



# HISTORIA DE LA TERMODINÁMICA

Fechas relevantes.....	1
Introducción.....	1
Termometría (de Galileo a Black).....	3
Calorimetría (de Black a Joule).....	6
Eficiencia térmica (de Carnot a Gibbs).....	7
Equilibrio (de Gibbs a Onsager).....	8
Termodinámica de la Evolución (de Onsager a nuestros días).....	10

## **FECHAS RELEVANTES**

---

1607	Galileo desarrolla el termómetro de gas
1644	Torricelli desarrolla el barómetro
1690	Papin desarrolla la caldera y la máquina de vapor
1701	Newton propone la ley de enfriamiento convectivo
1702	Amontons establece la temperatura absoluta en base a la compresibilidad de los gases
1717	Fahrenheit desarrolla el termómetro de mercurio
1765	Black desarrolla el calorímetro y distingue los tres modos de transmisión de calor
1777	Lavoisier desarrolla la nomenclatura química y aclara el proceso de combustión
1799	Francia establece el sistema métrico decimal para las magnitudes físicas
1822	Fourier desarrolla la teoría de la conducción de calor
1824	Carnot desarrolla la teoría del ciclo termodinámico de los motores térmicos
1834	Clapeyron unifica las ecuaciones gas ideal, y desarrolla la ecuación de la presión de vapor
1842	Mayer y Joule proponen el principio general de la conservación de la energía
1848	Thomson (Lord Kelvin) establece la temperatura absoluta en base de ciclo de Carnot
1865	Clausius define la entropy
1873	Van der Waals propone una ecuación de estado aplicable a gases reales (condensables)
1875	Gibbs desarrolla la teoría del equilibrio multifásico multicomponente, y el concepto de energía utilizable (hoy llamada exergía)
1884	Boltzmann desarrolla la entropía estadística, y la teoría de la radiación de cuerpo negro
1894	Reynolds distingue entre movimiento laminar y turbulento
1901	Planck desarrolla la teoría cuántica de la radiación de cuerpo negro
1906	Nernst establece la entropía absoluta
1915	Nusselt desarrolla la transmisión de calor por convección
1964	Prigogine desarrolla la Termodinámica de las estructuras disipativas

---

## **INTRODUCCIÓN**

Una de las diferencias básicas entre la evolución del hombre y la de los demás animales es que el hombre transforma su medio ambiente tratando de adaptarlo a sus necesidades, mientras que los animales se adaptan a la Naturaleza.

Aunque tanto el hombre como los demás animales progresan mediante el tanteo de posibles soluciones y selección de las buenas o menos malas, es decir, mediante el aprendizaje, el hombre con el tiempo aprendió a

generalizar la experiencia de los sucesos favorables (poner orden en su conocimiento) y a comunicarlos eficazmente a otros hombres (transmitir la herencia científica), lo que hace innecesaria la repetición de los tanteos y acorta el aprendizaje. Lo que diferencia la educación (teorías) de la simple experiencia (prácticas) es que lo que se comunica no son hechos concretos sino generalizaciones.

El procedimiento de tantear nuevas teorías sigue siendo la base del método científico para el estudio de la Naturaleza y su transformación en provecho del hombre. Las teorías sirven para predecir los hechos; si la realización de algún ensayo no desvirtúa la teoría, es razonable suponer que la generalización que ella presupone es aceptable hasta que no aparezca algún nuevo hecho que la invalide y exija de una nueva teoría, o de una versión mejorada de la anterior, para incluir esos nuevos fenómenos no contemplados en la antigua.

Para transformar el mundo que le rodea, el hombre necesita conocimiento y energía (e.g. saber cómo sacar lascas de una piedra y tener la energía necesaria, o saber cómo producir la fusión nuclear y tener la energía necesaria, que en este caso fue ¡una bomba atómica!).

El hombre primitivo estaba supeditado a la satisfacción de sus necesidades diarias para la supervivencia, pero con el tiempo aprendió que muchos de los fenómenos de su interés seguían ciertas "regularidades" en el espacio y el tiempo (algunas fáciles de apreciar, como la duración del día solar, y otras más difíciles de delimitar, como la duración del año solar), que le podían permitir planificar su aprovechamiento. Las grandes desviaciones ocasionales de estas regularidades (tales como inundaciones, vendavales, incendios, eclipses) debieron ser atribuidas a perturbaciones en las fuerzas controladoras. La falta de entendimiento de estas fuerzas y la necesidad de establecer alguna teoría (poner orden en su mente), dio origen a muchas de las teogonías prehistóricas, en un desesperado intento de procurarse el favor de tan extraordinarias fuerzas (dioses). La idea de situar el "cielo de los dioses" arriba debió surgir de la adoración del Sol y del milagro de la lluvia, ambos benefactores, en contra de las infernales fuerzas de "abajo": volcanes y terremotos.

