

## LA HISTORIA DEL PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA Y SUS IMPLICACIONES DIDÁCTICAS

Cristina Furió-Gómez<sup>1</sup>, Jordi Solbes<sup>2</sup> y Carles Furió-Mas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>IES El Clot (Valencia)

<sup>2</sup>Departamento de Didáctica de las ciencias experimentales, Universitat de València

[Recibido en Abril de 2007. Aceptado en Junio de 2007]

### RESUMEN (Inglés)

*En este trabajo se realiza una breve introducción histórica y epistemológica del nacimiento de la termodinámica como ciencia moderna. Se muestra, así mismo, como esta historia puede contribuir a mejorar la enseñanza de la termodinámica y a superar algunas dificultades de los estudiantes.*

**Palabras Clave:** *historia de la ciencia; enseñanza y aprendizaje de la termodinámica*

### INTRODUCCIÓN

La introducción del primer principio de la Termodinámica y/o de los principales conceptos implicados (como el trabajo, el calor, la energía interna y la entalpía) en la enseñanza convencional de la Química se hace sin tener en cuenta la historia de las ciencias y los resultados de la investigación didáctica sobre los nuevos modelos de aprendizaje de orientación constructivista (Furió-Gómez et al., 2006). Eso hace que no se favorezcan en los estudiantes de bachillerato y universitarios la comprensión de los intercambios energéticos en los procesos físico-químicos (Pintó, 1991; Furió-Gómez, 2004).

Este trabajo tratará de clarificar cómo se han construido los conocimientos termodinámicos y se han aplicado en las reacciones químicas. Se hará un énfasis especial en *los problemas conceptuales y epistemológicos que la ciencia ha tenido que superar para llegar a interpretar los intercambios energéticos en los procesos físicos y químicos.*

### BREVE FUNDAMENTACIÓN HISTÓRICA Y EPISTEMOLÓGICA DEL NACIMIENTO DE LA TERMODINÁMICA COMO CIENCIA MODERNA

La termodinámica nace, a principio del S. XIX, como una gran síntesis que trató de unificar la explicación de las diferentes fuerzas introducidas en los procesos mecánicos, eléctricos, químicos, térmicos y magnéticos. Esta síntesis se suele

comparar con la hecha por la mecánica newtoniana entre la dinámica celeste y terrestre y comenzó por el proceso de unificación de los estudios del calor y de la mecánica considerados como ciencias separadas (Arons, 1970). Este proceso fue complejo y lo resumiremos en varios hitos importantes que marcaron su desarrollo hasta llegar a consolidarse como ciencia a principios del siglo XX.

### **La hipótesis del calórico y su cuestionamiento.**

El primero de los problemas que tuvo que resolver la ciencia del calor fue la diferenciación entre este concepto y la temperatura. Gracias a la construcción y uso de termómetros, Joseph Black (1728-1799) definió operacionalmente la temperatura de un cuerpo como el número que marcaba el termómetro puesto contacto con él y el calor se entendía como algo que se intercambiaban los cuerpos a diferente temperatura hasta llegar al equilibrio térmico. Así pues, el calor se definió relacionándola con la variación de temperatura y la masa del cuerpo calentado o enfriado. Se fue construyendo la calorimetría como un método (el de las mezclas) que permitía predecir y contrastar la temperatura de equilibrio al poner en contacto dos cuerpos a diferente temperatura. Precisamente la no distinción entre calor y temperatura es hoy una preconcepción existente entre los estudiantes que se inician en este dominio que deberá tenerse presente.

En relación a la naturaleza del calor aunque, como dice Arons (1970), Bacon, Hooke y Newton mantenían en el siglo XVII que *'el calor era una propiedad del cuerpo calentado resultando del movimiento (vibratorio) o agitación de sus partes'*, durante el siglo XVIII habían proliferado muchas teorías, tanto en electricidad como en química y en calor, basadas en fluidos. Así, por ejemplo, los efectos eléctricos eran descritos a base de fluidos y efluvios que intercambiaban los cuerpos electrizados y lo mismo ocurría en la explicación de los efectos magnéticos (Furió y Guisasola, 1998).

La combustión de la materia orgánica era explicada por los químicos de la época mediante el intercambio de una especie de fluido denominado 'flogisto' y concebido como el principio de inflamabilidad de los cuerpos. En el caso del calor, estaba la *'teoría del calórico'* en la que se suponía que el calor era una sustancia material formada por partículas que se repelían entre sí pero que eran atraídas por las partículas de las sustancias ordinarias (Holton y Roller, 1963). La mayor o menor atracción entre las partículas de calórico y de las sustancias explicaba la diferente capacidad calorífica de éstas. Este modelo también daba cuenta de la distinción entre 'calor sensible' y 'calor latente' en función del tipo de unión de los átomos de calórico con los de los materiales. En el caso del calor sensible, los átomos ordinarios se rodeaban de una atmósfera de calórico y en el del calor latente, se unían de manera más fuerte semejante a las combinaciones químicas (Arons, 1970). Así como la teoría del flogisto fue puesta seriamente en cuestión por Lavoisier con sus investigaciones sobre la combustión y sobre la oxidación de los metales, en cambio este químico mantuvo el calórico como una de las sustancias simples de su famosa Tabla. También esta idea del calor como una sustancia o fluido material aparece reflejada en trabajos actuales sobre concepciones alternativas de los estudiantes.

