala industrial y competitiva con otras tecnologías. En cualquier caso, no se espera que eso se consiga hasta la segunda mitad de este siglo.

En cuanto al desarrollo de nuevas tecnologías para el uso de hidrógeno como combustible, esta idea está imbricada en un nuevo concepto que intenta desplazar el centro de gravedad del conjunto de la actual estructura energética de la sociedad hacia este gas, cuya oxidación resulta en vapor de agua como único producto de la reacción química. Esto le confiere una extraordinaria ventaja para su uso urbano y general aunque, sin embargo, el paso a su utilización habitual y generalizada no está exento de riesgos e incógnitas: producción masiva de hidrógeno, distribución, almacenamiento, etc., no son sino un ejemplo de las dificultades que habría que superar para conseguir transformar las actuales infraestructuras energéticas, adecuándolas al uso de este combustible de propiedades físico-químicas tan distintas de los combustibles de uso hoy en día. Por el momento, la así llamada *economía del hidrógeno* (por el amplio cambio social que su puesta en marcha conllevaría) ya es algo más que una idea de visionario, y su materialización ya ha comenzado con el desarrollo de grandes proyectos internacionales de desarrollo y demostración, dirigidos sobre todo a su uso como combustible para automoción. Y esto, no sólo en combinación con los clásicos motores de combustión interna, sino sobretudo con un nuevo concepto de generador eléctrico: la pila de combustible, de características adecuadas para las potencias requeridas en el transporte y, en general, para la generación eléctrica a pequeña y media escala.

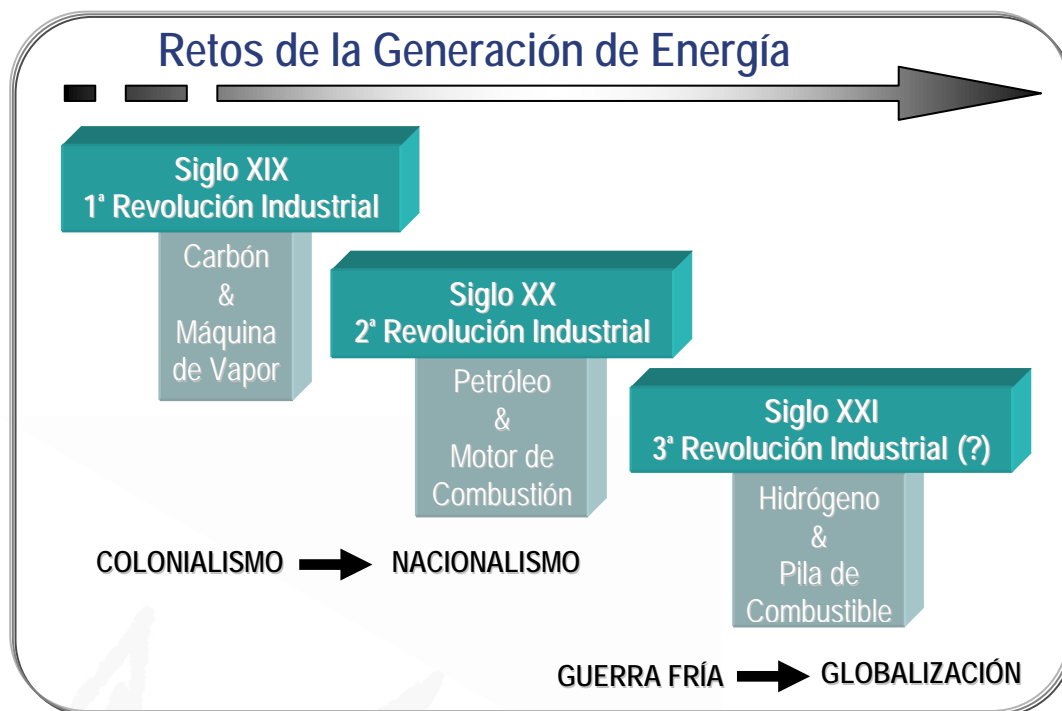


Figura 1.11 Cada revolución industrial ha ido acompañada de un profundo cambio social caracterizado por una fuente energética y una forma de generación. La economía del hidrógeno podría suponer una nueva revolución ligada al fenómeno de la globalización.

En cualquier caso, la satisfacción de la creciente e inevitable demanda mundial de energía, que se experimentará a lo largo del presente siglo, necesitará de la toma de una serie de decisiones políticas ineludibles en el ámbito socio-energético que impulsen la investigación y el desarrollo tecnológico imprescindibles para conducirnos a la implantación de una nueva forma de estructura energética más sostenible.

En el panorama energético a vista de pájaro que se hace en este capítulo, nos hemos referido siempre a un concepto de energía por todos entendido y usado, al que nos hemos familiarizado en conversaciones del día a día, informativos de los medios de comunicación, etc. Cuan alejado parece este concepto de ese otro con el que

estamos más acostumbrados cuando nos referimos a cuestiones técnicas: esa fuerza por desplazamiento, o esa capacidad para desarrollar un trabajo. Sin embargo, ambos conceptos responden a una misma realidad, que en la vertiente socio-económica se usa de forma más laxa pero que, para su cuantificación, necesita del tratamiento riguroso desarrollado en la versión científica y del que nos ocupamos en el siguiente capítulo.

1.2 ENERGÍA DE UN SISTEMA

Índice de la sección

1. Energía.....	2
1.1. Energía macroscópica asociada al sistema global.....	4
1.2. Energía asociada al sistema a nivel microscópico.....	8
1.3. Ecuación de estado.....	12
1.3.1. El gas ideal.....	12
1.4. Energía cinética interna.....	13
1.4.1. Energía cinética interna de un gas.....	13
1.4.1.1. Gas ideal de esferas duras.....	14
1.4.1.2. Gases ideales poliatómicos.....	15
1.4.2. Energía cinética interna de un sólido y de un líquido.....	16
1.5. Energía potencial interna.....	17
1.6. Energía interna molecular.....	19
1.7. Resumen de energías.....	21
1.8. Uso e impacto ambiental de la energía.....	23

Capítulo 1.2

Energía de un sistema

La palabra energía es de uso común en nuestros días, utilizándose en el lenguaje diario con tanta profusión que la multitud de acepciones hacen que su significado quede muy difuminado e impreciso. Cuando se utiliza un término en una disciplina científica o técnica, se requiere una definición precisa y ausente de ambigüedades. Desde el punto de vista científico, el concepto de energía se empezó a utilizar en los términos actuales hace unos 200 años. Thomas Young introdujo a principios del siglo XIX la energía de un sistema como la capacidad que tiene el sistema de realizar un trabajo. Posteriormente, se estableció la equivalencia entre calor y trabajo, de modo que podemos ampliar la definición de *energía como la capacidad que tiene un sistema de realizar trabajo o transferir calor*. Analizando las distintas maneras que se observan en la naturaleza de realizar trabajo o transferir calor (entre un sistema y otro o dentro de un mismo sistema), se han ido introduciendo distintas formas de energía; así como las relaciones de transformación entre ellas, hasta llegar al establecimiento del primer principio de la termodinámica que indica la conservación de la energía en todos los procesos.

