

DEL EQUILIBRIO AL PROCESO:
Evolución epistemológica de la termodinámica clásica
(From Equilibrium to Process:
Epistemologic Evolution of Classical Thermodynamics)

Rafael Andrés Alemañ Berenguer
Universidad de Alicante

Resumen: La termodinámica, se desarrolló en gran medida bajo el impulso de la Revolución Industrial, que ayudó a afianzar metodológicamente las seculares investigaciones sobre el calor y la temperatura. Como tal desarrollo se produjo a la sombra de la triunfante mecánica clásica —cuyos referentes físicos son notablemente distintos— y a causa de la carencia de herramientas formales adecuadas, durante mucho tiempo se admitió sin discusión que esta ciencia había de limitarse a los sistemas en equilibrio o muy cercanos a él. En el presente artículo se exponen tanto el desarrollo histórico como las premisas intelectuales de semejante opción epistemológica, señalando el cambio de perspectiva ocurrido en la segunda mitad del siglo XX.

Palabras clave: Termodinámica, equilibrio, irreversibilidad, proceso, epistemología.

Abstract: The development of thermodynamics was remarkably boosted by the Industrial Revolution, which helped to methodologically strengthen the ancient inquiries on heat and temperature. As such development happened to occur in the wake of the triumphant classical mechanics —whose physical referents are very different— and lacking proper formal tools, for a long time it was accepted without discussions that the scope of this science had to be limited to systems in equilibrium or very close to it. In this paper the historical development and the intellectual premises of that epistemological option are exposed, pointing out the change of perspective that occurred in the second half of the twentieth century.

Keywords: Thermodynamics, equilibrium, irreversibility, process, epistemology.

Recibido: 28/11/2014. **Aprobado:** 10/01/2015.

1. Introducción

El desarrollo teórico en la mayoría de las disciplinas científicas suele abordarse precedida de una introducción histórica que ayude a centrar la atención sobre el origen y el significado de las actividades que dieron lugar a los posteriores descubrimientos. Tan valiosa como resulta esa aproximación diacrónica al conocimiento científico, no es menos cierto que las narraciones al uso se limitan a un cierto número de tópicos y lugares comunes que en muchas ocasiones guardan poca relación con los hechos históricos reales. El curso de los acontecimientos se condensa en un relato lineal, abreviado y generalmente embellecido, que poco nos dice sobre el modo en que se forjaron los conceptos sobre los que se asienta el conocimiento científico en cuestión.

Con harta frecuencia la exposición de los hechos históricos tal como sucedieron se sustituye por la exposición de los hechos tal como debieron suceder. Se transmite abiertamente la impresión de que los grandes científicos nunca se equivocaron sobre los conceptos básicos empleados en sus propias investigaciones, y que, desde luego, de poca utilidad sirve consultar los textos originales de esos autores.

Es ahí donde se revela el importante papel de los análisis históricos con enfoque epistemológico, por su recuperación a partir de las fuentes originales del relato —a la vez fidedigno y crítico— sobre los avatares de quienes fundaron las ciencias hoy ya bien consolidadas. Ese esclarecimiento de los

hechos tal cual ocurrieron permite no solo una reconstrucción histórica fiel del desarrollo de una ciencia, sino también que los investigadores presentes y futuros comprendan de dónde proviene y a dónde se dirige su disciplina, contemplando sus propios esfuerzos al trasfondo del trabajo de sus antecesores.

El caso de la termodinámica es especialmente ilustrativo de los comentarios anteriores. Su aplicabilidad prácticamente universal, y su origen histórico ligado en buena parte a la revolución industrial del siglo XIX, contribuyen a malinterpretar sus limitaciones y a desdeñar sus raíces previas al desarrollo de la máquina de vapor. Pocos casos tan esclarecedores como este del paso de las explicaciones basadas en la noción de sustancia, como el “calórico”, a otras fundadas en procesos físicos no sustancialistas, como la transferencia de energía¹. Por estas razones, un examen de la evolución sufrida por los conceptos básicos de la termodinámica, reviste gran importancia y utilidad, no solo en cuanto a la validez de la reconstrucción histórica como tal, sino también al examinar las transformaciones experimentadas por una rama emblemática de la física en su desarrollo como ciencia de la naturaleza.

2. Primeras ideas sobre la transferencia del calor

A finales del siglo XVIII el matemático francés Jean Henri Lambert (1728-1777) fue el primer autor, por lo que se conoce, en desarrollar una teoría matemática de la conducción y la radiación del calor, derivando y re-

1 R. Schofield, *Mechanism and materialism*. Princeton, Princeton University Press, 1970.

solviendo la correspondiente ecuación diferencial. Su análisis se aplicaba al caso ideal de la distribución estacionaria de temperatura en una barra semi-infinita calentada por uno de sus extremos, a la que se permitía emitir radiación térmica al aire en toda su longitud. En 1808 Joseph Fourier (1768-1830) presentó sus trabajos sobre la modelización tridimensional de un conductor isotrópico y rígido. Y treinta años después, Jean-Marie Duhamel (1797-1872) amplió los estudios de Fourier al caso anisótropo.

En una fecha tan temprana como 1750, Leonhard Euler (1707-1783) sugirió que a cualquier clase de fluido podía asociarse una ecuación de estado en la cual la presión fuese una función del volumen y la temperatura. Por su parte, Antoine Lavoisier (1743-1794) no solo comenzó a distinguir entre calor y temperatura, sino que también sugirió diferenciar lo que él llamaba “calor latente” del “calor específico”. El concepto más difuso, en ese momento, era el de calor latente, que supuestamente consistía en la cantidad de calor que debe comunicarse a un cuerpo en un estado dado a fin de convertirlo en otro estado sin cambiar su temperatura.