Uno de los pocos investigadores que puso en cuestión el carácter material del calórico al final del siglo XVIII fue el norteamericano Benjamin Thompson (1753-1814), más

conocido como conde de Rumford. Este personaje estaba interesado en el estudio de sistemas de calentamiento a vapor, construcción de chimeneas, etc. y es sabido que, haciendo de supervisor de la perforación de cañones de bronce en los talleres del arsenal militar de Munich (Baviera), puso en cuestión el carácter sustancial del calórico al considerar que la fuente de calor generado por la frotación del aparato que cortaba las virutas en el bronce de los cañones era inagotable. Entonces la hipótesis más plausible era considerar que el calor fuera movimiento.

### **La relación entre el calor y el trabajo y la introducción del concepto de energía.**

La crítica del conde de Rumford sobre la naturaleza sustancial del calórico fue continuada ya en el siglo XIX en un clímax científico y social muy diferente donde se buscaban explícitamente relaciones entre la mecánica, el calor, la electricidad y la química. En efecto, los problemas de la mecánica para explicar las limitaciones del principio de conservación de la 'fuerza viva' (energía cinética) de Gottfried Wilhelm Leibniz (1646-1716), en particular, cuando había choques inelásticos en los que desaparecía la energía cinética y aparecía simultáneamente calor y, de otra, el problema de la naturaleza del calor, hizo que se buscaran relaciones entre los fenómenos mecánicos y térmicos que explicaban estas dos ciencias. Por otro lado, se estaba en plena revolución industrial donde era fundamental optimizar el rendimiento mecánico de las máquinas térmicas que quemaban carbón. Es en esta época donde jugarán un papel fundamental ingenieros industriales como Sadi Carnot (1796-1832) e investigadores como James Prescott Joule (1818-1881) y Julius Robert Mayer (1814-1878).

En este contexto, hay que recordar que después del establecimiento del concepto actual de trabajo realizado por un grupo de ingenieros franceses entre los que figuran H. Navier (1785-1836), G. Coriolis (1792-1843) y J. V. Poncelet (1788-1867), la principal preocupación fue saber qué era el calor para aprovecharlo en la posibilidad de hacer trabajo. Así Sadi Carnot publica en 1824 su trabajo, *Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à augmenter cette puissance*, donde trata de mejorar el rendimiento de la "potencia motriz del fuego" en las máquinas térmicas. En este trabajo habla de "calor" cuando se refiere al proceso de transferencia de energía térmica de un cuerpo a otro que está a diferente temperatura. En cambio, reserva la palabra "calórico" para designar a lo que hoy denominamos como "energía interna" del sistema material por estar a una temperatura dada. Esta última idea significaba aceptar que el calor está asociado al movimiento de las partículas inherente al modelo corpuscular de la materia. Sin embargo, Carnot parte de la teoría del calórico para llegar a la expresión del rendimiento de las máquinas térmicas. El renombrado "teorema de Carnot" expresaba que el trabajo máximo realizado por una máquina térmica es función de la cantidad de calórico y de las temperaturas del foco caliente y del frío entre los que trabajaba la máquina. El calor intercambiado entre los dos focos se aprovechaba para producir trabajo y la cantidad de calor que pasa de un foco al otro se mantiene constante. En este trabajo se llegaba a la conclusión de que no podía aprovecharse todo el calor de la fuente caliente para convertirlo en trabajo.

Es a principios de los años 1840 cuando Joule y Mayer establecen una relación cuantitativa de equivalencia entre el trabajo y el calor, y comienza a introducirse el concepto de energía diferenciándolo de fuerza y a abandonarse el modelo del calórico. Es interesante recordar que la principal obra de Mayer, *Comentarios sobre las fuerzas (energías) de naturaleza inorgánica* apareció en *Annalen der Chemie und Pharmacie* y tenía como objetivo explicar porque el calor específico a volumen constante de los gases era menor que el calor específico a presión constante. Esta explicación consistía en aceptar que en la expansión térmica de un gas a presión constante, el calor suministrado en exceso se convertía en trabajo hecho por el gas al expansionarse contra la presión atmosférica (Arons, 1970). Basándose en esta relación Mayer obtuvo en 1840 un valor del equivalente mecánico del calor que resultó muy semejante al obtenido posteriormente por Joule por diferentes métodos eléctricos y mecánicos ya conocidos (1843). En la enseñanza habrá que prestar suficiente atención a esta realización de trabajo cuando interaccionan mecánicamente un sistema (como, por ejemplo, el gas cerrado en una jeringa a presión) y un segundo sistema como, por ejemplo, el medio atmosférico que también está empujando.

Es en esta década de 1840 cuando la ciencia deriva de la relación entre trabajo y calor, por primera vez, el *concepto de energía* como una función general de los sistemas que les permite hacer trabajo. Definición limitada, de entrada, a la 'fuerza viva' (energía cinética) y a los cambios mecánicos y que, irá evolucionando hasta llegar a definirla como la capacidad de los sistemas para hacer transformaciones -en particular, haciendo trabajo y/o transfiriendo calor- según el primer principio de la termodinámica. El concepto energía se convierte en estructurante pues sirve para explicar, en general, las diferentes interacciones que se habían ido introduciendo por las distintas ciencias (mecánica, electricidad, magnetismo y química) y cualquier tipo de cambio.