En este capítulo se repasan primeramente los distintos tipos de energía, dejando para más adelante la descripción de los diferentes mecanismos de transferencia de energía entre sistemas. Ambos conceptos (formas de energía y modos de transferencia de energía) encaminan a la aplicación posterior del principio de conservación de la energía de un sistema (primer principio de la termodinámica). Estos conceptos son básicos para poder describir los distintos fenómenos físico-químicos que intervienen en los procesos energéticos, así como para poder determinar el rendimiento de máquinas y conocer los fundamentos de los sistemas de generación de energía actuales.

Sistema y volumen de control. Intercambio de masa. Sistemas cerrados y sistemas abiertos

Entendemos por un *sistema* como el contenido de una región del espacio que se quiere estudiar separadamente del resto del universo (denotando a este resto por el concepto global de alrededores o exterior). Para su análisis se puede dividir el sistema en partes más pequeñas que denotamos por subsistemas. Desde el punto de vista de la transferencia de masa entre el sistema y el exterior, los sistemas pueden clasificarse en dos tipos

- *Sistemas cerrados* cuando no intercambian materia con el exterior
- *Sistemas abiertos* cuando a través de su contorno pueden intercambiar materia con el resto del universo.

Para poder estudiar estos sistemas abiertos hacemos uso de los conceptos de volumen de control y superficie de control. Con el volumen de control delimitamos una región del espacio con los límites del sistema que queremos estudiar y la superficie que delimita este espacio es la superficie de control. Para un sistema cerrado podemos seguir utilizando estos conceptos, de manera que el flujo de materia es nulo en todos los elementos de la superficie de control.

Tipos de energía en un sistema

En un sistema cerrado, o en un volumen de control, podemos diferenciar dos tipos de energía, cada una de ellas con distintos términos:

1. Una *energía* macroscópica *ordenada* asociada al comportamiento global del sistema como un todo y de sus partes macroscópicas, E_g , como puede ser
 - a) La energía cinética ligada al movimiento de traslación del centro de masas del sistema.
 - b) La energía cinética de rotación global del sistema alrededor de este centro de masas.
 - c) La energía potencial asociada a la localización del sistema en un campo de fuerzas externo (tal como la gravedad terrestre).
2. La *energía interna* del sistema (distribuida microscópicamente de manera más desordenada), U , consecuencia de la estructura y composición del sistema, así como del movimiento relativo de los elementos microscópicos que constituyen el sistema respecto al centro de masas.

La energía total del sistema E es la suma de ambos tipos de energía

$$E = E_g + U \quad (1.1)$$

Siendo aplicable esta diferenciación de dos términos en la energía, tanto para un sistema cerrado como para un cierto volumen de control en un sistema abierto. La separación de la energía total en estos dos términos no es una mera argucia matemática, sino que está justificada por la diferente dependencia que tienen los dos términos como veremos en este capítulo. Mientras que E_g depende de propiedades globales del sistema o de su entorno (el movimiento o la posición que ocupa en el espacio el sistema globalmente o unas partes del sistema respecto a otras), la energía interna U depende de variables termodinámicas (temperatura, presión, composición química) que no afectan a la energía E_g .

Intercambios de energía. Sistemas aislados y no aislados

Desde el punto de vista de los posibles cambios en la energía de un sistema, podemos hacer una distinción entre dos tipos de sistemas

- Sistemas aislados que no tienen la posibilidad de realizar intercambios de energía con el exterior. Para estos sistemas la energía total E se conserva, pero pueden producirse cambios en el sistema (procesos) que modifiquen los valores de E_g y de U (o de las diferentes contribuciones a estos términos que estudiaremos más adelante) con la condición de que la suma total de las diferentes contribuciones a la energía del sistema se mantenga constante en el proceso.
- Sistemas no aislados que pueden intercambiar energía con el exterior (si son cerrados sólo intercambian energía pero no materia y si además son abiertos pueden intercambiar tanto energía como materia). Para estudiar la energía total de estos sistemas y sus cambios en un proceso, se requiere conocer las interacciones físicas que se producen entre el sistema y el exterior.

1.1. Energía macroscópica asociada al sistema global

Un sistema o un volumen de control puede poseer una energía cinética global $E_{g,k}$ debida a su movimiento colectivo como un todo (o al movimiento

de las partes, subsistemas, que lo componen) y una energía potencial global $E_{g,p}$ debida a su posición en un campo de fuerzas, de manera que

$$E_g = E_{g,k} + E_{g,p} \quad (1.2)$$

Si el sistema es un sólido rígido en el que no se producen movimientos relativos entre las distintas partes en que podemos dividirlo, se tiene

$$E_{g,k} = \frac{1}{2} M v^2 + \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (1.3)$$

Siendo M la masa del sistema, v el módulo de la velocidad de traslación del sólido, I el momento de inercia respecto al eje en torno al que gira el sólido y ω el módulo de la velocidad angular de rotación del sólido rígido.

Por otra parte, la energía potencial depende de la posición que ocupa el sólido dentro del campo de fuerzas en que se encuentre. En el caso de que sólo cuente el campo de la gravedad de la Tierra, tomaría el valor

$$E_{g,p} = M g (z - z_0) \quad (1.4)$$

Siendo z la coordenada dirigida según la vertical de la posición del centro de masas del sólido y habiéndose tomado el cero de la energía potencial (que es arbitrario) en la altura z_0 . Si existen otros campos externos (por ejemplo, un campo eléctrico o un campo magnético), deben añadirse a la relación anterior los términos de energía potencial asociados a las propiedades (eléctricas o magnéticas, en los casos indicados) del material que constituye el sólido.