Sin duda, referirse tan solo a *estados* es hablar con excesiva vaguedad, cosa del todo comprensible cuando los términos básicos de una ciencia aún luchan por salir de la indefinición. Por eso inicialmente *estado* se identificaba implícitamente con el volumen, si bien poco a poco fue abarcando algunas especificaciones más generales de las condiciones físico-químicas de un cuerpo, además de su temperatura².

2 I. Müller, *A History of Thermodynamics. The doctrine of energy and entropy*. Berlin-Heidelberg, Springer, 2007.

Lavoisier no formalizó estas nociones, de modo que hubo de esperarse a la obra de Pierre-Simon de Laplace (1749-1827) para que tales ideas encontrasen su primera expresión matemática. Laplace basó su teoría sobre hipótesis acerca de atracciones y repulsiones entre las moléculas de la materia y las moléculas del supuesto calórico, fluido responsable del calentamiento de los cuerpos³. En términos analíticos, y empleando un lenguaje modernizado, lo que este científico francés quería decir era que la rapidez con que la energía entra en un cuerpo como calor, o calentamiento, viene dada por la expresión lineal

$$Q = h_V(V, T)dV/dt + \theta_V(V, T)dT/dt [1]$$

donde Q es el calentamiento, h_V y θ_V son respectivamente el calor latente volumétrico y el calor específico a volumen constante, ambas funciones del volumen y la temperatura. El calor neto C ganado en un cierto intervalo de tiempo Δt , se obtiene integrando Q entre los límites de dicho intervalo temporal.

Sobre las ideas precedentes se fundó la teoría matemática de la calorimetría, teoría que los estudiosos de la termodinámica dieron tácitamente por sentada en sus trabajos hasta el último cuarto del siglo XIX. En ella se consideraba que todas las partes de un sistema tenían la misma temperatura en cualquier momento dado (aunque no necesariamente la misma temperatura

³ P. Perrot, *A to Z of Thermodynamics*. Oxford (U.K.), Oxford University Press, 1998.

en todo instante), lo que excluía de hecho el tratamiento de la conducción del calor.

Así pues, el calor ganado en un proceso termodinámico por un cuerpo — dado por el valor de una integral de línea— venía a ser independiente de la velocidad, aditivo y reversible. Esa independencia de la velocidad permite en la práctica dejar implícito el papel del tiempo en la descripción de los procesos termodinámicos. Y esa es la razón de que la termodinámica suela considerarse sin más una ciencia atemporal, pues prescinde de la variable tiempo, apreciación que pierde todo sentido en cuanto la relación [1] se abandona o se modifica sustancialmente.

Como se ha mencionado antes, los pioneros de la termodinámica aceptaron la existencia de un peculiar fluido imponderable, el calórico, cuya ganancia o pérdida era responsable respectivamente del calentamiento o enfriamiento de los cuerpos. Sin embargo, en la práctica la calorimetría se muestra totalmente independiente de semejante suposición, motivo por el cual sus primeros estudios al respecto —además de su interés histórico— siguen conservando su validez, sin más que omitir toda referencia a una presunta “conservación del calor total”.

Por ejemplo, si olvidamos las apelaciones de Laplace a composición molecular del calórico, lo cierto es que él fue el primer autor en definir el ahora llamado proceso adiabático, es decir, aquel en el cual no hay transferencia de calor. Entonces, tomando $Q = 0$, la ecuación [1] se convierte en la igualdad

$$dT/dV = -(b_V/\theta_V) [2]$$

Las soluciones de [2] son las curvas denominadas adiabáticas. Por ello, el estudio de Laplace puede interpretarse como la determinación de las curvas adiabáticas de un gas ideal, cuyo cociente de los calores característicos es constante.

En 1823 vio la luz la obra emblemática del francés Sadi Carnot (1796-1832), *La potencia motriz del fuego*, en cuyo preámbulo se reclamaba la necesidad para los fenómenos caloríficos de leyes y teorías tan universales y detalladas como las ya existentes entonces para la mecánica⁴. Carnot comprendió claramente que los efectos físicos de una cierta cantidad de calor, dependían de la temperatura del cuerpo que la recibía. Y dado que su principal objetivo era calcular la máxima capacidad de trabajo realizable por una cantidad fija de calor, introdujo para ello un proceso homogéneo y reversible en un gas ideal, proceso que con el tiempo se conocería como “ciclo de Carnot”.

El científico francés estableció que el trabajo realizado en este ciclo ideal era positivo y dependía de la cantidad de calor absorbido, la temperatura del foco frío y la del foco caliente. Este enunciado, que debería tomarse como un postulado inicial, se suele presentar como un teorema (el así llamado teorema de Carnot), por cuanto su autor lo dedujo a partir de restricciones impuestas al entorno de los cuerpos a los que se aplicaba su teoría.

Además de su famoso ciclo, Carnot también hacía uso en su obra de los axiomas de la calorimetría y de la teoría del calórico. Una gran cantidad de argumentos y conclusiones de Carnot no dependen de la teoría del calórico

4 R. Thurston, (ed.), *Sadi Carnot's Reflections on the Motive Power of Heat and on Machines fitted to develop this Power*. New York, John Wiley & Sons, 1890.

—excepto su cálculo de los calores específicos de los gases ideales— razón por la cual siguieron siendo válidos después de abandonar esa errónea concepción sobre los fenómenos térmicos^{5,6,7,8}.

3. Calor y temperatura

Cruzando el ecuador del siglo XIX, en 1850, el físico alemán Rudolf Clausius (1822-1888) revisó el trabajo de Carnot, de quien retuvo su ciclo ideal rechazando a la vez la teoría del calórico. Clausius supuso que el trabajo y el calor podían transformarse uno en otro mediante ciclos ideales de manera universal y completa. Con ese fin introdujo una nueva una magnitud para los gases ideales, la energía interna, que le permitió demostrar dicha equivalencia.