Poco a poco, el hombre fue aprendiendo a utilizar en su beneficio las fuerzas "naturales" para provecho propio, empezando por diseñar herramientas sólidas que permitiesen un uso más efectivo de su fuerza física, descubriendo métodos de hacer fuego y procedimientos para su mantenimiento y control, construyendo embarcaciones, utilizando la fuerza de los animales de tiro, la energía del agua y el viento. Las primeras aplicaciones del fuego debieron ser para calefacción doméstica, defensa y tratamiento de materiales (además de cocer alimentos, ya cocían piezas de barro hacia el año 4000 a.C y se fundía cobre y estaño hacia el año 3000 a.C). (Puede consultarse [Paleotecnología](#).)

No conviene olvidar nuestro desconocimiento actual sobre la ciencia antigua y prehistórica, y a este respecto puede ser asombroso que en muchas leyendas de pueblos primitivos ya se ordena la evolución del mundo como en el Génesis: primero fue la luz, luego el agua, luego el aire, luego la tierra, luego los peces, después las aves, luego las bestias terrestres y por último el hombre.

El momento culminante de las civilizaciones antiguas tuvo lugar en la Grecia de los siglos VI al IV a.C., donde se trató de generalizar el conocimiento a través de la especulación filosófica racional tratando de desechar los mitos: ¡qué es el mundo?, ¿qué es la vida?.

Los pensadores antiguos asumían que nada puede salir de la nada, así que también si empezamos por citar a Tales de Mileto (634 a.C.-546 a.C.) no es por ser el primero (viajó mucho y debió aprender de los babilonios y los egipcios), pero a él en concreto se atribuye la primera hipótesis sobre la constitución de la materia: la idea de que toda la materia está constituida por agua (tal vez basado en las inundaciones anuales del Nilo).

Se puede decir que para estudiar las regularidades observables en la Naturaleza, Tales proponía el principio de la proporcionalidad (Teorema de Tales), Parménides el principio de la conservación (las cosas importantes permanecen invariables) y Heráclito el principio de la evolución (todo cambia con el paso del tiempo). Es curioso pensar en el parecido de estos dos últimos principios con las ideas de energía y entropía, o con el Primer y Segundo Principios de la Termodinámica.

La mayor parte de toda esta filosofía natural fue recogida por Aristóteles (aunque hizo caso omiso de la teoría atómica de Demócrito), consolidándose el modelo de los cuatro elementos: agua, tierra, aire y fuego, y, pese a la divergencia que ocasionó entre la teoría "especulativa" y la práctica "científica", el paso dado en el desarrollo del pensamiento humano fue de tal envergadura que esta filosofía perduró por más de dos milenios, hasta el Renacimiento en el s. XV.

Durante este dilatado periodo de tiempo, la ingeniería civil tuvo un auge preponderante dentro de las realizaciones humanas. Canalizaciones para riego y abastecimiento urbano, calzadas y puentes, grandes palacios y extraordinarios templos que han llegado hasta nosotros, son una clara muestra de la depurada técnica existente, aunque un análisis crítico con los condicionantes actuales (donde la abundante mano de obra barata ha sido sustituida por complicados mecanismos y costosos equipos auxiliares) pueda presentar tales realizaciones como antieconómicas o de un coste social inaceptable.

Aunque suele considerarse que el estudio y aplicación de las máquinas (mecánicas) empieza con Arquímedes de Siracusa en el s. III a.C. (fue investigador en el Museo de Alejandría), el primer libro conocido es la "Mecánica" de Herón de Alejandría (150 a.C.) donde se describen la palanca, la cuña, la polea, la rueda y el eje y el engranaje.

También, aunque al hablar del origen histórico de la conversión de la energía térmica de un combustible en energía mecánica, suele pensarse en los motores térmicos diseñados a partir del s. XVII, ya desde el s. XII en que se trajo la pólvora desde China se utilizaba su combustión para producir el movimiento de los proyectiles.

En el s. XV ya se explotaba una mina de carbón mineral en Lieja (B) para su industria metalúrgica (antes sólo era usado el carbón vegetal).