Cuando el sistema no es un sólido rígido, sino que está compuesto por un conjunto de N subsistemas (partes del sistema), pudiendo considerarse cada uno de estos subsistemas un sólido rígido. Para cada uno de estos subsistemas de masa m_i , podemos definir la posición de su centro de masas \mathbf{r}_i y la velocidad de su centro de masas, \mathbf{v}_i . La posición y velocidad del centro de masas del sistema total se definen como

$$\mathbf{r}_{CM} = \frac{\sum m_i \mathbf{r}_i}{\sum m_i} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i \quad (1.5)$$

$$\mathbf{v}_{CM} = \frac{\sum m_i \mathbf{v}_i}{\sum m_i} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \quad (1.6)$$

Por otra parte, cuando el sistema se puede considerar como un medio continuo (como es habitual en el estudio de líquidos o gases), se asocia a cada punto

del espacio, \mathbf{r} , una densidad de masa $\rho(\mathbf{r})$ (la masa de un pequeño volumen centrado en ese punto dividida por el volumen en cuestión), y una velocidad $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ (asociada al momento lineal de la masa alrededor de este punto). A partir de estos valores locales de densidad y velocidad en el medio continuo, la posición y la velocidad de traslación del centro de masas del sistema total están dadas por

$$\mathbf{r}_{CM} = \frac{1}{M} \int_V \rho \mathbf{r} dV \quad (1.7)$$

$$\mathbf{v}_{CM} = \frac{1}{M} \int_V \rho \mathbf{v} dV \quad (1.8)$$

Estando la integrales extendidas a todo el volumen V del sistema (o al volumen de control si se trata de un sistema abierto).

De la misma manera, la energía cinética se obtiene integrando sobre todo el volumen las energías cinéticas asociadas a cada punto del sistema; esto es

$$E_{g,k} = \frac{1}{2} \int_V \rho v^2 dV \quad (1.9)$$

La aplicación de esta relación a un sólido rígido que se traslada y rota, proporciona los dos términos de energía cinética (de traslación y de rotación) especificados en 1.3. No es así en otros casos distintos al sólido rígido.

Debe destacarse que esta energía global del sistema está asociada al modo en que realizamos las medidas de posición y velocidad. Para un sólido cuya velocidad del centro de masas es constante, podemos elegir un sistema de referencia que se mueve con esta velocidad y respecto a este sistema la energía cinética de traslación del sólido es nula. A partir de la definición de energía, este valor nulo indica que el sistema no tiene capacidad de realizar un trabajo (o transferir calor) sobre otro que se mueve a su misma velocidad, a expensas de la energía cinética global. Podría realizar un trabajo o transferir calor a expensas de otras contribuciones de la energía, pero no a partir de este término que sería nulo en ambos sistemas cuando se miden las velocidades en el sistema de referencia que se mueve con el centro de masas de uno de ellos.

De la misma manera, para un sólido rígido con una energía potencial dada por 1.4, si elegimos z_0 coincidente con la coordenada vertical del centro de masas del sólido, su energía potencial es nula. Pero en este último caso, la diferencia reside en el valor en que tomamos como energía cero que es

arbitrario (quedando así arbitraria también la posibilidad de energías tanto positivas como negativas para las energías potenciales). Esta discrecionalidad en la elección del cero de energía nos permite apreciar que lo realmente importante no es tanto el valor de la energía que tiene un sistema, sino la diferencia de energías entre dos situaciones (estados) diferentes del sistema, cuando en ambos casos tomamos el mismo sistema de referencia. Esta diferencia de energías entre dos estados diferentes de un sistema es la consecuencia de la realización de trabajo y de la transferencia de calor con el resto.

Ejemplos de varios tipos de energía en sistemas sencillos

Como ejemplos de sistemas y de energías globales podemos considerar un sólido rígido en movimiento (un balón en el aire, una bola de billar sobre la mesa, una cuenta engarzada en una cuerda, como ejemplos de movimientos en 3, 2 y 1 dimensión en cada caso). La estructura del sólido determina su masa M y su momento de inercia I . Cuando el sólido se traslada con velocidad \mathbf{v} y gira con velocidad angular ω , su energía cinética total está dada por 1.3 y su energía potencial por 1.4, siendo estos valores de la energía en general dependientes del tiempo, debido a los cambios en las velocidades de traslación y de rotación del objeto sólido, así como de su posición en el espacio.

Otro ejemplo de sistema podría ser un patinete cayendo por una pendiente, con sus ruedas rodando en la cuesta abajo. En este caso, la energía cinética de traslación y la energía potencial son fáciles de determinar a partir de la velocidad de traslación y de la posición del patinete en cada instante. Pero, puesto que el patinete no gira en su caída por la pendiente, para determinar la energía cinética de rotación, el patinete debe dividirse en subsistemas para tratar independientemente cada una de las partes que rotan (las ruedas). Así, cada rueda contribuye con su energía de rotación en torno a su propio eje a la energía total del patinete.

Como tercer caso, podemos pensar en un cohete ascendiendo en la atmósfera. Si se trata de un cohete sin partes macroscópicas móviles como es el caso de un cohete de propulsión a chorro, la determinación de la energía cinética total se simplifica; pero en cualquier caso la evaluación de la energía cinética 1.9 para los gases que escapan y propulsan al resto del sistema es compleja pues requiere el conocimiento de la densidad y velocidad local en cada punto del chorro de gas en un flujo tan complejo como el creado por la combustión del propelente.

Los ejemplos considerados anteriormente ilustran situaciones en que las energías macroscópicas del sistema son importantes. En cambio, en muchas

aplicaciones prácticas estas energías macroscópicas pueden ser despreciadas, bien porque podemos elegir sistemas de referencia en que son nulas o bien porque los cambios en sus valores a lo largo del tiempo son muy pequeños con respecto a los cambios en la energía interna U del sistema. En cualquier caso, es crucial el poder identificar las energías globales del sistema y sus modificaciones con el tiempo para poder abordar situaciones en que la energía total del sistema sufre cambios que pueden deberse a modificaciones en el valor de E , a intercambios entre distintos tipos de energía del tipo E_g , o a intercambios de energía de tipo global E_g a energía interna de tipo U .