Por esas mismas fechas, el ingeniero y físico escocés William Rankine (1820-1872) logró construir una teoría más general de los fenómenos térmi-

5 B. Coleman, W. Noll, “The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity”, en *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 13, 1963, pp. 167-178.

6 S. Psillos, “A Philosophical Study of the Transition from the Caloric Theory of Heat to Thermodynamics, Resisting the Pessimistic Meta-Induction”, en *Studies in the History and Philosophy of Science* 25, 1994, pp. 159-190.

7L. Laudan, “Is Epistemology Adequate to the Task of Rational Theory Evaluation?”, en R. Nola & H. Sankey (ed.), *After Popper, Kuhn and Feyerabend. Recent Issues in Theories of Scientific Method*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002, pp. 165-175.

8H. S. Chang, “Preservative Realism and its Discontents: Revisiting Caloric”, en *Philosophy of Science* 70 (5), 2003, pp. 902-912.

cos, basada en su modelo de los fluidos como un conjunto de pequeños torbellinos microscópicos. Así fue como definió la temperatura relacionándola con la energía cinética de las moléculas de estos torbellinos, y a continuación consiguió probar que el calor y el trabajo eran interconvertibles mediante ciclos ideales.

Si nos desprendemos de los torbellinos moleculares y solo conservamos los aspectos fenomenológicos del trabajo de Rankine, resulta que el científico escocés descubrió y mostró como usar una función que Clausius, bastantes años después, volvería a descubrir con el nombre de entropía. También la energía interna se halla implícita en la teoría de Rankine, aunque no de una manera tan directa como la entropía.

Pero quizás una de las facetas más peculiares y menos conocidas del desarrollo inicial de la termodinámica, es la protagonizada por las dudas del anglo-irlandés William Thomson (1824-1907), Lord Kelvin, sobre la posibilidad de una escala de temperatura fundada en las propiedades de un gas ideal. Ya en 1848, cuando aún aceptaba la realidad del calórico, se apoyó en la obra de Carnot para definir una escala de temperaturas absoluta, es decir, independiente del cuerpo escogido como termómetro. Seis años después Kelvin retomó el problema, al percatarse de que había infinitas escalas absolutas distintas en el sentido antes mencionado. Fue entonces cuando propuso elegir una nueva escala, refinando y precisando la vieja noción de temperatura de un gas ideal. Su decisión dio lugar finalmente a la escala absoluta de

temperaturas, o escala Kelvin, adoptada actualmente en el Sistema Internacional de Unidades⁹.

Lo que verdaderamente sucedía es que Kelvin estaba afrontando sin saberlo un problema termodinámico de gran calado. Es verdad que no resulta imprescindible disponer de un concepto previo de gas ideal para llegar a una escala absoluta de temperaturas como la que él perseguía, pero también es cierto que se necesita disponer en principio de alguna clase especial de cuerpos termométricos. En caso contrario, no se podrá probar que el trabajo extraído de un ciclo de Carnot es siempre positivo, e incluso aparecerían singularidades en la formalización matemática de la escala de temperaturas.

Para obtener una escala absoluta de temperaturas esencialmente única, basta con estipular un axioma que refleje el hecho experimental de que los gases que se comportan aproximadamente como un gas ideal en una cierta escala termométrica, tienen a presión constante un calor específico distinto del que poseen a volumen constante. El comportamiento aproximadamente ideal depende de la escala, la diferencia de calores específicos no. Así, el cumplimiento de la primera condición, suponiendo la segunda garantizada, determina una clase especial de escalas de temperatura¹⁰.

El origen de estas dificultades estribaba en que, pese al esfuerzo de los libros de texto por dar a su contenido una alcance universal, lo cierto es que ni

9 Boyling, J, "An axiomatic approach to classical thermodynamics", en *Proceedings of the Royal Society A* 329, 1972, pp. 35-70.

10 C. Truesdell, "Absolute temperatures as a consequence of Carnot's General Axiom", en *Archive for History of Exact Sciences* 20, 1979, pp. 357-380.

la más sencilla teoría termodinámica puede construirse correctamente sin admitir ciertas suposiciones denominadas constitutivas; a saber, enunciados que impongan limitaciones sobre el conjunto y las características de los sistemas materiales a los que se aplica dicha teoría.

En 1848 Clausius sugirió que una de las leyes básicas de la termodinámica podría escribirse, para todo proceso cíclico, como $\int (dC/T) = 0$, donde C es el calor neto ganado por el sistema en un intervalo finito de tiempo (calculado como la integral del flujo de calor Q). El parámetro T sería aquí un factor de proporcionalidad, una función que a una cantidad de calor C ganada a una cierta temperatura empírica τ asocia un valor $C/T(\tau)$. En 1862 perfiló mejor sus ideas y propuso que para ciclos irreversibles posiblemente se cumpliría la desigualdad $\int (dC/T) \leq 0$. Con esta suposición, Clausius bordeaba claramente los límites de la teoría calorimétrica, la cual únicamente admite cuerpos susceptibles de sufrir tan solo procesos reversibles. Además, daba por sentado que los cambios de entropía estaban asociados a cualquier proceso termodinámico, reversible o irreversible¹¹.

El ingeniero francés Ferdinand Reech (1805-1884), a comienzos de la década de 1850, desarrolló el primer análisis exhaustivo de la teoría termodinámica de Carnot, buscando un planteamiento general que ni admitiese ni excluyese la realidad del calórico, o la afirmación de que el calor y el trabajo son interconvertibles en los procesos cíclicos. Y aunque no del todo exitoso en su objetivo, Reech consiguió al menos formular la noción de potencial

11 J. Serrin, "Conceptual analysis of the classical Second Laws of Thermodynamics", en *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 70, 1979, pp. 355-371.

termodinámico, introduciendo por primera vez las cuatro funciones atribuidas habitualmente al posterior trabajo de Gibbs.