En esta nueva ciencia se aplica la teoría matemática de los campos -ya ideada en 1811 por Siméon-Denis Poisson (1781-1840), entre otros- primero al caso del campo vectorial de fuerzas eléctricas -que había iniciado en 1825 intuitivamente de manera geométrica Michael Faraday (1791-1867)- y, después, a los otros tipos de interacciones. A estos campos de fuerzas se asociaban los respectivos campos escalares correspondientes a las diferentes magnitudes que se introducen (energías potenciales gravitatoria, elástica y eléctrica, energías magnética y química). Las transformaciones de unas formas de energía en otras en un sistema aislado o entre sistemas que interaccionan condujo al establecimiento del principio de conservación de la energía formalizado en 1847 por Hermann von Helmholtz (1821-1894), iniciándose así el origen de la termodinámica como síntesis de las dos ciencias, la mecánica y el calor. Sin embargo, quedaban problemas teóricos por resolver. Así, en 1849, William Thomson, lord Kelvin (1824-1907), hace patente la contradicción entre los resultados expuestos por Carnot y los dados por Joule. Éste demostraba que el calor se podía producir de manera inagotable haciendo un trabajo de fricción y que por lo tanto la energía se degradaba, mientras que Carnot suponía que el calórico siempre se conservaba. En el fondo, se estaba planteando el conflicto entre la teoría del calórico, en la que se basaba Carnot y la teoría cinética del calor, defendida por Joule y los científicos contemporáneos.

Esta controversia fue resuelta en 1850 por Rudolf Clausius (1822-1888). Además, el nacimiento de la teoría daltoniana hizo más aceptable la idea de considerar el calor como una forma de energía, como la energía cinética asociada al movimiento de las moléculas de la materia. Así, en su memoria publicada en *Poggendorff's Annalen*, Clausius analiza la relación entre el trabajo y el calor realizado sobre un sistema y cómo es necesario introducir el concepto de *energía interna* que será la que variará en estas interacciones mecánica y térmica entre este sistema y otro externo. Esta relación fue considerada como la primera ley mecánica del calor. Así pues, los resultados del estudio de Carnot se considerarán válidos pero modificando la hipótesis de la conservación del calórico por el *principio de conservación de la energía total* en un sistema aislado.

No obstante, se tuvieron que clarificar ciertas confusiones relativas a los conceptos introducidos que hoy aún subsisten como son la identificación entre *calor* y *energía interna* y entre esta *energía interna* y la *total*. La idea cualitativa de energía interna introducida por Clausius, y que Duhem (1910) muestra en la segunda lección de su *Thermodynamique et Chimie* titulada *La quantité de chaleur et l'énergie interne*, viene a ser la energía potencial asociada a las fuerzas interiores del sistema. En efecto, en la página 28 de este libro Duhem menciona: «*Certains auteurs, au lieu de réserver un nom particulier à la grandeur  $U_x$  préfèrent considérer le produit  $E.U_x$  (E es el equivalente mecánico del calor), qu'ils nomment énergie potentielle du système dans l'état x; l'énergie potentielle est alors une grandeur de même espèce que  $T_e$  (trabajo de las fuerzas exteriores) et  $W$  (energía cinética), partant une grandeur qui se mesure en unités de travail; on peut dire que l'énergie potentielle est l'équivalent mécanique de l'énergie interne. Les mêmes auteurs donnent, en général, à la force vive ( $W$  según el autor) le nombre de énergie actuelle ou d'énergie cinétique; à la somme  $E.U_x + W_x$  ils donnent le nombre de énergie totale du système dans el état x*» [1].

Aunque en este texto el autor parece identificar la energía interna con el calor, más adelante dedica el apartado 35 de la tercera lección del mismo manual (p. 42 y 43) a fundamentar que "el calor no es una forma de la energía" y ahonda en el concepto cualitativo de energía interna cuando dice: «*La valeur de l'énergie interne du système dans un état donné dépend de toutes les propriétés qui caractérisent cet état: figures des divers corps dont le système est composé, positions de ces corps les uns par rapport aux autres, température, densité, consistance solid, liquid ou gazeuse, état chimique, magnétique, électrique de chacun d'eux, etc*» [2].

Pone como ejemplo concreto que la energía interna puede depender de tres términos: *energía físico-química* (asociada a la temperatura, al tipo de estado físico y a su constitución química), *energía eléctrica* (asociada a la configuración eléctrica) y *energía magnética* (en el caso de que el sistema esté imantado). Entonces acaba mostrando que el calor no aparece como una componente de la energía interna aunque se acepte que la variación de este potencial de los sistemas puede ser medido en un calorímetro cuando, por ejemplo, la interacción química se realiza a volumen constante.

### **Contribución de la Termodinámica a la interpretación energética de las reacciones químicas: el concepto de entalpía de un sistema.**

Ahora bien, también hay que tener en cuenta las aportaciones de la 'rama química' a la construcción de la Termodinámica general durante todo el siglo XIX que tienen por finalidad describir 'la energía química' y relacionarla con la famosa 'afinidad' de las sustancias para explicar su reactividad, aunque ya se había introducido esa idea en siglos anteriores, por ejemplo, en la explicación del fenómeno del fuego.

