

LA TERMODINÁMICA DE CARNOT A CLAUSIUS

Justo R. Pérez Cruz
Catedrático de Física Aplicada
Universidad de La Laguna.

1. Introducción

El título de este artículo «La Termodinámica de Carnot a Clausius» y el contexto en el que está situada: «La Ciencia Europea antes de la Gran Guerra» nos invitan a reflexionar sobre la cimentación de las bases de la Termodinámica, sus leyes fundamentales y las repercusiones que éstas tuvieron sobre el desarrollo industrial y militar del finales del siglo XIX y principios del siglo XX.

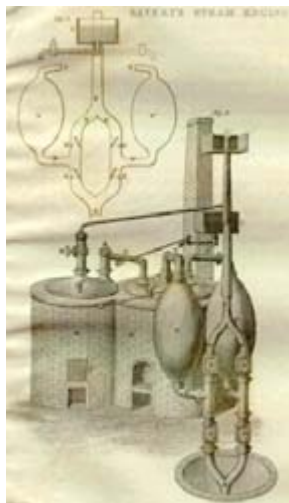
Ciñéndonos estrictamente al título podemos situar como el inicio conceptual de este proceso la obra «Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas diseñadas para desarrollar dicha potencia» publicada en 1824 por el joven ingeniero francés Sadi Carnot (1796-1832), mientras que la culminación del mismo podríamos entenderla como la obra «Sobre las diferentes formas de las ecuaciones fundamentales de la teoría mecánica del calor», publicada en 1865 por el alemán Rudolf Clausius (1822-1888).

Sin embargo, todo desarrollo científico requiere de un contexto previo, un caldo de cultivo, a la vez que sus consecuencias no terminan con la publicación de las leyes fundamentales, sino que se extienden mucho más allá de las mismas, a veces tomando ramificaciones completamente inesperadas e insospechadas.

2. Las máquinas de vapor

Es habitual, cuando se habla del desarrollo de los ingenios para obtener efectos mecánicos a partir del fuego, o máquinas térmicas, sentar los precedentes en algunos dispositivos ideados por los antiguos griegos, como por ejemplo el de Herón de Alejandría, en el que la

salida del vapor es capaz de provocar la rotación de un recipiente y que hoy podemos ver representado en nuestras cocinas en la rotación de la válvula de salida de una olla a presión.



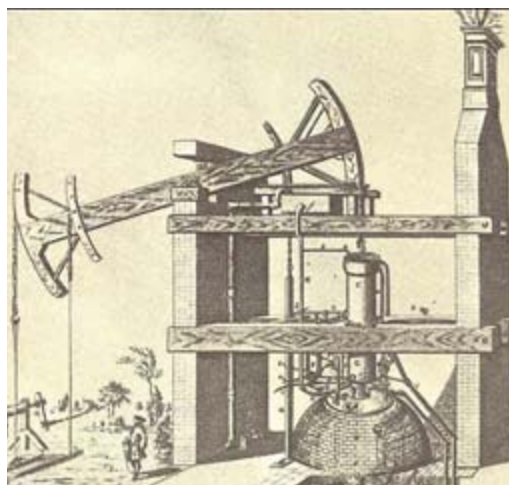
La fuerza expansiva del vapor era conocida desde muy antiguo, si bien, al contrario que de la fuerza del viento o del agua, no parece que se hiciera un uso controlado de la misma, al menos de forma extendida. Esta fuerza expansiva es mencionada en algunos tratados renacentistas, llamando además la atención sobre el hecho de que cuando un recipiente lleno de vapor es enfriado provocando su condensación, se crea un vacío en el mismo capaz de succionar un fluido, por ejemplo agua.

Sin embargo, es el inglés Thomas Savery (1650-1715), inspirado en algunos diseños del francés Denis Papin (1647-1712) el que desarrolla la primera máquina que podemos entender como de uso industrial para conseguir un efecto mecánico, en este caso el bombeo de agua de las minas de carbón, a partir de la condensación del vapor.

En el dispositivo de Savery, el enfriamiento del vapor inyectado en una cámara, provoca la succión del agua en la misma desde el fondo del pozo, sirviendo el posterior aporte de vapor para desalojarla hacia la superficie con la ayuda de un sencillo sistema de válvulas.

Es de destacar que el dispositivo de Savery es estático, es decir, no contiene partes móviles y que no es válido para otra función que la de achicar agua.

Este inconveniente lo resolvió el inglés Thomas Newcomen (1663-1729) quien en torno a 1705 diseñó una máquina que puso en funcionamiento con cierto éxito. En esta máquina la cámara de Savery estaba dotada de un pistón, el cual experimentaba un movimiento de retroceso, motivado por el descenso de la presión al enfriar el vapor en el interior del cilindro, siendo restablecido en su posición inicial con la ayuda de un contrapeso.



La máquina de Newcomen tenía la ventaja de que el pistón podía ser acoplado a un balancín y transmitir el movimiento a distancia a través de dispositivos mecánicos. Se construyeron numerosas reproducciones de la misma que estuvieron en funcionamiento principalmente en las minas de Inglaterra.

Sin embargo, el diseño que se impondría por toda Europa y América, provocando, entre otros factores, la denominada revolución industrial, sería el propuesto por James Watt (1736-1819), un hábil constructor de instrumentos, con cierta experiencia en trabajos de ingeniería.

Watt recibió en 1763 el encargo de reparar una pequeña reproducción de una máquina de Newcomen, utilizada por los enseñantes de la Universidad de Glasgow como ilustrativa de su funcionamiento. Una vez reparada le llamó la atención la gran cantidad de vapor que era capaz de consumir aquel pequeño instrumento.

Watt se dio cuenta de que una buena parte del vapor se condensaba nada más entrar en el cilindro al contacto con las paredes frías de éste, y que por tanto la mayor parte del poder calorífico del carbón consumido era invertido simplemente en los reiterados procesos de calentamiento-enfriamiento de las paredes del cilindro, sin producir ningún efecto mecánico sobre el movimiento del pistón.

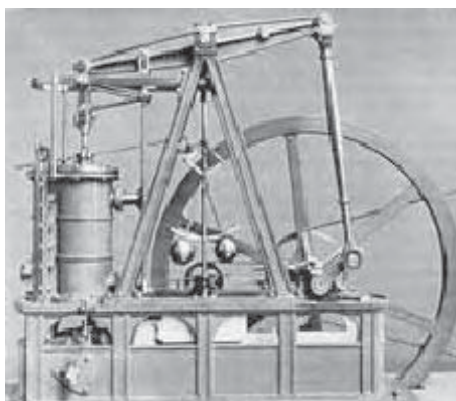
Este hecho seguramente había sido advertido por los múltiples usuarios de la máquina o por los propios enseñantes, pero el paso decisivo de Watt fue el de cuantificar cuanto vapor se gastaba de más en cada ciclo, y plantearse si no había una forma de minimizar este gasto.

Determinar el vapor gastado en cada recorrido del cilindro era sencillo de calcular observando la disminución del agua de la caldera al cabo de un determinado número de recorridos. Sin embargo, para calcular el vapor gastado de más era necesario calcular el volumen de vapor que dicha cantidad de agua era capaz de generar.

En sus cálculos recurrió a la ayuda de Joseph Black (1728-1799), profesor de Química en la Facultad de Medicina de Glasgow, quien aparte de haber desarrollado la teoría del calor como un fluido e introducido el concepto de capacidad calorífica como la relación entre el calor suministrado a un cuerpo y su aumento de temperatura, fue el descubridor del *aire fijo*¹.

Black era buen conocedor de los procesos de cambio de estado sólido-líquido-vapor de las sustancias, habiendo realizado los experimentos que le llevaron a la conclusión de que para fundir una libra de hielo era necesario el mismo calor que para elevar una libra de agua de 0°a 80°C.

Combinando estos conocimientos con sus propios experimentos Watt llega a la conclusión de que la relación entre el volumen del agua líquida y el vapor a la presión atmosférica es del orden de 1800, dando una ley aproximada de que una pulgada cúbica de agua da lugar a un pie cúbico de vapor (una relación del orden de 1728).



Esta determinación le permitió deducir que cada evolución del cilindro en la máquina de Newcomen consumía ocho cilindros de vapor, siendo siete de ellos invertidos en calentar las paredes del cilindro y solamente uno en producir el efecto mecánico deseado.