## **TERMOMETRÍA (DE GALILEO A BLACK)**

La segunda gran revolución científica tuvo lugar en el s. XVI con la llegada de la filosofía experimentalista. A partir de ahí, el desarrollo de las ciencias es tan prodigioso que se ramifican y multiplican, consolidándose separadamente por un lado la Mecánica, luego la Electricidad y finalmente la Termodinámica, casi en nuestros días.

El concepto más singular en Termodinámica es el de temperatura (la energía es común a otras ciencias físicas, y la entropía a otras ciencias informáticas). La temperatura es la fuerza de escape de la energía térmica, y mide el nivel térmico o grado de calentamiento de los cuerpos.

Ya el hombre primitivo debió darse cuenta de que la temperatura era un atributo de los cuerpos, que impresionaba los sentidos de una manera particular, independientemente del estado mecánico (en reposo, en movimiento, arriba, abajo, fragmentado). Dos piedras iguales ofrecerían a sus sentidos sensaciones diferentes si una de ellas había sido calentada por el sol (o por algún compañero, malintencionado o no). La clasificación de los diferentes estados térmicos fue muy simplista: caliente, tibio (como el cuerpo humano), templado (con el ambiente) y frío, enriqueciéndose con modos comparativos como 'frío como el hielo', frío como el invierno, caliente como el verano, caliente como el agua hirviendo, caliente como el fuego.

Aunque el estudio de los fenómenos térmicos puede remontarse a los sabios griegos que describieron aparatos donde se comprimían aire y vapores, es tradicional asociar el comienzo de la Termodinámica con el primer termómetro, atribuido a Galileo (también parece ser que fue él el primero en utilizar el concepto de energía), quien en hacia 1607 empezó a utilizar como tal un bulbo de vidrio, del tamaño de un puño, abierto a la atmósfera a través de un tubo delgado (un artificio análogo fue descrito por Filo de Bizancio hacia el año 100 a.C.). Para evaluar la temperatura ambiente, se calentaba con la mano el bulbo y se introducía parte del tubo (boca abajo) en un recipiente con agua coloreada; la variación de temperatura del aire atrapado en el proceso de enfriamiento al ambiente ocasionaba un ascenso del nivel del líquido en el tubo que era proporcional a la diferencia entre la temperatura ambiente y la del cuerpo humano. Pese a que ahora sabemos que las variaciones de presión pueden desvirtuar estas medidas (el barómetro lo inventó Torricelli en 1643), el concepto de temperatura (del latín "temperare": bien mezclado, sin tensiones) era ya patente.

Posteriormente se admitió, pese a la engañosa evidencia de nuestros sentidos, que todos los cuerpos expuestos a las mismas condiciones de calor y frío deberían tener la misma temperatura, distinguiendo temperatura de calor (a nivel conceptual, diríamos, pues en el vocabulario vulgar todavía hoy perdura la confusión). Estos primeros aparatos tuvieron ya algunas aplicaciones "científicas" en Meteorología, en Agricultura (estudio de la incubación de huevos), en Medicina (fiebres), etc., pero las escalas eran tan arbitrarias como "la temperatura del día más frío del invierno", lo que impedía toda comparación, hasta que Fahrenheit introdujo en 1717 el termómetro de precisión.

En 1641, el Duque de Toscana, fundador de la Academia Florentina de los Experimentos, aprovechando la entonces emergente tecnología de tubos capilares de vidrio, introduce el termómetro de bulbo con alcohol y capilar sellado, prácticamente como los usados hoy, y en esa época ya se empieza a distinguir entre temperatura (estado térmico) y calor (flujo de energía térmica).

A mediados del XVII, el científico inglés Robert Boyle constató que en los gases encerrados a temperatura ambiente el producto de la presión por el volumen permanecía constante, y también que la temperatura de ebullición disminuía con la presión. Por entonces el filósofo francés Blaise Pascal llegó a la conclusión de que la presión en un fluido en reposo no depende de la orientación del medidor.

En 1702 Guillaume Amontons apuntó la idea de la escala absoluta de temperaturas, basándose en que, al bajar la temperatura en un gas a volumen constante, baja la presión, y ésta no podía ser negativa. Con un barómetro de mercurio, midió que la presión del gas aumentaba en una tercera parte al pasar del punto de hielo al punto de vapor del agua, luego el límite inferior estaría tres veces por debajo del punto de hielo (e.g. si se asigna  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  al hielo y  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  al vapor, la temperatura límite sería de unos  $-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

En 1717 Fahrenheit, un holandés fabricante de instrumentos técnicos, introdujo el termómetro de mercurio con bulbo (usado todavía hoy) y tomó como "puntos fijos" el de congelación de una disolución saturada de sal común en agua, y la temperatura del cuerpo humano, dividiendo en 96 partes iguales esta escala, que ha sido utilizada en los países anglosajones hasta nuestros días (el 96 viene de sucesivas divisiones de la escala de 12 grados, usada en Italia en el s. XVII). Con este termómetro de precisión Fahrenheit consiguió medir la variación de la temperatura de ebullición con la presión ambiente y llegó a proponer a la Royal Society en 1740 su uso como hipsómetro, es decir, como medidor de altitudes geográficas.

