

AC 14 03

Introducción a físico-naturales para el curso de acceso de mayores de 25 años, tema 15. Gases reales y líquidos, por el profesor doctor don José Luis Lorente. Las fuerzas intermoleculares.

En el anterior tema hemos estudiado el gas perfecto como sistema hipotético de partículas entre las que no existía interacción alguna. Tal situación aproxima razonablemente bien a la existente en los gases en condiciones normales. Sin embargo, no puede describir un importante aspecto de la materia, los cambios de fase, o mejor aún, las transiciones de estructura entre unos estados de agregación y otros de la materia.

En un gas perfecto, por su propia definición no existe tendencia alguna al agrupamiento, a la formación de estructuras con propiedades físicas y químicas diferenciadas. Todo gas perfecto posee las mismas propiedades y obedece a la misma ecuación de estado. Tal ecuación es totalmente universal, carece de parámetros ajustables para cada gas concreto.

La diversidad, la pluralidad del universo es por otra parte manifiesta. Más de un centenar de átomos distintos, billones de moléculas diversas, billones de cuerpos celestes con las propiedades y estados de evolución más variados. Y sin embargo, los últimos elementos constitutivos de la materia son los mismos, el protón, el neutrón, el electrón y un reducido número de partículas elementales de campo o de cementación de la materia, el fotón, el mesón, el neutrino y posiblemente el gravitón.

Y todavía los físicos actuales pretenden reducir aún más este exiguo clan de piezas fundamentales, hablando de quarks, o fragmentos de partículas elementales. ¿Cuál es, pues, la razón de que con idénticos elementos básicos de partida lleguemos a resultados tan diversos? Tal razón reside en las fuerzas interparticulares que diferencian a unos cuerpos de otros en forma, color, densidad, comportamiento eléctrico, etcétera, etcétera. En esta parte del curso, acometemos la tarea de ir penetrando poco a poco en el interior de la estructura de la materia.

Primero, estudiando las fuerzas intermoleculares que justifican los cambios de fase y la estabilidad estructural de los cuerpos que vemos en nuestro alrededor. Después, consideraremos las fuerzas eminentemente eléctricas que configuran al átomo y, finalmente, las interacciones entre nucleones responsables de la estructura nuclear. Las moléculas en un gas no actúan con absoluta independencia unas de otras.

Por el contrario, se ejercen entre ellas acciones de naturaleza eléctrica, que pueden en bastantes casos, y en especial en los llamados gases nobles, describirse mediante el modelo de energía potencial de interacción de Van der Waals. Tal energía, de tipo atractivo a distancias grandes, decrece en valor absoluto como 1 partido por R elevado a 6, siendo R la distancia intermolecular. Se anula, pues, con mucha mayor rapidez que las energías gravitatoria o electrostática, cuya dependencia con la distancia es de 1 partido por R . Se trata, por ello, de una interacción relativamente débil o residual en comparación con la electrostática, pero que, en

modo alguno, puede despreciarse.

A distancias menores que la separación de equilibrio R_0 del orden de Langström, la fuerza intermolecular se hace fuertemente repulsiva, dada la impenetrabilidad de las moléculas. La ecuación de estado de un gas real. En el texto se estudia la llamada ecuación de Van der Waals, pionera de las ecuaciones de estado de gases reales, y que, pese a su relativa simplicidad, permite interpretar gran parte del comportamiento de estos gases.

En esta ecuación aparecen unos parámetros, los coeficientes B y A , que dependen naturalmente de la expresión de la energía potencial de interacción. Estos dos parámetros son característicos de cada gas concreto e incorporan sus propiedades específicas. Así, por ejemplo, su energía interna es ahora función del volumen, y no sólo de la temperatura absoluta T mayúscula, como resultaba en el caso de un gas perfecto.

Pero, y lo que es aún más interesante, en la expresión de dicha energía interna aparece el parámetro A , lo que nos indica que en igualdad de condiciones las energías internas por unidad de volumen de distintos gases diferirán. Encontramos de este modo un principio de diferenciación macroscópica entre los diversos gases reales, situación que no podía preverse en la hipótesis de un gas perfecto, modelo carente de toda individualización al ser de universal validez. En este ejemplo sencillo hemos podido constatar la trascendencia de las fuerzas interparticulares en la configuración estructural de la materia.

Puede argumentarse que tal estructura es inexistente en un gas, por muy real que sea, dada la total movilidad y absoluta inestabilidad de forma de este estado de la materia. No obstante, existe una tendencia estructural marcada por las fuerzas intermoleculares de Lennard-Jones, que se manifiesta al descender la temperatura, reduciendo el grado de desorden molecular. Tales fuerzas son en efecto responsables de la condensación del gas, con paso al estado líquido del mismo, y por último de su solidificación.

La estructura estable o duradera aparece en el momento en que las interacciones moleculares dejan de estar demasiado perturbadas por la agitación térmica del sistema. Cuando, como veremos en los temas siguientes, la energía cinética molecular se reduzca en comparación con la energía potencial de interacción ordenativa. Las ecuaciones de estado de la materia.

