

TÍTULO: *Energía Interna de un sistema*

OBJETIVOS:

- Introducir/recordar el concepto de energía.
- Diferenciar entre energía ordenada global y energía interna de un sistema.
- Establecer las distintas contribuciones a la energía interna de un sistema.
- Introducir la ecuación de estado y la dependencia de la energía interna de las variables termodinámicas.

ENERGÍA DE UN SISTEMA:

Desde el punto de vista científico, el concepto de energía de un sistema se empezó a utilizar en los términos actuales hace unos 200 años. Thomas Young introdujo a principio del siglo XIX el concepto de 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 establece la conservación de la energía en todos los procesos.

COMPONENTES DE LA ENERGÍA DE UN SISTEMA

En un sistema podemos diferenciar dos tipos de energía, cada una de ellas con distintos términos:

- 1.- Una *energía ordenada* asociada al comportamiento *global* del sistema, E_g , como puede ser
 - 1.1.- La energía cinética ligada al movimiento del centro de masas del sistema.
 - 1.2.- La energía cinética de rotación global del sistema alrededor de un eje.
 - 1.3.- La energía potencial asociada a la localización del sistema en un campo de fuerzas externo (tal como la gravedad terrestre).
- 2.- Una *energía interna del sistema*, U , consecuencia de la estructura microscópica y composición del sistema, así como del movimiento relativo de los elementos que constituyen el sistema respecto al centro de masas.

La energía total del sistema E es la suma de ambas contribuciones

$$E = E_g + U \quad (14.1)$$

Siendo aplicable esta diferenciación de dos términos en la energía, tanto a un sistema cerrado como a un cierto volumen que se quiera controlar (volumen de control) de un sistema abierto.

ENERGÍA GLOBAL DE UN SISTEMA

La 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. De la misma manera, para la energía potencial, una adecuada elección del nivel cero de energías potenciales puede llevar a una energía potencial nula. El valor en que tomamos como energía potencial nula 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.

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 dimensiones en cada caso). La estructura del sólido determina su masa M y su momento de inercia I . La velocidad lineal v y la velocidad angular ω , determinan la energía cinética del sólido (energía cinética de traslación y de rotación, respectivamente) y la posición del sólido determina la energía potencial. En general estas energías son 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 para tratar independientemente cada una de las partes que rotan (las ruedas). Así, cada rueda contribuye con su energía de rotación 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 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 global de tipo E_g , a energía interna U .

ENERGÍA INTERNA DE UN SISTEMA

La energía interna de un sistema U es la energía asociada con la estructura microscópica del sistema; esto es, al movimiento y configuración microscópica de las partículas (moléculas, átomos, electrones, núcleos, etc.) que componen este sistema. Las propiedades macroscópicas globales de los sistemas están relacionadas con la estructura microscópica, pero no es necesario un conocimiento detallado de esta estructura microscópica del sistema para resolver la mayor parte de los problemas de intercambio energético. En general, la energía interna tiene distintas contribuciones pudiendo escribirse como

$$U = U_k + U_p + U_m + U_{ext} \quad (14.2)$$

Siendo:

U_k la energía cinética debida al movimiento (de traslación y de rotación) de las moléculas y átomos que constituyen el sistema (con las velocidades medidas en el sistema de referencia en el que el sistema global está en reposo).

U_{kp} la energía potencial debida a la interacción entre las moléculas del sistema.

U_m la energía interna de las moléculas, debida a las interacciones de los átomos en la molécula, energías de los electrones, de los núcleos, ...

U_{ext} la energía potencial del sistema debido a la presencia de campos externos (por ejemplo, la gravedad de la Tierra, campos eléctricos o magnéticos externos).

En un sistema en equilibrio, la energía interna total está distribuida entre las distintas contribuciones anteriores. En media, la energía se distribuye de una manera determinada entre los distintos modos de energía interna, pero fluctuando en el tiempo debido a la incesante interacción microscópica que provoca un intercambio continuo entre un tipo y otro de energía. En lo que sigue nos referiremos siempre a estos valores medios, sin considerar las fluctuaciones.