El fuego fue considerado desde muy antiguo como uno de los elementos por Empédocles y posteriormente por Aristóteles. En 1661, sir Robert Boyle (1627-1691) se opuso a esta idea basándose en sus estudios del aire y del nitrógeno que discutió con Spinoza. Sin embargo, la idea del fuego continuaba siendo interpretada por la teoría del "flogisto" de Stahl (1697), como "materia del fuego" por su discípulo Boerhaave (1732) e, incluso, como sustancia simple, el "calórico", en el *Tratado elemental de Química* de Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), como ya hemos dicho antes. Respecto a los intercambios energéticos en los procesos químicos, el propio Lavoisier y también Laplace propusieron que el calor producido en una reacción química estaba asociado a las fuerzas de la afinidad de los reaccionantes coherente con el marco de la mecánica newtoniana (Rocke, 1986).

En 1840 Hess asume la hipótesis de Lavoisier y estudia más detenidamente el calor de reacción cuando mide el calor de dilución de disoluciones acuosas de ácido sulfúrico de diferentes concentraciones añadiéndoles partes alícuotas de agua pura. Este investigador suponía que las disoluciones eran '*compuestos imperfectos*' de acuerdo con la hipótesis de Claude Louis Berthollet (1748-1822) en la controversia con Proust a finales del XVIII (Bensaude-Vincent & Stengers, 1998) y constató que la cantidad de calor producido en la dilución era constante e independiente del camino (por ejemplo, en sucesivas diluciones), puesto que sólo dependía de los estados inicial y final del proceso.

Más tarde, Julius Thomsen en 1854 explicitó la idea de que el calor liberado era realmente una medida de la afinidad química, enunciando además el que después será denominado por Berthollet como principio del máximo trabajo:

*"Para que una reacción química se pueda producir a una temperatura mantenida invariable, es necesario que esta reacción venga acompañada de un desprendimiento de calor"*. (citado por Duhem, 1910, página 109).

El mismo Duhem critica esta afirmación y menciona que este principio debe restringirse a procesos químicos de gran 'vivacidad' y solo puede utilizarse por los químicos, en estos casos, para ver el sentido de la reacción posible. Presenta, al mismo tiempo, un conjunto de compuestos cuyas reacciones de formación son endotérmicas como, por ejemplo, el anhídrido hipocloroso, el ozono y el agua oxigenada que también se producen aunque son inestables. Muy posiblemente encontremos dificultades de aprendizaje respecto a los procesos espontáneos endotérmicos, incluso en los más simples como, por ejemplo, las vaporizaciones, que serán difíciles de explicar energéticamente por los estudiantes.

En trabajos publicados entre 1862 y 1866, Berthelot afirmó que parte del calor medido por métodos termoquímicos podía venir del trabajo mecánico o eléctrico hecho sobre el sistema. En particular, en su publicación *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie* publicada en París en 1879, resume en tres principios sus concepciones sobre la interpretación energética de por qué ocurren las reacciones químicas:

*I. El trabajo molecular o el calor obtenido en el proceso químico es una medida del trabajo físico y químico hecho en el curso de la reacción. Y es una medida de la afinidad química.*

*II. El calor absorbido o liberado en un cambio químico (aislado) depende exclusivamente del estado inicial y final del sistema y no de los estados intermedios.*

*III. El principio de máximo trabajo: Cada cambio químico realizado sin la acción de energía externa tiende a producir un cuerpo o un conjunto de cuerpos con el máximo calor posible:*

*Cada reacción química que puede hacerse sin trabajo inicial y sin la acción de energía externa sobre los cuerpos presentes en el sistema, puede darse espontáneamente si da calor al exterior.*

Como se ve, Berthelot define el calor que se desarrolla en una reacción química como una función de estado en el segundo principio y, de otra parte, también se puede observar que utiliza el calor y el trabajo indistintamente, tal vez por influencia de Joule. En efecto, el primer principio de Berthelot es una derivación de la equivalencia entre el calor desprendido y el trabajo molecular en las reacciones. Este podríamos decir que es el primer precedente en el que se relaciona el calor obtenido en una reacción química con el trabajo de rotura de las uniones entre los átomos de las moléculas que forman las sustancias reaccionantes. Esta es otra dificultad que también se puede presentar en el aprendizaje en el que se asocia directamente la producción de calor con la rotura de enlaces moleculares, sin tener en cuenta energéticamente la nueva formación de uniones atómicas.

En relación a los calores de reacción a presión constante, los termodinámicos derivaron de la primera ley de la termodinámica un nuevo potencial energético,  $U + P.V$ , al que, ya entrado el siglo XX, el holandés Kamerling Onnes denominó *entalpía de un sistema*,  $H$ . La *variación de entalpía*,  $\Delta H$ , que se produce al reaccionar las sustancias fue definida operacionalmente como *el calor de reacción siempre que se realice el proceso a presión constante* y se puede medir en un calorímetro. No obstante, la nueva función de estado puede tener dificultades en la comprensión de su significado, en particular, por el segundo sumando  $P.V$ . En primer lugar, hay que recordar el campo de validez de aquella definición operacional ( $Q_p = \Delta H$ ) ya que se introduce a partir del primer principio de la termodinámica imponiendo algunas restricciones al sistema como son que en la interacción solo se pueda producir calor y trabajo de expansión-compresión. Por lo tanto, si, por ejemplo, en el proceso se hace trabajo eléctrico o se producen otras radiaciones no consideradas como calor, no será válido igualar el calor de reacción a presión constante y la variación de entalpía. Por otro lado, mientras no hay ningún problema en el significado cualitativo de la energía

interna que ya hemos visto, no pasó lo mismo con el producto PV que también forma parte del concepto de entalpía.