En 1740, Celsius propuso los puntos de fusión y ebullición del agua al nivel del mar como puntos fijos y la división en 100 grados, aunque asignó el 100 al punto de hielo y el 0 al del vapor porque en Suecia interesaba más medir el grado de frío que el de calor; fue el botánico y explorador Linneo, tras la muerte de Celsius, quien cambió el orden. Esta escala, que se llamó centígrada por contraposición a la mayoría de las demás graduaciones, que eran de 60 grados, según la tradición astronómica), basada en esos dos puntos fijos, ha perdurado hasta época reciente (1967), adoptándose en el congreso de la IPTS'48 la temperatura del punto triple del agua como único punto fijo para la definición de la escala absoluta de temperaturas y la escala Celsius, desplazada  $273,15\text{ K}$  respecto a la absoluta, que sustituía a la escala centígrada.

En 1744 Mikhail Vasilievich Lomonosov publica un artículo teórico sobre el frío y el calor como manifestación del movimiento microscópico.

Paralelamente se empezaron a desarrollar aplicaciones técnicas de la energía térmica. A finales del s. XVII se empezó a utilizar el vapor de agua para mover las bombas de achique de las minas de carbón en Inglaterra. Las primeras máquinas fueron la bomba de Savery (1698) y la de Newcomen (1711); en esta última, el vapor a presión prácticamente atmosférica procedente de una caldera (alambique de cobre de cervecería) se metía en un cilindro y elevaba un émbolo que por medio de un balancín accionaba la bomba en un sentido, luego se cerraba la entrada de vapor y se inyectaba agua fría que ocasionaba un gran vacío en el cilindro y movía el émbolo en el otro sentido, volviendo a repetirse el ciclo. Esta conversión de energía térmica en energía mecánica, que daba  $4\text{ kW}$  con un rendimiento del 1%, fue el fundamento de la Revolución Industrial y dio origen a una nueva ciencia: la Termodinámica, que estudiaba la transformación de calor (termo) en trabajo (dinámica). Durante el s. XVIII se asentaron las bases para la utilización de las máquinas de vapor para mover maquinaria industrial y en el transporte marítimo (barcos) y terrestre (locomotoras). En 1769 Watt ideó la separación entre el expansor y el condensador y a partir de entonces se empezó la fabricación a nivel industrial.

Muy relacionado con la ingeniería térmica está el desarrollo de la Mecánica de Fluidos, con hitos sobresalientes como la Hidrodinámica de D. Bernoulli en 1738.

## CALORIMETRÍA (DE BLACK A JOULE)

Los trabajos experimentales recibieron un gran impulso a finales del XVIII. En 1765, el profesor de química escocés Joseph Black (Watt fue ayudante suyo) realiza un gran número de ensayos calorimétricos, distinguiendo claramente calor (cantidad de energía) de temperatura (nivel térmico), e introduciendo los conceptos de calor específico y calor latente de cambio de estado. Uno de estos experimentos consistía en echar un bloque de hierro caliente en un baño de hielo y agua y observar que la temperatura no variaba. Desgraciadamente, sus experimentos eran a presión constante cuando se trataba de líquidos, y a volumen constante cuando eran gases, por lo que ocurría que el trabajo intercambiado por el sistema con el exterior era siempre despreciable, dando origen a la creencia errónea de que el calor se conservaba en los procesos térmicos, lo que se reflejaba en la famosa teoría del calórico.

La idea del calórico estaba en consonancia con una era (s. XVIII) de gestación científica en la que predominaban las teorías de los fluidos sutiles: el calórico, el flogisto, la electricidad,... Los postulados de esta teoría reflejaban aquellos experimentos deficientes: 1) el calórico es un fluido elástico cuyas partículas se repelen, por lo que los cuerpos se dilatan al recibir calor; 2) la atracción del calórico por la materia depende de cada sustancia y de su estado térmico, como lo muestra la variación de la capacidad calorífica; 3) el calórico se conserva en cualquier transformación, como demuestra la calorimetría; 4) el calórico puede ser "sensible", o combinarse con la materia, como ocurre en los cambios de fase; 5) el calórico pesa, como explica el aumento de peso de ciertos metales al ser calcinados en presencia del aire (posteriormente se eliminó este último postulado).

