



LA TERMODINÁMICA: CLAUDIUS - HELMHOLTZ - GIBBS

JAVIER ODÓN ORDÓÑEZ

*Facultad de Filosofía,
Universidad Autónoma de Madrid*

0. PREMIO INFORMAL

Cuando los insignes organizadores del Seminario «Orotava» me invitaron a participar como ponente en su ciclo anual de conferencias, me sugirieron como tema a desarrollar la historia de la termodinámica. Pero, cuando vi escrito el título de la conferencia, referido a tres grandes científicos del siglo pasado, no pude evitar pensar en lo injusto de nuestra memoria colectiva porque dejaba a un lado uno de los físicos más eminentes del final de siglo, Ludwig Boltzmann, cuya participación en la historia de la termodinámica fue realmente decisiva. Posteriormente, me di cuenta del posible refinamiento de los organizadores que habían deseado remedar a Alejandro Dumas cuando publicó *Los tres mosqueteros*. Como ustedes sin duda saben los tres mosqueteros eran cuatro, y el cuarto era el que jugaba el papel de protagonista más destacado.

Por ello no se extrañen que haya añadido en el desarrollo de la historia un cuarto personaje, e incluso que haya sustituido uno de los personajes de la historia por otro que no aparece en el título. Encontraremos que juega un cierto destino trágico, si es que realmente la historia de la ciencia nos puede proveer de situaciones de este género.



1. INTRODUCCIÓN PROPIAMENTE DICHA

No es exagerado decir que la física clásica se desarrolló a lo largo del siglo XIX y se consolidó como la ciencia que explicaba muchas de las cuestiones conocidas referentes a la naturaleza inanimada. Después del gran desarrollo de la Mecánica como teoría científica a lo largo del siglo XVIII, el nuevo siglo contó como su mayor éxito la síntesis del electromagnetismo realizada por la escuela británica y que tuvo como exponente más evidente la obra de Maxwell.

Sin embargo la descripción de la naturaleza se enriqueció con otra síntesis, que sin tener la rotundidad expositiva de la teoría electromagnética, configuró una manera de entender los fenómenos de transformación entre calor y trabajo mecánico. Esa otra teoría fue denominada de varias maneras. Recibió primeramente el nombre de *Teoría dinámica del calor* pero fue conocida posteriormente con el nombre de *Termodinámica*. Su constitución fue compleja y su historia estuvo marcada por la incompreensión. La polémica casi siempre estuvo presente en su desarrollo, pero alumbró una forma hasta cierto punto nueva de concebir la explicación de la naturaleza.

Observo en el programa que han tenido la amabilidad de enviarme los organizadores, que ustedes han tenido la oportunidad de conocer una parte importante de la historia, la correspondiente a los trabajos de Sadi Carnot, quien ha pasado a la posteridad por haber definido por primera vez una ley que después se conocería como Segunda Ley de la Termodinámica o Ley de Carnot. El intervalo que existe entre los trabajos de Carnot y los de Helmholtz y Clausius estuvo lleno de actividad, tanto en cuestiones referentes a la teoría del calor como a la diferente manera de concebir la materia. Cito ésto no para complicar el relato, sino porque puede no entenderse la vivacidad de la polémica que se suscitó en la segunda mitad del siglo XIX, sin conocer esa primera parte de la historia.

Si consideramos la termodinámica como una teoría ya constituida, tenemos que reconocer que se organizó principalmente en torno a dos principios; el primero que habitualmente se denomina *principio de conservación de la energía* y el segundo reconocido como *principio de Carnot*. Sin embargo en el orden histórico el segundo fue formulado antes que el primero y el primero no se aceptó, en principio, como un principio general de conservación sino simplemente como un **principio** de equivalencia calor/trabajo. Al lado de esta complicación hay que situar otra, la representación que se tuvo del calor durante la primera mitad del siglo XIX.

Toda la representación antigua sobre el calor giró en torno a las diversas teorías que se tenían sobre los flúidos imponderables. Según una tradición bastante extendida, la idea del calórico como flúido entró en crisis a finales del XVIII gracias a los



trabajos de Rumford. Sin embargo, esta convicción está poco justificada históricamente. El calórico fue mantenido en la física durante muchas décadas, como por ejemplo en los trabajos de Laplace y su equipo de científicos que colaboraron en un proyecto de la envergadura de la *Mechanique Celeste*. El mismo Sadi Carnot lo utilizó para la deducción de su principio. Estos físicos *usaban* el calórico aunque no tenían necesariamente que considerarlo como algo real. El problema era qué imagen podía sustituir el calórico.

La alternativa se abrió paso por medio de modelos más mecanicistas, considerando el calor como una forma de movimiento. El problema residía entonces en cuál era la sede del movimiento. Los modelos cinéticos corpusculares de Waterstone, Herapath y Joule brindaron una alternativa al calórico. El calor era una forma de movimiento de las moléculas o los átomos. Pero los átomos eran tan hipotéticos como el calórico, ya que no se disponía de ningún observable de su existencia. Por lo tanto el recurso a esas entidades invisibles no arreglaba demasiado el problema, simplemente lo trasladaba de lugar.

En la década de los cuarenta podríamos describir la situación de la forma siguiente. Se disponía de una determinación cuantitativa de la equivalencia entre calor-trabajo, calculada con notable cuidado por Joule y que no era compatible con una idea de calórico indestructible. Se contaba con una formulación del principio de Carnot deducida usando la hipótesis del calórico. Los filósofos naturales británicos, fundamentalmente, defendían una imagen corpuscular de la materia basada en la hipótesis atómica pero no tenían un aparato matemático que pudiera calcular ninguna variable significativa.

En este contexto el primer trabajo relevante fue el realizado por Thomson (que posteriormente recibiría el título de Lord Kelvin) que se propuso mostrar que los trabajos de Carnot y Joule eran compatibles, pero la definición general de los dos principios y la formulación de la teoría corrió a cargo de otros científicos como Helmholtz y Clausius.

2. LOS PRECEDENTES DEL PRINCIPIO DE CONSERVACIÓN

Los trabajos de Helmholtz fueron de una gran importancia, porque supusieron la incorporación de una tradición de físicos, o filósofos naturales, que utilizaron la noción de *conservación* para defender una visión unitaria de la naturaleza. Sin embargo, se necesita un cierto cuidado a la hora de valorar la importancia real de esas nociones por lo que pasamos a hacer una breve presentación de ellas.

Una de las tentaciones más perversas que asaltan al historiador de la ciencia es



dejarse llevar por la literalidad de las palabras que utilizan los científicos de cada época, algo que puede provocar grandes distorsiones de interpretación. Quizá un ejemplo especialmente relevante sea el uso de la noción de conservación. En la primera mitad del siglo XIX casi todos los científicos usaban de una u otra forma la palabra conservación. Por ello puede parecer que todos tenían una noción, más o menos primitiva, de lo que después sería la conservación de la energía. Sin embargo, no conviene precipitarse en hacer un juicio de este estilo. En este caso conviene tener en cuenta que casi todos los filósofos naturales estaban convencidos de la necesidad de utilizar la conservación como una expresión de otra cosa que no es difícil detectar.