Hay que revisar las fuentes y analizar lo que dijeron termodinámicos como Duhem (1910) cuando definen la idea de potencial termodinámico. En la primera lección del manual antes mencionado, Duhem define, en general, lo que es un *potencial de las fuerzas* que actúan sobre un sistema,  $\Omega$ , de esta manera: «*Lorsque le travail des forces appliquées à un système est entièrement déterminé par la connaissance de l'état initial et de l'état final, on peut, à chaque état du système, faire correspondre une certaine grandeur,  $\Omega$ , variable d'un état à l'autre; le travail effectué au cours d'une certaine modification est égal à l'excès de la valeur initiale de  $\Omega$  sur la valeur finale de cette même grandeur ( $T = \Omega_0 - \Omega_1$ )*»[3].

Es decir, en lugar de decir que, en estos casos, el trabajo de las fuerzas exteriores depende del estado inicial y final del sistema, el autor afirma que estas *fuerzas admiten un potencial*. A continuación en la página 19 de este manual se aborda un apartado que titula '*Fuerzas que admiten un potencial en virtud de restricciones impuestas al sistema*' donde se indica que si hay un sistema de fuerzas que, en general, no admita ningún potencial puede, en determinados casos, admitir uno, debido a que se le imponen determinadas restricciones. Después, el autor pasa a exponer el caso del potencial P.V diciendo: «*Lorsque les forces qui sollicitent un système se réduisent à une pression normale, uniforme et constante, P, ces forces admettent le potentiel:  $\Omega = P.V$ , ou V est le volume variable du système*»[4].

En resumen, el significado cualitativo atribuido a la entalpía de un sistema que va a interactuar con otro sería el de un potencial energético suma de otros dos potenciales, uno derivado de su energía interna ( $U$ ) y un segundo, el potencial  $P \cdot V$ . Este último potencial supone admitir la posibilidad de hacer trabajo de compresión-expansión sobre el sistema por otro externo (por ejemplo, el entorno atmosférico), siempre que la presión sea constante.

### **Contribución mecanicista de Boltzmann a la Termodinámica**

En la segunda mitad del XIX, los termodinámicos se habían dividido en dos grupos. Los partidarios de la termodinámica general macroscópica que no participaba de la hipótesis atómica de la materia y los de la termodinámica especial o atomística. Pero estas posiciones no eran irreconciliables. El propio Clausius adoptó hipótesis atomísticas según conviniera o no a la teoría que estaba desarrollando (Boltzmann, 1986). Uno de los principales teóricos de la termodinámica atomística fue el físico austriaco Ludwig Boltzmann (1844-1906) que contribuyó al establecimiento de un campo específico que hoy recibe el nombre de Mecánica Estadística. En el artículo titulado *Sobre el significado mecánico del segundo principio del calor* que publicó en 1866, Boltzmann desarrolló un nuevo método estadístico en procesos donde hay gran número de partículas mediante el que explica el concepto de *entropía* que había sido introducido por Clausius el año anterior (Boltzmann, 1986). En este trabajo aparece derivada la famosa expresión microscópica de la entropía de un sistema y la definición relacional de la temperatura absoluta en función de la energía cinética de las moléculas de un gas ideal. Sus aportaciones a este nuevo mecanicismo fueran bien



acogidas en el mundo científico anglosajón. En este sentido hay que recordar las excelentes relaciones existentes entre este investigador y Maxwell y la importancia que tuvo este físico teórico en el desarrollo de las ideas científicas de Boltzmann.

Desgraciadamente no pasó lo mismo en la comunidad científica centroeuropea de aquel tiempo. Las luchas entre el energetismo y el atomismo de la segunda mitad del siglo XIX son bien conocidas en la literatura (Boltzmann, 1986; Brock 1998; Furió et al., 2000; Moreno, 2006).

La escuela energetista, representada por físicos como Duhem y por químicos como Ostwald, amigo y adversario científico de Boltzmann, pretendía desarrollar una ciencia superior, la *Energética*, que unificase la diversidad de ciencias particulares oponiéndose a una supuesta excesiva influencia de la Mecánica racional. Por eso el energetismo rechazaba el uso de modelos mecánicos en la física y, también, el modelo atómico-molecular de la materia. En cambio, se aceptaba la energía y la conservación de la energía como realidades últimas y no como un conocimiento hipotético. La polémica más notable entre Boltzmann y Ostwald tuvo lugar en la 76 reunión anual de la Sociedad Alemana de Científicos y Físicos celebrada en Lübeck en 1895 (Boltzmann, 1986). Este debate se centró en el problema de la fundamentación de la termodinámica, cuestión que dividió a físicos y químicos. Estos últimos estaban representados por Ostwald, Helm y V. Meyer. Precisamente cuando V. Meyer presentó una ponencia sobre *Los problemas del atomismo* se generó un gran debate entre energetistas y atomistas. Según palabras de un joven físico asistente a la reunión llamado Sommerfeld: *"la batalla entre Boltzmann y Ostwald parecía, interna y externamente, la lucha entre el toro y el espada. Sin embargo, en este caso, pese a la escuela que tenía el espada, el bravo mató al torero"* (Ordóñez, 1986). No obstante, Boltzmann tuvo que soportar la incomprensión de su trabajo de parte de sus colegas alemanes y desde su estancia como profesor en Leipzig en 1900 cayó en una profunda depresión de la que nunca se recuperó. En 1905 viajó por última vez a California donde un ataque de asma aumentó su depresión que no pudo vencer hasta que se suicidó en Trieste en 1906.