Aunque ya en 1774 Lomonosov rechazaba la teoría del calórico y atribuía el calor al movimiento microscópico molecular, no fue hasta 1842, con los concluyentes experimentos de Mayer y Joule, cuando se desechó este modelo. En 1798, B. Thompson (conde Rumford) combatió la teoría del calórico arguyendo que se podía generar continuamente calor por fricción, en contra del tercer postulado de dicha teoría. Hoy día suele utilizarse esta teoría del calórico, que fue asumida por Lavoisier, Fourier, Laplace, Poisson y llegó a servir a Carnot para descubrir el Segundo Principio de la Termodinámica, como el ejemplo más notorio del tortuoso camino que a veces puede seguir el discurrir científico en su continuo perfeccionamiento.

En realidad, la palabra "calórico" es debida a Lavoisier, a quien debemos gran parte de la nomenclatura fisicoquímica y otros grandes aportes científicos: estableció la ley de conservación de la masa, asoció la respiración animal al proceso de oxidación del carbono, dio nombre al oxígeno, atribuyó un origen químico a la energía animal, y en su obra "Réflexiones sur le flogistique" (1777) desterró la idea del flogisto, ese fluido interior de las sustancias combustibles, que había sido propuesta por Stahl en 1697.

En 1800, Herschel, tratando de medir el contenido energético de los diferentes colores del espectro solar (descubierto en 1665 por Newton estudiando la refracción a través de un prisma de vidrio), descubre la radiación infrarroja.

Por otro lado, y aunque ya Boyle la había usado provechosamente en sus trabajos sobre gases ideales, en 1808 resurge la teoría atómica de la materia, enunciando Dalton sus tres famosas leyes: 1) la masa se conserva en las

reacciones químicas, 2) las proporciones en que se combinan las sustancias son definidas, 3) si dos sustancias se combinan en varias proporciones, existe entre ellas una relación sencilla de multiplicidad. En 1811 Avogadro postuló que un mismo volumen de cualquier gas, en las mismas condiciones de presión y temperatura tendría el mismo número de moléculas, pero el primero en determinar ese número ( $n_L=2.7 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ) fue Loschmidt en 1865 a partir de la teoría cinética, y fue Perrin en 1909 quien introdujo el número de Loschmidt por mol (el llamado número de Avogadro,  $N_A=6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) y lo midió experimentalmente en suspensiones coloidales, con la teoría de Einstein de 1905 del movimiento browniano.

En 1822, el matemático, físico y egiptólogo francés Joseph Fourier publica su única obra "La théorie analytique de la chaleur" donde, además de sentar las bases del análisis espectral y contribuir significativamente al análisis de los desarrollos en series y al cálculo infinitesimal en general, formulaba toda la teoría de la transmisión del calor por conducción, conforme la conocemos hoy. Fourier ocupó la primera Cátedra de Matemáticas de l'École Normal, y empezó a desarrollar la teoría del calor durante sus dos años (1798-1800) de estancia en Egipto con las tropas de Napoleón, intentando reducir el tiempo que tardaban en enfriarse los cañones tras los disparos.

Fue en esta época (hacia 1800) cuando se empezaron a hacer experimentos de combustión con mezclado previo de combustible y oxidante, inicialmente en cámara cerrada y con objeto de analizar la composición de los gases combustibles (Berthollet, Dalton, Volta, Davy) y posteriormente en mechero abierto (Bunsen, 1855). Hasta entonces, el conocimiento termoquímico-fluidodinámico era tan pobre que hasta Montgolfiers a finales del XVIII creía que el poder ascensional de sus maravillosos aerostatos era proporcional a la negrura del gas (cuanto más humo, más subía).

En 1821 Cagniard de la Tour descubre el estado crítico líquido-vapor en el dióxido de carbono, estudiando luego el del agua (también él descubrió que el proceso de fermentación era debido a microorganismos).

