**Leyes de la termodinámica**

**José Luciano Amaya Carrascal**

**Ernesto Cuartas Morales**

**Universidad Autónoma de Manizales**

**Manizales, Caldas**

**2018**

El punto de partida para la mayor parte de las consideraciones termodinámicas son las leyes (o principios) de la termodinámica, que postulan que la energía puede ser intercambiada entre sistemas físicos en forma de calor o trabajo. También se postula la existencia de una magnitud llamada entropía, que puede ser definida para cualquier sistema. Se reconocen tres leyes clásicas (definidas a lo largo del siglo XIX y principios del XX) y una cuarta ley, denominada ley cero, que fue desarrollada en los años 30 del siglo XX pero que establece las bases sobre las que se levantan las otras tres. Es importante remarcar que los principios de la termodinámica son válidos siempre y cuando se apliquen en sistemas macroscópicos, pero inaplicables a nivel microscópico.

**Primera ley de la termodinámica**

El primer principio de la termodinámica, también conocido como primera ley de la termodinámica, establece que “la energía no se crea ni se destruye, solo se transforma “. Esto quiere decir que, si se realiza trabajo sobre un sistema o bien éste intercambia calor con otro, la energía interna del sistema cambiará.

Más formalmente, este principio se descompone en dos partes:

El «principio de la accesibilidad adiabática» (en termodinámica, adiabático quiere decir que no intercambia calor con su entorno), que dice que “el conjunto de los estados de equilibrio a los que puede acceder un sistema termodinámico cerrado es, adiabáticamente, un conjunto simplemente conexo “.

El «principio de conservación de la energía», que establece que “el trabajo de la conexión adiabática entre dos estados de equilibrio de un sistema cerrado depende exclusivamente de ambos estados conectados “.

Visto de otra forma, la primera ley de la termodinámica permite definir el calor como la energía necesaria que debe intercambiar el sistema para compensar las diferencias entre trabajo y energía interna. Fue propuesta por Nicolas Léonard Sadi Carnot en 1824, en su obra “Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas adecuadas para desarrollar esta potencia “, en la que expuso los dos primeros principios de la termodinámica. Esta obra fue incomprendida por los científicos de su época, y más tarde fue utilizada por Rudolf Clausius y William Thomson (primer barón Kelvin, más conocido como Lord Kelvin) para formular, de una manera matemática, las bases de la termodinámica.

**El calor, el trabajo y la energía interna:**

La primera ley de la termodinámica supone formalmente definido el concepto de trabajo termodinámico y sabido que los sistemas termodinámicos sólo pueden interaccionar de tres formas diferentes (interacción másica, interacción mecánica e interacción térmica). En general, el trabajo es una magnitud física que no es una variable de estado del sistema, dado que depende del proceso seguido por dicho sistema. Este hecho experimental, por el contrario, muestra que, para los sistemas cerrados adiabáticos, el trabajo no va a depender del proceso, sino tan solo de los estados inicial y final. En consecuencia, podrá ser identificado con la variación de una nueva variable de estado de dichos sistemas, definida como energía interna.

Se define entonces la energía interna como una variable de estado cuya variación en un proceso adiabático es el trabajo intercambiado por el sistema con su entorno:



siendo U la energía interna y W el trabajo intercambiado.

Cuando el sistema cerrado evoluciona del estado inicial A al estado final B pero por un proceso no adiabático, la variación de la energía debe ser la misma, sin embargo, ahora, el trabajo intercambiado será diferente del trabajo adiabático anterior. La diferencia entre ambos trabajos debe haberse realizado por medio de una interacción térmica. Se define entonces la cantidad de energía térmica intercambiada, calor (Q), como:



siendo U la energía interna, Q el calor y W el trabajo. Por convenio, Q es positivo si lo gana el sistema (si va desde el entorno al sistema) o negativo si lo ha perdido el sistema; y W es positivo si lo realiza el entorno contra el sistema y negativo si está realizado por el sistema.