En algunos casos, existen procedimientos para cambiar el valor de uno sólo de estos términos (por ejemplo, mediante una reacción química que provoca cambios en U_m). Pero este procedimiento acaba afectando a los demás términos de la energía interna. Así, para un sistema aislado, si se produce una reacción química en el sistema (una reagrupación de los átomos que forman las moléculas en otras estructuras moleculares diferentes), cambia 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 de las demás contribuciones a la energía interna 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 términos sin variar los demás. Cada uno de los términos de la energía interna U es una función del estado termodinámico del sistema que está caracterizado por unos valores determinados de los parámetros termodinámicos del sistema (presión p , temperatura T , volumen V y concentración c_i de las distintas especies químicas que componen el sistema). No todos estos parámetros termodinámicos son independientes entre sí, sino que para cualquier sistema, la **ecuación de estado** establece una relación entre ellos, pudiendo escribirse de forma general la ecuación de estado como

$$p = p(T, V, c_i) \quad (14.3)$$

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. Salvo en casos muy específicos (como el caso de un gas ideal) no se dispone de expresiones que proporcionen la ecuación de estado de un sistema, y hay que acudir a valores tabulados obtenidos experimentalmente. Por otra parte, la energía interna de un sistema puede ponerse como

$$U = U(T, V, c_i) \quad (14.4)$$

Y para un sistema puro

$$U = U(T, V) \quad (14.5)$$

Es decir, para un sistema puro, la energía interna depende exclusivamente de la temperatura absoluta y del volumen ocupado por el sistema.

Ejemplo sencillo

Sea un sistema formado por muchas partículas idénticas, bajo la influencia de una fuerza que se ejerce sobre él,

a) ¿Cómo será posible conocer de antemano cuál será el efecto de la fuerza sobre la energía total del sistema, suma de la energía global y la energía interna?

Dado que el sistema está formado por muchas partículas, debe tratarse como un sistema discreto. En estas condiciones, evaluamos la fuerza que actúa sobre cada una de las partículas. Si tal fuerza es la misma para cada partícula, independiente de su posición y velocidad, como puede ser por ejemplo, la gravedad terrestre, todo el sistema se moverá de forma conjunta. Desde un punto de vista energético, este movimiento conjunto se corresponde con el de un único cuerpo sin estructura interna. Por tanto, la acción de la fuerza será incrementar (o disminuir en su caso) la energía global del sistema manteniendo invariable la energía interna. El estado de agitación interna no se ve modificado por la presencia de la fuerza.

Supongamos ahora que la fuerza sobre el sistema es una *fuerza central por pares*: cada partícula sufre una fuerza que depende de la distancia de separación con cada una de las restantes partículas, y está dirigida en la línea que une sus centros. En tal caso, la fuerza neta sobre el sistema como un todo es nula (la suma del efecto sobre los pares se anula idénticamente). El movimiento del sistema como un todo no se ve afectado, y la energía global del sistema se mantiene invariable. No ocurre lo mismo con la energía interna, fruto de la agitación de las partículas. La fuerza central aumenta o disminuye esta agitación (intensidad de su movimiento relativo) y por tanto, aumenta o disminuye la energía interna.

b) Según lo que se ha explicado, puede una fuerza externa que genera un movimiento del sistema como un todo, anular el movimiento interno del sistema, de tal forma que el sistema se quede en reposo absoluto?

Como hemos comentado, dos tipos de fuerzas distintas son responsables de la modificación de la energía total del sistema. Una fuerza externa, y una fuerza interna. Para que el sistema se quede en reposo absoluto, no sólo su energía global debe ser cero, sino también su energía interna. Es decir, el sistema debería estar quieto y sin agitación interna. Esta situación, está asociada al cero absoluto de temperatura y es inalcanzable.

Ejemplo propuesto

Si en el sistema de partículas idénticas anterior, se crea de forma espontánea una partícula más, ¿Cómo varía la energía total del sistema, tras este proceso? Se considera que el proceso de creación espontáneo no toma energía del sistema.

Ejercicio de auto comprobación

Qué sistema tiene la energía interna más alta?

- a) Un vaso de agua a 0°C
- b) El mismo vaso de agua con cierta cantidad de hielo a 0°C
- c) Un vaso con el mismo peso en hielo a 0°C

Respuesta: a)

REFERENCIAS

- P. A. Tipler y G. Mosca, Física para la Ciencia y la Tecnología (volumen 1C), 5ª Edición, Editorial Reverté, 2005.
- J.L. Castillo Gimeno y P.L. García Ybarra, Introducción a la Termodinámica Estadística mediante problemas, Editorial UNED.

AUTOR

- José L. Castillo