Dejemos aparte aquellos que utilizaron la conservación como una propiedad de los fluidos imponderables. Toda la escuela de Laplace la utilizó como una hipótesis de trabajo adecuada para desarrollar el gran programa de investigación que trataba de reducir al análisis matemático fenómenos eléctricos, magnéticos y caloríficos conocidos entonces. No puede decirse precisamente que su procedimiento no fuera fecundo y ahí están la electrostática de Coulomb o la interpretación de las transformaciones adiabáticas de Poisson como ejemplos elocuentes⁽¹⁾.

Los segundos que utilizaron nociones rudimentarias de conservación fueron los ingenieros constructores de máquinas. Dejando aparte el caso de las máquinas hidráulicas, tratado con especial cuidado por Lazare Carnot⁽²⁾, las que verdaderamente atraían la atención de los ingenieros eran las máquinas de fuego, es decir, las que transformaban calor en trabajo. Pero no puede decirse que en términos generales fueran muy adelante en sus análisis teóricos. Siempre se quedaron «pegados» al estudio de problemas de rendimiento. El primero que consideró teóricamente las máquinas que habían sido diseñadas para realizar un trabajo práctico fue Sadi Carnot. Sin embargo, en ningún momento publicó nada que hiciera sospechar a sus contemporáneos que la pregunta general sobre el rendimiento podía tener una traducción en la obtención de un equivalente «universal» entre calor y trabajo. Hoy sabemos que en los últimos años de su vida se dedicó a este problema porque sus escritos póstumos, donados por su familia en 1873 a la Academia de Ciencias de París, así lo muestran. Pero precisamente por ello no pudieron influir en sus contemporáneos⁽³⁾.

¹ La tradición laplaciana fue seguida por una gran parte de los científicos parisinos de la época napoleónica. Para ellos los fluidos imponderables aseguraban una imagen suficientemente dúctiles al análisis que manejaban. Su imagen del mundo se podía reducir a un esquema de corpúsculos y fuerzas. Representaron tal vez la mejor expresión de la tradición newtoniana.

² Las máquinas hidráulica atrajeron la atención de los ingenieros franceses de finales del XVIII y primeros del XIX. Cfr. Gillipie-Youschievitch *Lazare Carnot Savant*, París 1979, Ed. Vrin.

³ Estos escritos póstumos muestran un interés real de Sadi Carnot por los fenómenos de conversión calor-trabajo. Manifiestan un conocimiento pormenorizado de los experimentos desarrollados por Rumford y la influencia que tuvieron los fenómenos del calorífico radiante. Cfr. en la edición de R. Fox de *Reflexions*. París 1978 Ed. Vrin pp. 239-264. Pero la muerte prematura del científico impidió la difusión de sus ideas.



Finalmente, se puede citar un amplio y heterogéneo grupo de filósofos naturales donde afloró la idea de conservación a través de la noción de transformación. Por fortuna, disponemos de un resumen de la opinión común sobre esta cuestión ofrecido por Robert Mayer en 1845⁽⁴⁾. En una memoria explicativa de una anterior de 1842, publicada en los *Annalen der Chemie und Pharmacies* ofrece un catálogo de veinticinco experimentos donde se puede comprobar «la metamorfosis de las cinco fuerzas fundamentales» de la naturaleza. Esas cinco fuerzas fundamentales son la caída libre de los cuerpos, el movimiento, el calor, el magnetismo, la electricidad y las transformaciones químicas.

Tanto las expresiones que utiliza Mayer como su misma clasificación ya eran anacrónicas para su época, pero muestran la convicción que poseía acerca de la naturaleza toda la escuela de la *Naturphilosophie*. Utiliza expresiones en desuso como *corriente galvánica* y *afinidad química* porque su horizonte intelectual estaba cerca de una escuela filosófica, la *Naturphilosophie*, cuya influencia estaba en decadencia ya en esa época en la universidad alemana.

En ese catálogo de experimentos se pueden detectar gran parte de los efectos básicos descubiertos desde 1800 por los filósofos naturales británicos, italianos, alemanes y daneses como son la pila galvánica, la electrólisis, la interacción galvanismo-magnetismo, los pares termoeléctricos y las primeras interpretaciones de la función clorofílica de los vegetales. Junto a ellos se proponen experimentos de transformación trabajo mecánico a calor y viceversa, además de fenómenos ópticos y de radiación.

Pero cuando se procede a la lectura y análisis de los experimentos propuestos por Mayer se descubre que no ofrece otro marco teórico que la convicción de una naturaleza unitaria, causa primordial de todos los efectos que son esas fuerzas fundamentales de la naturaleza antes citadas. Su perspectiva teórica no supera a la de Schelling y a pesar de todos los cálculos ofrecidos, básicamente aritméticos, no proporciona una definición adecuada de un principio de conservación.

Sin embargo se puede reparar en que existe una diferencia fundamental con la tradición mecánica mencionada anteriormente. Ahora la conservación no es una propiedad que expresa una identidad en un proceso, sino más bien una tolerancia a la hora de exponer la variedad de la naturaleza. El único momento en el que da un equivalente medianamente exacto es cuando se habla de la transformación trabajo mecánico-calor.

En realidad, la noción de conservación no tenía una función reguladora en la

⁴ R. Mayer *Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel*, Heilbronn, Verlag der C. Drechsler'schen Buchhandlung, 1845.



explicación de Mayer. Pero tampoco lo había tenido en todas las innumerables teorías surgidas para justificar las experiencias que manifestaban los fenómenos de conversión. Si consideramos, por ejemplo, las teorías desarrolladas para explicar el fenómeno del galvanismo, a partir de la experiencia de Volta, algunas de las cuales se deben al mismo Volta y otras a Davy o a Oersted, comprobaremos que toda la explicación gira en torno al problema de si el galvanismo es o no un fenómeno eléctrico, entendida la electricidad como aquello que se obtiene en las máquinas electrostáticas y que se interpreta como un fluido imponderable. Para justificar la corriente galvánica los sabios de la época utilizan las imágenes más diversas pero la favorita es la que presenta la materia como polar y activa, aplicable a muchos de los fenómenos de conversión que llamaron la atención, como la experiencia de Oersted o de Seebeck. Pero en ningún caso se hace uso de una idea de conservación distinta a esa convicción de que de la unidad de la naturaleza se puede deducir de la unión de sus efectos.

No se puede terminar este epígrafe sin mencionar un tipo de exposición donde aparece la noción de conservación en esta primera parte del siglo XIX. Efectivamente, en esta época se escribieron tratados de divulgación donde se utilizaba la noción de conservación como un elemento racional para evitar las tentaciones creacionistas. Las presentaciones más relevantes se deben a los grandes divulgadores de la época, entre los que podemos citar a Grove y a Faraday. El primero en su ciclo de conferencias impartido en 1843 y publicado bajo el título *On the Correlation of Physical Forces* y el segundo desde 1834 hasta 1842 cuando dedicó varios ciclos de conferencias a explicar el progreso de la ciencia de su época, utilizando la conservación como un remedio contra la solución teológica a los fenómenos de transformación.