Los intentos de minimizar este efecto construyendo los cilindros de madera, así como otras modificaciones propuestas, no surtieron el efecto deseado hasta que Watt tuvo la idea de condensar el vapor separadamente del cilindro, de manera que las paredes de éste se mantuvieran siempre lo más cerca posible de la temperatura del vapor.

Esto le llevó a incorporar un condensador al cual era pasado el vapor inyectado en el cilindro, lo que junto con algunas innovaciones mecánicas que permitían una mayor fiabilidad y control sobre la operatividad de la máquina le permitieron presentar una patente, que pudo comercializar asociándose con el industrial Mathew Boulton (1728-1809), dando lugar a la firma Boulton&Watt, la cual obtendría suculentos beneficios de la explotación de su máquina.

Entre las mejoras más significativas introducidas por Watt en su máquina destaca el cilindro de doble acción, en el cual el vapor es introducido alternativamente a ambos lados del pistón, llenando uno y vaciando el otro. Otra innovación interesante fue la de cerrar la



¹ Dióxido de Carbono CO₂

entrada del vapor antes de que el pistón completara su recorrido, compensando la disminución de la potencia del motor con una mejora significativa en su economía.

Aparte de las mejoras mecánicas Watt introdujo acertadas innovaciones conceptuales. Una buena parte de éstas estuvieron centradas en cuantificar la potencia mecánica de la máquina, bien en términos absolutos, como el peso que es capaz de elevar en un determinado tiempo, o relativos, es decir el equivalente al trabajo de un hombre o un caballo durante un determinado periodo.

Uno de sus ayudantes diseñó un dispositivo para medir ésta directamente en la máquina, incorporando un trazador que en un eje se movía proporcionalmente a la presión en el interior del cilindro y en el otro con el recorrido del pistón, lo cual ofrecía directamente un diagrama presión/volumen del vapor contenido en el pistón, permitiendo evaluar el trabajo realizado en términos del área encerrada en el gráfico dibujado. Este procedimiento de análisis del rendimiento a través de un diagrama presión-volumen tendría gran importancia en el estudio teórico posterior.

La firma Boulton&Watt ejerció un férreo control sobre los diferentes diseños que fueron apareciendo, bien haciendo ver que su diseño era significativamente mejor, o bien ejerciendo los derechos de sus patentes. En los años posteriores a 1800 las principales innovaciones estuvieron dirigidas a disminuir el peso de la máquina de manera que fuera posible incorporarlas al movimiento de un vehículo sobre raíles. En un principio esto estuvo pensado para mover las vagonetas de extracción de mineral en las minas, sin embargo, pronto se desvió su atención al uso para el transporte de pasajeros y mercancías.

Los nuevos diseños se caracterizaban por operar a una presión mayor en el cilindro, lo cual había sido descartado por Watt, quien incluso pretendió que se prohibiera por considerarlo demasiado peligroso. La alta presión tuvo como consecuencia que ya no fuera imprescindible la presencia del condensador, por lo que el vapor era vertido directamente a la atmósfera. Con uno de estos diseños Richard Trevithick (1771-1833) consiguió construir en 1804 la primera locomotora que circulaba sobre raíles. Esta locomotora denominada *Catch me who can* (Cójame quien pueda) estaba instalada sobre un raíl circular y cobraba un chelín a quien quisiera subirse para viajar a la velocidad de 19 kilómetros por hora.

La potencia del vapor no tardó en ser aplicada a la navegación y después de varios intentos fallidos Robert Fulton (1765-1815), nacido en Estados Unidos, pero que había viajado por Inglaterra y Francia, consigue fabricar el Clermont y completar 177 kms en su primer recorrido, de Nueva York a Albany a través del río Hudson. En 1819 el Atlántico es cruzado por el primer barco de vapor, el City of Savannah.

3. Sadi Carnot

Es en este caldo de cultivo, de innovaciones tecnológicas y una lucha constante por mejorar la eficacia y la versatilidad de las máquinas de vapor, donde aparece en el París de 1824 la obra «Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas diseñadas para desarrollar dicha potencia», del joven oficial de artillería Sadi Carnot (1796-1832), abriendo el camino para sentar las bases de lo que serán las leyes fundamentales que gobiernan los procesos de la naturaleza en los que están involucradas las transformaciones de calor en trabajo.



Educado en la Escuela Politécnica francesa, hijo de Lazare Carnot, uno de sus fundadores y a la vez un prestigioso científico y matemático de la época, Sadi comienza su obra haciendo un canto al poder de las máquinas y las transformaciones que están produciendo y producirán.

«La naturaleza nos ha dado la facultad de producir en cualquier momento y lugar el calor y la potencia motriz que es su consecuencia. El objeto de las máquinas de fuego es desarrollar esa potencia, adecuarla para nuestros usos.

El estudio de tales máquinas es de un interés extraordinario, su importancia es inmensa, su empleo aumenta cada día. Parecen destinadas a producir una gran revolución en el mundo civilizado [...]. Parece que un día [el vapor] servirá de motor universal y tendrá preferencia sobre la fuerza de los animales, las caídas de agua y las corrientes de aire.»

Como su título indica, la obra de Carnot es una reflexión teórica y aunque en ella se llevan a cabo diversos cálculos y determinaciones basadas en algunos datos experimentales, está cimentada en averiguar, desde un punto de vista conceptual, cuáles son los principios elementales que hacen que una máquina funcione, una circunstancia que según Carnot no había sido planteada con la generalidad suficiente.

«A pesar de los trabajos de todo tipo emprendidos sobre las máquinas de fuego y a pesar del estado satisfactorio donde han llegado hoy día, su teoría ha avanzado muy poco y los intentos para perfeccionarlas están todavía dirigidos casi por azar. [...]

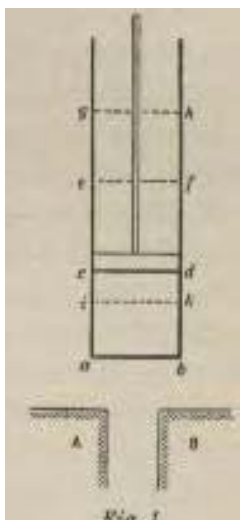
[...] No se ha considerado desde un punto de vista suficientemente general el fenómeno de la producción de movimiento por medio del calor. Sólo se le ha considerado en máquinas cuya naturaleza y modo de acción no le permitirán tomar toda la amplitud de la que es capaz. En tales máquinas el fenómeno se encuentra de alguna manera truncado, incompleto; resulta difícil reconocer sus principios y estudiar sus leyes.

Para considerar en toda su generalidad el principio de la producción de movimiento por medio del calor es necesario concebirlo independientemente de todo mecanismo, de todo agente particular, es necesario establecer razonamientos aplicables no sólo a las máquinas de vapor, sino a cualquier máquina de fuego imaginable.»

Así pues, la particularidad del método de Carnot es su carácter genérico. Sus resultados deberán ser aplicables a cualquier dispositivo independientemente de la forma en que esté diseñado y de los materiales con que esté construido. En este esquema plantea la primera observación general:

«La producción de movimiento en las máquinas de vapor va siempre acompañada de una circunstancia en la cual debemos fijar nuestra atención. Esta circunstancia es el restablecimiento del equilibrio en el calórico. Esto es, su paso de un cuerpo en el cual la temperatura es más o menos elevada a otro en el cual es más pequeña. ¿Qué ocurre realmente en una máquina de vapor en funcionamiento? El calórico liberado en el fogón por efecto de la combustión del carbón, atraviesa las paredes de la caldera penetrando en ella, produce vapor y de alguna manera se incorpora con él. Este lo transporta, primero en el cilindro, donde lleva a cabo alguna función, y de ahí al condensador donde se licúa en contacto con el agua fría que allí se encuentra. Entonces, como resultado final, el agua fría del condensador toma posesión del calórico liberado en la combustión. [...]El vapor es sólo un medio para transportar el calórico [...].»

«[...] La producción de potencia motriz en las máquinas de vapor se debe no a un auténtico consumo de calórico, sino a su transporte de un cuerpo caliente a un cuerpo frío[...]»