Esta definición suele identificarse con la ley de la conservación de la energía y, a su vez, identifica el calor como una transferencia de energía. Es por ello que la ley de la conservación de la energía se utilice, fundamentalmente por simplicidad, como uno de los enunciados de la primera ley de la termodinámica: “la variación de energía de un sistema termodinámico cerrado es igual a la diferencia entre la cantidad de calor y la cantidad de trabajo intercambiados por el sistema con sus alrededores “. En su forma matemática más sencilla se puede escribir para cualquier sistema cerrado:



donde ΔU es la variación de energía del sistema, Q es el calor intercambiado por el sistema a través de unas paredes bien definidas, y W es el trabajo intercambiado por el sistema a sus alrededores.

**Segunda ley de la termodinámica**

El segundo principio de la termodinámica, también conocido como segunda ley de la termodinámica, establece que “la cantidad de entropía del universo tiende a incrementarse en el tiempo “. Esta ley marca la dirección en la que deben llevarse a cabo los procesos termodinámicos y, por lo tanto, la imposibilidad de que ocurran en el sentido contrario (por ejemplo, que una mancha de tinta dispersada en el agua pueda volver a concentrarse en un pequeño volumen). También establece, en algunos casos, la imposibilidad de convertir completamente toda la energía de un tipo en otro sin pérdidas. De esta forma, la segunda ley impone restricciones para las transferencias de energía que hipotéticamente pudieran llevarse a cabo teniendo en cuenta sólo el primer principio. Esta ley apoya todo su contenido aceptando la existencia de una magnitud física llamada entropía, de tal manera que, para un sistema aislado (que no intercambia materia ni energía con su entorno), la variación de la entropía siempre debe ser mayor que cero.

La segunda ley de la termodinámica es una de las leyes más importantes de la física; aun pudiéndose formular de muchas maneras todas llevan a la explicación del concepto de irreversibilidad y al de entropía. Este último concepto, cuando es tratado por otras ramas de la física, sobre todo por la mecánica estadística y la teoría de la información, queda ligado al grado de desorden de la materia y la energía de un sistema. La termodinámica, por su parte, no ofrece una explicación física de la entropía, que queda asociada a la cantidad de energía no utilizable de un sistema. Sin embargo, esta interpretación meramente fenomenológica de la entropía es totalmente consistente con sus interpretaciones estadísticas. Así, tendrá más entropía el agua en estado gaseoso con sus moléculas dispersas y alejadas unas de las otras que la misma en estado líquido con sus moléculas más juntas y más ordenadas.

El segundo principio de la termodinámica dictamina que, si bien la materia y la energía no se pueden crear ni destruir, sí que se transforman, y establece el sentido en el que se produce dicha transformación. Sin embargo, el punto capital del segundo principio es que, como ocurre con toda la teoría termodinámica, se refiere única y exclusivamente a estados de equilibrio. Toda definición, corolario o concepto que de él se extraiga sólo podrá aplicarse a estados de equilibrio, por lo que, formalmente, parámetros tales como la temperatura o la propia entropía quedarán definidos únicamente para estados de equilibrio.

Así, según el segundo principio, cuando se tiene un sistema que pasa de un estado de equilibrio A a otro B, la cantidad de entropía en el estado de equilibrio B será la máxima posible, e inevitablemente mayor a la del estado de equilibrio A. Evidentemente, el sistema sólo hará trabajo cuando esté en el tránsito del estado de equilibrio A al B y no cuando se encuentre en uno de estos estados. Sin embargo, si el sistema era aislado, su energía y cantidad de materia no han podido variar; si la entropía debe de maximizarse en cada transición de un estado de equilibrio a otro, y el desorden interno del sistema debe aumentar, se ve claramente un límite natural: cada vez costará más extraer la misma cantidad de trabajo, pues según la mecánica estadística el desorden equivalente debe aumentar exponencialmente.

Aplicado este concepto a un fenómeno de la naturaleza como por ejemplo la vida de las estrellas, las mismas, al convertir el hidrógeno, su combustible principal, en helio generan luz y calor. Al fusionar los núcleos de hidrógeno en su interior la estrella libera la energía suficiente para producirlos a esa intensidad; sin embargo, cuando intenta fusionar los núcleos de helio no consigue liberar la misma cantidad de energía que obtenía cuando fusionaba los núcleos de hidrógeno. Cada vez que la estrella fusiona los núcleos de un elemento obtiene otro que le es más inútil para obtener energía y por ende la estrella muere, y en ese orden de ideas la materia que deja atrás ya no servirá para generar otra estrella. Es así como el segundo principio de la termodinámica se ha utilizado para explicar el fin del universo.