Pero ni de esas exposiciones, ni del célebre ciclo de conferencias impartido por Faraday en 1843 con el sugerente título *On the correlation of Physical Forces* cabe deducir ninguna forma científicamente eficaz de utilizar el principio de conservación. Para probar esto basta seguir el desarrollo de la vida intelectual de Faraday. Este científico se opuso a la utilización del principio de conservación de la energía, precisamente cuando ya estaba formulado como una ley científica. Como resultado de las investigaciones de Geoffrey Cantor⁽⁵⁾ podemos conocer de una forma más precisa sus ideas sobre la conservación de la energía, sobre todo en su última época como investigador. Puede asegurarse que Faraday, después de ser generoso en la formulación de un gran principio de conversión de fuerzas fue poco complaciente con los trabajos de Joule y menos generoso todavía con las formulaciones de Rankine y Helmholtz del principio de conservación de la energía. La razón es relativamente simple: no necesitaba el principio para *construir* sus teorías sobre las líneas de

⁵ G. Cantor *Michael Faraday, Sandemanian and Scientist* London: 1991. Mcmillan Press. pp. 185 y ss.



fuerza y, además su formulación fuerte, la energía es la base de la naturaleza, tropezaba con sus convicciones religiosas ya que veía en el principio una especie de panteísmo religiosamente peligroso.

De todo lo expuesto aquí hasta ahora cabe deducir que hasta 1845 difícilmente puede hablarse de un principio de conservación que supere en la física el plano de la convicción metafísica o personal, por más que estuvieran puestos sobre la mesa de laboratorio todos los elementos necesarios para su formulación. Pero no cabe confundir la mención de un problema para deducir que ya ha sido resuelto.

3. LA SOLUCIÓN PRIMERA:

LA RELEVANCIA DE LA PROPUESTA DE HELMHOLTZ

Habitualmente se asocia la solución a una formulación precisa del principio de conservación de la energía con los trabajos experimentales para la determinación del equivalente realizados fundamentalmente por Joule y Holtzmann. Los estudios de Cardwell y Holton, entre otros, permiten conocer hoy con cierta precisión cómo llegaron a determinar la magnitud exacta. De hecho, son un elemento fundamental para hacer una prehistoria de la termodinámica clásica que después fue formulada, como mencionábamos al principio, por Clausius y Thomson.

No obstante, no podemos dejarnos arrastrar por la seducción que tiene para el historiador la determinación del momento del descubrimiento del equivalente y la determinación de su valor exacto. En este caso, a nuestro juicio, se puede afirmar que la importancia para la física de la época no vino tanto de esos trabajos pioneros como de su reformulación posterior y de su difusión. Es uno de esos casos de la historia de la física en los cuales la reconstrucción tiene un valor para analizar la articulación de la teoría superior al proceso de descubrimiento.

Encontramos esa reconstrucción del principio asociada a un grupo de científicos alemanes que ha recibido del historiador Robert Paul el sugerente nombre de *mandarin ethos*. Los nombres de Virchow, Du-Bois-Reimond y Helmholtz representan tal vez lo más granado de ese colectivo de científicos que adquirieron una gran influencia intelectual en Europa durante la segunda mitad del siglo XIX. Y fue concretamente Helmholtz quien llegó a entender la relevancia de las ideas que circulaban en la física acerca de la conservación. Primeramente, fue él quien convenció a Liebig que publicara un artículo en los *Annalen der Chimie und Pharmacie* escrito por un médico que muchos tomaban por loco, llamado Robert Mayer, y quien defendió siempre el valor de sus trabajos, si se sabían reformular convenientemente.



Pero dejando aparte estos incidentes biográficos, la extensa y plural obra de Helmholtz cuenta con una abundante proporción de trabajos sobre la conservación de la energía. De todos ellos el más interesante ahora para nuestra historia es el primero, una conferencia dada ante la *physicalische Gesellschaft* de Berlín el 23 de julio de 1847. Esta sociedad, fundada tres años antes por los tres científicos mencionados, tenía como objetivo defender una nueva manera de concebir la física en Alemania, alejándose de las posiciones tradicionales dominadas por la *Naturphilosophie* y el neohumanismo. Preconizaba una física más cercana a la matemática que se desarrollaba entonces en la universidad de Göttingen donde los trabajos de Gauss y Weber habían conseguido un gran predicamento en campos conexos con la física como el magnetismo.

La conferencia a la que nos referimos llevaba por título *Über die Erhaltung der Kraft, eine physicalische Abhandlung*. De todas las que escribió y dictó Helmholtz con ese título es la única que desarrolla cuidadosamente una formulación matemática. Las demás, leídas a lo largo de los treinta años siguientes en diferentes universidades, aunque mantuvieron el título de la primera carecían de ese aparato matemático y estaban dedicadas a la difusión y defensa de un principio que sólo se asentó lentamente en la comunidad.

Volvamos a la primera conferencia. En ella Helmholtz muestra un conocimiento pormenorizado de todos los fenómenos de transformación que hemos mencionado más arriba y de los trabajos de los físicos franceses contemporáneos pertenecientes a la escuela laplaciana y a la de Fourier, así como los trabajos de Carnot y Clapeyron. Pero la ordenación de la exposición no sigue esas vicisitudes históricas ni se detiene en ninguna consideración sobre aspectos metafísicos de la naturaleza. El problema es abordado desde el análisis del principio de conservación de las fuerzas vivas, es decir desde la más estricta tradición mecánica. Para él la conservación de la fuerza debe ser una generalización que ofrezca el mismo rigor que la conservación en la más pura mecánica partiendo de «las leyes de la estática, del llamado principio de las aceleraciones virtuales». Como se comprueba siguiendo el texto la conservación vuelve a aparecer como un caso de invariancia análoga a la identidad perseguida en la mecánica.

La conservación en ámbitos como el calor, la electricidad o el electromagnetismo se puede deducir de la aplicación del principio de conservación en los teoremas mecánicos. Hay que advertir que las teorías físicas utilizadas por Helmholtz no fueron las posteriormente dominantes. Para el calor hacía uso de los trabajos de Clapeyron y Holtzmann y en el caso del electromagnetismo se refirió a los trabajos de Weber. Ignoró los trabajos de Thomson, e incluso los de Clausius por ser demasiado



recientes para un investigador que no era un especialista. Tal vez por el carácter de las teorías que él eligió pudo realizar el reduccionismo mecánico que permitía aceptar la reducción de la mecánica newtoniana a la mecánica lagrangiana. Las dos suposiciones básicas de la conferencia son: primero que todos los fenómenos de la naturaleza son reducibles a procesos mecánicos y que hay una entidad básica de la naturaleza que se conserva. Según estas presuposiciones la conferencia podría ser reconstruida siguiendo la sugerencia de El Kana⁽⁶⁾:

- 1) La «fuerza newtoniana» es un concepto fundamental de la naturaleza.
- 2) La física es reducible a la mecánica
- 3) El concepto fundamental de la fisiología es el de «fuerza de vida»; la fisiología es reducible a la física, es decir a la mecánica
- 4) Hay una entidad básica que se conserva

Pero para que la conclusión esté suficientemente fundamentada debe tenerse en cuenta, a juicio de Helmholtz, primero que las formulaciones newtoniana y lagrangiana de la mecánica son equivalentes y segundo que la entidad fundamental de la fundamentación lagrangiana es lo que posteriormente se denominaría «energía mecánica», y esta entidad se conserva.