Ya finalizando el siglo XIX cobró auge la visión de la termodinámica que cabría denominar cinético-estadística. Las ideas cinéticas sobre la constitución de la materia —en el sentido de postular componentes microscópicos en movimiento para los cuerpos materiales— pueden remontarse hasta los tiempos de Demócrito. La concepción estadística de los procesos naturales, no obstante, es algo más tardía¹². Argumentos de este jaez pueden encontrarse¹³, aunque no siempre explícitamente, en autores como Jakob Hermann (1678-1733), Daniel Bernoulli (1700-1782) o John Herapath (1790-1868).

4. La irrupción de la mecánica estadística

Si bien el auténtico pionero en el tratamiento cinético fue el químico escocés John James Waterston (1811-1883), su artículo de 1846 al respecto encontró el rechazo inicial de la *Royal Society* de Londres por demasiado atrevido y original. Mayor difusión tuvo, gracias a su sólida reputación profesional, la primera teoría cinético-estadística propuesta por James Maxwell (1831-1879) en 1860. Siete años después, Maxwell regresó sobre este asunto

12 C. Truesdell, “Early kinetic theories of gases”, en *Archive for History of Exact Sciences* 15, 1975, pp. 1-66.

13 W. Knowles-Middleton, “Jacob Hermann and the Kinetic Theory”, en *The British Journal for the History of Science* 2 (3), 1965, pp. 247-250.

con una teoría mejorada, que incluía ecuaciones de evolución para los valores medios obtenidos a partir de la densidad molecular de un gas ideal¹⁴.

La temperatura, el trabajo, la energía, la tensión y el flujo de calor se definían mediante promedios estadísticos de propiedades moleculares. Se trata de hecho de la primera teoría de un flujo gaseoso, que incorporaba —entre otros resultados— una ecuación de campo para el balance de energía. La teoría cinética de Maxwell no contiene la menor restricción referida a procesos únicamente homogéneos, ni tampoco la exigencia de que la temperatura sea una magnitud solo definible para estados cercanos al equilibrio.

El físico alemán Gustav Kirchhoff (1824-1887), partiendo de las ecuaciones obtenidas por Maxwell, desarrolló en 1867 una teoría de campos para los flujos de un gas ideal caracterizado por su viscosidad y su conductividad térmica. En ella se analizaba la influencia conjunta de la viscosidad y la conductividad térmica sobre la absorción y la dispersión de ondas sonoras, planas e infinitesimales, propagándose en el seno de un gas ideal¹⁵. De hecho, esta fue la primera teoría termo-mecánica completa de un medio continuo.

Por otra parte, examinando con detenimiento las condiciones impuestas por Clausius en sus estudios sobre los procesos irreversibles, se hace patente

14 C. Truesdell, R. Muncaster, *Fundamentals of Maxwell's Kinetic Theory of a Simple Monoatomic Gas, Treated as a Branch of Rational Mechanics*. New York, Academic Press, 1980.

15 C. Truesdell, "Precise theory of the absorption and dispersion of forced plane infinitesimal waves according to the Navier-Stokes equations", en *Journal of Rational Mechanics and Analysis* 2, 1953, pp. 643-741.

que apuntan hacia una teoría que no concierne en realidad a transferencias de calor o cuerpos deformables. Es decir, no se trata de una verdadera termodinámica, sino más bien de los rudimentos de una termostática. De ello se apercibió el estadounidense Josiah Willard Gibbs (1839-1903), quien procedió a definir variacionalmente el estado de equilibrio. A tal fin incluyó las circunstancias de estabilidad e inestabilidad, en las cuales se comparan una cantidad infinita de equilibrios hipotéticos, y de ellos se selecciona mediante criterios variacionales uno que cumpla una cierta ecuación de estado correspondiente al equilibrio real¹⁶. Esto es, se busca el estado que dada una cantidad total de energía fija, ofrezca un valor máximo para la entropía.

Gibbs no escogió la energía, la entropía y la temperatura absoluta como conceptos primitivos de su teoría, sino que explícitamente definió la temperatura absoluta como la derivada parcial de la energía interna respecto a la entropía. Sin embargo, no dejó de intentar que quedase bien clara la coherencia de sus investigaciones con el cuerpo general de la termodinámica, tal como esta ciencia era entendida en sus días. Quizás con ese propósito, en el encabezamiento de uno de sus artículos¹⁷ figuraban las dos célebres declaraciones de Clausius realizadas diez años antes: «La energía total el universo permanece constante» y «La entropía del universo tiende a un valor

16 J. W. Gibbs, "Graphical methods in the thermodynamics of fluids", en *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences* 2, 1873a, pp. 309-342. Gibbs, J. W., "A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces", en *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences* 2, 1873b, pp. 382-404.

17 J. W. Gibbs, "On the equilibrium of heterogeneous substances", en *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences* 3, 1875-1878, pp. 108-248/43-524.

máximo». En estos artículos el marco teórico de Gibbs es ya un marco esencialmente procesal, y no puramente termostático.

En una nota al pie, Gibbs indica que «la palabra *energía*» se usa en ese contexto «incluyendo la *vis viva* de los movimientos perceptibles». Era obvio que el autor de estas frases conocía el principio general de la conservación de la energía, y asignaba un valor concreto de la entropía a cuerpos en cualquier circunstancia, sin limitar la aplicación de la termodinámica a cambios infinitamente lentos en sistemas sometidos a una ecuación de estado.