Así pues, la novedad en el razonamiento de Carnot es que para producir un efecto mecánico a partir del calor no sólo es necesario un cuerpo caliente, en este caso el fogón de la máquina, sino también un cuerpo frío hacia el cual es transportado el calórico, siendo este transporte el mecanismo esencial de la producción de trabajo.

Carnot hace ver asimismo que el vapor no es la única sustancia que puede ser utilizada para producir trabajo, sino que la alternancia de calor y frío en una varilla metálica, un líquido, un gas permanente o un vapor de otra sustancia produce cambios de volumen que, al menos en teoría, también pueden ser utilizados para producir un efecto mecánico aprovechable.

Sin embargo, una vez resuelta esta cuestión Carnot se plantea si la potencia motriz del calor depende de la sustancia empleada o es la misma para todas ellas.

«[...] Es natural hacerse aquí una pregunta a la vez curiosa e importante, ¿La potencia motriz del calor es inmutable en cantidad, o depende del agente que se use para realizarla, de la sustancia elegida como sujeto de la acción del calor?»

Para dar respuesta a esta pregunta, argumenta que el máximo de potencia motriz que se obtiene empleando el vapor es también el máximo que se obtiene por cualquier otro procedimiento, ya que el mismo (máximo rendimiento en nuestro lenguaje actual) se obtendrá cuando no se realice ningún cambio de temperatura que no sea aprovechado para producir un cambio de volumen, es decir que no pase directamente calor de un cuerpo caliente a un cuerpo frío sin tener lugar otro efecto, o desde un punto de vista más práctico, que no haya contacto entre cuerpos de temperaturas sensiblemente diferentes, con lo que acaba justificando la sensible mejora introducida por Watt incorporando el condensador en la máquina de vapor.

Para demostrar la veracidad de su razonamiento, toma el aire como sustancia motriz de una hipotética máquina, ideando un sistema teórico de funcionamiento que correspondería al máximo de potencia motriz, llegando a la conclusión de que

«La potencia motriz del fuego es independiente de los agentes que intervienen para realizarla; su cantidad se fija únicamente por la temperatura de los cuerpos entre los que se hace, en definitiva, el transporte de calórico.»

En el razonamiento para llevar a cabo su demostración Carnot introduce un razonamiento ampliamente utilizado después, estableciendo que si su suposición no fuera cierta, sería posible extraer trabajo de la nada (o lo que es lo mismo, de un sistema que funciona de forma repetitiva y cíclica), lo cual sería absurdo.

Los argumentos de Carnot llevan a la conclusión de que las modificaciones que pueden hacerse en una máquina que aprovecha el calor para producir trabajo, tienen un máximo en el rendimiento que pueden ofrecer y que estas modificaciones

deben tender a la separación de partes del dispositivo que operen a distinta temperatura.

«La potencia motriz de una caída de agua depende de su altura y de la cantidad de líquido; la potencia motriz del calor depende de la cantidad de calórico empleado y de lo que se podría denominar, y efectivamente nosotros lo llamaremos así, la altura de su caída, la diferencia de temperatura de los cuerpos entre los que se realiza el cambio de calórico.»

Una circunstancia discutida en este punto (y que tendrá gran influencia en los resultados posteriores) es si la potencia es estrictamente proporcional a la diferencia de temperatura

«Ignoramos, por ejemplo, si la caída de calórico de 100° a 50°C proporciona más o menos potencia motriz que la caída del mismo calórico de 50° a 0°C».

A pesar de que Carnot intenta con distintos métodos dar respuesta a esta pregunta, entre ellos utilizando datos de la presión de vapor del etanol obtenidos por nuestro paisano Agustín de Bethencourt y Molina (1758-1824), la determinación de la relación entre las temperaturas y el rendimiento de la máquina óptima (denominada función de Carnot) permanecería un problema abierto sobre el que no se daría una respuesta definitiva hasta casi veinte años más tarde.

4. Emile Clapeyron



Inicialmente la obra de Carnot no tuvo demasiada difusión ni influencia entre sus contemporáneos; sin embargo, un ingeniero francés, Emile Clapeyron (1799-1864), se da cuenta de la trascendencia de los resultados incorporados en dicha obra y de la validez de su método de razonamiento y realiza una revisión de la misma que publica en 1834 en su «Memoria sobre la potencia motriz del calor»²

Al inicio de su memoria y refiriéndose a la obra de Carnot, Clapeyron comenta:

«[...] Creo que resulta de interés retomar esta teoría [...] S. Carnot evitando el uso del análisis matemático, llega, mediante una combinación de dificultosos y enrevesados argumentos, a resultados que pueden ser deducibles fácilmente de una ley más general que trataré de evidenciar [...]»

La primera labor de Clapeyron es la de clarificar y sistematizar el trabajo de Carnot. En primer lugar, dibuja y explica claramente el proceso utilizado por éste para su deducción sobre el rendimiento máximo (ciclo de Carnot), y matematiza algunos de sus resultados haciéndolos más legibles para la comunidad científica de la época.

² Journal de l'Ecole Polytechnique **14**, (1834) 153-190.

5. La temperatura absoluta

Vista a posteriori, la obra de Carnot, al plantearse desde un contexto general, supone una importante innovación conceptual, la cual sería muy influyente en los trabajos llevados a cabo en torno a 1850 por el británico William Thomson (1824-1907) (más tarde Lord Kelvin) y por el alemán Rudolf Clausius (1822-1888). La primera influencia significativa llegaría de la mano de William Thomson y su propuesta en 1848 de establecer una escala absoluta de temperatura, recogida en su trabajo «Sobre una escala absoluta de temperatura fundamentada en la teoría de Carnot sobre la potencia motriz del calor».



El razonamiento de Thomson hay que situarlo en el contexto de la problemática de fijar una escala de temperatura reproducible de forma universal.

La dificultad de la medida de la temperatura radica en dos aspectos fundamentales; en primer lugar, la propia construcción de un termómetro, fiable y reproducible, y en segundo lugar la determinación de una escala que permita la comparación de medidas realizadas con distintos instrumentos y en lugares distantes del planeta.

Los trabajos de Daniel Fahrenheit, (1686-1775), René de Reaumur (1683-1757), Anders Celsius (1701-1744), Guillame Amontons (1663-1705) y Joseph Louis Gay Lussac (1778-1850) entre otros, habían conducido a definir una amplia variedad de escalas de temperatura, con distintos criterios para elegir los puntos fijos o puntos de calibración de las mismas y la propuesta de diversos instrumentos adecuados para la medición, sobre las cuales resultaba conveniente proponer un criterio unificado.

Sin embargo, el problema no era únicamente el de unificar criterios. Ya el médico holandés Hermann Boerhaave (1668-1738) había notado que dos termómetros, uno de alcohol y otro de mercurio, construidos ambos por Fahrenheit y calibrados con la misma asignación de valores para los puntos fijos, no obtenían la misma lectura cuando eran sumergidos en un sistema con una temperatura intermedia. Esta circunstancia, atribuida por Fahrenheit a las diferentes propiedades del vidrio con que estaban construidos ambos termómetros y que hoy interpretamos en términos de la diferente dependencia con la temperatura de los coeficientes de dilatación de ambas sustancias termométricas, tenía su equivalente en el termómetro de gas, valorado por su mayor fiabilidad, pero que el francés Victor Regnault (1810-1878) había hecho ver que sus lecturas dependían del gas utilizado y que sólo cuando la presión de éste era muy baja podían desprejarse las diferencias.

Si bien estas circunstancias no significaban un gran problema para la medida de temperatura desde un punto de vista práctico, Thomson argumenta que sí que supone un inconveniente desde el punto de vista conceptual. Para superarlo propone una nueva escala en la que la transferencia de calor a través de una máquina funcionando con el esquema propuesto por Carnot proporcione un rendimiento (efecto mecánico por unidad de calor) independiente de la temperatura..

La propiedad característica de la escala que ahora propongo es que todos los grados tienen el mismo valor; esto es que una unidad de calor descendiendo de un cuerpo A a la temperatura T° de la escala a un cuerpo B a la temperatura $(T-1)^{\circ}$, debería producir el mismo efecto mecánico independientemente de cual sea el número T° . Esta puede ser justamente denominada una escala absoluta, ya que su definición es independiente de las propiedades físicas de cualquier sustancia específica.»