La repercusión de la propuesta de Helmholtz fue notable en el ámbito alemán, donde se libraba una batalla de influencias entre los epígonos de la filosofía romántica alemana y una nueva física teórica. De hecho, cuando se publicó la memoria se interpretó como un ataque a cualquier forma de vitalismo. No obstante las teorías físicas que recogían los fenómenos térmicos y electromagnéticos cambiaron y la reformulación del principio de conservación en sus nuevos términos, es decir sus sucesivas reformulaciones, fue un proceso que llevó décadas. Aunque fuera una cuestión puramente nominal, la propuesta de Rankine de introducir un nombre especial para esa entidad conservativa, la palabra *energía*, proporcionó claridad al reservar el nombre de fuerza exclusivamente para otras situaciones mecánicas.

La memoria de 1847 fue publicada en Gran Bretaña en 1853 por el editor Richard Taylor en sus *Scientific Memoirs* [pp.118 y ss]. Produjo un notable interés entre los científicos británicos, pero no se aplicó a la teoría hasta pasadas varias décadas, fundamentalmente por la aparente incompatibilidad entre la teoría electromagnética de Weber, base del trabajo de Helmholtz, y la nueva teoría electromagnética de Maxwell. En la década de los ochenta las reformulaciones de la misma teoría

⁶ Yehuda El Kana «Helmholtz's "Kraft": An Illustration of Concepts in Flux» en *Historical Studies in the Physical Sciences* 2 1970 pp. 270-1.



de Maxwell ya aplicaban el principio de la conservación de la energía como una herramienta heurística de extraordinario valor.

Como conclusión a este apartado diremos que el principio de conservación de la energía, aunque se basó en una creencia romántica y metafísica muy generalizada, aunque se expresó muchas veces en términos de equivalencia entre rendimiento de diferentes procesos del funcionamiento de una máquina, se consolidó y se convirtió en un principio científicamente relevante para la construcción de teorías de la mano de la vieja mecánica que continuó siendo en el siglo XIX una magnífica ayuda para interpretar la naturaleza.

4. LA APORTACIÓN DE CLAUSIUS

Mientras que los trabajos de Helmholtz estuvieron dirigidos a generalizar los resultados de las equivalencias entre lo que se denominaría más tarde distintas formas de energía, la actividad de Clausius se centró más bien en el desarrollo de la teoría de gases y en la formulación adecuada del segundo principio de la termodinámica. Conviene señalar en principio la diferencia de talante entre Helmholtz y Clausius. Mientras que el primero perteneció a una influyente grupo de científicos interdisciplinarios que escribieron de física, geometría y fisiología, Clausius representó la primera generación de científicos dedicados a una sola ciencia. Además, Clausius tuvo una proclividad notable al desarrollo de teorías antes que a la experimentación. repartió su enseñanza entre Zurich, Wurzburg y Bonn desde 1855 hasta su muerte en 1888 y mantuvo un activo contacto e interés por la ciencia como muestra su amistad con John Tyndall. Su concentración en temas relacionados con el calor le permitió establecer los fundamentos de la termodinámica y su interés por los modelos mecánicos corpusculares abrió el paso a ideas que desembocarían en la Mecánica Estadística.

Ya en 1850 publicó una contribución a la termodinámica incipiente en su trabajo *Über die bewegende Kraft de Wärme*, aunque en trabajos anteriores ya se encuentran los rudimentos de sus ideas que le llevarían a rechazar la teoría del calórico en favor del nuevo principio de equivalencia calor/trabajo de Joule. Pero la diferencia entre Clausius y los demás científicos era que su tratamiento pretendía ser teóricamente más sofisticado. La teoría del calórico en boga en aquellos momentos se apoyaba en un entretejido matemático bastante sutil y se basaba en dos hipótesis:

- 1) El calor del universo es una cantidad constante.
- 2) El calor presente en una sustancia es una función de estado de esa sustancia.



Clausius negó la primera basándose en el principio de equivalencia. Respecto a la segunda, Clausius estableció la diferencia entre trabajo interno, para las fuerzas intramoleculares y trabajo externo contra la presión circundante. Esta distinción fue utilizada por él mismo para desarrollar su teoría, aunque fue Lord Kelvin quien le dio el nombre de *energía intrínseca*.

El principal problema con el que se enfrentaba Clausius, sin embargo, era la compatibilidad entre la equivalencia calor/trabajo y la función de Carnot/Clausius que, en principio se basaba en la teoría del calórico. La idea de estos últimos científicos era que las máquinas ideales debían producir igual cantidad de trabajo con iguales cantidades de calor cuando se operaba en intervalos iguales de temperatura. Clausius, para redefinir la función de temperatura, utilizó las sugerencias de Clapeyron por las que se debía considerar el equilibrio gas/vapor y añadió que los gases perfectos debían caracterizarse de fuerzas internas.

En un segundo artículo, publicado en 1854, *Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie* relacionó la nueva forma de concebir la función de temperatura de Carnot/Clapeyron con una nueva función que después denominó *entropía*. Entonces denominó al nuevo teorema simplemente «principio de equivalencia entre transformaciones». Para establecer el teorema simplemente concibió un ciclo que involucrara sólo dos tipos de operaciones: una conversión de calor en trabajo a una temperatura y una transferencia de calor de una temperatura más alta a otra más baja. Llamaba equivalentes a ambas «transformaciones» porque se podían sustituir una por otra –en el mismo ciclo, por supuesto–. Por ejemplo, supongamos que se ha dado una transferencia de calor, entonces, si actúa el ciclo en sentido inverso el calor podría devolverse a su temperatura original y se produciría una conversión de trabajo en calor. Clausius asignó valores de transformación positivos a esos procesos y negativos a sus opuestos y estableció que los valores de transformación podrían ser funciones universales de calor y temperatura, $QF(t)$ y $Q_1F(t_1, t_2)$.

La determinación de la función $F(t_1, t_2)$ le llevó a la expresión

$$Q_1F(t_1, t_2) = -Q_1F(t_1) + Q_2F(t_2)$$

Sumando todas las transformaciones de un ciclo:

$$\sum QF(t) = 0,$$



Partiendo de estos cálculos, Clausius creó una nueva función de estado para un ciclo:

$$\int dQ/T = 0$$

Posteriormente esta función recibió el nombre de entropía. La descripción de Clausius hizo fortuna en el ámbito alemán y su *dictum* sobre el comportamiento de los sistemas termodinámicos reasumió de una forma paradigmática la fuente de todas las polémicas. Afirmó: «La energía del mundo es constante; la entropía tiende a un máximo».

¿Quería decir eso que el mundo mecánico de las reversibilidades, el mundo del sueño laplaciano, tenía una dirección, un tiempo intrínseco? No podemos dedicar aquí mucho espacio para relatar las vicisitudes de una polémica que involucró no sólo a científicos sino también a filósofos y a literatos.

