

ENERGÍA INTERNA DE UN SISTEMA EN AUSENCIA DE FUERZAS EXTERNAS

Para cualquier sistema (sólido, líquido o gas), en ausencia de campos o fuerzas externas, la energía interna total del sistema es la suma de las energías cinéticas de las moléculas más la energía potencial debida a la interacción entre las moléculas del material.

$$U = U_k + U_p \quad (1)$$

Con las velocidades de las moléculas medidas respecto al centro de masas del sistema.

Toda la discusión que sigue a continuación se refiere a sistemas clásicos en equilibrio, es decir, a temperaturas suficientemente altas como para que los efectos cuánticos sean despreciables, de manera que las energías cinéticas y potenciales de las moléculas del sistema toman valores continuos.

SISTEMA DE DOS MOLÉCULAS

Para ilustrar la interacción entre moléculas, consideramos el caso más sencillo de un sistema formado por dos únicas moléculas. La energía total del sistema es

$$U = \varepsilon_{k,1} + \varepsilon_{k,2} + \varepsilon_p \quad (2)$$

Siendo $\varepsilon_{k,1}$ y $\varepsilon_{k,2}$ la energía cinética de la molécula 1 y 2, respectivamente y ε_p la energía potencial de interacción entre ambas que depende de la distancia a la que se encuentran entre sí. Las velocidades que aparecen en las energías cinéticas de cada molécula en (2) son las relativas al centro de masas del conjunto. Con bastante generalidad se puede tomar que la dependencia de ε_p con la distancia r que separa las dos moléculas es de la forma representada esquemáticamente en la siguiente figura 1.

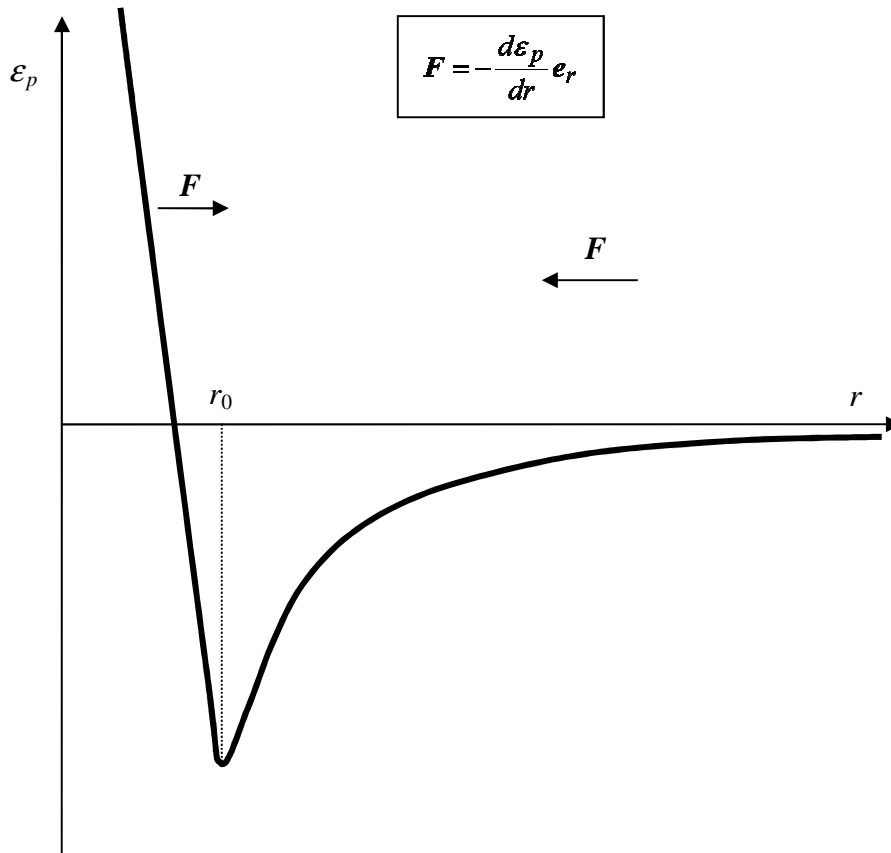


Figura 1. Dependencia de la energía potencial de interacción entre dos moléculas en función de la distancia r a la que se encuentran entre sí, $\varepsilon_p(r)$ y sentido de la fuerza de interacción \mathbf{F} en cada región.