La conexión entre la mecánica estadística y la termodinámica comenzó a fraguarse gracias al austriaco Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906), quien partiendo de la segunda teoría cinética de Maxwell derivó el llamado¹⁸ “Teorema H ”. Este teorema se considera en cierto sentido equivalente a la segunda ley termodinámica, aunque perdura la controversia sobre las condiciones que garantizan dicha equivalencia. Más adelante suministró una prueba —en realidad incorrecta— según la cual generalizando la noción maxwelliana de densidad se llega a una magnitud, que Gibbs denominó «densidad canónica», asintóticamente aplicable a estados de equilibrio termodinámico para un sistema mecánico suficientemente grande formado por cuerpos idénticos.

18 L. Boltzmann, “Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über Wärmegleichgewicht”, en *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften* 762, 1877, pp. 373-435.

Este trabajo parece ser la fuente original de la arraigada creencia que tan solo reconoce la validez de las relaciones termodinámicas en estados de equilibrio o en situaciones muy próximas a él. Sin embargo, el propio Boltzmann jamás hizo una afirmación semejante; las condiciones que él estableció eran suficientes, pero no necesarias, para ello. Es más, los primeros estudios de Boltzmann sobre la teoría cinética de Maxwell se ocupaban, no del equilibrio, sino de los flujos disipativos en un gas. Y a ellos asignaba una entropía sometida a las relaciones termodinámicas habituales, sin limitarse a los regímenes de flujo uniforme o cuasi-uniforme cercanos al equilibrio.

A partir del punto en que se había detenido Clausius, su compatriota Max Planck (1858-1947) comenzó el análisis termodinámico de sistemas caracterizados por n variables. Para ello adoptó como premisa esencial la suposición de que en cualquier proceso natural siempre aumenta la suma de las entropías de todos los cuerpos involucrados¹⁹. La hoy llamada desigualdad de Clausius-Planck se debe en su forma actual a este último autor, que buscaba una cota inferior para el aumento de entropía que acompaña a la transferencia de calor a diferentes temperaturas en los procesos físicos reales. Planck escribió $\Delta H \geq C/T$, donde H representa la entropía y el resto de variables son las ya mencionadas en apartados precedentes.

Al restringir un proceso natural a un subintervalo del intervalo de tiempo en el que transcurre, se está definiendo de hecho otro proceso natural con entidad propia (aunque subsumido en el proceso global). Cabe deducir en-

19 M. Planck, "Ueber das Prinzip der Vermehrung der Entropie", en *Annalen der Physik* 30, 1887, pp. 562-582; 31, pp. 189-208; 32, pp. 462-503.

tonces que Planck, siquiera implícitamente, tuvo en cuenta no solo los resultados de los procesos globales sino también los cambios que tienen lugar en el transcurso del tiempo. Es decir, tomó en consideración los cambios específicos que realmente sufren los sistemas concretos.

Lo cierto es que multitud de cuerpos que difieren en su dinámica, se describen igual en términos estáticos. Por ello es verdad que en este sentido la termostática de Gibbs es más general que la termodinámica de Planck — extremo este que muy pocas veces se menciona— si bien a Planck corresponde el mérito de haber fundado la teoría termodinámica de los procesos irreversibles en sistemas homogéneos.

5. Equilibrios y procesos

Con el nacimiento de la termodinámica como una rama de la ciencia física, se había ido instalando la impresión de que sus resultados tan solo regían sobre sistemas en equilibrio o muy cerca de él; tal vez, en parte, por la carencia de métodos matemáticos que permitiesen abordar situaciones más complejas. En los libros de texto fue cristalizando una presentación de esta ciencia en la que se mezclaban retazos de la termostática de Gibbs, a menudo interpretada como una termodinámica de procesos dinámicos en la línea de Planck, con fragmentos amalgamados de las mecánicas estadísticas de Gibbs y Boltzmann, incluso añadiendo —ya en el siglo XX— algunas pinceladas de la teoría de la información y de las axiomatizaciones formales de la termodinámica.

Así ocurrió que a finales del siglo XIX los estados de equilibrio eran considerados los elementos conceptuales básicos, no los procesos de cambio con el tiempo. Se trataba de una actitud diametralmente opuesta a la de los pioneros de la termodinámica, que sí centraron sus esfuerzos en el estudio de la dinámica de los sistemas, es decir, en las leyes que gobernaban el transcurso temporal de sus cambios. Por esa razón, para no romper demasiado visiblemente la conexión con sus orígenes, se introdujo la noción de proceso cuasi-estático como una evolución infinitamente lenta en el tiempo²⁰.

También se abandonó el concepto de relaciones constitutivas, o dicho de otro modo, las propiedades específicas de los sistemas materiales a los que se aplican concretamente las leyes termodinámicas. No fue así como actuaron los fundadores de la termodinámica, quienes hablaban sin reparos sobre el comportamiento del aire, del gas carbónico, del vapor, del agua o de cualquier otro material conveniente. Pero la poderosa influencia de Clausius desvió la atención desde los motores y las calderas —o cualesquiera otras situaciones empíricamente accesibles— hacia declaraciones solemnes sobre el universo en su totalidad, algo enteramente inasequible a la experiencia humana. Los enunciados sobre parcelas concretas de la experiencia humanas se vieron sustituidos por vagas generalidades acerca de condiciones de existencia y equivalencia²¹.

20 P. Bridgman, "Reflections on thermodynamics", en *Proceedings of the American Academy of Arts & Sciences* 82, 1953, pp. 301-309.