Quedó así planteada una polémica que se centraba en la validez de la extrapolación de una ley que había sido obtenida para sistemas muy definidos, operando cíclicamente, en una analogía de las máquinas térmicas. Pero además de las cuestiones de validez de la interpretación de una teoría se planteó la misma interpretación de la noción de la entropía. En este punto Clausius se planteó realizar una interpretación de esta función en el marco de la teoría de gases a la que dedicó gran parte del esfuerzo investigador de su vida científica.

5. LOS PROBLEMAS DE LA TEORÍA DE GASES

Como ya hemos dicho anteriormente, la interpretación cinética de los gases gozaba de gran predicamento entre la comunidad científica británica. De alguna manera puede decirse que Clausius fue el receptor de la teoría en centroeuropa. La forma de transmisión de este tipo de teoría puede verse como un buen ejemplo de cómo se difundía el conocimiento científico en la segunda mitad del siglo XIX.

Los rudimentos de la teoría fueron establecidos por Herapath y Waterstone, pero fue Joule quien lo difundió en 1847 en una célebre conferencia titulada *On Matter, Living Force and Heat* dictada en Manchester. En ella dictaminó la muerte de la concepción del calor como sustancia y dio una interpretación mecánica según la cual el calor era energía cinética de las moléculas o energía potencial resultado de las fuerzas de atracción intermoleculares. Estas ideas fueron incorporadas al trabajo de Herapath *Mathematical Physics*, aparecido un año más tarde.

Era habitual que los resultados más relevantes de los trabajos científicos fueran editados en forma de resúmenes en revistas al uso. En Alemania August Kronig,



profesor de la Realschule de Berlín, era editor de *Fortschritte der Physik*, una revista anual que daba cuenta de los progresos en física. Sus propios trabajos en física no fueron relevantes, pero sus resúmenes de 1856 y 57 dedicados a la teoría cinética de los gases aunque no contenían ninguna novedad en sí mismos gozaron de una amplia difusión e influencia por las ideas que transmitían, pertenecientes fundamentalmente a Joule y Herapath. Por ello las contribuciones de Kronig son consideradas como un estímulo de la moderna teoría de gases.

Parece que la publicación de Krönig estimuló a Clausius a escribir sus propias ideas al respecto. No era su primera contribución a este tema, pero fue la más decisiva. En 1847 escribió un artículo de título sugerente: *Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen*. Ya no se trataba de discutir sobre si el calor era o no una forma de movimiento sino de describir las hipótesis de cómo era ese movimiento. A partir de este momento explicó sus ideas primero acudiendo a analogías entre calor, luz y sonido, exposiciones hechas para el gran público de Zurich, lugar donde enseñaba entonces, y después dando un contenido preciso a las descripciones generales. El problema que encontró desde el principio fue que la teoría estaba fuertemente condicionada por el tipo de sistema que se podía elegir y que condicionaban las hipótesis iniciales.

Por ejemplo para un gas permanente, que obedeciera las leyes de Mariotte y Gay-Lussac, se tenían que tomar en cuenta unas condiciones como las siguientes:

- a) El espacio ocupado por las moléculas debía ser infinitesimal en comparación con el espacio ocupado por el gas.
- b) La duración del impacto de un choque, es decir, el tiempo que tarda una molécula para cambiar su movimiento, debía ser infinitesimal en comparación con el tiempo que transcurriera entre dos choques.
- c) La influencia de las fuerzas moleculares debía ser infinitesimal, tanto cuando se acercan unas a otras en un choque como cuando describen las trayectorias entre dos choques.

Estas hipótesis permitieron a Clausius hacer predicciones matemáticas del comportamiento de los gases permanentes. También realizó estudios sobre el comportamiento térmico de los cambios de estado, de la situación de evaporación, etc. Finalmente contribuyó a hacer más plausible el modelo cinético al introducir el concepto de *recorrido libre medio* de las moléculas para explicar el relativamente lento proceso de mezcla entre dos gases.

En la década de los sesenta se disponía, por tanto, de una teoría muy sugerente



para explicar el comportamiento de un gas. La cuestión era encontrar en este contexto una interpretación de los comportamientos termodinámicos. La interpretación del primer teorema de la termodinámica, el principio de conservación de la energía, no representaba mayores problemas. Era el segundo principio el que iba a resultar un obstáculo cuya superación supuso una nueva perspectiva para analizar el comportamiento de los gases. Esto fue realizado por un físico austríaco llamado Boltzmann.

7. EL NACIMIENTO DE UNA NUEVA MECÁNICA

Cabe destacar ante todo la modificación de la perspectiva teórica que supuso el paso de la teoría cinética de Clausius a Boltzmann. Este último era un científico perteneciente a una generación posterior a Clausius y a Helmholtz y disponía de una formación más parecida a la gran generación de físicos de nuestro siglo y, de hecho, abordó la no fácil tarea de convencer a sus contemporáneos de la conveniencia de introducir los nuevos métodos estadísticos en la mecánica.

El punto central del trabajo de Boltzmann en física teórica fue la reconducción de la termodinámica y la mecánica y la eliminación de las contradicciones entre los procesos mecánicos reversibles y los procesos termodinámicos irreversibles. Consiguio este objetivo poniendo en relación la entropía S de un sistema con su estado W de probabilidad. La fórmula que expresa esta relación es la que figura debajo del busto del panteón familiar en Viena. Así, su contribución a la mecánica estadística sería lo que hemos recibido directamente de él y figura hoy en nuestros estudios de física por más que la presentación de sus conclusiones se inscriba dentro de un marco más amplio en los manuales de física con que los estudiantes han de trabajar en las universidades. Desde este punto de vista, Boltzmann fue un autor creativo, ya que su trabajo dio como resultado novedades en el ámbito de la ciencia.

Pero hemos de señalar que no sólo fue un innovador. Sus resultados científicos nuevos se encuentran enmarcados en el conocimiento que tuvo de la ciencia de su época, y precisamente en el tratamiento que hizo del saber común de la ciencia normal. Fue un profesor universitario que tuvo que transmitir no sólo sus propios resultados, sino todo el cuerpo del saber que entonces constituía la ciencia física. Podemos verlo si consideramos el amplio abanico de sus publicaciones, que incluían tratados generales de mecánica, electromagnetismo, etc. No puede considerarse esta actividad menos importante para comprender la ciencia de su época. Hoy estamos asistiendo a un renacimiento del interés hacia la historia de la ciencia y sabemos que hemos de acudir a este tipo de actividad enciclopedista que han tenido los científicos del siglo XIX y parte del siglo XX para entender el contexto del saber que nos trans-



mitieron. Por eso no podemos tacharla de actividad secundaria o menor, ya que al estudiarla entendemos mejor el marco en el que se inscriben los descubrimientos más originales. Para conocer con propiedad la trama científica de una sociedad determinada, es necesario atender a la actividad docente e investigadora integral de los científicos que la componen. Podemos decir que Boltzmann, por su temperamento personal y su talante científico, se encuentra en uno de los nudos principales del entramado de la sociedad científica centroeuropea de la segunda mitad del siglo XIX. A este respecto hemos de señalar como ejemplo el interés que tuvo por difundir las contribuciones de Maxwell, la elaboración de los tratados de mecánica, su preocupación por la actividad experimental de sus compañeros de universidad en Gratz, Viena, etc. De la misma forma que el estudio de los manuales científicos que estudió en su juventud nos da una idea precisa del caudal de conocimientos con que comenzó su actividad de investigador, la lectura de sus obras más generales, de los tratados y manuales escritos por él mismo años más tarde, nos da una información preciosa no sólo sobre la configuración de la ciencia de su época, sino también sobre sus métodos de trabajo y, en definitiva, sobre su propia heurística.