Hemos de hacer notar que esta escala inicialmente propuesta por Thomson no coincide con la escala Kelvin o escala absoluta aceptada actualmente, sino que la relación entre ambas está dada por

$$T(K) = a^{bt(Th)}$$

donde hemos denotado por $T(Th)$ la escala propuesta inicialmente por Thomson y por $T(K)$ la actual escala Kelvin cuya incorporación se realizaría en un trabajo posterior. Sin embargo, en su esquema conceptual poseen la característica común de que pueden ser definidas sin referencia a un sistema termométrico particular.

6. James Prescott Joule

A pesar de la profundidad y generalidad de la obra de Carnot, no sería ésta, sino su contras-tación con la intepretación de los cuidadosos experimentos realizados por un joven cervecero de Manchester, James Prescott Joule (1818-1889), la que constituiría el empuje definitivo para la implantación de los principios básicos de la rama de la Física que hoy entendemos como Termodinámica y que situados en la época podemos referenciar como las leyes generales que rigen las conversiones mutuas entre calor y trabajo.



James Prescott Joule tuvo una formación autodidacta en su mayor parte, si bien durante un corto periodo de tiempo recibió instrucción junto con su hermano por parte de John Dalton (1766-1844), quien según sus propias palabras «le inculcó el deseo de aumentar su conocimiento a partir de la investigación propia».

Si bien la motivación de la obra de Carnot debemos encontrarla en la amplia difusión y efecto de las máquinas de vapor, la de la obra de Joule se genera con otra innovación tecnológica, aún de escasa importancia en su época, pero de una gran trascendencia posterior: la electricidad.

A la introducción en 1800 de la pila electroquímica por el italiano Alessandro Volta (1775-1827) le siguieron de forma inmediata una serie de novedosos descubrimientos utilizando la incipiente tecnología eléctrica. Una buena parte de ellos tuvieron como base la química, como por ejemplo la electrólisis del agua o la separación de los elementos sodio y potasio, por el inglés Humphry Davy (1778-1829), pero los más trascendentales vendrían de la mano de su ayudante y sucesor Michael Faraday (1791-1867).



El descubrimiento de Hans Christian Ørsted (1777-1851) de que cuando una corriente circula por un conductor produce un efecto capaz de mover una brújula imantada permitió a André Marie Ampère (1775-1836) construir el primer instrumento para medir el paso de la electricidad y a Michael Faraday construir el primer motor eléctrico.

El diseño de este motor es reproducido por Joule, un joven de Manchester que debido a la muerte de su padre había tenido que interrumpir sus estudios para hacerse cargo de la cervecería familiar, pero cuya curiosidad le incita a continuar estudiando por su cuenta realizando sus propios experimentos.

Animado por el interrogante de si la incipiente tecnología eléctrica puede llegar a superar a la ya establecida del vapor, Joule se pregunta cuál es la fuente primaria de la potencia motriz

desarrollada por el motor eléctrico, encontrando que ésta debe ser la oxidación del zinc en la batería, puesto que es el único material que se consume en el proceso. Esto le lleva a un meticuloso proceso de medición en el que trata de relacionar la cantidad de zinc consumido con la potencia motriz producida, cuantificando esta última por la altura a la que es capaz de elevar un peso durante un determinado periodo de tiempo.

Sus resultados le llevan a la conclusión de que para producir la misma potencia motriz es necesaria una cantidad de zinc cinco veces mayor que la correspondiente de carbón para alimentar una máquina de vapor, por lo que augura que la tecnología eléctrica no podrá competir con la de carbón salvo como demostración o para algunas aplicaciones muy concretas.

Una de las circunstancias en las que Joule repara es el calentamiento de la pila que alimenta el motor y se pregunta si hay una relación entre éste y la potencia motriz producida. Asimismo hace notar un fenómeno ya conocido previamente, que es el hecho de que cuando la corriente circula por un conductor éste se calienta.

Para cuantificar este efecto sumergió el conductor en un recipiente con agua aislado del exterior, midiendo el aumento de temperatura cuando se hace circular la corriente durante un cierto tiempo, llegando a la conclusión de que el calentamiento producido es proporcional al tiempo transcurrido, a la longitud del conductor y al cuadrado de la intensidad de corriente que circula por el mismo.

Este resultado que será conocido posteriormente como ley de Joule, es una primera muestra de la fortaleza de la metodología empleada por éste, basada en su esfuerzo por cuantificar cada uno de los efectos que observaba.

Estos resultados fueron enviados a la Royal Society en 1840 en un artículo titulado «Sobre la producción de calor por medio de electricidad voltaica», el cual sólo fue publicado de forma reducida en un resumen de 20 líneas.

Una circunstancia que Joule hace ver es la diferencia en el calentamiento de la batería según el estado del circuito. Así, cuando está cerrado y la corriente circulando, la batería se calienta menos que cuando éste está abierto. Sin embargo mediante cuidadosas observaciones comprueba que la suma del calor generado en la batería y en el conductor cuando el circuito está cerrado es igual al calor generado en la batería cuando éste se abre, interpretando que debe haber una ley de conservación y que el calor generado en el conductor es transportado de alguna forma hasta allí a través del circuito.

Los experimentos de Faraday y en particular su descubrimiento de la inducción magnética habían permitido no sólo construir el motor eléctrico, que produce movimiento a partir de la electricidad, sino también una dinamo para producir electricidad a través del movimiento. Una de las cuestiones investigada por Joule es si la electricidad producida con una dinamo produce los mismos efectos que la generada con la ayuda de la pila.

Los experimentos le llevan a la misma conclusión ya establecida previamente, haciendo notar que el calor generado al paso de la corriente por un conductor no depende de la forma en que ésta haya sido generada, verificándose para ambas la ley que posteriormente llevará su nombre.

La cuestión para Joule es ahora averiguar cuál es la fuente del calor generado en el conductor, no pudiendo ya ser interpretado como un transporte del calor generado en la dinamo. La principal diferencia está en el movimiento externo que hace funcionar esta última. En este sentido repara que el trabajo externo necesario para mover la dinamo es mayor cuando el circuito está conectado que cuando éste está abierto y no circula corriente. En este punto sospecha que existe una relación entre este trabajo extra y el calor generado y se propone cuantificarlo haciendo uso una vez más de la meticulosidad de sus experimentos.

Estos experimentos le llevan a proponer un valor numérico que da a conocer en 1843, junto con sus resultados, en la reunión de la Asociación Británica en Cork, en un artículo titulado «Sobre los efectos calóricos de la magneto-electricidad y sobre el valor mecánico del calor», un trabajo que al igual que el anterior pasó desapercibido para la audiencia.

Sin embargo para Joule este trabajo le daría el total convencimiento de que existe una relación universal entre el movimiento (trabajo) y el calor que debe aparecer en todas aquellas manifestaciones en las que exista conversión entre dichas magnitudes.

«La potencia mecánica ejercida en hacer girar una máquina electromagnética es convertida en el calor disipado al paso de las corrientes de inducción a través de sus bobinas; y por otra parte la potencia motriz del motor electromagnético es obtenida a expensas del calor asociado a las reacciones químicas de la batería mediante la cual es alimentado[...].»

Si la electricidad es capaz de generar calor, siguiendo una ley prefijada, y si el movimiento genera electricidad y el calor generado por ésta obedece a la misma ley, existiendo una relación entre el movimiento y el calor, esta misma relación debería existir cuando el movimiento se transforme directamente en calor, como es el caso de todos los procesos en los que está involucrada la fricción.

Sin embargo, la cuantificación de este hecho no fue una tarea sencilla y le llevó a probar con distintos procedimientos, no todos ellos con éxito. Uno de los primeros intentos fue el de medir la variación de temperatura que experimentaba una cantidad de agua al pasar a través de pequeños orificios en un cilindro, forzada por un pistón presionado con la ayuda de un peso.