El desarrollo matemático requerido para la obtención de la ecuación de estado de un gas de Van der Waals es de gran laboriosidad. Es empero poco frecuente en los textos de física de los primeros cursos, soliendo introducirse en ellos por vía fenomenológica. Así, se dice que experimentalmente se comprueba que modificando ligeramente la ecuación del gas perfecto podemos describir numerosos fenómenos de los gases reales, etc., y dando argumentos intuitivos acerca de la naturaleza y necesidad de los parámetros A y B . Sin embargo, la deducción teórica de una ecuación de estado de diferentes sistemas materiales es quizá el problema central de la física estadística.

Su dificultad resulta, como decíamos, considerable. La ecuación termodinámica de estado de

índole macroscópica al describir el comportamiento global o medio del sistema incorpora a los dos parámetros A y B, y con ellos las peculiaridades de la interacción molecular en cada gas en concreto. Esta conexión macro-micro es de suma importancia, ya que así los parámetros A y B de Van der Waals, al ser determinables experimentalmente, permiten establecer una relación con el modelo microscópico, y con ello encontrar dos condiciones para ajustar las dimensiones del pozo de potencial.

Es decir, para corregir el modelo microscópico de la interacción molecular que proponíamos, modelo que fue propuesto inicialmente por Lennard-Jones en forma totalmente empírica. La licuación de un gas. El paso del completo desorden molecular que caracteriza al estado gaseoso, el paso de este desorden a la relativa ordenación propia de los líquidos puede ser justificado mediante la ecuación de Van der Waals.

Efectivamente, al depender la energía interna de un gas de su volumen molar, cualquier reducción de este podrá entrañar el paso a una configuración energéticamente más favorable o estable si tal reducción implica una correspondiente disminución de la energía potencial molar. Tal es el caso de un gas de Van der Waals, en el que debido a poseer una energía potencial intermolecular atractiva, al acercarse las moléculas entre sí, las fuerzas entre ellas, realizarán un trabajo a expensas de la energía potencial del sistema. Si esta transformación tiene lugar a una temperatura y a una presión constantes, ¿dónde irá esta energía intermolecular perdida? Pues bien, aparecerá en forma de calor liberado por el sistema.

Se trata del llamado calor latente de condensación, que en el caso del vapor de agua es de unas 80 calorías o 330 julios por gramo de líquido formado. La licuación de un gas puede también lograrse comprimiendo el mismo a temperatura constante, siempre que ésta sea inferior a la llamada temperatura crítica, característica de cada gas y por encima del cual éste tiene el carácter de gas permanente, inlicuable. Puede decirse que el estudio de la estructura de la materia se inicia en el gas real, el perfecto, por su propia abstracción, la abstracción carece de estructura, constituyendo el estadio final del universo, de acuerdo con el principio de la termodinámica de Ludwig Bosman, la tendencia a un polvo cósmico de quarks en equilibrio térmico, en completa uniformidad y monotonía.

La estructura líquida. El estado líquido participa de las propiedades de gases y de sólidos, pudiendo hablarse de una estructura líquida, si bien de muy efímera duración. En el estado gaseoso las moléculas se hallan más o menos independientes las unas de las otras, mientras que en los sólidos se encuentran en interacción.

Esta interacción, cuanto menos en los cristales, puede analizarse con precisión a causa de la ordenación de largo alcance o macroscópica que determina. Los sólidos constituyen un claro ejemplo de una interacción cooperativa altamente ordenada. Por el contrario, el comportamiento de un líquido resulta de una interacción cooperativa en un sistema ordenado aleatoriamente, o cuanto menos dotado de una ordenación de corto alcance.

Este hecho complica enormemente el análisis teórico del estado líquido, que a diferencia de los

estados gaseoso y sólido se halla en su infancia. La estructura líquida, entendida como ordenación espacial instantánea del conjunto de microsistemas o partículas constitutivas del líquido, tiene una permanencia corta a causa de la continua agitación térmica del conjunto. Al no ser claramente dominante la energía potencial de interacción frente a la cinética térmica, cualquier ordenación se destruye al cabo de brevísimas fracciones de segundo, pero eso sí, revive durante cierto tiempo microscópicamente relevante, y esto impide el que este estado de la materia pueda tratarse como un gas real muy denso, al que algunos investigadores lo hayan intentado.

La denominación de cristales líquidos constituye en el extremo opuesto un intento de describir al líquido utilizando la metodología propia de los sólidos. Así, por ejemplo, la fusión de un sólido se interpreta como un aflojamiento de su rigidez estructural, con el correspondiente aumento de un 5 a un 15% de su volumen específico. Esto se llevaría efecto no aumentando las distancias intermoleculares que permanecen prácticamente iguales, sino por creación de huecos o vacantes en la red cristalina.

Así, cuando dos o tres de estos huecos coalescen, el grupo de moléculas próximas se hace relativamente móvil al poder dirigirse a ocupar estas vacantes, dejando otras en sus primitivas posiciones. Esta imagen permite explicar la naturaleza cooperativa del proceso de fusión, sirviendo de puente entre los dos estados de muy distinta rigidez estructural.