Además existe un aspecto en su obra que a nuestro juicio tiene una importancia primordial: nos referimos al nivel filosófico. Aunque nunca se consideró a sí mismo filósofo y muchas veces ridiculizó lo que él entendía por filosofía, tal vez por un inadecuado conocimiento de los autores que menciona, hallamos entre sus obras algunas monografías y trabajos que hoy día recibirían la calificación de filosóficas. A partir de un momento determinado de su vida encontró interesantes las reflexiones sobre la naturaleza de las teorías científicas, sobre la validez del uso de determinadas hipótesis, como la hipótesis atomística, y sintió curiosidad por las reflexiones filosóficas de otros autores como Helmholtz, Ostwald, Mach, entre otros. En definitiva, desarrolló su actividad científica en el contexto que después daría lugar al Círculo de Viena.

Esta filosofía, que ha sido durante muchas décadas una corriente de pensamiento dominante y que ha influido poderosamente sobre todos nosotros, se produjo en torno a un movimiento filosófico que se originó en la época de Boltzmann y que tuvo el exponente máximo en el pensamiento de Mach. Aunque aquél tuvo gran interés por las tesis de este filósofo, nunca las compartió. Hasta cierto punto fue su oponente, ya que no tuvo inconveniente en defender posiciones contrarias a las de aquél. Algunas de sus tesis, que después heredaría el Círculo de Viena, se pueden ver en sus obras históricas que se refieren a la mecánica y a la termodinámica. Boltzmann no las aceptó nunca en los términos que pretendía Mach. Efectivamente, aquél estuvo siempre más preocupado por la fecundidad científica y por la reflexión sobre el modo de



proceder de la inventiva, estando en este sentido enormemente atento a las implicaciones que se podían deducir de las consecuencias físicas de sus teorías. Por lo tanto, fue hasta cierto punto una alternativa a la filosofía de la ciencia incipiente y es relevante el interés que L. Wittgenstein mostró por sus puntos de vista. En nuestros días, roto ya el monopolio de la filosofía del Círculo de Viena, ha nacido un interés por las reflexiones de Boltzmann y podemos explicarnos que su nombre merezca un tratamiento en las enciclopedias de filosofía contemporánea, como la de P. Edwards.

Con el fin de situar al auditorio en el contexto de la obra física de Boltzmann, comenzaremos dando un bosquejo de la evolución de sus ideas sobre la mecánica estadística, ciencia que surgió como generalización de los trabajos que otros científicos como Clausius habían realizado en el contexto que hemos mencionado en los epígrafes anteriores.

Efectivamente, la principal contribución de Boltzmann se dio en un campo muy específico que recibió el nombre de mecánica estadística. Dentro de esta parte de la física que él contribuyó a fundar, destaca un problema cuya solución preocupó durante toda la vida al físico austriaco; nos referimos a la explicación de la irreversibilidad de los procesos naturales y concretamente a la irreversibilidad expresada en la segunda ley de la termodinámica.

Si tuviéramos que resumir la intención de Boltzmann y la tesis general que subyace en los escritos que se refieren a este tema, diríamos que su objetivo fundamental fue mostrar que se podía explicar la segunda ley de la termodinámica en términos mecánicos. Únicamente habría que buscar el modo de modificar el planteamiento mecánico clásico para que fuera posible tal reducción. Aquí jugó un papel importante la persuasión que tuvo toda su vida sobre el valor de los métodos de la mecánica y su resistencia a arrinconarlos entre la emergencia de otros modos de concebir las teorías físicas. Siempre defendió que la mecánica todavía podía ser fecunda sólo con tener la precaución de plantear los problemas que se suscitaban en termodinámica de una manera nueva. De la misma manera que defendió una forma nueva de considerar la atomística, desarrolló nuevos métodos de tratamiento mecánico en sistemas que requerían un análisis estadístico; de este tratamiento nuevo surgiría la mecánica estadística. La mecánica clásica sería, según esto, un instrumento adecuado para los procesos individuales y la mecánica estadística sería adecuada para procesos que engloban un gran número de individuos, como ocurre en el caso de los gases. Puede comprenderse, por lo tanto, la relación que existe entre este planteamiento y las dificultades que tuvo que afrontar a consecuencia de su atomismo.

Tanto el primer artículo publicado por Boltzmann en 1866, primer trabajo de relevancia científica, como el último, que apareció póstumamente en 1907, se refie-



ren a la teoría cinética de los gases. Además conviene señalar que, a pesar de la deuda innegable de los trabajos de Boltzmann con respecto a R. Clausius y J. C. Maxwell, el primer trabajo citado contiene desarrollos originales.

En el artículo titulado *Sobre el significado mecánico del segundo principio de la teoría del calor*, publicado en 1866, Boltzmann intenta establecer la conexión entre la segunda ley de la termodinámica y el principio de mínima acción. En él podemos leer: «El propósito de este artículo es dar una prueba puramente analítica y totalmente general de la segunda ley de la termodinámica, así como descubrir el teorema en mecánica que le corresponde». En definitiva pretendía traducir a términos mecánicos las contribuciones que R. Clausius había hecho anteriormente al introducir el concepto de entropía y al enunciar la segunda ley en la forma como la conocemos actualmente. Modestamente, Boltzmann se limitó a la discusión en el caso de un gas considerado estrictamente periódico, es decir, dejando a un lado el problema de la irreversibilidad, probando un teorema que, como una contribución mecánica, es una forma generalizada del principio de mínima acción; en él aparece ya una primera forma de la entropía en términos mecánicos y la expresión de la temperatura absoluta en función de la energía cinética de las moléculas.

Aunque no nos podemos detener mucho en este asunto, diremos que R. Clausius descubrió el mismo teorema cinco años más tarde, pero siguiendo un camino distinto. La prioridad de Boltzmann no fue nunca puesta en tela de juicio, pero este físico se sintió muy halagado por haber visto refrendado su descubrimiento por un autor del prestigio de Clausius.

No se puede ponderar suficientemente la importancia que tuvo Maxwell para el desarrollo de las ideas científicas de Boltzmann y el papel de éste en la difusión del electromagnetismo maxwelliano. Sólo haremos mención más detenidamente a la importancia que tuvieron para nuestro físico los trabajos del escocés sobre teoría dinámica de gases y sobre su tratamiento estadístico. Creemos no exagerar si decimos que este aspecto determinó los trabajos de Boltzmann a partir de 1867, ya que éste quedó absolutamente marcado por el tratamiento estadístico de los gases. Maxwell fue el primero en probar que para conocer las propiedades de los gases no es necesario conocer la velocidad y posición de cada una de las moléculas que pueden considerarse sus componentes, sino que basta saber el número medio de moléculas que tienen una posición y una velocidad, mostrando además que *las velocidades están distribuidas en las partículas por medio de la misma ley conforme a la que los errores se distribuyen en las observaciones en la teoría de 'método de los cuadrados mínimos'*.