21 L. Tisza, *Generalized Thermodynamics*. Cambridge, M.I.T. Press, 1966.

Especialmente llamativa es la creencia general que se fue asentando con el tiempo, según la cual los estudios termodinámicos legítimos solo podían aplicarse a sistemas descritos por un número finito de parámetros. Para los fenómenos irreversibles, la termodinámica —desde este punto de vista— debía limitarse a establecer restricciones sobre los resultados posibles de tales procesos. Por fortuna, tampoco faltaron autores de renombre que pusiesen en cuestión esos prejuicios. Así ocurrió con el francés Pierre Duhem (1861-1916), quien descubrió, entre otras muchas cosas, la contrapartida general para la termoelasticidad del teorema de Laplace concerniente a las velocidades isoterma y adiabática del sonido en un líquido sin viscosidad, así como la relación entre los tensores acústicos isotermo y adiabático en un cuerpo termoelástico²².

Duhem advirtió que los trabajos de Gibbs se referían casi exclusivamente a cambios virtuales, no a procesos termodinámicos. Esto le llevó a preguntarse por el significado dinámico del concepto, introducido por Gibbs, de estabilidad bajo aislamiento. En otras palabras, si un cuerpo que cumple las condiciones de equilibrio de Gibbs se ve forzado a abandonarlas, ¿tendera a regresar al equilibrio original —o a aproximarse a él— cuando cese la acción externa que lo perturbó? Esta cuestión es análoga a la que aborda el teorema de Lagrange-Dirichlet para los sistemas mecánicos finitos, discretos y conservativos. En ambos casos no cabe ofrecer una respuesta bien fundada sin disponer de ecuaciones del movimiento, es decir, de las reglas que describen la evolución de las variables características del sistema. O traducido al len-

22 P. Duhem, *Hydrodynamique, Élasticité, Acoustique* (2 vols). Paris, Hermann, 1891.

guaje termodinámico, es indispensable establecer primero las relaciones constitutivas para los materiales sometidos a procesos disipativos²³.

Varias décadas más tarde el también el físico estadounidense Percy W. Bridgman (1882-1961) comprendió que un valor concreto de la entropía podía y debía asociarse a todo cuerpo, deformable o no, sometido a cualquier tipo de proceso físico-químico²⁴:

Estamos encontrando ahora cómo manejarnos con extensos e importantes grupos de fenómenos irreversibles mediante métodos de espíritu termodinámico. Pues hay grupos de fenómenos irreversibles que se describen adecuadamente en términos de operaciones macroscópicas, tales como el flujo de calor por conducción, el calentamiento por la resistencia al paso de una corriente eléctrica, o el movimiento de un líquido viscoso. Estos fenómenos pueden abordarse ahora ampliando los conceptos clásicos de la termodinámica. Estos conceptos ampliados incluyen el reconocimiento de los flujos de calor y energía mecánica y energía generalizada, así como los flujos de entropía y funciones de creación para la entropía. Es incluso posible, creo yo, ir más lejos en el tratamiento de los fenómenos irreversibles en el espíritu de la termodinámica. La termodinámica clásica define la entropía únicamente para aquellos estados de un cuerpo que pueden ser alcanzados por algún proceso reversible a partir de un estado de referencia. Tal definición descarta de principio la mayoría de la materia de la vida diaria, ya que la mayoría de los estados no pueden ser sometidos a desplazamiento reversible alguno —cualquier metal plásticamente deformado es un ejemplo, o cualquier sistema biológico. Es posible generalizar el concepto de entropía para algunos sistemas simples sujetos a una irreversibilidad esencial de esta clase, y encontrar la forma específica de la función de entropía en términos de los parámetros de

23 B. Coleman, J. Greenberg, "Thermodynamics and the stability of fluid motion", en *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 25, 1967, pp. 322-341.

24 P. Bridgman, *Foundations research in physics* (Delaware Seminar in the Foundation of Physics). New York, Springer-Verlag, 1967, p. 11.

estado imponiendo la condición de que la entropía total del universo deba aumentar para cualquier posible método de acoplamiento del sistema con el universo exterior y para todo desplazamiento posible.

En el segundo tercio del siglo XX se comenzó a explorar la posibilidad de vincular la irreversibilidad típica de la termodinámica con la noción de “inestabilidad dinámica”. Este género de inestabilidad es propio de sistemas gobernados por un tipo particular de ecuaciones diferenciales no lineales. Y es en la riqueza de los sistemas dinámicos no lineales donde muchos investigadores esperan encontrar la conexión entre los comportamientos reversibles e irreversibles de los fenómenos termodinámicos²⁵. Destacadas figuras de esta línea de investigación fueron los químico-físicos Ilya Prigogine (1917-2003) y Lars Onsager (1903-1976), ambos galardonados con el premio Nóbel por sus investigaciones relacionadas con la irreversibilidad termodinámica²⁶.

6. La axiomatización de la termodinámica

Tal ambigüedad sobre el alcance y límites de la termodinámica, había de repercutir sin duda a la hora de organizar axiomáticamente esta ciencia. Los trabajos realizados por Gibbs en la década de 1870 dieron comienzo, siquiera implícitamente, a esta línea de investigación. Su elección de nociones básicas se dirigió hacia la temperatura absoluta y la entropía, si bien él era perfecta-

25 D. Kondepudi, I. Prigogine, *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures*. New York, J. Wiley & Sons, 1998.

26 I. Onsager, *The Collected Works of Lars Onsager*. Singapur, World Scientific, 1996.

mente consciente de que esas magnitudes no resultaban obvias en absoluto para la experiencia humana directa de la naturaleza.

Esa fue una de las razones por las que Gibbs buscó un fundamento sólido para la termodinámica en la mecánica estadística. Su libro *Principios Elementales en Mecánica Estadística desarrollados con Especial Referencia a la Fundamentación Racional de la Termodinámica*, publicado en 1901, presenta una organización deductiva de la termostática —no de la termodinámica— que el propio Gibbs había abordado con tanto éxito previamente. Por desgracia, muchos de los autores que se refirieron con posterioridad a la obra de Gibbs tomaron las condiciones suficientes que el estipuló para sus teoremas, como si fuesen necesarias para la validez de cualquier teoría termodinámica²⁷.