**La entropía:**

La definición formal del segundo principio de la termodinámica establece que “en un estado de equilibrio, los valores que toman los parámetros característicos de un sistema termodinámico cerrado son tales que maximizan el valor de una cierta magnitud que está en función de dichos parámetros, llamada entropía “.

La entropía de un sistema es una magnitud física abstracta que (1) la mecánica estadística identifica con el grado de desorden molecular interno de un sistema físico, (2) la termodinámica clásica define como la relación entre el calor transmitido y la temperatura a la que se transmite, y (3) la termodinámica axiomática define como una cierta función –a priori, de forma desconocida– que depende de los llamados “parámetros característicos” del sistema, y que sólo puede definirse para los estados de equilibrio del sistema.

**Tercera ley de la termodinámica**

El tercer principio de la termodinámica, también conocido como tercera ley de la termodinámica y, más adecuadamente como postulado de Nernst, afirma que “no se puede alcanzar el cero absoluto en un número finito de procesos físicos “, lo que, sucintamente, puede definirse como:

Al llegar al cero absoluto, 0 K, cualquier proceso de un sistema físico se detiene.

Al llegar al cero absoluto la entropía alcanza un valor mínimo y constante.

Algunas fuentes se refieren incorrectamente al postulado de Nernst (denominado así por ser propuesto por Walther Nernst) como “la tercera de las leyes de la termodinámica “, pero es importante reconocer que no es una noción exigida por la termodinámica clásica, por lo que resulta inapropiado tratarlo de «ley», siendo incluso inconsistente con la mecánica estadística clásica y necesitando el establecimiento previo de la estadística cuántica para ser valorado adecuadamente.

La mayor parte de la termodinámica no requiere la utilización de este postulado, que afirma (como ya se ha visto) que es imposible alcanzar una temperatura igual al cero absoluto mediante un número finito de procesos físicos, y que puede formularse también como que a medida que un sistema dado se aproxima al cero absoluto, su entropía tiende a un valor constante específico, siendo la entropía de los sólidos cristalinos puros considerada como nula bajo temperaturas iguales al cero absoluto. No obstante, debido a estas dos afirmaciones, la tercera ley provee de un punto de referencia absoluto para la determinación de la entropía.

**Principio cero de la termodinámica**

Este principio o ley cero establece que existe una determinada propiedad, denominada temperatura empírica (θ), que es común para todos los estados de equilibrio termodinámico que se encuentren en equilibrio mutuo con uno dado. En palabras llanas: “dos sistemas a distintas temperaturas conectados entre sí evolucionarán hasta que sus temperaturas se igualen “. Además, establece que “si dos sistemas A y B están en equilibrio térmico con un tercer sistema C, entonces los sistemas A y B estarán en equilibrio térmico entre sí “. Este principio tiene una gran importancia experimental, puesto que permite construir instrumentos que midan la temperatura de un sistema, aunque no resulta tan importante en el marco teórico de la termodinámica.

Este principio fundamental, aun siendo ampliamente aceptado, no fue formulado formalmente hasta después de haberse enunciado las otras tres leyes. De ahí que recibiese el nombre de principio cero.

**Radiación de Cuerpo Negro**

La "Radiación de cuerpo negro" o "radiación de cavidad" se refiere a un objeto o sistema que absorbe toda la radiación incidente sobre él, y re-irradia energía que es característica solamente de este sistema radiante, no dependiendo del tipo de radiación que incide sobre ella. La energía radiada puede considerarse que está producido por ondas estacionarias, o modos resonantes de la cavidad que está irradiando.

La cantidad de radiación emitida en un rango de frecuencia dado, debe ser proporcional al número de modos en ese rango. Lo mejor de la física clásica, sugería que todo el modo tenía la misma oportunidad de ser producido, y que el número de modos subiría proporcional al cuadrado de la frecuencia.

Sin embargo, el continuo aumento previsto en la energía radiada respecto de la frecuencia, (llamada "catástrofe ultravioleta") no ocurría así. La Naturaleza es sabia.