En esta representación, se ha tomado el valor cero de la energía potencial cuando las moléculas no interaccionan (están muy alejadas). En la figura se observa que, dada esta elección del cero de energías potenciales, hay un rango de distancias para las que ε_p es negativa.

En el sistema de dos moléculas, cada una de ellas está sometida a un campo de interacción del tipo mostrado en la figura 1, con el origen en la otra molécula. Así, la molécula 1 está sometida a una fuerza causada por la presencia de la molécula 2, dada por

$$\mathbf{F}_{12} = -\frac{d\varepsilon_p}{dr} \mathbf{e}_{r1} \quad (3)$$

Siendo r la distancia entre las moléculas y \mathbf{e}_{r1} el vector unitario según la dirección que las une y con sentido desde la molécula 2 a la molécula 1.

Igualmente, la molécula 2 está sometida a una fuerza causada por la molécula 1 y dada por

$$\mathbf{F}_{21} = -\frac{d\varepsilon_p}{dr} \mathbf{e}_{r2} = -\mathbf{F}_{12} \quad (4)$$

Puesto que por geometría $\mathbf{e}_{r1} = -\mathbf{e}_{r2}$. Es decir, \mathbf{F}_{21} es igual en intensidad pero de sentido contrario a \mathbf{F}_{12} , como requiere la tercera ley de Newton. Estas fuerzas de interacción son fuerzas interiores en el sistema y dan como resultante una fuerza total $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{12} + \mathbf{F}_{21}$ que es nula y, por tanto, no cambia el momento del centro de masas del conjunto, solo modifica las velocidades de cada molécula respecto al centro de masas.

A partir de la gráfica en la figura 1, se observa que cuando las moléculas se encuentran a una distancia r mayor que r_0 (correspondiente al mínimo de ε_p), la energía potencial de interacción aumenta con r ($d\varepsilon_p/dr > 0$) y, por tanto, las fuerzas \mathbf{F}_{12} y \mathbf{F}_{21} tienen sentido contrario a los respectivos vectores \mathbf{e}_r ; esto es, están dirigidas hacia valores decrecientes de r , luego son fuerzas atractivas que tienden a disminuir la distancia entre las moléculas. En cambio, cuando las dos moléculas se encuentran a distancias cortas, menores que r_0 para la cual ε_p es mínimo, la fuerza sobre cada molécula es repulsiva puesto que tiene sentido positivo (tiende a aumentar el valor de r y a separar las moléculas).

Interacción y conservación de la energía interna (en ausencia de fuerzas exteriores)

La acción de estas fuerzas interiores tampoco modifica la energía total (2) del par de moléculas que podemos escribir en la forma

$$U = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + \varepsilon_p(r) = \frac{1}{2} m_1 (\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_1) + \frac{1}{2} m_2 (\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{v}_2) + \varepsilon_p(r) \quad (5)$$

Si derivamos esta relación con respecto al tiempo, resulta

$$\frac{dU}{dt} = m_1 \mathbf{v}_1 \cdot \frac{d\mathbf{v}_1}{dt} + m_2 \mathbf{v}_2 \cdot \frac{d\mathbf{v}_2}{dt} + \frac{d\varepsilon_p}{dr} \frac{dr}{dt}$$

Teniendo en cuenta la segunda ley de Newton, $\mathbf{F}_{12} = m_1 \frac{d\mathbf{v}_1}{dt}$; $\mathbf{F}_{21} = m_2 \frac{d\mathbf{v}_2}{dt}$ y tomado r como el módulo del vector que va desde la molécula 2 hasta la molécula 1, podemos escribir esta derivada en la forma

$$\frac{dU}{dt} = \mathbf{F}_{12} \cdot \mathbf{v}_1 + \mathbf{F}_{21} \cdot \mathbf{v}_2 + \frac{d\varepsilon_p}{dr} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{e}_{r1} \quad (6)$$

Puesto que el cambio por unidad de tiempo en la distancia entre las moléculas es igual a la diferencia entre las componentes de sus velocidades según la línea que las une; esto es

$$\frac{dr}{dt} = (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{e}_{r1} \quad (7)$$

Como el potencial es conservativo, haciendo uso en (6) de las relaciones (3) y (4) se comprueba fácilmente que

$$\frac{dU}{dt} = 0 \quad (8)$$

Es decir, la acción de estas fuerzas de interacción modifica la velocidad de las moléculas pero la energía interna total (2) se mantiene constante.