En resumen, la contribución de Boltzmann con la visión microscópica de la denominada entonces termodinámica especial (actualmente, mecánica estadística) fue convergente con la visión macroscópica aportada por los termodinámicos generales y ayudó a consolidar el cuerpo teórico de la termodinámica como ciencia moderna. Como dice Atkins en las páginas 6 y 7 de su famoso libro *La segunda ley* (1992):

*Los objetivos y actitudes adoptados por Carnot y Boltzmann compendian la termodinámica. Carnot viajó hacia la termodinámica desde el mundo de las máquinas, símbolo de la sociedad industrial de su época, y pretendió mejorar su rendimiento. Boltzmann, en cambio, lo hizo desde el átomo, símbolo del naciente fundamentalismo científico: buscó dilatar nuestra comprensión del mundo hasta los niveles más profundos. La termodinámica sigue abarcando hoy ambos enfoques y refleja objetivos, actitudes y aplicaciones complementarias. Nacida de la tosca máquina, ha adquirido tal refinamiento que se ha convertido en instrumento de exquisita delicadeza. Ocupa todos los ámbitos de interés humano y cubre la organización y el despliegue de ideas y recursos, en particular de las ideas acerca de la naturaleza del*

*cambio en el mundo que nos rodea. Pocas contribuciones han enriquecido tanto nuestro conocimiento como esta hija de la máquina de vapor y del átomo.*

Precisamente esta complementariedad entre las visiones macroscópica y microscópica de la energética de los procesos físicos y químicos es uno de los aspectos a destacar en este trabajo porque muy posiblemente facilitó la comprensión de estos conocimientos científicos. En nuestra hipótesis se supone que las relaciones macro-micro estarán ausentes en la enseñanza actual de la Termodinámica y, por lo tanto, no saldrá al paso de las dificultades que, en este sentido, tendrán los estudiantes.

## **IMPLICACIONES DIDÁCTICAS**

Un aspecto al que la didáctica de las ciencias le está dando gran relieve son las visiones deformadas que tenemos los profesores sobre la ciencia y como se construyen los conocimientos científicos que tienen importancia porque se suelen transmitir consciente o inconscientemente en la enseñanza de las ciencias, como han puesto de manifiesto diferentes investigadores (Duschl 1995; Gil, 1996; McComas, 2000; Fernández et al., 2002; Furió et al., 2005). Nos detendremos a analizar cómo estas visiones también aparecen en la enseñanza de la termodinámica y como la historia de la ciencia puede contribuir a superarlas (Solbes y Traver, 1996 y 2003):

*La visión descontextualizada socialmente de la ciencia* que ha mostrado el movimiento investigador de las interacciones CTSA, sugiere la necesidad de hacer una educación científica más social que muestre los problemas del desarrollo tecnocientífico y de sus consecuencias tanto positivas como negativas. Esta contextualización de la enseñanza científica en los problemas anteriores y actuales de la comunidad científica y de la sociedad en la que está inserta es necesaria para despertar el interés y la motivación de los estudiantes hacia las ciencias y su aprendizaje (Solbes y Vilches, 1997). Precisamente en la enseñanza de la termoquímica es fácil encontrar situaciones problemáticas de interés personal y social que pueden ir desde el papel de las máquinas térmicas en la revolución industrial, la necesidad de entender su funcionamiento para mejorar su bajo rendimiento, como hicieron Sadi Carnot y otros, comprender que los coches y las centrales térmicas, omnipresentes en la actualidad son máquinas térmicas y estudiar qué problemas hay en el mundo con respecto a las mismas (incremento del efecto invernadero, lluvia ácida, smog, etc).

*La visión empirista y atèrica* del profesorado de ciencias bastante investigada en la didáctica (Matthews 1994a y 1994b) y donde se prioriza el denominado por Piaget '*mito sensorial en la construcción de los conocimientos científicos*'. Como dice López-Gay (2001) en su tesis doctoral: '*...hay que tener en cuenta que la visión fuertemente empirista que caracteriza nuestro pensamiento implica que uno encuentra plausible un modelo mental cuando se puede relacionar (e identificar) con un objeto real fuertemente interiorizado. Así es como funciona nuestra mente (...) ligando ideas o estructuras mentales ya establecidas en nuestro pensamiento...*'. Esa puede ser la razón por la que algunos conceptos científicos se ligan fácilmente con definiciones procedimentales de bajo nivel cognitivo y no lo hacen con definiciones relacionales de los mismos conceptos de mayor nivel. Por ejemplo, la definición procedimental de la temperatura como el número que marca el termómetro introducida por Black no tiene

ninguna dificultad para los estudiantes pero, en cambio, sí la tiene la concepción estadística de la temperatura donde hay que relacionarla con la energía cinética media de las partículas de un gas como hicieron Maxwell y Boltzmann. Lo mismo pasó, como hemos visto en la breve fundamentación histórica, con el concepto de entalpía de un sistema que tiene bastantes dificultades de comprensión y, en cambio, resulta mucho más fácil la definición procedimental de la variación de entalpía de un proceso. En efecto, esta variación se mide con el calor de reacción a presión constante pero, al mismo tiempo, se presenta el problema conceptual de identificar erróneamente entalpía con calor.