## **EFICIENCIA TÉRMICA (DE CARNOT A GIBBS)**

Pero el origen de la Termodinámica Clásica suele tomarse en 1824, cuando Carnot publica su única y trascendental obra, sobre la potencia motriz del fuego, aunque en realidad su gran aportación fue la idea del ciclo termodinámico y su optimización (ya en 1816 Stirling había patentado un motor con rendimiento límite igual al de Carnot). Con la idea de proceso cíclico, se eliminaban del análisis las condiciones iniciales, que siempre habían representado una dificultad extrema. Los trabajos de Carnot permitieron a Clapeyron en 1834 deducir la ley de las transformaciones de fase de sustancias puras; fue él también el primero en deducir la ecuación de estado de los gases ideales,  $pV=mRT$ , a partir de la ecuación de Boyle ( $pV|_T=\text{cte}$ , también conocida como ley de Boyle-Mariotte), la de Amontons ( $p/T|_V=\text{cte}$ ) y la de Gay-Lussac ( $V/T|_p=\text{cte}$ ).

Un prolífico ingeniero a mediados del XIX fue Ericson, quien en 1852 inventó el cambiador de calor de tubos y carcasa, utilizándolo para el condensador de las máquinas de vapor marinas (también fue él quien popularizó el uso de la hélice para propulsión marina sustituyendo a la rueda de paletas). Debido a las numerosas explosiones de calderas marinas en aquel entonces, construyó un motor de aire para propulsar el buque de su mismo nombre, utilizando cuatro cilindros en línea (cada uno de más de 4 m de diámetro).

Las máquinas refrigerantes, primero de gas y escaso rendimiento, y posteriormente de vapor, se desarrollaron también a mediados del XIX, llegando a alcanzar eficiencias relevantes hacia 1875 con el método de Linde.

En 1842 Mayer y Joule determinan experimentalmente la equivalencia entre la unidad de energía mecánica y la vieja unidad de energía térmica, estableciendo Joule la ley general de conservación de la energía. En 1850 Kelvin (W. Thomson) introduce la palabra "termodinámica", como combinación de thermo=calor y dinámica=potencia o fuerza (sin embargo, actualmente dinámica se usa en contraposición a estática), el concepto de energía interna para separar la energía almacenada de la energía en tránsito (aunque Truesdell atribuye a Clausius este concepto), la energía utilizable del calor (que él llamó motividad termodinámica), y la escala absoluta de temperatura. El nombre de energía fue introducido por Young en 1805 (antes se llamaba fuerza viva y apenas se usaba en Mecánica). En 1865 Clausius da nombre al concepto de entropía (que ya había sido utilizada tortuosamente por Carnot), usando razonamientos microscópicos.

En 1855, Bunsen desarrolla el mechero de premezcla, con lo que se mejoran mucho las aplicaciones térmicas de la combustión (mucho flujo de calor), puesto que antes las llamas (de difusión) eran muy luminosas, pero poco energéticas. Fue también Bunsen, con su famoso mechero, el primero en calcular la temperatura y velocidad de una llama, y con su no menos famoso calorímetro de combustión consiguió medir entalpías de reacción.

En 1857 empieza la era del petróleo, pues aunque ya era conocido desde los tiempos de Noé, fue entonces cuando comenzaron las perforaciones (en Pensilvania).

El primer libro de texto de Termodinámica lo escribió Rankine en 1859, aunque es en el libro de Clausius de 1864 donde aparece por primera vez la formulación completa.

También se deben a Clausius aportaciones fundamentales en la teoría atómica, como el concepto de recorrido libre medio en gases. Es también con la teoría atómica con la que Maxwell (en 1871 publicó su libro "Teoría del calor") y Boltzmann calculan en 1870 la distribución estadística de la energía de un gas ideal, abriendo así paso a la teoría cinética y a la mecánica estadística, que tanta influencia han tenido en la comprensión de la Termodinámica. En 1880 Helmholtz introdujo el concepto de energía libre, independientemente de Gibbs.

Podríamos resumir todo este periodo de alumbramiento en dos ideas básicas: en el s. XVIII los físicos buscaban las propiedades de la materia (de hecho, hasta 1800, calor era sinónimo de propiedades térmicas) y los ingenieros la optimización del rendimiento de las máquinas de vapor. En el s. XIX, el primer grupo resumió sus logros en  $dQ + dW = 0$  (igualdad de Joule), mientras que el segundo grupo llegó a  $dQ/T \leq 0$  (desigualdad de Clausius). En la segunda mitad del XIX, el mundo occidental sufrió un cambio radical en muchos aspectos de la vida material: pasó de la energía animal a la máquina de vapor, de la madera al carbón como fuente de energía, de la agricultura a la industria, del campo a la ciudad.