Energía interna del par de moléculas

Como las velocidades se miden en el centro de masas, se verifica en todo instante que

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = 0 \quad ; \quad \text{esto es} \quad v_2 = -\frac{m_1}{m_2} v_1 \quad (9)$$

De modo que la energía del conjunto (relaciones 2 o 5) también puede ponerse como

$$U = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + \varepsilon_p = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right) + \varepsilon_p \quad (10)$$

Es decir, la energías cinética y potencial del sistema de dos moléculas están respectivamente dadas por

$$U_k = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right) \quad (11)$$

$$U_p = \varepsilon_p(r) \quad (12)$$

A continuación, se analiza el comportamiento del par de moléculas dependiendo del valor de la energía total (10).

DOS MOLÉCULAS DE UN GAS REAL

A efectos ilustrativos, consideremos el caso de dos moléculas que se mueven según la línea que las une. Los resultados a continuación son válidos para velocidades cualesquiera pero esta simplificación nos facilita trabajar únicamente con magnitudes escalares (los módulos de las velocidades de las moléculas y la distancia entre ellas).

En ausencia de fuerzas externas, la energía total del sistema de dos moléculas (10) se mantiene constante cuando varía la distancia entre ellas. Sea esta energía el nivel de la línea horizontal roja de la figura 2. Por tanto, la distancia desde la curva $\varepsilon_p(r)$ hasta la energía total (línea roja horizontal) es la energía cinética (11) del conjunto de las dos moléculas. Consideremos que inicialmente las moléculas están muy alejadas entre sí y se acercan según la línea que las une (tal que su distancia inicial corresponde a la posición 1 en la gráfica superior de la figura 2), la fuerza de interacción tiende a acercarlas disminuyendo r ; por tanto, en este acercamiento disminuye U_p (12) y aumenta su energía cinética U_k (11). Este proceso de aceleración continúa hasta que las moléculas llegan a situarse a una distancia correspondiente al mínimo de ε_p (posición 2) pues hasta ese punto la fuerza está en el mismo sentido que la velocidad de las moléculas, luego la aceleración aumenta el módulo de las velocidades y, por ello, la energía cinética aumenta según disminuye la potencial. Pero desde la posición 2 del mínimo de ε_p , la fuerza es de sentido contrario a las velocidades, la aceleración tiende a disminuir el módulo de la velocidad de cada molécula y la energía cinética (11) disminuye según aumenta la energía potencial ε_p (como se aprecia en el punto 3). Esta disminución de U_k continúa hasta el punto (r_{min}) donde la línea horizontal (de energía total) corta la curva de ε_p . En este punto U_k es nula, las moléculas se detienen, pero siguen estando sometidas en ese punto a la fuerza de repulsión (positiva) que las empuja alejándolas mutuamente. Esta r_{min} es pues la distancia de máximo acercamiento entre las moléculas.

Desde esta distancia mínima (r_{min}) la gráfica inferior muestra la evolución de las contribuciones a la energía del sistema de dos moléculas según se alejan. La fuerza sobre cada molécula tiene la dirección de su velocidad hasta el valor mínimo de ε_p y las moléculas aumentan su velocidad y con ello su energía cinética hasta llegar al mínimo de ε_p donde la energía cinética (11) alcanza un máximo. A partir de esa distancia de separación, la fuerza es atractiva y contraria a la velocidad, las moléculas se deceleran disminuyendo su energía cinética. Pero aunque la energía cinética siga disminuyendo, la fuerza de atracción no es capaz de retener las moléculas una cerca de otra y se alejan indefinidamente.