A partir del año 1868 Boltzmann incorporó los resultados de Maxwell, generali-



zándolos para el caso de gases complejos en presencia de un campo de fuerzas externo. El resultado fue la generalización de la correspondiente ley de equipartición de la energía y el planteamiento del análisis de la naturaleza del equilibrio termodinámico, punto éste fundamental para abordar el problema de la irreversibilidad de los procesos naturales. Para estipular las condiciones del equilibrio era necesario determinar los valores que podían tomar las magnitudes de las moléculas que constituían el sistema; la hipótesis que adoptó fue que en el curso del tiempo las coordenadas y las velocidades de las moléculas toman todos los posibles valores que son compatibles con la energía total del gas. Esta hipótesis fue llamada posteriormente «hipótesis ergódica».

En el año 1872 publicó Boltzmann el artículo fundamental sobre este tema, ya que en él dio la primera derivación del incremento de entropía en los procesos irreversibles uniendo las leyes mecánicas y las leyes de la probabilidad. Demostró que la ley de distribución de velocidades de Maxwell determina el estado de equilibrio de un gas: *sea cual sea el estado inicial que tenga un gas, debe siempre aproximarse en el límite a la distribución encontrada por Maxwell.*

En el artículo citado hay una sección que merece un comentario especial. Está dedicada a una derivación alternativa del teorema fundamental que Boltzmann consideró *mucho más clara e intuitiva*. La idea básica consistía en tratar la energía como una variable discreta y no continua; como consecuencia, la ecuación fundamental se sustituía por un conjunto de ecuaciones diferenciales que ahora denominaríamos estocásticas y no lineales. Llamamos la atención sobre ese punto porque muestra de un modo especialmente claro la preferencia por los procedimientos atomísticos en lo que podríamos llamar «atomismo metodológico».

A partir de 1875 Boltzmann tuvo que hacer frente a varias objeciones sobre la deducción que figuraba en el artículo de 1872. No son objeciones que se refieran al aspecto matemático, sino a las implicaciones que suponía el tratamiento de la irreversibilidad por procedimientos mecánicos. Podemos distinguir dos tipos de objeciones: las propuestas por Loschmidt y las realizadas por Zermelo.

El punto fundamental del argumento de Loschmidt se centraba en suponer que la irreversibilidad de la segunda ley dependía de las condiciones iniciales especiales y no de las leyes que gobiernan el movimiento de las moléculas. En definitiva suponía que el análisis mecánico del segundo principio no podía dar cuenta de la irreversibilidad. Frente a este tipo de argumentos, Boltzmann insistió siempre en el carácter estadístico de la segunda ley. La objeción de Loschmidt ponía de manifiesto, según Boltzmann, cómo la segunda ley está íntimamente relacionada con la teoría de la probabilidad. El problema no consistía en que



pudieran existir estados altamente improbables, sino en la medición de su probabilidad.

No era Boltzmann el único que insistía en el carácter estadístico de la segunda ley; ya diez años antes Maxwell escribía a su amigo Tait sobre la certeza estadística de la segunda ley de la termodinámica. Inventó, en la correspondencia que tuvo con su amigo, un ser que fue denominado por Thomson «*demonio de Maxwell*», que podía llevar un estado altamente probable a un estado improbable. El ejemplo consistía en un pequeño ser del tamaño de la molécula de un gas que podía «*separar*» las moléculas rápidas de las moléculas lentas, o podía separar la mezcla de un gas en sus componentes. El demonio de Maxwell sería un demonio mecanicista clásico que atentaría contra la evolución más probable del gas en cuestión. Ahora bien, poder realizar este experimento mental, por muy plausible que fuera mecánicamente, no significaba atentar contra el carácter estadístico de la segunda ley de la termodinámica. Significaba únicamente la imposibilidad de explicar un proceso termodinámico por medio de la pura mecánica clásica.

Análogamente, Boltzmann insistió en su respuesta a Loschmidt en que la clave de la segunda ley es una expresión directa de las leyes de probabilidad, ya que la entropía de un estado mide su probabilidad, y la entropía aumenta porque los sistemas evolucionan de los estados menos probables a más probables.

Una consecuencia inmediata de las respuestas de Boltzmann a Loschmidt fue una nueva presentación del segundo principio. De alguna manera abandonó el planteamiento cinético clásico y ensayó un procedimiento nuevo para describir la distribución de un estado. Este nuevo método se basaba en contar directamente el número de caminos distintos por medio de los cuales podía realizarse una distribución. El procedimiento utilizado era totalmente combinatorio. La distribución que manifestaba el equilibrio del sistema era entonces no sólo la única distribución estacionaria, sino la que debía ocurrir de un modo preferente, ya que se conseguía a través del máximo número de caminos posibles. A partir de este momento Boltzmann prefirió siempre este tipo de presentación.

La otra objeción que tuvo importancia en este contexto fue la que le propuso el joven ayudante de Max Planck, llamado Zermelo. Éste, utilizando un teorema de Poincaré, mostró que, de acuerdo a la teoría cinética, un gas aislado se comporta casi periódicamente. Es decir, un sistema que se componga de partículas en las que las interacciones sean fuerzas dependientes únicamente de su posición en el espacio, puede adoptar cualquier configuración. Boltzmann contestó en dos artículos separados por un año de intervalo; el primero hacía referencia al teorema de Poincaré, el segundo propiamente a la objeción de Zermelo.



Boltzmann respetaba el teorema matemático de Poincaré, pero negaba que, como suponía Zermelo, fuera necesario eliminar los estados iniciales que no suponen procesos irreversibles. En su contestación se recordaba que junto con Clausius, Maxwell y otros científicos, había repetido incansablemente que las proposiciones de la teoría de los gases tienen el carácter de una verdad estadística. En estos artículos que comentamos, escritos en los años 1896 y 1897, decía con tristeza: *«el trabajo de Zermelo demuestra que mis trabajos no han sido todavía comprendidos; a pesar de todo puedo alegrarme, ya que esta publicación es una prueba de que en Alemania soy objeto de alguna atención»*. De ninguna manera podía aceptar, como sugería Zermelo, que la física necesitase elegir entre la segunda ley de la termodinámica y la interpretación mecánica de la naturaleza.

La amargura de las palabras de Boltzmann en la cita que hemos insertado en el párrafo anterior hace referencia a la soledad que sentía entre sus colegas alemanes y austriacos. Sin embargo, querríamos referirnos al contexto en el que escribió estas palabras. En el año 1894 fue invitado a Inglaterra a la reunión anual de la Asociación Británica para el Progreso de la Ciencia. La reunión tuvo lugar en Oxford. Allí se dio cuenta que sus ideas eran mejor aceptadas que en el continente, y que el auditorio estaba realmente interesado en la teoría cinética y en sus puntos de vista sobre la termodinámica.