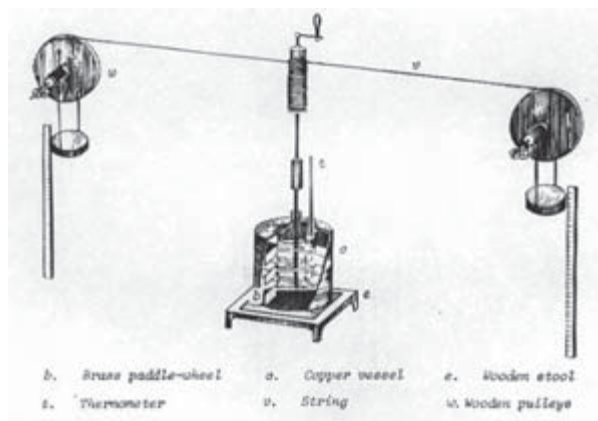
Otro de los intentos fue el de relacionar el calentamiento producido en un gas durante una compresión con el trabajo necesario para comprimirlo, así como el enfriamiento producido en la expansión con el trabajo producido por el pistón. Este efecto, que nosotros podemos comprobar, por ejemplo, al inflar la rueda de una bicicleta con una bomba de mano, no ofreció un resultado numérico concluyente en relación con el obtenido anteriormente, si bien le permitió establecer claramente que el calentamiento/enfriamiento producido es proporcional el efecto mecánico puesto en juego.

En este sentido, Joule razonó que cuando no hay efecto mecánico, es decir cuando el gas se expande sobre un recipiente vacío no debería haber enfriamiento. Para comprobarlo conectó dos recipientes de cobre con una llave e hizo vacío en uno de ellos, mientras que llenó el otro de aire seco a 22 atmósferas. El conjunto fue sumergido en un recipiente con agua y al abrir la llave y ponerlos en contacto no observó cambio de temperatura apreciable en el conjunto del recipiente. Joule repitió sin saberlo, un experimento realizado unos años antes por el francés Gay Lussac quien había observado el mismo resultado.

Las conclusiones de estos experimentos aparecieron publicadas en 1845 en un trabajo titulado «Sobre los cambios de temperatura producidos en la rarefacción y condensación del aire», que al igual que los anteriores no recibió mayor atención de sus contemporáneos.

En este punto Joule abordó la serie de experimentos que serían definitivos en la determinación del factor de proporcionalidad entre efecto mecánico y calor, que posteriormente conoceríamos como equivalente mecánico del calor. Diseñó un calorímetro dotado de una doble rueda de paletas fijas y móviles que podían ser accionadas mediante la caída de un peso a través de un sistema de poleas. La medición del aumento de la temperatura del agua permitiría establecer una relación directa entre el efecto mecánico, cuantificado por la caída del peso, y el calor.

Los primeros resultados de estos experimentos fueron presentados a la reunión de la Asociación Británica de Cambridge en 1845 de los que sólo se publicaría un breve resumen y recogidos en un artículo titulado «Sobre la existencia de una relación equivalente entre el calor y las formas ordinarias de potencia mecánica», publicado en el mismo año en el *Philosophical Magazine*. Resultados más elaborados fueron presentados bajo el título *Sobre el equivalente mecánico del calor involucrado en la fricción de fluidos* a la reunión de la Asociación Británica en Oxford de 1847.



Es en esta reunión donde las observaciones de Joule son puestas en entredicho por un joven asistente, William Thomson (1824-1907), en el sentido de que éstas, de ser ciertas, entrarían en contradicción con la bien establecida teoría del calor y en particular con las observaciones realizadas por el ingeniero francés Sadi Carnot en el sentido de que la potencia mecánica aparece como consecuencia del trasvase de calor de un cuerpo caliente a otro más frío, pero no a un consumo real del mismo, circunstancia que ya hemos comentado anteriormente. El animado debate posterior a la intervención de Thomson hizo que la audiencia prestara atención al cervecero de Manchester y que el tema continuara discutiéndose en reuniones sucesivas.

Mientras tanto, si bien hasta esa fecha las observaciones de Joule habían pasado desapercibidas en Inglaterra, un joven médico alemán Hermann Helmholtz (1821-1894) se había hecho eco de las mismas en un trabajo publicado en 1847 con el título *Sobre la conservación de la fuerza* en el que establece que

«[...]El objetivo de la física teórica es el de explicar todos los fenómenos naturales en términos de movimientos de partículas materiales ejerciendo fuerzas entre sí. El primer principio a ser utilizado es el principio de la conservación de la vis viva. [...]En general la suma de las tensiones y vires vivae³ de cualquier sistema de partículas permanece constante y podemos llamar a esta propiedad principio de conservación de la fuerza.

¿Podemos considerar el calor como un equivalente de fuerza? Los experimentos de Rumford, Joule y otros indican que calor es producido por movimiento, y podemos concluir que calor es realmente algún tipo de movimiento molecular de manera que le son aplicables los mismos principios[...].»

Es precisamente esta conversión de vis viva en calor el principal argumento en los razonamientos de Joule, como señala en una disertación presentada en la sala de lectura de

³ Posteriormente energía potencial y energía cinética

la Iglesia de Santa Ana de Manchester y publicada posteriormente en el diario Manchester Courier los días 5 y 12 de Mayo de 1847

«La regla general es que donde quiera que se destruya fuerza viva, bien por percusión, fricción, o cualquier otro medio similar, se produce un equivalentemente exacto de calor. El recíproco de esta proposición es asimismo cierto, a saber, que calor no puede ser disminuido o absorbido sin la producción de fuerza viva, o su atracción equivalente a través del espacio.»

Es en esta conferencia donde Joule enumera, en un lenguaje dirigido a sus paisanos, la conclusión que considera la llave maestra de todos sus razonamientos:

«Así es como se mantiene el orden en el universo – nada se desajusta, nada se pierde, sino que la entera maquinaria, complicada en si misma, funciona suave y armoniosamente. Y aunque, [...] cada cosa puede estar involucrada en la aparente e intrincada confusión de una casi infinita variedad de causas, efectos, conversiones y combinaciones, aún así se mantiene la más perfecta regularidad – todo ello gobernado por la soberana voluntad de Dios.»

Estos razonamientos le llevan a establecer un resultado concluyente relativo a la verdadera naturaleza del calor:

«Debo mencionar, en conclusión, unas pocas palabras en relación con la verdadera naturaleza del calor. La opinión más común hasta hace muy poco ha sido de que éste es una sustancia poseyendo, como toda la materia restante, impenetrabilidad y extensión. Hemos mostrado sin embargo que el calor puede ser convertido en fuerza viva y en atracción a través del espacio. Resulta perfectamente claro que, a menos de que la materia pueda convertirse en atracción a través del espacio, lo cual es una idea demasiado absurda como para ser aceptada por el momento, la hipótesis del calor como sustancia debe ser descartada.»

Es justicia mencionar que similares ideas a las explicitadas por Joule fueron desarrolladas por el médico alemán Robert Mayer (1814-1878) y publicadas en 1842 bajo el título *Sobre las fuerzas de naturaleza inorgánica* en los *Annalen der Chemie und Pharmacie* editados por Justus Liebig, una vez que fueron rechazados por Poggendorf para ser publicados en los *Annalen der Physik*. Sin embargo, dado que los trabajos de Mayer si bien fueron reconocidos, tuvieron menor influencia entre la comunidad científica de su época pasaremos por alto entrar en los detalles de esta obra.



7. Thomson y Clausius

Las reflexiones de William Thomson sobre los trabajos de Carnot (o más en concreto sobre el planteamiento de Clapeyron acerca del mismo) cubren un espectro más amplio que el de la definición de una escala absoluta de temperatura. En 1849 publica *Una revisión de la teoría de Carnot de la potencia motriz del calor con resultados numéricos derivados de los experimentos de Regnault sobre el vapor*, un trabajo en el que profundiza en las ideas de éste,

revisa algunos de sus planteamientos e introduce una terminología que no sólo sería utilizada en los años posteriores, sino que permanece en muchos aspectos en la teoría aceptada actualmente.

En este trabajo Thomson se hace las dos preguntas clave cuya respuesta daría lugar a un vuelco espectacular de la teoría aceptada hasta el momento y sería la fundamentación de lo que luego daría en llamarse Teoría Mecánica del Calor y posteriormente Termodinámica.

- ¿Cuál es la naturaleza concreta del agente térmico mediante el cual se produce efecto mecánico sin efectos de otro tipo?
- ¿Cuál es la cantidad necesaria de este agente térmico para producir una determinada cantidad de trabajo?

El objetivo básico planteado por Thomson es el de medir la relación entre el rendimiento de un motor, medido en términos del cociente entre el efecto mecánico producido y el calor transferido, y la diferencia de temperaturas entre los cuerpos.