1.2. Energía asociada al sistema a nivel microscópico

Además de la energías indicadas en el apartado anterior, el sistema dispone de una energía interna U asociada a la estructura microscópica del sistema y al movimiento microscópico de las partículas (moléculas, átomos, electrones, núcleos, etc.) que componen este sistema, **cuando referimos este movimiento microscópico al centro de masas del sistema global**. Las propiedades macroscópicas de los sistemas están relacionadas con la estructura microscópica, pero no es necesario un conocimiento detallado de la estructura microscópica de un sistema para resolver la mayor parte de los problemas de intercambio energético. Aunque en las modernas aplicaciones de micromotores puede ser imprescindible el conocimiento de los detalles microscópicos, no son éstas las aplicaciones en que nos centraremos en este curso.

Energía de una molécula

Debido a las fuerzas de interacción entre las moléculas del sistema, podemos poner la energía ε_i de una molécula determinada i como una suma de distintas contribuciones con origen bien diferenciado

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{k,i} + \varepsilon_{p,i} + \varepsilon_{m,i} + \varepsilon_{ext,i} \quad (1.10)$$

siendo ε_k la energía cinética consecuencia del movimiento de la molécula como un todo y de los movimientos de los átomos que la constituyen (esto es, tanto la debida a los movimientos de traslación y rotación de la molécula como la energía asociada a los movimientos de vibración de los átomos alrededor de las posiciones de equilibrio dentro de la molécula), ε_p la energía potencial de

interacción de la molécula con todas las demás moléculas del sistema, ε_m la energía asociada a la configuración de la molécula y a sus componentes (átomos, electrones, núcleos, etc.) y ε_{ext} la energía potencial asociada a la existencia de campos externos (la gravedad de la Tierra, por ejemplo).

Energía interna de un sistema de moléculas

La energía interna del sistema es la suma de las energías de todas las moléculas que le componen, medida en un sistema de referencia en que su centro de masas está en reposo. Es decir

$$U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N (\varepsilon_{k,i} + \varepsilon_{p,i} + \varepsilon_{m,i} + \varepsilon_{ext,i}) \quad (1.11)$$

estando la suma extendida a las N moléculas que constituyen el sistema. El resultado de la suma podemos expresarlo como una suma de las contribuciones debidas a cada uno de los términos de las energías de las moléculas, en la forma

$$U = U_k + U_p + U_m + U_{ext} \quad (1.12)$$

En definitiva, la energía interna total de un sistema U es una suma de distintas contribuciones 1.12, cada una con un origen diferente: U_k debida al movimiento de sus moléculas y de los átomos que las constituyen, U_p procedente de la interacción entre las diferentes moléculas, U_m de las energías moleculares internas debidas a las configuraciones de las moléculas (interacción entre los átomos, energías de los electrones, núcleos, etc.) y U_{ext} debida a la existencia de campos de fuerza externos. Cambios en cualquiera de estos términos provocan modificaciones en la energía interna total del sistema.

En un sistema en equilibrio, la energía interna total U está distribuida entre los distintos términos que aparecen en 1.12 de una manera determinada. En algunos casos, existen procedimientos para cambiar el valor de uno sólo de estos términos (por ejemplo, mediante una reacción química que varía el valor de U_m). Pero este procedimiento acaba, en general, afectando a los demás términos en 1.12. Así, para un sistema aislado, si se produce una reacción química en el sistema (una reagrupación de los átomos que forman sus moléculas en otras estructuras moleculares distintas) varía el valor de U_m , pero puesto que la energía interna total del sistema aislado se mantiene constante, los cambios en U_m llevan obligatoriamente a cambios en otros términos de 1.12 para que la suma permanezca inalterada.

De manera que aunque la energía interna U tenga distintas contribuciones, en general, no puede variarse independientemente uno de los térmi-

nos sin cambiar los demás. Cada uno de los términos de la energía interna U es una función del estado termodinámico del sistema. Cada estado termodinámico está caracterizado por unos valores determinados de los parámetros termodinámicos del sistema (presión p , temperatura T , volumen V , concentración de especies químicas c_i). No todos estos parámetros termodinámicos son independientes, sino que para cualquier sistema la *ecuación de estado* establece una relación entre ellos, pudiendo escribir de forma general la ecuación de estado como

$$p = p(T, V, c_i) \quad (1.13)$$

En el caso de un sistema puro (de un solo componente), la ecuación de estado proporciona la presión en el sistema una vez conocidos la temperatura y el volumen ocupado. Esta ecuación de estado es una manifestación a escala macroscópica de la estructura microscópica del sistema, pero no es el objeto de este tema la obtención de las ecuaciones de estado para distintos tipos de materiales. En lo que sigue, supondremos que la función de estado del sistema es conocida, estando dada bien por una fórmula o bien por unos valores tabulados obtenidos experimentalmente.

De manera que para la energía interna U , se tiene

$$U = U(T, V, c_i) \quad (1.14)$$

y en un sistema puro

$$U = U(T, V) \quad (1.15)$$

Estos parámetros macroscópicos (temperatura, volumen, concentraciones) pueden tener el mismo valor en todo el sistema, dando lugar a una distribución de energía interna uniforme en todo él, o pueden tanto variar de una región a otra como evolucionar con el tiempo. En este segundo caso, si los cambios en la estructura o composición del sistema se producen sobre distancias grandes (comparadas con las escalas microscópicas) y ocurren a tiempos largos (comparados con los tiempos de interacción entre los elementos microscópicos del sistema), se puede hacer uso de la conocida como *hipótesis de equilibrio local*. Mediante esta hipótesis, en cada punto del sistema se toma como valor del parámetro macroscópico (temperatura, volumen específico y composiciones) el que correspondería a un sistema que tuviera (uniformemente en todo él) la misma estructura y composición que existe alrededor de ese punto. De esta manera, todas los parámetros (y por tanto la energía

interna del sistema) pasan a ser funciones de la posición espacial dentro del sistema y del tiempo, pero se sigue cumpliendo en cada punto y en cada instante la función de estado y la relación 1.14.