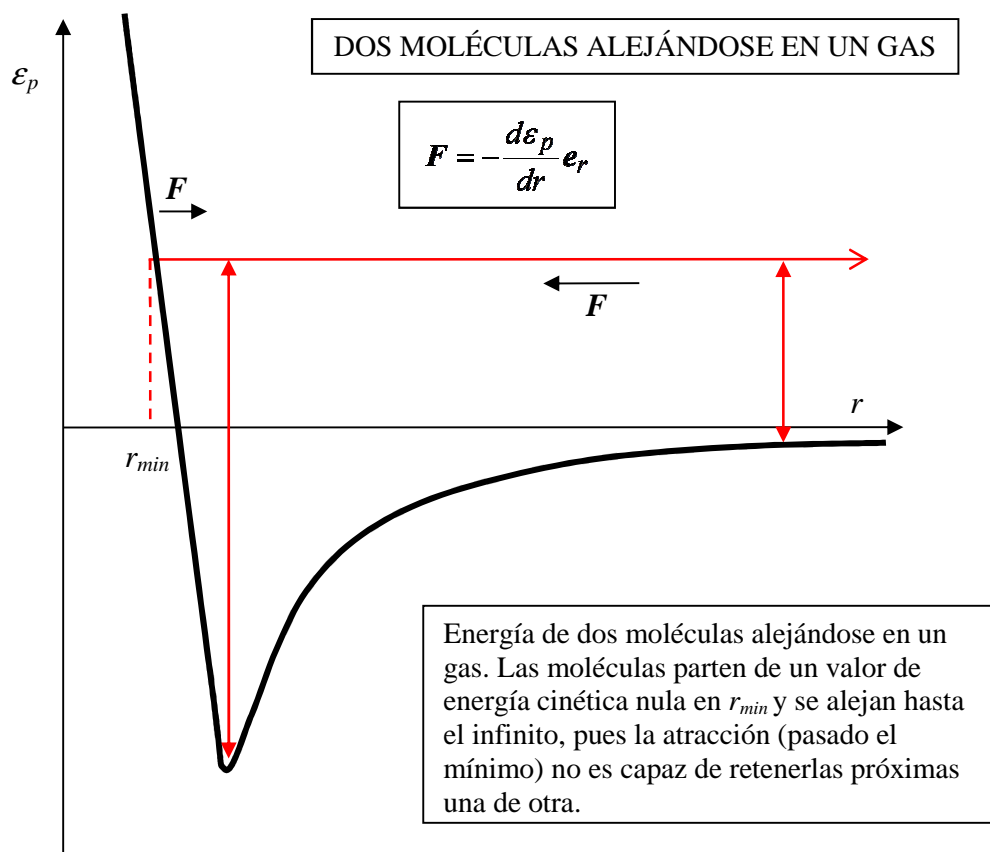
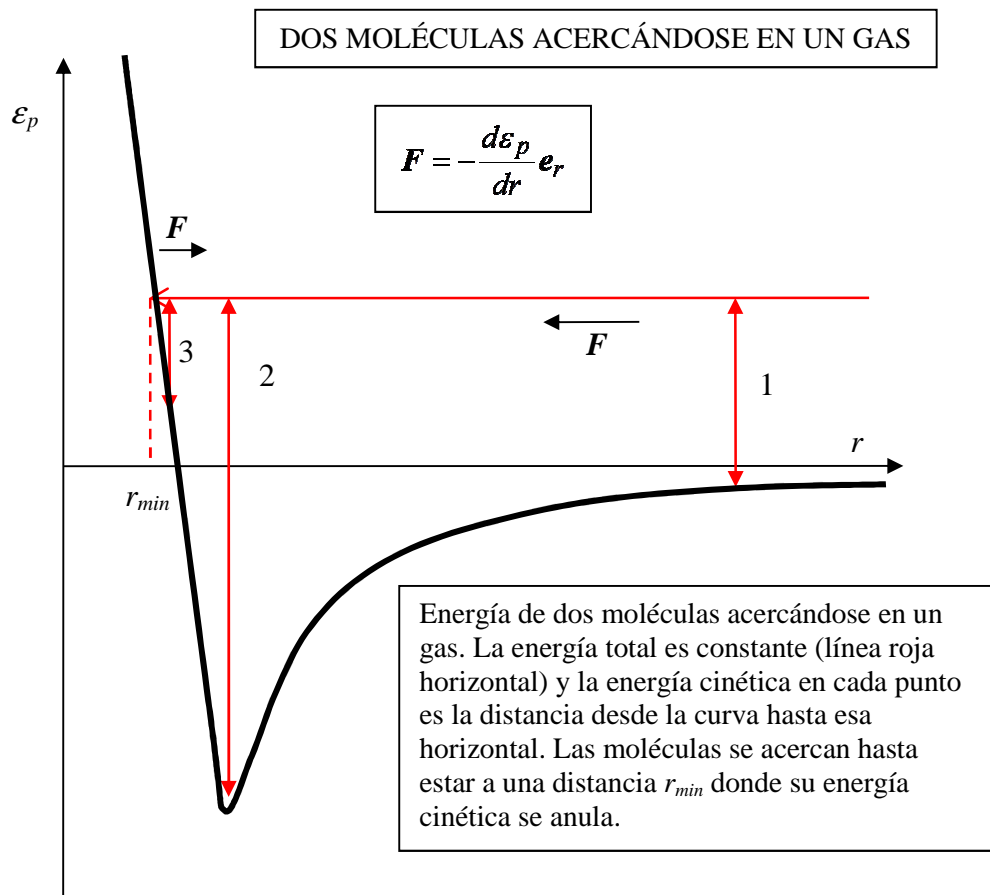