Para ello utiliza los resultados sobre el vapor de agua medidos por Victor Regnault en Francia en un extenso programa destinado entre otras cosas a obtener datos de interés para el funcionamiento de las máquinas de vapor.

Una de las cuestiones que hace notar Thomson es que la afirmación básica implícita en la teoría de Carnot de que en la operación de una máquina una cierta cantidad de calor es transferida íntegramente de un cuerpo de mayor temperatura a otro de menor temperatura, entra en contradicción con las observaciones realizadas por Joule de que el calor y el efecto mecánico son interconvertibles entre sí:

«Los extremadamente importantes descubrimientos realizados recientemente por Mr Joule de Manchester, de que calor es generado a lo largo de un conductor eléctrico cerrado moviéndose en el entorno de un imán, y de que el calor es generado mediante la fricción de fluidos en movimiento, parecen contradecir la opinión comúnmente sostenida de que el calor no puede ser generado, sino sólo producido desde una fuente, donde haya existido previamente bien en condición sensible o latente»

Pero establece que, si bien es posible que la teoría del calor pueda requerir ser reconstruida sobre otros fundamentos, entiende como razonable seguir utilizando el axioma de Carnot como si éste estuviera universalmente establecido.

Sin embargo esta aparente contradicción entre los experimentos de Joule y los razonamientos de Carnot es deshecha por el alemán Rudolf Clausius (1822-1888) en su trabajo *Sobre la fuerza motriz del calor y sobre las leyes deducibles de ésta concernientes a la naturaleza del mismo*. En este trabajo hace notar en primer lugar que resulta natural plantearse la existencia de una relación entre el calor consumido y el trabajo realizado:



«La máquina de vapor, nos ha proporcionado un medio de convertir calor en potencia motriz y habiendo sido conducidos nuestros pensamientos a considerar una cierta cantidad de trabajo como un equivalente para la cantidad de calor gastado en su producción, la idea de establecer teóricamente alguna relación fija entre una cantidad de calor y la cantidad de trabajo que puede producir, [...] se presenta de forma natural por sí misma».

En este punto reconoce que si bien el trabajo de Thomson ha desarrollado con gran claridad las ideas de Carnot, los obstáculos encontrados por éste para hacerlas compatibles con los experimentos de Joule son superables.

«Yo creo que no debemos resignarnos a vernos superados por estas dificultades, sino que por el contrario, debemos mirar directamente en esta teoría que considera el calor como un movimiento.»

«El vapor generado en la caldera [...] transporta el calor del fogón al condensador. Carnot considera que no se pierde calor en este proceso, que la cantidad permanece inalterada. [...] No estoy sin embargo seguro de que esta afirmación [...] esté suficientemente probada por la experimentación. Al contrario resulta extremadamente probable que una pérdida ocurra.»

Este es el elemento clave del razonamiento de Clausius. Si suponemos que no todo el calor pasa de la caldera al condensador sino que una parte del mismo aparece en la forma de efecto mecánico, los razonamientos de Carnot y los de Joule son perfectamente compatibles. En este sentido enuncia de forma clara el principio de equivalencia de calor y trabajo:

«En todos los casos en los que trabajo es producido por calor, se invierte una cantidad de calor proporcional al trabajo realizado, y recíprocamente, a través del consumo de una cantidad similar de trabajo, puede generarse la misma cantidad de calor.»

Un aspecto particularmente interesante de este trabajo es el tratamiento que da al análisis del calor suministrado a un cuerpo. Para Clausius una parte del mismo es invertido en superar la presión exterior, mientras que la otra parte es invertido en superar la atracción mutua de las partículas, y separarlas entre sí. Al primero le llama trabajo exterior, y corresponde al efecto mecánico reconocido exteriormente, mientras que al segundo le denomina trabajo interno, introduciendo en su razonamiento la magnitud que hoy entendemos como energía interna.

Una cuestión sobre la que llama la atención es el hecho de que el método utilizado por Carnot, y luego seguido por Clapeyron y Thomson, de considerar sólo transformaciones cerradas en las cuales el sistema recupera el estado original después de una serie de transformaciones en las que intercambia calor y trabajo con los alrededores, tiene el acierto de que el trabajo interno es cero después de cerrarse el ciclo y que por tanto el único análisis en este caso está referido al trabajo externo, o trabajo útil desde el exterior.

Sin embargo, cuando el ciclo no es cerrado el calor que se ha suministrado al cuerpo aparece según el razonamiento anterior descompuesto de la forma

$$\delta Q = dU + AR \frac{a+t}{V} dv$$

donde el primer término corresponde al trabajo interno y el segundo al externo, expresión que muchos autores interpretan como la manifestación analítica del primer principio de la Termodinámica.

A pesar de que Clausius hace ver que la idea de Carnot de que el calor es transferido íntegramente del cuerpo caliente al frío es errónea, eso no invalida el resto de su razonamiento, en particular el hecho de que la máquina que debería proporcionar máximo rendimiento es aquella que si se hace operar en sentido contrario tanto la misma como los alrededores recuperan el estado que poseían inicialmente y en la cual no hay dos partes a distinta temperatura que entren en contacto directo.

Además Clausius hace ver que esa proposición puede demostrarse asumiendo otra más simple y evidente que es la de que:

«No es posible sin gasto de fuerza de ningún tipo pasar calor de un cuerpo frío a un cuerpo caliente»

Un enunciado que hoy entendemos como el segundo principio de la Termodinámica.

Lo que vino después de este trabajo podemos calificarlo como de una auténtica avalancha que en muy poco tiempo cambiaría las ideas establecidas sobre la naturaleza del calor y el funcionamiento de las máquinas, dando lugar a una nueva teoría cuyo rango trascendería ampliamente el contexto en el que fue desarrollada.

Entre 1851 y 1853 William Thomson, publica una serie de trabajos con el título genérico de *Sobre la teoría dinámica del calor [...]* en los que acepta el planteamiento establecido por Clausius, y profundiza en el mismo estableciendo sus propias conclusiones y razonamientos.

Sin entrar en los detalles de los cálculos llevados a cabo por Thomson en este trabajo, merece la pena hacer varias consideraciones sobre el mismo:

En primer lugar sitúa el origen de la teoría dinámica del calor en Humphry Davy y más en concreto en su experimento de hacer fundir dos trozos de hielo en el vacío mediante frotamiento mutuo.

Hace notar que el calor se propaga a través de un espacio vacío y que éste, denominado calor radiante y descubierto por Herschel en 1800, está dotado de las mismas propiedades de los fenómenos ondulatorios en particular la polarización, por lo tanto parece más bien asociado a las oscilaciones o movimientos de algún medio que al propio medio en sí. Estos experimentos sobre el calor radiante habían sido realizados por el italiano Macedonio Melloni (1798-1854) y habían conducido a diferentes hipótesis sobre la naturaleza ondulatoria del calor, en particular una teoría desarrollada por el francés André M. Ampère (1775-1836).

Se hace eco de los experimentos de Joule y de Mayer, concediendo prioridad a este último y estima que éstos por sí solos serían suficientes para demostrar la inmaterialidad del calor.

Establece lo que llama *Principios fundamentales de la teoría de la potencia motriz del calor* en la forma de dos proposiciones, la primera de las cuales atribuye a Joule y la segunda a Carnot y a Clausius:

Prop. I Cuando iguales cantidades de efecto mecánico son producidas por el medio que sea de fuentes puramente térmicas o perdidas en efectos puramente térmicos, desaparecen o se generan iguales cantidades de calor.

Prop. II Si una máquina es tal que cuando funciona en sentido inverso, los agentes físicos y mecánicos en cualquier parte de sus movimientos son invertidos, ésta produce de una misma cantidad de calor, tanto efecto mecánico como el que pueda producirse por cualquier máquina termodinámica con la misma temperatura de fuente y refrigerador.

Thomson hace ver que la segunda proposición, que en realidad garantiza que el motor reversible ideado por Carnot es aquel que proporciona un rendimiento máximo, puede ser deducida de otra que él entiende más simple y general:

«Es imposible mediante un agente material inanimado obtener efecto mecánico de una porción de materia enfriándola por debajo de la temperatura del más frío de los objetos circundantes.»