En la mayor parte de las situaciones prácticas, no se está interesado en conocer con precisión el valor que tiene la energía interna del sistema, sino que el interés reside en poder determinar como varía la energía interna durante los cambios (procesos) que tienen lugar en el sistema. Como no existe una ecuación de estado que sea válida para todos los sistemas, se introduce el concepto de *calor específico molar a x constante* del sistema como la energía en forma de calor por cada mol que hay que transmitir al sistema para que su temperatura varíe un grado, en un proceso en que el parámetro termodinámico x se mantiene constante. Esto es, en un proceso a x constante en que la temperatura del sistema varía una cantidad dT , debido a que el sistema de n moles recibe una cantidad total de calor $\delta Q = n \delta q$, el calor específico molar del sistema es

$$c_x \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_x = \left(\frac{\delta q}{\partial T} \right)_x \quad (1.16)$$

Son de especial interés el *calor específico molar a volumen constante*

$$c_V \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\delta q}{\partial T} \right)_V \quad (1.17)$$

y el *calor específico molar a presión constante*

$$c_p \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\delta q}{\partial T} \right)_p \quad (1.18)$$

conociéndose su cociente

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_V} \quad (1.19)$$

como *coeficiente adiabático* del sistema.

Los calores específicos son propiedades ligadas al material que constituye el sistema. Su valor es *siempre positivo*, pues la energía interna debe aumentar con la temperatura. Si se conoce la relación 1.14 y la ecuación de estado, puede determinarse el valor de estas propiedades térmicas del sistema (c_p , c_V y γ) como funciones de los parámetros termodinámicos del sistema (presión p , temperatura T , volumen V , concentración de especies químicas c_i); pero en general, no se dispone de esta información tan detallada de los sistemas y se

utilizan valores aproximados o valores tabulados obtenidos mediante experimentos. Aunque en las definiciones de estas magnitudes se hace referencia a procesos a presión constante o a volumen constante, su importancia y utilidad va más allá de estos procesos simples, como se verá más adelante.

1.3. Ecuación de estado

1.3.1. El Gas ideal

El modelo más sencillo que podemos hacer de un gas es el denominado gas ideal, cuando el gas está muy diluido (su densidad es muy baja) y la energía potencial de interacción entre las moléculas del gas es despreciable (es mucho menor que la energía cinética total). Para un gas ideal en equilibrio, la ecuación de estado que relaciona las variables termodinámicas del gas; p presión ejercida por el gas, V volumen total ocupado por el gas y T temperatura absoluta, es

$$pV = NkT = nRT \quad (1.20)$$

Siendo N el número de moléculas del gas (número de masas puntuales que componen el gas), k la constante de Boltzmann, n el número de moles y R la constante universal de los gases, relacionados entre sí por el número de Avogadro N_A , tal que

$$N = nN_A \quad R = kN_A \quad (1.21)$$

En términos de la densidad del gas,

$$\rho = \frac{Nm}{V} = \frac{nM}{V} \quad (1.22)$$

(con m la masa de una molécula y M la masa de un mol) la ecuación de estado puede escribirse en la forma

$$\rho = \frac{M}{R} \frac{p}{T} \quad (1.23)$$

Este modelo de gas ideal es una buena aproximación para estudiar el comportamiento de gases a presiones no muy elevadas (aplicándose, en general, a los gases más habituales a presiones próximas a la atmosférica, de ahí su

utilidad pues sirve como un buen modelo del comportamiento de un gas para la mayoría de las situaciones de interés práctico). Pero a presiones muy elevadas, la densidad del gas aumenta y la distancia media entre las moléculas disminuye, de modo que la energía potencial de interacción entre las moléculas se hace importante (se hace del mismo orden que la energía cinética) y debe ser tomada en cuenta para una adecuada descripción energética del gas.

1.4. Energía cinética interna

Una de las contribuciones a la energía interna U es la energía cinética asociada al movimiento de las moléculas y de los átomos dentro de las moléculas, U_k . La forma en que depende esta energía de las variables termodinámicas está condicionada por los movimientos que estén permitidos a las moléculas y a sus átomos. Mientras que en un gas las moléculas se pueden mover por todo el volumen que les está permitido, las moléculas de un sólido sólo pueden moverse oscilando alrededor de unas posiciones fijas dentro del material. En los siguientes apartados se analizan las distintas contribuciones a esta energía cinética interna de los sistemas.

1.4.1. Energía cinética interna de un gas

Las moléculas de un gas se encuentran en continuo movimiento colisionando entre ellas y con las paredes que contienen al gas. La energía de cada molécula está dada por 1.10. La energía cinética, debida al movimiento de la molécula y de los átomos en el interior de la molécula, la podemos expresar como suma de tres contribuciones distintas

$$\varepsilon_k = \varepsilon_{tras} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} \quad (1.24)$$

donde ε_{tras} es la energía cinética de traslación de la molécula, ε_{rot} la energía de rotación de la molécula y ε_{vib} la energía asociada a los movimientos de vibración de los átomos en torno a las posiciones de equilibrio dentro de la molécula. Sumando las energías de todas las moléculas del gas, como se indica en 1.11, se obtiene la energía cinética interna del gas U_k , igual a la suma de tres aportaciones

$$U_k = U_{tras} + U_{rot} + U_{vib} \quad (1.25)$$

La cantidad de energía que está almacenada en las moléculas del gas en cada uno de los posibles modos de movimiento: traslación U_{tras} , rotación U_{rot} y vibración U_{vib} , depende en general de la temperatura, presión y composición del gas. Para su descripción se requiere aplicar los conceptos de mecánica cuántica (que limita los posibles valores de ε_{tras} , ε_{rot} y ε_{vib}) y de la termodinámica estadística (para la distribución de la energía total entre cada modo). Uno de los postulados básicos de la mecánica cuántica es que la energía está cuantizada (en forma de paquetes cuánticos) y así, los distintos estados de movimiento corresponden a valores discontinuos de la energía. Pero los estados de movimiento traslacional tienen energías muy próximas unos de otros; de manera que podemos considerar que la energía cinética de traslación varía de manera continua y aplicar los conceptos clásicos de energía cinética asociada al movimiento de traslación. Sin embargo, los efectos cuánticos son importantes para los estados de rotación y vibración. La distancia energética entre las energías de vibración correspondientes a un estado cuántico de vibración y el estado de vibración de energía más baja (que tomamos como de energía nula) puede ser muy grande (respecto a la energía disponible en el sistema por molécula) y en este caso, el primer estado de vibración excitada no se alcanza nunca, quedando congelada la vibración en su estado fundamental. Cuando la energía disponible por molécula aumenta (esto es, cuando aumenta la temperatura del gas) los modos de rotación y vibración comienzan a poder alcanzar niveles energéticos más altos y se termina alcanzando el límite clásico en que estas energías también pueden ser consideradas como variables continuas y no cuantizadas.