Figura 2. Energía cinética y potencial de dos moléculas en un gas, con las moléculas moviéndose según la línea que las une y acercándose (figura superior) o alejándose (figura inferior).

ENERGÍA DE UN GAS REAL

En un gas real con un gran número de moléculas N , en ausencia de fuerzas externas, la energía total del gas es constante e igual a la suma de energías cinéticas más potenciales de interacción de estas moléculas. La energía potencial global del gas es a su vez igual a la suma de los valores correspondientes a la interacción entre cada par de moléculas del gas, pudiendo ponerse

$$U = U_k + U_p = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k,i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \varepsilon_p(r_{ij}) \quad (13)$$

Siendo r_{ij} la distancia entre la molécula i y otra molécula j del gas. Cuando todas las moléculas son iguales, la expresión anterior puede promediarse sobre el conjunto de moléculas y ponerse como

$$U = N \overline{\varepsilon_k} + N(N-1) \overline{\varepsilon_p} \quad (14)$$

Con la energía cinética total (primer término en 14) igual a N veces la energía cinética media por molécula $\overline{\varepsilon_k}$ y la energía potencial media de dos moléculas del gas (del segundo término en 14) dada por

$$\overline{\varepsilon_p} = \varepsilon_p(\tilde{r}) \quad (15)$$

Siendo \tilde{r} del orden de la distancia media entre dos moléculas del gas.

Como en un gas las moléculas se encuentran en media muy alejadas unas de otras (esta distancia media es muy grande respecto a la distancia r_0), la energía potencial media (15) es negativa (véase la figura 1). Cuando el gas se expande, aumenta la distancia media entre las moléculas y, según se aprecia en la figura 1, al aumentar la distancia de separación, la energía potencial por la interacción entre cada dos moléculas aumenta. Para el sistema en su conjunto U_p es negativa y disminuye en valor absoluto, luego aumenta su valor. Si al expandirse el gas no recibe energía en forma de calor, al aumentar su volumen aumenta U_p , luego U_k disminuye y como esta energía cinética está directamente relacionada con la temperatura, el gas se enfría al expandirse.

Esto es lo que ocurre cuando un gas escapa de un recipiente a gran presión hacia el exterior a presión menor: se enfría. Tal es el caso del gas en el interior de un mechero (que notamos está más frío al salir, cuando en el interior del mechero está a T ambiente) o el gas que sale de un atomizador (un bote de espuma de afeitar cuando ya no queda espuma y sólo sale gas).

DOS MOLÉCULAS EN UN ESTADO LIGADO

El caso de dos moléculas en un estado ligado se representa en la figura 3. La interacción mantiene las moléculas unidas a una distancia media, pero la distancia de separación entre las moléculas está oscilando entre una distancia mínima (r_{min}) y una máxima (r_{max}). La energía total del sistema es negativa con esta elección del cero de la energía potencia en el infinito, pero si tomamos el cero de la energía potencial en el mínimo de ε_p , la energía total es la distancia vertical de ese mínimo a la línea roja horizontal mientras que la energía potencial es la altura desde el mínimo hasta la curva de energía potencial y la altura desde esta curva hasta la línea roja horizontal es la energía cinética. La fuerza de interacción entre moléculas es mayor que en un gas, pues la fuerza (que es la pendiente de ε_p) es mayor cerca del mínimo de ε_p .