Un error semejante, y tal vez emparentado con el anterior, es el que aduce que la explicación de los procesos irreversibles ha de hallarse ineludiblemente en el terreno de la mecánica estadística. Lo cierto es que la combinación de las leyes reversibles de la mecánica clásica con un tratamiento estadístico de los sistemas de masas puntuales, no desemboca por sí misma en comportamientos irreversibles. Más bien ocurre que la irreversibilidad entra como un ingrediente añadido en el cuadro de la situación si deseamos describir con fidelidad el curso real de la naturaleza²⁸. Lo mismo sucede, por ejemplo, en la

27 L. Navarro, “Gibbs, Einstein and the Foundations of Statistical Mechanics”, en *Archive for the History of Exact Sciences* 53, 1998, pp. 147-180.

28 P. Bridgman, *The Nature of Thermodynamics*. Cambridge, Harvard University Press, 1941

teoría cinético-molecular de Maxwell, donde tal irreversibilidad entra en escena por medio del operador de colisiones²⁹.

En 1896, el austriaco Ernst Mach (1838-1916) publicó su libro *Principios de la Teoría del Calor desarrollados mediante Crítica Histórica*³⁰. En él se afirmaba que la cualidad que podríamos denominar “calidez” —la posesión de calor por un sistema— era un concepto primitivo de la física, como la posición o el tiempo. El conjunto de todos los grados de calidez formaría, así pues, una variedad unidimensional, continua y ordenada. Una escala de temperaturas proporciona etiquetas numéricas para los grados de calidez, constituyendo con ello un sistema de coordenadas sobre un subconjunto de la variedad antes mencionada.

El matemático griego Constantin Carathéodory (1878-1950) publicó en 1909 su célebre axiomatización de la termodinámica, que en multitud de textos elementales se presenta como un logro completo y definitivo en su campo³¹. Como era de esperar, este trabajo se ocupa tan solo de los sistemas sometidos a procesos reversibles, y posteriormente se constató —también en

29 G. Bryan, *Thermodynamics an Introductory Treatise Dealing Mainly with First Principles and Their Applications*. Leipzig, Teubner, 1907.

30 E. Mach, *Principles of the theory of Heat Historically and Critically Elucidated*. Dordrecht, Reidel Publishing Company, 1986.

31 C. Carathéodory, “Untersuchungen fiber die Grundlagen der Thermodynamik”, en *Mathematische Annalen* 67, 1909, pp. 355-386.

el curso de otros trabajos de axiomatización— que adolecía de numerosos defectos formales.^{32,33,34,35,36,37,38}

Las axiomatizaciones subsiguientes se extendieron en dos direcciones. Una de ellas se limitaba a seguir la estela de Carathéodory, considerando únicamente sistemas reversibles y discretos. El otro camino axiomático se abrió en la década de 1960 con el propósito de extender los conceptos y la estructura matemática de la termodinámica de sistemas en general, tanto deformables como sujetos a procesos irreversibles (disipación de calor, fricciones internas, etc.). Esta clase de formulaciones tienen la ventaja de que por sí mismas, al ser teorías de campos, especifican el efecto del entorno — una noción confusa en los trabajos pioneros de la termodinámica— a través

32 G. Whaples, “Carathéodory's temperature equation”, en *Journal of Rational Mechanics and Analysis* 1, 1952, pp. 301-307.

33 B. Bernstein, “Proof of Carathéodory's local theorem and its global application to thermostatics”, en *Journal of Mathematical Physics* 1, 1960, pp. 222-224.

34 J. Cooper, “The foundations of thermodynamics”, en *Journal of Mathematical Analysis and its Applications* 17, 1967, pp. 172-193.

35 J. Boyling, “An axiomatic approach to classical thermodynamics”, en *Proceedings of the Royal Society A* 329, 1972, pp. 35-70.

36 C. Truesdell, S. Bharatha, *The Concepts and Logic of Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines, Rigorously Developed upon the Foundation Laid by S. Carnot and F. Reech.* New York, Springer-Verlag, 1977.

37 M. Pitteri, “Classical thermodynamics of homogeneous systems based upon Carnot's General Axiom”, en *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 80, 1982, pp. 333-385.

38 R. Giles, *Mathematical Foundations of Thermodynamics.* Pergamon Press, New York, 1964

de las correspondientes condiciones de contorno.^{39,40,41,42,43}

Entonces se comprendió que en realidad eran plenamente aceptables problemas cuyo planteamiento se había juzgado antes fuera de lugar, como la propagación de ondas de presión en el interior de los cuerpos, el efecto de las deformaciones severas sobre la capacidad de los materiales de conducir calor o electricidad, la transferencia de calor como respuesta de un cuerpo a las tensiones internas o externas, o el transporte difusivo de materia y energía dependiendo de la velocidad de la deformación del sistema.^{44,45}

39 W. Day, *The Thermodynamics of Simple Materials with Memory* (Springer Tracts in Natural Philosophy). New York, Springer-Verlag, 1972.

40 I. Müller, *Thermodynamik. Die Grundlagen der Materialtheorie*. Düsseldorf, Bertelsmann Universitätsverlag, 1973.

41 K. Wilmański, *Foundations of Phenomenological Thermodynamics*. Warsaw, Pafistwowe Wydawnistwo Naukowe, 1974.

42 G. Astarita, *An Introduction to Non-Linear Continuum Thermodynamics*. Milano, Società Editrice di Chimica, 1975.

43 D. Owen, *A First Course in the Mathematical Foundations of Thermodynamics*. New York, Springer-Verlag, 1984.

44 J. Ericksen, "A thermokinetic view of stability", en *International Journal of Solids and Structure* 2, 1966, pp. 573-580

45 J. Wang, *Modern Thermodynamics Based on the Extended Carnot Theorem*. Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag, 2011.