Reconoce, si bien matizando que sin ánimo de reclamar la prioridad, que esta proposición se le había ocurrido antes de haber leído que Clausius había llegado al mismo resultado a partir de la proposición ya discutida anteriormente que él escribe como:

«Es imposible para una máquina autosuficiente, sin ayuda de ningún agente externo, transportar calor de un cuerpo a otro de mayor temperatura.»

Prueba que es equivalente a la que él había propuesto.

8. Clausius y la entropía

Sin embargo el paso más avanzado lo volvería a dar Clausius en 1854, en un trabajo publicado con el título *Sobre una nueva forma del segundo teorema fundamental de la teoría mecánica del calor*, donde ya en el propio título reconoce que la teoría que considera el calor como un estado de movimiento, o teoría mecánica del calor, puede ser basada en dos principios o teoremas elementales (la traducción teorema proviene del alemán «Hauptsatz »):

Primer teorema: Trabajo mecánico se puede transformar en calor y recíprocamente calor en trabajo mecánico, siendo la magnitud de uno siempre proporcional a la del otro.

Segundo teorema: El calor nunca pasa de un cuerpo frío a otro más caliente sin que otro cambio relacionado con ello tenga lugar al mismo tiempo.

Este planteamiento es a todas luces equivalente al ya planteado por Thomson en su artículo de 1851. Sin embargo en su análisis Clausius va más allá que este. En primer lugar considera un ciclo de carácter general no necesariamente reversible, e introduce lo que llama el principio de equivalencia de las transformaciones. Este principio lo detalla de forma más explicativa en su trabajo de 1862 titulado «Sobre la aplicación del teorema de la equivalencia de las transformaciones al trabajo interno de un conjunto de materia». Reproducimos textualmente un fragmento de dicho trabajo ya que ofrece con claridad el origen de un concepto como el de la entropía al que luego se le dará una amplia variedad de interpretaciones muchas de ellas no del todo clarificadoras:

«He retrasado hasta el presente la publicación del resto de mi teorema, porque conduce a una consecuencia que es considerablemente diferente de las ideas mantenidas generalmente sobre el calor contenido en los cuerpos, y consideré recomendable estudiarla con más profundidad. Pero como me he vuelto más y más convencido en el curso de los años que no debemos asignar demasiado peso a dichas ideas, las cuales en parte están fundadas más en la costumbre que sobre bases científicas, siento que no debo dudar más, sino someter a la comunidad científica el teorema de la equivalencia de las transformaciones en su forma completa, con los principios que se deducen del mismo. Me aventuro a esperar que la importancia que dichos principios, suponiendo que sean ciertos, poseen en conexión con la teoría del calor será suficiente para justificar su publicación en la presente forma hipotética.

Cuando un cuerpo experimenta un proceso circular o cíclico, puede realizar una cierta cantidad de trabajo externo en cuyo caso una cierta cantidad de calor debe ser gastada simultáneamente. Recíprocamente, puede recibir trabajo externo y ganar una cierta cantidad

de calor. Esto puede ser expresado diciendo –Calor puede ser transformado en trabajo o trabajo en calor a través de un proceso cíclico–.

Puede haber otro efecto de un proceso cíclico: el calor puede ser transferido de un cuerpo a otro, a través del cuerpo que está sufriendo la modificación, absorbiendo calor de un cuerpo y cediéndoselo de nuevo a otro. En este caso los cuerpos entre los cuales tiene lugar la transferencia de calor han de ser considerados simplemente como almacenes de calor, de los cuales no nos concierne conocer otra cosa que las temperaturas. Si las temperaturas de ambos cuerpos son diferentes el calor pasa, o bien de un cuerpo caliente a un cuerpo frío o bien de un cuerpo frío a un cuerpo caliente, según la dirección en que tenga lugar la transferencia de calor.

Tal paso de calor puede también ser denominado, con propósito de uniformidad, como una transformación, en tanto en cuanto puede decirse que calor a una temperatura es transformado a calor a otra temperatura.

Los dos tipos de transformaciones que hemos mencionado son relacionadas de tal manera que una presupone la otra, y que ellas pueden sustituirse mutuamente entre sí. Si llamamos transformaciones que puedan sustituirse entre sí equivalentes, y buscamos las expresiones matemáticas que determinan la magnitud de las transformaciones de manera que transformaciones equivalentes tengan igual magnitud, llegamos a la siguiente expresión:

Si la cantidad de calor Q a la temperatura t es producida a partir de trabajo el valor equivalente de esta transformación es

$$\frac{Q}{T}$$

Si la cantidad de calor Q pasa de un cuerpo cuya temperatura es t_1 a otro cuya temperatura es t_2 el valor equivalente de esta transformación es

$$Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

donde T es una función de la temperatura que es independiente del tipo de proceso a través del cual es efectuada la transformación, y T_1 y T_2 denotan los valores de esta función que corresponden a las temperaturas t_1 y t_2 : He mostrado por otras consideraciones que con toda probabilidad T no es otra cosa que la temperatura absoluta.

Estas dos expresiones nos permiten reconocer el sentido positivo o negativo de las transformaciones. En la primera, Q es tomada como positiva cuando trabajo es transformado en calor, y como negativa cuando calor se transforma en trabajo. En la segunda Q puede ser tomado siempre como positivo, ya que los sentidos opuestos de la transformación son indicados por la posibilidad de que la diferencia

$$\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

sea bien negativa o positiva. Puede verse pues que el paso de calor de una temperatura más alta a una temperatura más baja ha de ser visto como una transformación positiva, y el paso de una temperatura más baja a una más alta como una transformación negativa.

Si representamos las transformaciones que tienen lugar en un proceso cíclico por esas expresiones, la relación existente entre ellas puede ser establecida de una forma simple y definitiva. Si el proceso cíclico es reversible, las transformaciones que tienen lugar deben ser en parte positivas y parte negativas, y los valores equivalentes de las transformaciones

positivas deben ser conjuntamente iguales a aquellos de las negativas, de manera que la suma algebraica de los valores equivalentes es igual a cero.

Si el proceso cíclico es no reversible, los valores equivalentes de las transformaciones positivas y negativas no son necesariamente iguales, pero pueden sólo diferir de forma que predominen las transformaciones positivas.

La proposición relativa a los valores equivalentes de las transformaciones puede según esto ser establecida de la siguiente forma:

La suma algebraica de todas las transformaciones que ocurren en un proceso cíclico puede sólo ser positiva, o como caso extremo nula.

La expresión matemática para esta proposición es como sigue: sea dQ un elemento del calor dado por el cuerpo a cualquier almacén de calor durante sus modificaciones (siendo identificado como negativo el calor que puede ser absorbido), y T la temperatura absoluta del cuerpo al momento de suministrar este calor entonces la ecuación

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0$$

debe verificarse para todo proceso cíclico reversible y la relación

$$\int \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

debe verificarse para cualquier proceso cíclico, en cualquier forma posible que éste sea.»

Clausius valora rápidamente la trascendencia de este resultado y entiende que su contexto supera la simplicidad de los procesos cíclicos. En particular discute aquellos procesos en los que el sistema cambia de lo que él denomina estado de agregación (cambio de fase o de estado) y llega a la conclusión de que con los razonamientos establecidos anteriormente es posible introducir una magnitud para describir la alteración de las condiciones del cuerpo.

Sin embargo, el paso decisivo en cuanto a esta magnitud lo da en el trabajo aparecido en 1865 bajo el título *Sobre las diferentes formas de las ecuaciones fundamentales de la teoría mecánica del calor*. En este trabajo cambia el criterio del signo relativo al calor en la suma de las transformaciones escribiendo

$$\int \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

y ofrece una notación para la variable que ha propuesto introducir definiéndola de forma que

$$S - S_o = \int \frac{\delta Q}{T}$$

A la hora de buscarle un nombre para esta nueva variable razona de la siguiente manera:

«Busquemos ahora un nombre adecuado para S . De la misma forma que hemos llamado a U el contenido de trabajo de un cuerpo, deberíamos llamar a S el contenido de transformación del mismo. Sin embargo opino que es más adecuado tomar los nombres de las magnitudes científicas importantes de las lenguas clásicas, para que permanezcan inalteradas en todas las lenguas contemporáneas. Por tanto yo propongo que llamemos a S la entropía del cuerpo a partir del vocablo griego $\epsilon\nu\tau\rho\omicron\pi\eta$ que significa transformación. Intencionadamente he formado la palabra entropía tan similar como sea posible a la palabra energía ya que las dos magnitudes que llevan dichos nombres están tan estrechamente

relacionadas en su significado físico, que un cierto parecido en su nombre me ha parecido apropiado.»