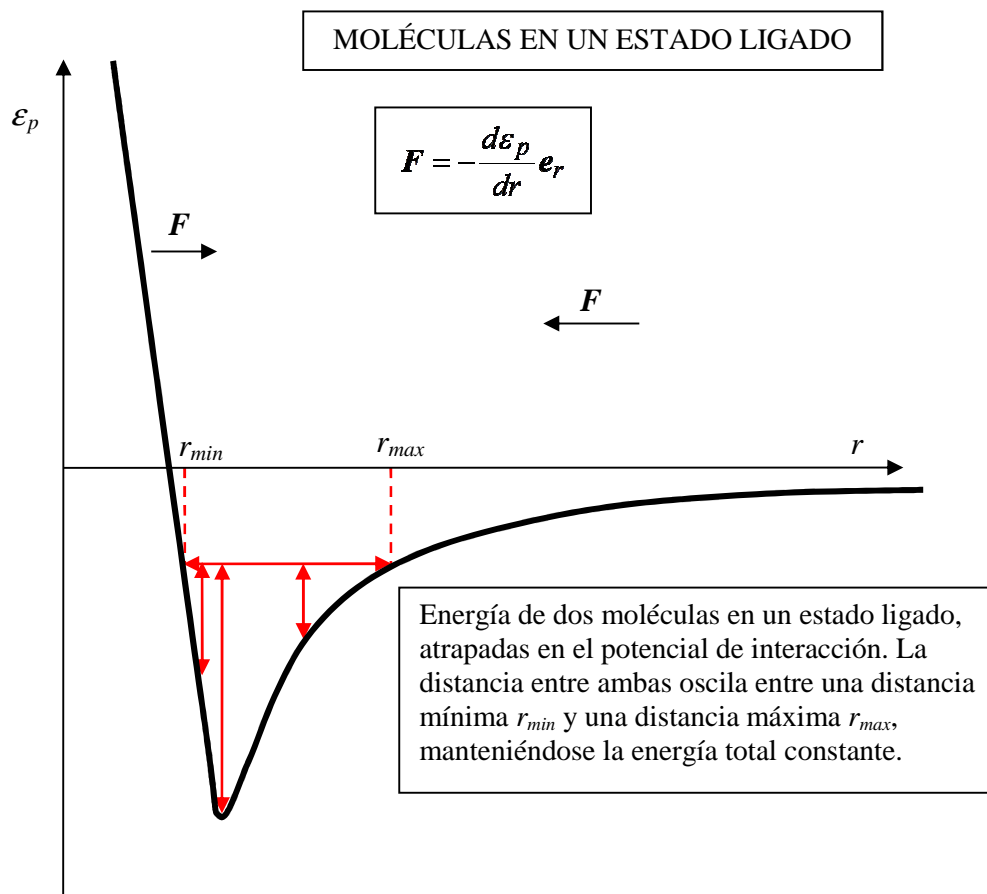


Figura 3. Energía cinética y potencial de dos moléculas en un estado ligado, con la distancia entre las moléculas oscilando en torno a una cierta distancia media.

ENERGÍA DE UN SÓLIDO

En el caso de un sólido, las moléculas se encuentran todas ligadas unas a otras en los pozos de potencial creados por la interacción con todas sus vecinas. El resultado de la interacción es la formación de pozos situados en los nodos de redes periódicas (las redes cristalinas). Así en un sólido unidimensional, la representación gráfica de la serie de pozos puede asimilarse a una función seno, estando ocupados los valles por moléculas con una energía total insuficiente para escapar de ellos. Ahora bien, su energía cinética es importante, porque al igual que en el estado ligado de la figura 3, las moléculas están oscilando alrededor del mínimo del pozo. En el caso más sencillo, podemos considerar que cada molécula de un sólido realiza un movimiento armónico, en torno al mínimo de energía potencial, dependiendo la amplitud media (A) de este movimiento de la temperatura absoluta. En un movimiento armónico (con una fuerza recuperadora $F = -Kx$, siendo K la constante elástica y x la separación del punto de equilibrio; esto es, la separación del mínimo de energía potencial), la energía cinética media es $KA^2/4$ y la energía potencial media (por encima del valor del mínimo) es también igual a $KA^2/4$. En el movimiento armónico la energía total del móvil (suma de cinética más potencial) es constantemente igual a $KA^2/2$. En el máximo de amplitud, la energía cinética es nula y sólo hay energía potencial, mientras que al pasar por el punto de equilibrio, la energía potencial es nula, la velocidad alcanza su valor máximo y toda la energía es cinética. Así, en un sólido hay una energía potencial de interacción ligada al mínimo de la figura (que sería negativa con el criterio de tomar el cero de la energía potencial cuando las moléculas están tan alejadas que no sienten la interacción entre ellas aunque en este caso lo habitual es tomar el cero en el mínimo del pozo para evitar arrastrar este término negativo constante), más una energía cinética media y una energía potencial media debido a la separación de las moléculas del mínimo del pozo de energía