## **EQUILIBRIO (DE GIBBS A ONSAGER)**

El último tercio del s. XIX es prolífico en descubrimientos y teorías: en 1867 Guldberg y Waag enuncian la ley de acción de masas, en 1869 es introducida la tabla periódica de los elementos por Mayer y Mendeleiev (lo que

da más auge a la teoría atómica), y en 1875 publica Gibbs su trascendental teoría del equilibrio de sistemas heterogéneos y reactantes, que sigue siendo el pilar de las aplicaciones fisicoquímicas "On the equilibrium of heterogeneous substances"; en ella introduce los potenciales termodinámicos energéticos (los entrópicos ya habían sido introducidos por Massieu en 1869).

En 1876, Otto construye el primer motor de explosión y lo presenta en la Exposición de París de 1878, ignorando que lo había patentado ya Rochas en 1862, y Lenoir había construido un prototipo en 1863; el combustible inicialmente usado no era derivado del petróleo, sino gas ciudad de hulla. En 1885 Daimler instala un motor en una bicicleta (motocicleta), y en 1886 Benz lo hace sobre un triciclo (automóvil).

También en 1876, Brayton comercializó el primer motor de combustión interna que operaba en régimen continuo (a él se deben las cámaras de combustión a presión constante). Unos años más tarde, Parsons y De Laval desarrollaron la turbina de vapor y en 1897 se bota el Turbinia, primer buque con turbina de vapor. La primera central térmica de generación de electricidad la construyó Edison en Nueva York en 1882, funcionando con carbón y una máquina de vapor, proporcionando luz a 11000 bombillas de filamento de carbón, lo cual puede considerarse como el fin de la iluminación artificial no eléctrica.

A este respecto, y por su estrecha relación con el desarrollo de la combustión, es interesante darse cuenta de que la iluminación artificial empezó con la antorcha (una rama resinosa o embreada) para poder ver en las cavernas (hace unos 70 000 años); cada vez fue siendo mayor la proporción de materia grasa (semisólida o líquida) empleada, quedando la rama sólo para estabilizar la llama, y siendo incluso sustituida por otros materiales más porosos, como fibras vegetales trenzadas. Ya en el s. X a.C. había cirios de sebo y lámparas de aceite (que luego los árabes llamaron candiles). La vela de cera aparece hacia el s. XV, siendo primero de materia vegetal (linóleo), luego animal (aceite de ballena) y finalmente mineral (estearina obtenida del petróleo). En 1784, el francés Quinquet añade al candil un tubo de vidrio abierto por ambos extremos, el cual, por efecto chimenea fuerza un tiro de aire mucho mayor que el tiro natural de una llama abierta, y por tanto la combustión se aviva, la llama es más larga y da más luz.

En el s. XIX se comercializó el gas de carbón, canalizado, y se iluminaron de noche las ciudades; incluso se añadieron grandes sofisticaciones a las lámparas de gas, disponiendo una pieza cerámica refractaria que la llama rojiza del gas ciudad ponía al rojo blanco para dar más luz. En el medio rural se usaban los carbureros, recipientes donde se ponían piedras de calcita ( $\text{CaC}_2$ ) sobre las que se hacía gotear agua, generándose acetileno, cuya llama de difusión es tan luminosa que se pensó que la tenue y rojiza luz de las (primeras) lámparas de incandescencia jamás la desbancaría.

Directamente relacionado con la emisión de radiación térmica está el descubrimiento de Stefan en 1879 de que la energía emitida era proporcional a la cuarta potencia de la temperatura, como demostró teóricamente Boltzman en 1884. Stefan fue también el primero, en 1891, en estudiar la transmisión de calor con cambio de fase (solidificación de la superficie del mar).

En 1880 Le Châtelier enuncia su famoso principio de la estabilidad de los sistemas termodinámicos, y en 1883 publica con Mallard el primer modelo teórico de una llama. En 1887 Arrhenius enuncia su teoría de los

electrolitos. En 1892 sir James Dewar inventó el frasco de doble pared al vacío que lleva su nombre. En 1897 J.J. Thomson, que había desarrollado gran parte de la teoría de los dispositivos termoeléctricos que han sido la cuna de la Termodinámica del no-equilibrio, descubre el electrón.