1.4.1.1. Gas ideal de esferas duras

Un modelo microscópico simplificado de un gas ideal, conocido como gas de esferas duras, es un conjunto de N partículas esféricas de masa m que no tienen energía potencial de interacción entre ellas, pero pueden chocar entre sí debido a su tamaño. Para un gas de estas características encerrado en una caja, podemos definir la posición y velocidad del centro de masas según 1.5 y 1.6, respectivamente. Cuando la caja que encierra el gas está inmóvil, la velocidad así definida es nula y las velocidades de cada molécula quedan así referidas a la velocidad relativa al centro de masas del sistema (el gas en su conjunto). En este modelo simplificado, la energía interna del gas U es simplemente la suma de las energías cinéticas de todas estas esferas duras

$$U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{tras} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (1.26)$$

Estando la suma extendida sobre todas las esferas que constituyen el gas. Si todas las moléculas son idénticas (basta con que tengan la misma masa), la relación anterior se simplifica a

$$U = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad (1.27)$$

La teoría cinética de estos modelos de gases indica que cuando el gas de esferas duras está en un estado de equilibrio, su energía interna está relacionada con la temperatura en la forma

$$U = \frac{3}{2} N k T = \frac{3}{2} n R T \quad (1.28)$$

Así, la temperatura absoluta es una medida de la energía almacenada por el gas a nivel microscópico. Cuando la energía interna está dada por la relación anterior, resulta

$$c_V = \frac{3}{2} R = 12'472 \text{ J/mol K}; \quad c_p = \frac{5}{2} R = 20'786 \text{ J/mol K}; \quad \gamma = \frac{5}{3} \quad (1.29)$$

Estos valores para la energía interna del gas, calores específicos molares y coeficiente adiabático son una buena aproximación para los gases monoatómicos (por ejemplo, helio o argón) para los que la única energía cinética es la asociada al movimiento de traslación de los átomos.

1.4.1.2. Gases ideales poliatómicos

El gas de esferas duras es el modelo más sencillo de un gas ideal en el que las moléculas no tienen ninguna estructura. Para moléculas más complejas que simples átomos, además de la energía cinética de traslación, deben tenerse en cuenta la energía cinética de rotación de la molécula y la energía debida a las vibraciones de los átomos en torno a sus posiciones de equilibrio en los enlaces moleculares. De manera que la energía cinética interna del gas viene dada por la expresión 1.25, donde U_{tras} es la energía interna resultante de la suma de las energías cinéticas de traslación de las moléculas que sigue estando dado por 1.28, U_{rot} la energía interna del gas debida a las energías cinéticas de

rotación de las moléculas y U_{vib} las contribuciones a la energía interna debido al movimiento de vibración de los átomos (suma de las energías cinéticas y potenciales de vibración).

Para un gas ideal en equilibrio, cada una de estas contribuciones depende de la temperatura absoluta del gas, de manera que puede escribirse

$$U = n \int c_V dT \quad (1.30)$$

En general, el calor específico (que es siempre positivo) aumenta con la temperatura, pues los modos de energía rotacional y vibracional se activan y se hacen cada vez más importantes según aumenta la temperatura. Debido a este comportamiento, es de esperar que el calor específico de los gases sea mayor cuanto más compleja sea su estructura molecular, lo cual es cierto en términos generales. Los gases triatómicos (CO_2 , NO_2 , H_2O) tienen un calor específico mayor que los diatómicos (H_2 , O_2 , N_2 , CO) y éstos, a su vez, tienen un calor específico mayor que los monoatómicos (He , Ne , Ar , H -monoatómico, O -monoatómico). Además, los calores específicos de los gases triatómicos varían más fuertemente con la temperatura que los de los gases diatómicos, pues el número de modos de rotación y vibración que se activan aumenta con la temperatura.

Un gas se denomina *gas perfecto* cuando sus calores específicos son independientes de la temperatura. En este caso, de la relación 1.30, se obtiene

$$U = n c_V (T - T_0) + U_0 \quad (1.31)$$

siendo T_0 y U_0 unos valores de referencia, que muy a menudo, como estaremos interesados en variaciones de energía entre estados diferentes del sistema y no en el valor absoluto de la energía del sistema, pueden tomarse iguales a cero.

1.4.2. Energía cinética interna de un sólido y de un líquido

A nivel microscópico un sólido está compuesto por moléculas ligadas entre sí, pero que no permanecen estáticas, sino que vibran alrededor de unas posiciones medias de equilibrio. El modelo más sencillo de un cuerpo sólido es un conjunto de masas (esferas duras) unidas por resortes que representan las fuerzas intermoleculares que mantienen la estructura del sólido. La

energía interna de este conjunto de masas (enlazadas por muelles) se debe a las vibraciones en torno a las posiciones de equilibrio de estas masas que llevan asociada una energía cinética de vibración y una energía potencial de vibración.

Además de estas vibraciones, si las moléculas que constituyen el sólido no son monoatómicas, cada esfera (molécula) puede sustituirse por un conjunto de pequeñas masas (átomos) unidos por otro segundo tipo de resortes mucho más cortos que representan las fuerzas que mantienen unidos los átomos en cada molécula. Las energías (cinética y potencial) asociadas a estas vibraciones de los átomos en torno a las posiciones medias dentro de las moléculas también contribuyen a la energía interna del sólido. Pero dado que las temperaturas a las que los materiales son sólidos no son muy altas, estos modos de vibración atómica suelen estar congelados en sus niveles fundamentales (véase la discusión sobre efectos cuánticos para estos modos en el apartado de energía cinética de gases).