potencial. Estas dos últimas son ambas positivas y del mismo orden (iguales en el caso más sencillo de movimiento armónico simple).

MOLÉCULAS DE UN LÍQUIDO

Un líquido es el caso intermedio entre el gas y el sólido. La energía total promediada sobre las moléculas del líquido es positiva pero próxima a cero, de manera que una molécula se mantiene mucho tiempo cerca de otras, pero a largo plazo se aleja de ellas y se acerca al entorno de otras moléculas diferentes. Podemos decir que las moléculas se mantienen unidas pero no siempre a las mismas moléculas, tal que la distancia media de una molécula a las moléculas de su entorno se mantiene constante aunque estas moléculas cercanas cambien con el tiempo.

ENERGÍA DE UN LÍQUIDO

En un líquido, las energías cinéticas medias de las moléculas son del mismo orden que la energía potencial media de interacción con las demás moléculas (aunque de signo contrario si tomamos el cero de energía potencial cuando dos moléculas están muy alejadas) comparándose la energía cinética con el valor absoluto de la energía potencial. Por eso, las moléculas no están ligadas, sino que en su movimiento pueden alejarse de las moléculas de su vecindad pasando a tener otras moléculas en su entorno.

LÍMITE DE GAS DE ESFERAS DURAS

Cuando la energía cinética media de las moléculas de un gas es muy superior a la energía potencial debida a la interacción con las demás moléculas, esta energía potencial puede despreciarse, aproximándose la energía de interacción entre dos partículas por la situación representada en la figura 4. En este límite, las moléculas pueden simularse como esferas duras y la energía potencial se aproxima a la forma de una barrera vertical de altura infinita situada en la distancia de máximo acercamiento de las moléculas ($r_{min}=r_1+r_2$, siendo r_1 y r_2 el radio de cada una de las esferas), mientras que ε_p es nula para cualquier distancia mayor que esta. Cuando las moléculas se acercan, no se ven afectadas por ninguna fuerza y su energía cinética se mantiene constante hasta alcanzar el máximo acercamiento cuando chocan entre sí y salen rebotadas. El choque es instantáneo y considerado el choque como elástico, las velocidades antes y después del choque están relacionadas por la conservación del momento y de la energía cinética total.

En este modelo de gas, las moléculas del gas de esferas duras están muy separadas entre sí ($\tilde{r} \gg r_{min}$) y no sienten ninguna fuerza de interacción causada por la existencia de otras moléculas del gas, de manera que cada molécula viaja en línea recta (sin cambiar su velocidad) hasta colisionar con otra (cuando se acerca a la distancia $r_{min}=r_1+r_2$. Se conoce como recorrido libre medio al valor medio de la distancia que una molécula del gas recorre hasta colisionar con otra, viajando en línea recta entre colisiones sucesivas. Igualmente, se conoce como tiempo medio entre colisiones como el tiempo medio entre dos colisiones sucesivas de una molécula con otras moléculas del gas.

LÍMITE DE GAS IDEAL

El modelo de gas ideal corresponde al límite de un gas de esferas duras de moléculas puntuales ($r_{min}=0$). Para un gas ideal de N moléculas se verifica que

$$U = N c_V T \quad (16)$$

La energía interna del gas no depende del volumen ocupado y es proporcional a la temperatura absoluta T , siendo c_V el calor específico a volumen constante por molécula. Además, se verifica la ecuación de estado

$$pV = N kT \quad (17)$$

Siendo k la constante de Boltzmann.