*La visión excesivamente formalista de los conocimientos científicos* como la que ocurre habitualmente en la introducción de conceptos en Termoquímica donde se abusa de un operativismo ciego que, a veces, llega a ser dogmático. Es frecuente en este dominio derivar matemáticamente un concepto sin tener previamente alguna idea o representación cualitativa de él (Toulmin, 1977) o sin presentar antes los problemas, fenómenos o referentes empíricos que se quieren explicar con aquel concepto científico. Por ejemplo, está el caso de la introducción del concepto de entalpía de un cambio sin haber mostrado previamente los fenómenos caloríficos y/o mecánicos (haciendo trabajo) que acompañan a los procesos físicos o químicos, interacciones que conforman el problema general que se quiere estudiar y explicar desde el punto de vista energético, como hemos mostrado en la anterior presentación histórica. La investigación didáctica en el dominio de la Química ya ha resaltado estas deficiencias, en general (Johnstone, 1993), o en temáticas más específicas como, por ejemplo, en la neutralización de ácidos y bases y en la hidrólisis de sales (Furió et al., 2005);

*La visión ahistórica y aproblemática en la introducción de los conceptos y teorías científicas* que no muestra como, por ejemplo, el origen de un concepto es la respuesta hipotética dada por el cuerpo teórico a uno o varios problemas existentes en un momento dado. Es habitual ver como la enseñanza de las ciencias olvida el carácter problemático e histórico de los conceptos, es decir, que estos nacen intentando solucionar problemas, se desarrollan, cambian e, incluso, pueden llegar a desaparecer (Solbes y Traver, 1996 y 2003). Un ejemplo prototípico de evolución conceptual en la Termodinámica es la del mismo concepto de energía (Solbes y Tarín, 1998 y 2004), como ya hemos visto anteriormente. Es bien sabido que la energía fue definida originalmente, a mitad del siglo XIX, como la capacidad de los sistemas para hacer trabajo en el campo de la mecánica. Y, aunque esta idea es suficiente útil para introducir a los estudiantes noveles en este dominio, ha quedado superada por otra concepción de la energía como la capacidad de los sistemas para producir transformaciones o cambios (Saltiel & Viennot 1985; Doménech et al., 2003). Es más, hoy se puede considerar que esta definición también es transitoria y tendremos que modificarla en un futuro próximo porque esta capacidad de cambio viene dada por la energía útil o aprovechable de Gibbs y no por la energía total del sistema cuando interacciona.

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Hemos visto como la historia de las ciencias puede contribuir a mejorar la introducción del primer principio de la Termodinámica y de los principales conceptos implicados (como el trabajo, el calor, la energía interna y la entalpía), ya que la enseñanza convencional de la termoquímica se hace sin tener en cuenta dicha historia.

También hemos visto como la historia de las ciencias puede contribuir a superar las visiones deformadas que tenemos los profesores (la visión descontextualizada socialmente de la ciencia, la visión empirista y atèrica, la visión excesivamente formalista de los conocimientos científicos, la visión ahistórica y aproblemática en la introducción de los conceptos y teorías científicas, etc.), que también aparecen en la enseñanza de la termodinámica.

Así mismo, esperamos que la utilización de la historia de las ciencias favorezca en los estudiantes de bachillerato y universitarios la comprensión de los intercambios energéticos en los procesos físico-químicos.

Para comprobarlo, y esta es la principal perspectiva de este trabajo, hemos elaborado una unidad didáctica para la enseñanza del primer principio de la termodinámica, que tenga en cuenta las aportaciones de la historia de las ciencias y sus implicaciones didácticas, desarrolladas en este trabajo, así como los resultados de la investigación en didáctica de las ciencias sobre estrategias de enseñanza, estamos aplicándola en clases de segundo curso del bachillerato científico o en cursos universitarios de las licenciaturas de Física o Química y evaluando los logros de aprendizaje. Estudio que nos ocupa en la actualidad.

## REFERENCIAS

- ARONS, A.B. (1970). *Evolución de los conceptos de la Física*. México: Ed. Trillas.
- ATKINS, P.W. (1992). *La segunda ley*. Barcelona: Prensa científica.
- BENSAUDE-VINCENT, B y STENGERS, I. (1998). *Historia de la Química*. Madrid: Wesley Addison, U.A.M.
- BOLTZMANN, L. (1986). *Escritos de mecánica y termodinámica*. Madrid: Alianza Editorial.
- BROCK, W.H. (1998). *Historia de la Química*. Madrid: Alianza Editorial.
- DOMÈNECH, J.L., GIL, D., GRAS, A., GUIASOLA, J., MTNEZ-TORREGROSA, J., SALINAS, J., TRUMPER, R. y VALDÉS, P. (2003). La enseñanza de la energía: una propuesta de debate para un replanteamiento global. *Cad. Bras. Ens. Fís.*, 20 (3), 285-311.
- DUHEM, P., (1910). *Thermodynamique et Chimie. Leçons élémentaires*. Paris: Librairie scientifique A. Hermann et fils.
- DUSCHL, R. (1995). Más allá del conocimiento: los desafíos epistemológicos y sociales de la enseñanza mediante cambio conceptual. *Enseñanza de las Ciencias*, 13 (1), 3-14.