Por último, la energía interna asociada con los líquidos se debe a las interacciones de corto alcance entre las moléculas vecinas en el líquido. Las moléculas del líquido al igual que las del gas no se mantienen unidas a las mismas moléculas vecinas a lo largo del tiempo. A tiempos cortos, se puede simular la dinámica de las moléculas del líquido como la de un sólido, con una energía potencial de interacción de las moléculas con sus vecinas, pero a diferencia de las del sólido, las fuerzas intermoleculares no son suficientemente intensas como para mantenerlas ligadas y las moléculas escapan de sus vecinas acercándose a otras. En un líquido en reposo, a tiempos cortos las moléculas están afectadas por sus vecinas más próximas (al igual que un sólido), pero a tiempos largos van escapando (rompiendo los distintos resortes) de sus vecinas y recorren todo el volumen permitido al líquido (como hacen las moléculas de un gas).

Para sólidos y líquidos, los calores específicos aumentan generalmente con la temperatura y están poco influenciados por la presión (siendo una excepción destacable el mercurio que muestra un calor específico a presión constante que disminuye con la temperatura).

1.5. Energía potencial interna

Además de las contribuciones anteriores a la energía interna debida a los movimientos de las moléculas y de sus átomos, existen otros términos en la

energía interna U . En la relación 1.12, el término de energía potencial de interacción entre las moléculas U_p es complejo de calcular, pues depende de las distancias relativas entre todas las moléculas del sistema. Si se toma el cero de la energía potencial de interacción cuando dos moléculas se encuentran infinitamente alejadas entre sí, la energía potencial de interacción total U_p es negativa y se hace tanto más negativa (es decir, siendo negativa, aumenta en valor absoluto) cuanto menor sea el volumen ocupado por el sistema. Para un gas esta energía tiende por tanto a anularse (desde valores negativos) según aumenta el volumen del recipiente (disminuye la densidad del gas).

Esta energía potencial es así muy dependiente del volumen del sistema, siendo responsable directa de algunos efectos o contribuyendo a otros, como:

- *Enfriamiento adiabático* de un gas (no ideal) al expandirse. Al ocupar un mayor volumen un gas, aumenta esta energía potencial de interacción entre las moléculas. Si durante la expansión el gas no intercambia energía con el exterior, la conservación de la energía implica que la energía cinética disminuye y por tanto, según 1.30, la temperatura del gas desciende al expandirse. Este enfriamiento adiabático juega un gran papel en la dinámica atmosférica, pues cuando una corriente de aire asciende rápidamente en la atmósfera se ubica en regiones de menor presión y en consecuencia se expande hasta igualar su presión con el entorno; si el movimiento ascendente no es muy lento, el aire no tiene tiempo de intercambiar energía en forma de calor con el nuevo entorno y, el aire ascendente al expandirse se enfría.
- Contribución al calor latente necesario para realizar un cambio de fase en una sustancia. Cuando se alcanza la temperatura de equilibrio entre dos fases de una sustancia (por ejemplo, el líquido y el vapor de agua pura) hay que suministrar una energía adicional para transformar una cierta cantidad de sustancia desde la fase líquida a la fase de vapor. El calor necesario para transformar un mol de sustancia de fase líquida a fase vapor se denomina *calor latente de vaporización molar*. Esta energía en forma de calor se necesita para aportar al sistema la diferencia de energía potencial interna de un mol en cada fase, al ocupar un menor volumen el líquido, la energía potencial interna es menor en el líquido que en el gas; debe recordarse que la energía potencial es nula en el gas muy diluido (ideal) y negativa en otro caso, aumentando en valor absoluto según disminuye la distancia media entre las moléculas; esto

es, según aumenta la densidad. Pero, no es ésta la única energía que hay que aportar al sistema para que se produzca el cambio de fase, también hay que suministrarle la energía necesaria para que pueda realizar el trabajo requerido para aumentar el volumen del sistema frente a la presión exterior (un mol de vapor ocupa un volumen mucho mayor que un mol de la misma sustancia en fase líquida y el cambio de volumen requiere la realización de un trabajo de expansión). El calor latente es la suma de estas contribuciones (cambio en la energía potencial interna y trabajo realizado contra las fuerzas debidas al exterior).

En los ejemplos de gases de los apartados anteriores se ha despreciado el término de energía potencial de interacción entre las moléculas del gas. Esta aproximación de gas ideal es adecuada para gases a presiones bajas y moderadas, pero deja de ser válida a presiones altas cuando las moléculas están más cercanas unas a otras y sienten la energía potencial de interacción de sus vecinas próximas.

Por tanto, para los gases reales (cuando la energía potencial entre las moléculas deja de ser despreciable), líquidos y sólidos, además de las distintas contribuciones a la energía interna debida a los movimientos de los átomos, deben tenerse en cuenta las contribuciones de energía potencial debidas a las fuerzas de interacción entre las moléculas.

1.6. Energía interna molecular

Otro de los términos de la energía de un sistema 1.12, es el término U_m , la energía interna molecular debida a su estructura y a sus constituyentes. Este término depende de la composición del sistema, pero no de la temperatura ni de la presión. De modo que en aquellos sistemas en que no se producen cambios en la composición del material, U_m tiene un valor constante que puede tomarse como nulo con un simple cambio en el valor de la energía de referencia.

En general, podemos poner esta energía en la forma de una cascada con contribuciones debidas a estructuras cada vez más profundas del material, como

$$U_m = U_{quim} + U_{electrones} + U_{nuc} + U_{subnuc} \quad (1.32)$$

El primer término U_{quim} es la energía ligada al enlace de los átomos en la molécula que juega un papel esencial en las reacciones químicas, el segundo término $U_{electrones}$ asociado a la nube electrónica de los átomos, U_{nuc} a la estructura de los núcleos de los átomos de la molécula y U_{subnuc} la energía asociada a los componentes subnucleares (protones, neutrones y quarks). En ausencia de reacciones químicas, de reacciones nucleares o de modificaciones de la nube electrónica, no cambia la composición del material y estos términos no juegan ningún papel pudiendo tomarse como nulos (estas contribuciones a la energía no se modifican, manteniéndose constantes y puede elegirse el cero de energía para que esta constante sea nula). En cambio, algunos de estos términos juegan un papel crucial en determinados casos. Así,

- U_{quim} es determinante cuando se producen reacciones químicas.
- $U_{electrones}$ tiene que ser considerada cuando se produce algún cambio en la estructura de la nube electrónica. Por ejemplo, debido a saltos de los electrones entre niveles energéticos, causados por la absorción o emisión de radiación; o debido a los cambios inducidos por la presencia de campos eléctricos externos.
- U_{nuc} debe ser tenida en cuenta cuando ocurren reacciones nucleares.