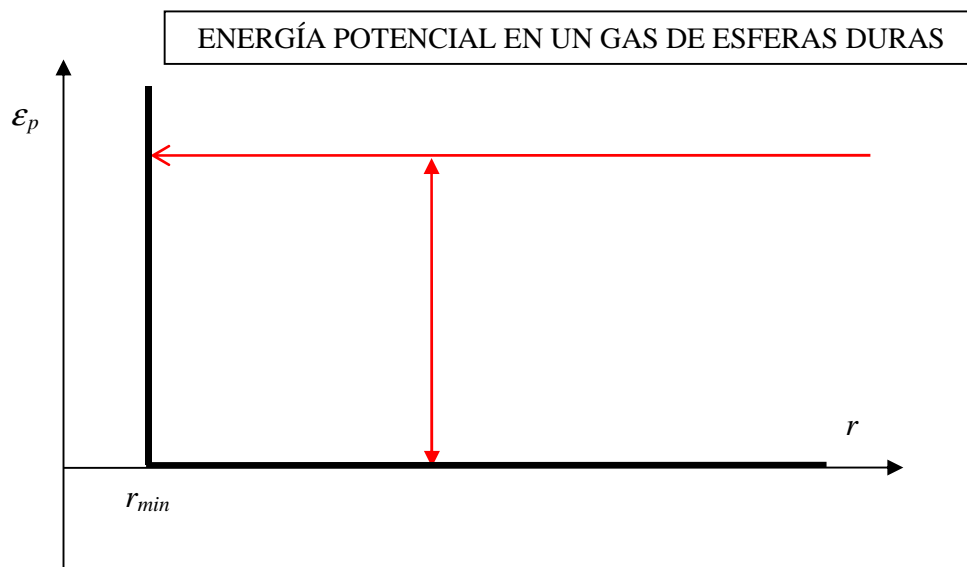


Figura 4. Para dos moléculas de un gas de esferas duras acercándose una a otra, energías cinéticas (línea roja) y energía potencial de interacción entre ambas (línea de trazo grueso).

Estos modelos simplificados son una buena aproximación para gases en condiciones normales (presión atmosférica y temperatura ambiente). El modelo de gas ideal sirve para analizar los cambios de energía en un gas en condiciones normales. Sin embargo, en sentido estricto, la modelización de gases ideales como formados por moléculas puntuales lleva a que nunca colisionan entre sí y solo realizan colisiones con las paredes del recipiente. Por ello, para analizar las colisiones entre moléculas de un gas hay que utilizar el modelo de gas de esferas duras. Ambos modelos dejan de tener validez en gases a altas presiones cuando la distancia media entre moléculas se reduce y la energía potencial de interacción debe ser tenida en consideración.

EXPANSIÓN AL VACÍO DE UN GAS

Consideremos un proceso en el que un gas se expande sin necesidad de realizar trabajo (expansión al vacío) y sin intercambiar energía en forma de calor con el exterior (proceso adiabático). En este proceso, la energía total del gas no cambia.

Tanto en un gas de esferas duras como en un gas ideal, la energía potencial de interacción entre las moléculas del gas es nula, independientemente de la distancia a la que se encuentren las moléculas entre sí. Por tanto, en el proceso indicado, al conservarse la energía total, permanece invariable la energía cinética media de las moléculas del gas y, por tanto, su temperatura no cambia por la expansión. La energía total del sistema es una función exclusiva de la temperatura, siendo independiente del volumen ocupado por un gas.

En cambio, un gas real se enfría en un proceso adiabático de expansión al vacío. En la expansión, la distancia media entre las moléculas aumenta y, por tanto, en el gas real aumenta la energía potencial total (dada por la suma de las energías potenciales de interacción entre las moléculas del gas, véase las relaciones 13 a 15). Como en este proceso no varía la energía total (13), debe disminuir en la misma cuantía la energía cinética ligada al movimiento de las moléculas respecto al centro de masas del sistema. Esta energía cinética está directamente relacionada con la temperatura del gas y, por tanto, la temperatura del gas disminuye en la expansión. La energía total de un gas real es una función tanto de la temperatura como del volumen ocupado por el gas.