En este punto la teoría mecánica del calor desborda con creces la discusión inicial que provocó su establecimiento. Existe un sentido de evolución, un conjunto de transformaciones permitidas por la naturaleza y un conjunto de transformaciones prohibidas. Sólo aquellas que verifiquen el criterio de signo de la suma de las transformaciones podrán realizarse. En este sentido Clausius finaliza su trabajo estableciendo que si los principios desarrollados en el mismo fueran aplicados al universo en su conjunto, la teoría mecánica del calor podría resumirse en dos máximas fundamentales.

- La energía del universo es constante
- La entropía del universo tiende hacia un valor máximo.

A pesar de que en los trabajos que hemos comentado está contenida la cadena de razonamientos que llevan al establecimiento de los principios de la Termodinámica y la definición de entropía, existe otro buen número de autores y trabajos cuya influencia en el desarrollo está más que demostrada. Así por ejemplo podemos citar al escocés John Macquorn Rankine (1820-1872) quien introdujo en 1853 los términos energía actual y energía potencial para referirse a la energía dinámica y energía estática introducidos por Thomson en 1852 y cambiados por éste en los términos actuales de energía cinética y energía potencial en 1867. También hay que citar la memoria de Holtzmann de 1845 «Sobre el calor y elasticidad de gases y vapores», de notable influencia en el primer trabajo de Clausius y en el reconocimiento del trabajo de Mayer, o los trabajos en el calor desarrollado en las transformaciones químicas llevados a cabo por Germain Henri Hess (1802-1850) (el cual es citado por Helmholtz).

No debemos olvidar tampoco otros trabajos de gran importancia llevados a cabo por los actores principales ya mencionados, como por ejemplo el trabajo presentado en 1852 por Joule y Thomson, «Sobre los efectos térmicos experimentados por el aire a su paso a través de pequeñas aberturas» en el que prueban que un gas puede ser enfriado haciéndolo pasar a presión por un capilar o un tabique poroso, un efecto reconocido como el efecto Joule Kelvin y que posteriormente daría lugar al dispositivo técnico para la construcción efectiva de las máquinas frigoríficas.

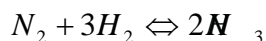
Merecen mención asimismo aquellos trabajos relativos a la estructura interna de los sistemas en estudio, en particular los gases, una circunstancia siempre presente en los razonamientos principalmente de Joule y Clausius y de los cuales sólo citaremos: el escrito por Joule en 1848 «Sobre el equivalente mecánico del calor y sobre la constitución de los fluidos elásticos» en el que considera la presión de un gas como proporcional a la *vis viva* (energía cinética) de sus partículas y calcula la velocidad según su teoría de las moléculas de hidrógeno, y el escrito por Clausius en 1857 «Sobre ese tipo de movimiento que llamamos calor», en el que establece las bases de la teoría cinética de los gases y al que seguirían una larga serie sobre el mismo tema, los cuales están analizados con detalle en la obra de Stephen Brush del mismo título.

A pesar de la importancia que Clausius reconoce a la variable entropía que acaba de proponer y de las distintas obras sobre la teoría mecánica del calor introducidas en Europa en los años sucesivos, la generalidad del método no es reconocida hasta los trabajos del norteamericano Josiah Willard Gibbs (1839-1903), quien considera que resulta mucho más ventajoso utilizar la entropía junto con la energía para representar los diagramas de los distintos procesos termodinámicos, que la temperatura y presión como se venía haciendo habitualmente. La visión geométrica del método de Gibbs, conduce a una interpretación en la que cada sistema aparece descrito por una superficie denominada fundamental, que contiene

toda la información que desde el punto de vista termodinámico puede obtenerse del sistema. Esta superficie (ecuación en nuestro lenguaje actual) no es otra que la relación entre la energía interna, la entropía, el volumen y los números de moles de las especies químicas que intervienen en el sistema.

Este planteamiento permite aplicar los métodos de la Termodinámica a otros sistemas, como por ejemplo las disoluciones, las reacciones químicas y los procesos de ósmosis, dando solución al viejo problema de las afinidades químicas, es decir, determinar cuando o por qué unas determinadas sustancias son susceptibles de reaccionar o no.

En particular los métodos de la Termodinámica aplicados por Walther Nernst (1864-1941) y Fritz Haber (1868-1934) a la reacción de fijación del nitrógeno



permitieron el desarrollo de ésta a niveles industriales, obteniendo la materia prima por una parte para los fertilizantes inorgánicos, la base del suministro alimenticio de nuestra civilización actual, y por otra parte para los explosivos, evitando la dependencia de los suministros de los nitratos de América del Sur e incrementando notablemente el poderío bélico de las naciones europeas, que condujo lamentablemente a la Gran Guerra de 1914.

Asimismo la influencia en ésta de otro desarrollo tecnológico, que tuvo su base en el estudio y perfeccionamiento de los ciclos termodinámicos aplicados a las nacientes máquinas de combustión interna, como es el motor ideado por el ingeniero alemán Rudolf Diesel (1858-1913), en principio para aprovechar como combustible el polvo de carbón desperdiciado en las minas pero que luego resultó más efectivo con combustibles líquidos pesados, es un aspecto muy interesante de considerar, pero que obviamente desborda el contenido de esta conferencia.

Terminaremos pues esta disertación parafraseando a Joule y destacando que la Termodinámica en sus más elementales principios sigue siendo un elemento destacado en la problemática actual y que buena parte de los deseos relativos al suministro energético, o a la transformación de materias, se quedan en meros deseos, ya que son contradictorios con los principios universales de esta disciplina.

«Afirmo que los principios que torpemente he defendido esta tarde pueden aplicarse ampliamente en elucidar igualmente muchos de los complejos y los simples aspectos de la ciencia, y que la paciente investigación sobre estas bases puede difícilmente dejar de ser ampliamente recompensada.»

Referencias

- BRUSH, STEPHEN. *The Kind of Motion We Call Heat. A History of Kinetic Theory of Gases in the 19th Century*. Vol 1,2. North Holland 1986, ISBN 0 444 87008 3.
- BRUSH, STEPHEN. *The Kinetic Theory of Gases. An Anthology of Clasic Papers with Historical Commentary*. Imperial College Press. 2003, ISBN: 1-86094-348-9.
- CARDWELL, D.S.L. *From Watt to Clausius. The Rise of Thermodynamics in the Early Industrial Age*. Iowa State University Press 1989, ISBN: 0-8138-1404-9.
- CROOPER, WILLIAM H. *Rudolf Clausius and the road to entropy*. Am. J. Phys. 54 (1986) 1068-1074.
- KESTIN, J. (Editor) *The Second Law of Thermodynamics*. Ed. Dowden, Hutchinson&Ross 1976 (ISBN: 0-87933-242-5).
- KUHN, THOMAS S. *La Tensión Esencial*. Fondo de Cultura Económica, Madrid 1982, ISBN: 8437502322.
- MOTT-SMITH, MORTON. *The concept of energy simply explained*. Dover 1962, ISBN: 0486210715.
- PÉREZ CRUZ, JUSTO R. *La Termodinámica de Galileo a Gibbs*. Materiales de Historia de la Ciencia Vol 9. Ed. Fundación Canaria Orotava de Historia de la Ciencia. ISBN: 84-609-75800
- PÉREZ CRUZ, JUSTO R. *Artículos divulgativos* <<http://webpages.ull.es/users/juperez/divulgativos.htm>>
- ROCHE, JOHN. *What is potential energy*. Eur. J. Phys. 24 (2003)185-196.
- SADI CARNOT, N. *Reflexiones sobre la Potencia Motriz del Fuego*. Traducción y notas de Javier Odón Ordóñez. Ed. Alianza Editorial. 1987 ISBN 84-206-2505-1.
- TRUESDELL, C. *The Tragicomical History of Thermodynamics 1822-1854*. Ed. Springer Verlag 1980 ISBN 0387-90403.