En concreto, cuando tienen lugar reacciones químicas se producen cambios en la estructura del material a nivel molecular. Los átomos se separan y agrupan en nuevas formas moleculares. Por ejemplo, en la reacción química esquematizada por



dos moléculas de hidrógeno reaccionan químicamente con una de oxígeno, separándose los átomos de hidrógeno y los de oxígeno de las moléculas originales, reagrupándose los átomos para formar dos moléculas de agua. La estructuración de los átomos en las moléculas de agua tiene asociada una energía de enlace químico diferente a la suma de las energías de las estructuraciones de los átomos en las moléculas originales. Cuando la energía de enlace asociada a los productos es menor que la suma de las energías de enlace de los reactantes, la reacción es exotérmica pues libera energía. Cuando la energía de enlace de los productos es superior que la de los reactantes, la reacción química es endotérmica y requiere el aporte de energía para que tenga lugar.

Por otra parte, en procesos de ionización, se separan algunos electrones de los átomos, apareciendo iones y electrones en el sistema. O bien, en procesos de excitación electrónica, algunos electrones pueden pasar a niveles de energía elevados (respecto a sus niveles de energía fundamental). Para este tipo de procesos que involucran a los electrones en los átomos, el término $U_{electrones}$ debe ser incluido en los balances energéticos.

Por último, en las reacciones nucleares se producen cambios en la estructura nuclear de los átomos y el término U_{nuc} juega un papel determinante. Estas reacciones nucleares pueden ser de ruptura y desintegración de los núcleos (origen de la energía de fisión de las centrales nucleares actuales) o de reagrupamiento de núcleos ligeros para formar uno más pesado (energía de fusión nuclear, aún en fase de estudio en prototipos de aceleradores). Hoy en día no se dispone de conocimientos científicos, ni de medios técnicos, para profundizar en el uso de la energía U_{subnuc} , correspondiente a la estructura de los constituyentes del núcleo atómico (quarks que conforman los protones y neutrones); de modo que en lo que sigue dejaremos de tener en cuenta este término U_{subnuc} , dada su carencia de importancia práctica.

1.7. Resumen de energías

En definitiva y como resumen de los apartados anteriores, a cada estado de un sistema se le asocia una energía (una capacidad de realizar trabajo y transferir calor al exterior) que tiene contribuciones diferentes (cada una dependiente de distintos parámetros), tal que la energía total del sistema está dada por:

$$E = E_{g,k} + E_{g,p} + U_{tras} + U_{rot} + U_{vib} + U_p + U_{quim} + U_{electrones} + U_{nuc} + U_{subnuc} + U_{ext} \quad (1.34)$$

Los dos primeros términos corresponden a la energía asociada al comportamiento ordenado del sistema considerado globalmente o al comportamiento ordenado de subsistemas globales (partes del sistema de gran tamaño, no de escala microscópica). E_{gk} es la energía cinética del movimiento global del sistema o de subpartes del sistema, depende así de las velocidades de traslación y rotación del centro de masas del sistema o de subsistemas. E_{gp} es la energía potencial del sistema, o de subpartes no microscópicas, debida a su situación en campos externos (gravedad, campos eléctricos, campos magnéticos), depende pues de su posición dentro de estos campos externos y de propiedades del sistema como su masa, carga eléctrica, momento magnético.

Los restantes términos corresponden a la energía almacenada en niveles microscópicos cada vez más profundos en la estructura del material que compone el sistema. Dependiendo del nivel (molecular, atómico, nuclear, subnuclear) en que se almacena esta energía depende de parámetros diferentes; de manera que, cuando algunos de estos parámetros no cambian, no es preciso tener en cuenta los términos de energía que dependen de ellos.

En la escala molecular hay energía almacenada en el movimiento y en la interacción intermolecular, dependiendo esta energía de las variables termodinámicas, temperatura, volumen y composición. Tres contribuciones U_{tras} , U_{rot} y U_{vib} debidas cada una a los movimientos de traslación y rotación de las moléculas y a las vibraciones de los átomos dentro de la molécula que dependen principalmente de la temperatura del sistema. El término U_p está ligado a la energía potencial de interacción de las moléculas entre sí.

A continuación están los términos de U_m debidos a la estructura y composición química de las moléculas. U_{quim} la energía asociada a los enlaces de los átomos en las moléculas, $U_{electrones}$ correspondiente a los estados cuánticos de los electrones en las nubes electrónicas atómicas, U_{nuc} la energía de los protones y neutrones en los núcleos, U_{subnuc} las energía internas de estos protones y neutrones.

Por último, la existencia de campos externos pueden contribuir a términos energéticos U_{ext} que dependen de la posición de las moléculas dentro del campo y de propiedades como masa molecular, carga eléctrica, momento dipolar, momento magnético.

En los procesos que se producen en el sistema, debidos a cambios en las condiciones externas o a modificaciones internas del sistema, no es preciso seguir las variaciones que se producen en cada uno de estos términos de la energía. Cuando en un proceso no cambian los parámetros de los que depende alguna de estas contribuciones, con una mera definición de dónde se sitúa el cero de esta energía, se cancela este término que no participa en el proceso y deja de ser tenido en cuenta. Así, U_{subnuc} no se considera en ninguna aplicación de interés práctico, U_{nuc} no debe tenerse en cuenta salvo cuando se produzcan reacciones nucleares (centrales nucleares), $U_{electrones}$ no cuenta si no hay procesos de excitación electrónica o de ionización de los átomos. Tampoco se precisa detallar el valor de U_{quim} si no hay reacciones químicas. Por último, si no se producen cambios en el volumen ni en la temperatura del gas, los términos de energía interna U_k (que engloba las contribuciones U_{tras} , U_{rot} y U_{vib}) y U_p no varían. Aún así, en el estudio de cualquier aplicación conviene tener en mente que hay otros términos energéticos que no se están considerando y asegurarse que no se producen modificaciones en el sistema que requieran la inclusión de dichos términos en la evaluación de los cambios de energía del sistema.