Ya en el siglo XX, 1901 es una fecha especialmente señalada en la historia de la Termodinámica. En el mismo año tiene lugar, por una parte, la incorporación por Gibbs de la Mecánica Estadística como soporte básico de toda la teoría termodinámica (y no sólo para los gases ideales, como había sido desarrollada por Maxwell y Boltzmann), y por otra parte, es el nacimiento de la Física Cuántica, con la publicación por Planck de su ley de distribución espectral de la radiación del cuerpo negro. Mecánica Cuántica y Mecánica Estadística, desde entonces unidas, han servido para dar a la Termodinámica una base teórica rigurosa que, aunque no sea necesaria (aún hoy se suelen introducir directamente los "Principios de la Termodinámica" como generalización directa de la experiencia, sin conexión con el resto de la Física) ha logrado presentarla en su más amplia dimensión como la ciencia que relaciona el mundo microscópico con el macroscópico, vista desde este último. La Mecánica Cuántica, y la Teoría de la Relatividad (Einstein, 1905) han modificado prácticamente todos los fundamentos de la Física, excepto el Segundo Principio.

En 1906, Nernst enuncia el llamado Tercer Principio, que en realidad no es más que una consecuencia de la entropía estadística de Boltzmann. Ese mismo año aparece la teoría de las fluctuaciones de Smoluchowski y Einstein. Este último, introdujo al año siguiente la cuantización de la energía vibratoria de los sólidos cristalinos, que con los trabajos posteriores de Debye en 1912 dan a luz la teoría del estado sólido, que ha sido el fundamento de toda la revolución electrónica de nuestros días.

En 1908, Perrin calcula el tamaño real de los átomos aplicando la teoría de las fluctuaciones al movimiento browniano; Kamerlingh Onnes consigue licuar el helio (en 1915 introduce la palabra entalpía); Poincaré hace una formulación de la estructura de la Termodinámica basada exclusivamente en definiciones de variables medibles, y un año después Carathéodory presenta su famosa formulación matemática (basada en las formas de Pfaff). Todavía hoy son muchos los autores que gustan de esta Termodinámica postulacional, lógica y abstracta. La Mecánica Cuántica se completó con las formulaciones paralelas de Heisenberg y Schrödinger (1926), y Landau construyó a partir de ahí una teoría para el helio líquido que, pese a su reducida aplicabilidad, es la más completa de las existentes sobre el estado líquido.

## **TERMODINÁMICA DE LA EVOLUCIÓN (DE ONSAGER A NUESTROS DÍAS)**

La Termodinámica del no-equilibrio, también llamada de los Procesos Irreversibles o Termodinámica de la Evolución, puede decirse que, iniciada ya por Kelvin en 1850 con el estudio de los fenómenos termoeléctricos, adquiere una estructura formal con los trabajos de Onsager de 1931, aunque muchos de los conocimientos relativos a ella se habían desarrollado en el s. XIX (conducción de calor, difusión de especies, fenómenos termoeléctricos, etc.) y principios del XX (Duhem formula en 1911 la relación entre los gradientes térmico y de velocidad y la generación de entropía, y De Donder, el creador de la escuela belga de Termodinámica, introduce en 1927 la afinidad química y establece la generación de entropía a ella asociada).

En 1947 Prigogine formula el principio de mínima producción de entropía fuera del equilibrio, y en 1964 introduce la idea de estructuras disipativas para estados lejos del equilibrio. Estos estudios han tenido un espectacular desarrollo en las últimas décadas, pudiendo citarse dos escuelas principales: la llamada "generalizada" de Glandsdorff y Prigogine, y la "racional", con Coleman y Truesdell como representantes más significativos.

Uno de los desarrollos más espectaculares en este período ha sido el de la ciencia de la combustión, donde concurren los aspectos termodinámicos de equilibrio y evolución en una forma tan compleja. Tras los avances en teoría cinética de gases debidos a Chapman y otros, los estudios termoquímicos de Lewis y von Elbe, la aerotermoquímica de von Kármán y los análisis asintóticos de Damkšhler, Frank-Kamenetskii y Zel'dovich, puede decirse que ya se ha llegado a entender algunos aspectos básicos de esta ciencia multidisciplinaria de tanto interés para el hombre (energético y ambiental), aunque todavía queda mucho por hacer.

En conclusión, la Termodinámica aparece hoy ante el ingeniero como una herramienta versátil, bien desarrollada, que sirve para el estudio de una gran variedad de problemas, desde la producción de temperaturas criogénicas donde aparecen nuevos y prometedores fenómenos, a la producción de plasmas hiperdensos donde puedan tener lugar reacciones de fusión controlada, incluyendo efectos relativistas y sistemas con fluctuaciones. La Termodinámica ha revolucionado el pensamiento científico (y filosófico) contemporáneo, y sus aplicaciones, en todas las técnicas, son elementos esenciales en el desarrollo actual de la sociedad en que vivimos.

[Back](#)