7. Confusiones sobre la aplicabilidad de la termodinámica

Los primeros investigadores que intentaron sistematizar la termodinámica, lo hicieron, como cabía esperar, mirándose en el espejo de los métodos empleados en la mecánica clásica. Se comenzó estudiando sistemas discretos en equilibrio, o en situaciones muy cercanas a él, por la necesidad de simplificar los avances iniciales en un ámbito de la naturaleza que apenas acababa de abrirse la exploración científica. Sin embargo, lo que comenzó siendo una decisión táctica (la restricción a los llamados procesos “cuasi-estáticos”) acabó concibiéndose como una limitación inherente a toda la termodinámica. Olvidando que los pioneros de esta ciencia en modo alguno habían renunciado a la posibilidad de tratar sistemas continuos (o, en general, caracterizados por infinitas variables) y procesos irreversibles, cundió el ánimo de que la termodinámica de los fenómenos disipativos era una desviación —interesante, aunque a menudo intratable— de su genuino cometido.

Tanto fue así que incluso en multitud de textos físicos, históricos o epistemológicos, se ha sostenido que la termodinámica es una ciencia atemporal, en el sentido de que sus leyes fundamentales prescinden de la variable tiempo, esencial en otras parcelas de la física. Esta afirmación, empero, carece de base a menos que tomemos la termodinámica del equilibrio como si fuese el molde definitivo de toda teoría termodinámica posible. Y no hay necesidad real de actuar así. La termodinámica es perfectamente capaz de estudiar sistemas que evolucionan con el tiempo, y también procesos irreversibles.

La restricción innecesaria de la termodinámica a los fenómenos cuasi-estáticos cercanos al equilibrio se debió en gran parte al empeño erróneamente dirigido hacia la equiparación con los procedimientos de la mecánica clásica del punto material. En la mecánica de las masas puntuales, cuestiones como la forma o la composición de los cuerpos estudiados carecen de toda importancia puesto que no se relacionan directamente con el propósito de la investigación. Y es por ello que la mecánica adquiere su mayor generalidad obviando tales características.

Ahora bien, justamente al contrario sucede en la termodinámica, donde el mayor interés reside en los procesos concretos por los cuales los materiales reales (conductores, deformables, viscosos, con fricción) evolucionan modificando sus propiedades y disipando energía. Eso es lo que hace indispensable el recurso a las relaciones constitutivas, características de cada material analizado sin que ello suponga una verdadera merma de generalidad (ya que cada clase de material constituye en sí misma una clase general referida universalmente a ese material específico).

Con todo, había un aspecto en el que la termodinámica no podía parangonarse con la mecánica del punto material, y era el hecho de que los sistemas termodinámicos se hallan formados por multitud de componentes microscópicos, cuyo tratamiento mecánico individual resulta imposible en la práctica. De ahí la apelación a la física estadística como base racional de la termodinámica, aun cuando el concepto clave de irreversibilidad no se deriva propiamente de ella. El desarrollo de la mecánica de los medios continuos —posiblemente el mayor logro de la física matemática del siglo XIX— no repercutió inicialmente en el terreno de la termodinámica como hubiese sido

menester. Sí lo hizo con mayor rapidez, por el contrario, la irrupción de la dinámica de sistemas no lineales a finales del siglo XX, la cual parecía ofrecer a la vez explicaciones plausibles para la irreversibilidad y una formulación adecuada para los fenómenos alejados del equilibrio.

8. Consideraciones finales

Prácticamente desde el descubrimiento del fuego, los fenómenos relacionados con el calor y la temperatura han atraído el interés del ser humano. Estos estudios se incluyeron inicialmente entre las ciencias de la naturaleza —en el sentido que a esta expresión otorgaban los filósofos griegos— a diferencia de la matemática y sus ciencias afines, que por su propia índole se consideraban reflejo de la perfección de las ideas matemáticas que encarnaban.

Cuando la ciencia abandonó la rígida compartimentación establecida en la antigüedad entre los ámbitos terrestre y celeste, la mecánica clásica demostró que el mundo físico era susceptible de matematización sin renunciar al contacto directo con la experiencia, y por ello pronto se convirtió en el paradigma de rigor y pulcritud al que toda ciencia física aspiraba. La ciencia del calor emprendió ese camino, pero fue la Revolución Industrial del siglo XIX la que le proporcionó el impulso definitivo. El calor, un concepto oscuro y confuso en sus primeros balbuceos, dejó de identificarse con una sustancia —el calórico— para revelarse como una forma de propagación de la energía.

Desde entonces, la atención de los investigadores basculó desde las sustancias, como categoría explicativa en termodinámica, a los procesos.

Tal como las aplicaciones industriales de la máquina de vapor facilitaron la transición de la termodinámica desde las categorías cualitativas al tratamiento cuantitativo de los métodos matemáticos, el surgimiento de la dinámica de sistemas no lineales ayudó a concebir el abordaje riguroso de los sistemas disipativos y los procesos irreversibles. Dado que la disipación y la irreversibilidad se manifiestan de muy diversas maneras en los distintos cuerpos materiales que las sufren, la termodinámica también ha de distinguir esos comportamientos mediante propiedades constitutivas —es decir, específicas de cada sistema material— explícita y nítidamente establecidas.

Es así, ampliada con las relaciones constitutivas y los diversos métodos formales para afrontar la irreversibilidad lejos del equilibrio, como la termodinámica logró franquear mediado el siglo XX el estrecho cauce tradicional de los procesos cuasi-estáticos, reversibles y en equilibrio, avanzando hacia un horizonte de progresos que no da muestras de haberse agotado en absoluto.

Rafael Andrés Alemañ Berenguer
raalbe.autor@gmail.com