El tratamiento mecánico original de Boltzmann dio lugar a la apertura de un nuevo capítulo en física. La mecánica a la que se refería no era ya la mecánica clásica, sino la mecánica estadística. El grado de certeza ya no era el que se derivaba de una ley determinista, sino de una ley probabilitaria.

Pero como el desarrollo histórico de la ciencia no es lineal, tampoco lo fue el de la termodinámica. Después de los trabajos innovadores de Boltzmann, otro físico llamado Josua Gibbs ensayó con éxito llevar los planteamientos más tradicionales de Clausius hasta un grado de generalidad que la teoría no había conocido hasta entonces.

8. LOS TRABAJOS DE GIBBS

Gibbs aprendió el valor de una termodinámica que ya estaba en un estado de madurez en la década de los setenta. Él mismo ya era un investigador que había publicado poco pero que había aprendido bastante física en su estancia en París, Heidelberg y Berlin, durante su viaje europeo.

En 1873 publicó su artículo *«Graphical Methodo in the Thermodynamics of Fluids»*. En él muestra que se dio cuenta de la importancia del concepto de entropía para



describir un sistema termodinámico. Supone que es un concepto de comparable importancia al de energía, temperatura, presión y volumen, y combinó las ecuaciones de Clausius para obtener la expresión

$$dU = TdS - PdV$$

$$dU = dQ - tdW$$

$$dS = dQ/T$$

$$dW = pdV$$

Esta relación contiene sólo variables de estado del sistema, eliminando las magnitudes que no son diferenciales de una función de estado dQ y dW .

Siguiendo esta sugerencia propuso diagramas alternativos a los clásicos de p/v que había popularizado Clapeyron; en principio propuso los diagramas Temperatura/Entropía o Volumen/Entropía.

Estudió si la interrelación entre las curvas que describen procesos de igual temperatura, igual energía, igual entropía eran independientes de cómo se continúa el diagrama termodinámico y si se deducían directamente del equilibrio termodinámico.

En un segundo artículo de 1873 amplió la discusión geométrica analizando las propiedades de una *superficie* que representaba la ecuación termodinámica fundamental de una sustancia pura. Las relaciones termodinámicas aparecían más claramente si se utilizaba la representación ortogonal *entropía, energía y volumen*. Gibbs sugirió que la *temperatura y presión* de un cuerpo en un estado cualquiera estaba determinada por el plano tangente a la superficie en el punto correspondiente, ya que tenían las ecuaciones

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v$$

$$-P = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s$$

Esta manera de representar las propiedades termodinámicas de un cuerpo en equilibrio termodinámico podía utilizarse también cuando las diferentes partes de un cuerpo estaban en diferentes estados (por ejemplo, una mezcla de líquidos/gas, o dos formas cristalinas diferentes de una misma sustancia pura).

A continuación, Gibbs mostró cómo se podía utilizar la superficie termodinámica para discutir la coexistencia de varias fases (líquido, sólido y gas) de una sustancia pura y la estabilidad de esos estados bajo situaciones dadas de presión, volumen y temperatura.



Como puede verse los trabajos de Gibbs continuaban una tradición de termodinámica clásica. Aparecieron en una publicación relativamente obscura *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, una revista poco importante. Pero Gibbs suplió la dudosa amplitud de circulación de esta revista con una frenética actividad postal. Envío su artículo a muchos científicos y uno de ellos era Maxwell quien se convirtió en uno de sus más ávidos lectores. Fue entonces cuando Maxwell entendió el sentido de la noción de entropía, que Gibbs había extraído directamente de Clausius, e incorporó los trabajos de Gibbs en su cuarta edición de su *Theory of Heat* de 1875. Encontró sugerentes las contribuciones de Gibbs y difundió sus ideas entre sus colegas de Cambridge. «*He has more sense than any German*» escribió a su amigo Tait.

Pero la memoria fundamental sobre la termodinámica fue «*On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*». En ella pretende Gibbs tratar un amplio dominio que cubre la termodinámica, e incluye fenómenos químicos, elásticos, superficiales, electromagnéticos y electroquímicos.

La idea física profunda que atraviesa todo el artículo es la siguiente:

Es una inferencia natural, sugerida por el incremento general de entropía que acompaña los cambios que ocurren en un sistema material aislado, que el sistema estará en un estado de equilibrio cuando la entropía haya llegado a un máximo. Aunque este principio no ha escapado a la atención de los físicos, no ha sido suficientemente apreciado. Se ha hecho poco para convertirlo en el fundamento para una teoría general del equilibrio termodinámico⁽⁷⁾.

Gibbs formuló el criterio de equilibrio termodinámico de dos formas alternativas y equivalentes:

Para el equilibrio de un sistema aislado es necesario y suficiente que en todas las posibles variaciones del estado del sistema que no alteren su energía (entropía), la variación de su entropía (energía) debe ser o despreciable o negativa (positiva).

Los paréntesis indican que el *equilibrio termodinámico* es una generalización natural del *equilibrio mecánico*, ya que ambos están caracterizados de un mínimo de energía bajo condiciones adecuadas. Si la energía del sistema se podía expresar por medio de variables propias entonces se podían extraer consecuencias del principio para química y otras situaciones «termodinámicas».

El aspecto más interesante de la investigación de Gibbs sobre la estabilidad fue su teoría de las fases críticas, es decir, las situaciones donde la distinción entre las fases coexistentes desaparecen y la estabilidad es de orden menor que lo usual. Más que los resultados particulares, es decir, los campos particulares

⁷ Abstract editado en *American Journal of Science*, 1878.



en los que se podían encontrar resultados alentadores, lo importante es destacar la relevancia de una metodología general.

Maxwell y el mundo británico conocieron pronto los resultados de Gibbs, pero en el ámbito continental la difusión fue más lenta. Helmholtz y Max Plank habían desarrollado sus propios métodos generales y sólo Boltzmann difundió la idea de Gibbs en 1883, aunque tuvo poca difusión. La situación sólo cambió cuando Ostwald trabajó sus artículos en 1892.

En aquel momento Ostwald y sus seguidores, especialmente Helm, consideraron a Gibbs un seguidor del *energetismo*, es decir, un enemigo del atomismo, ya que en sus deducciones no se utilizaba el recurso a moléculas. En 1898 Helm escribió un tratado histórico sobre el energetismo e incluyó a Gibbs como un energetista americano. Pero Gibbs parece ser que no compartía la idea de Helm.

Todo lo contrario, hoy sabemos que había estudiado cuidadosamente los trabajos de Boltzmann y Maxwell. Cuando escribió la necrológica de Clausius en 1889 se refirió a los trabajos de aquellos científicos, como trabajos que se referían fundamentalmente a teoría de probabilidades. Su libro de 1902 *Elementary Principles in Statistical Mechanics Developed with Special Reference to the Rational Foundation of Thermodynamics* da una visión más ordenada de la Mecánica Estadística de Boltzmann y Maxwell aunque no contiene ninguna novedad especial, según el juicio del propio Gibbs. Pero él era un mal juez de sí mismo, sus métodos eran más generales que los de Boltzmann y la teoría quedaba expuesta de una forma más coherente.