- FERNÁNDEZ, I, GIL, D., VILCHES, A., VALDÉS, P., CACHAPUZ, A., PRAIA, J, y SALINAS, J. (2002). Visiones deformadas de la ciencia transmitidas por la enseñanza. *Enseñanza de las Ciencias*, 20 (3), 477-488.
- FURIÓ, C., AZCONA, R., GUIASOLA, J. & RATCLIFFE, M. (2000). Difficulties in teaching the concepts of 'amount of substance' and 'mole'. *International Journal of Science Education*, 22 (12), 1285-1304.
- FURIÓ, C., CALATAYUD, M.L., GUIASOLA, J. & FURIÓ-GÓMEZ, C. (2005). How are the Concepts and Theories of Acid-Base Reactions Presented? Chemistry in Textbooks and Presented by Teachers. *International Journal of Science Education*, 27 (11). 1337-1359.
- FURIÓ, C. y GUIASOLA, J. (1998). Dificultades de aprendizaje de los conceptos de carga y de campo eléctrico en estudiantes de Bachillerato y Universidad. *Enseñanza de las Ciencias*, 16 (1), 131-146.
- FURIÓ-GÓMEZ, C. (2004). Análisis crítica de l'ensenyament - aprenentatge de la Termodinàmica química en la Universitat. Primers resultats, Departament de Didàctica les Ciències Experimentals, Universitat de València.
- FURIÓ-GÓMEZ, C., SOLBES, J. Y FURIÓ, C. (2006). Análisis crítico de la presentación del tema de Termoquímica en libros de texto de bachillerato y Universidad. *Didáctica de las Ciencias Experimentales y Sociales*, 20, 47-69.
- GIL, D., (1996). New trends in Science Education. *International Journal of Science Education*, 18 (8), 889-901.
- HOLTON, G. y ROLLER D. (1963). *Introducción a la Física Moderna*. Barcelona: Ed. Reverté.
- JOHNSTONE, A.H. (1993). Development of Chemistry Teaching. *Journal of Chemical Education*, 70, 701-703.
- LOPEZ-GAY, R. (2001). La introducción y utilización del concepto de diferencial en la enseñanza de la Física. Análisis de la situación actual y propuesta para su mejora. Departamento de Física de la Materia Condensada. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- MATTHEWS, M. R. (1994a). *Science teaching: the role of history and philosophy of science*. New York: Rotledge.
- MATTHEWS, M. R. (1994b). Historia, filosofía y enseñanza de las ciencias: la aproximación actual. *Enseñanza de las Ciencias*, 12 (2), 255-277.
- MCCOMAS, W.F. (2000). *The Nature of Science in Science Education. Rationales and strategies*. London: Kluwer Academic Publishers.
- MORENO, A. (2006). Atomismo vs energetismo: controversia científica a finales del siglo XIX. *Enseñanza de las Ciencias*, 24 (3), 411-429.
- ORDOÑEZ, F.J.O. (1986). Introducción, pp 7-45. En Boltzmann, L. (1986). *Escritos de mecánica y termodinámica*. Madrid: Alianza Editorial.

- PINTÓ, R. (1991). Algunos conceptos implícitos en la 1ª y 2ª leyes de la termodinámica: una aportación al estudio de las dificultades de su aprendizaje. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona.
- ROCKE, A.J. (1986). *Chemical atomism in the nineteenth century. From Dalton to Canizzaro*. Columbus: Ohio State University Press.
- SALTIEL, E. y VIENNOT, L. (1985). ¿Qué aprendemos de las semejanzas entre las ideas históricas y el razonamiento espontáneo de los estudiantes?. *Enseñanza de las Ciencias*, 3 (2), 137-144.
- SOLBES, J. y TARÍN, F. (1998). Algunas dificultades en torno a la conservación de la energía. *Enseñanza de las Ciencias*, 16 (3), 387-397.
- SOLBES, J. y TARÍN, F. (2004). La conservación de la energía: un principio de toda la física. Una propuesta y unos resultados, *Enseñanza de las Ciencias*, 22 (2), 185-194.
- SOLBES, J. y TRAVER, M. (1996). La utilización de la historia de las Ciencias en la enseñanza de la física y química. *Enseñanza de las Ciencias*, 14(1), 103-112.
- SOLBES, J. & TRAVER, M. (2003). Against a Negative Image of Science: History of Science and the Teaching of Physics and Chemistry. *Science & Education*, 12 (7), 703-717.
- SOLBES, J. & VILCHES, A. (1997). STS interactions and the teaching of Physics and Chemistry. *Science Education*, 81(4), 377-386.
- TOULMIN, C. (1977). *La comprensión humana. I: el uso colectivo y la evolución de los conceptos*. Madrid: Alianza Editorial.

[1] Ciertos autores, en lugar de reservar un nombre particular a la magnitud  $U_x$  prefieren considerar el producto  $\mathbf{E} \cdot \mathbf{U}_x$  ( $E$  es el equivalente mecánico del calor), que denominan energía potencial del sistema en el estado  $X$ ; la energía potencial es una magnitud de la misma especie que  $T_e$  (trabajo de las fuerzas exteriores) y  $W$  (energía cinética), por tanto una magnitud que se mide en unidades de trabajo; se puede decir que la energía potencial es el equivalente mecánico de la energía interna. Los mismos autores dan, en general, a la fuerza viva ( $W$  según el autor) el nombre de energía actual o energía cinética, a la suma  $\mathbf{E} \cdot \mathbf{U}_x + \mathbf{W}_x$  le dan el nombre de energía total del sistema en el estado  $x$ .

[2] El valor de la energía interna del sistema depende de todas las propiedades que caracterizan este estado: figuras de los diversos cuerpos que componen el sistema, posiciones de unos cuerpos con relación a los otros, temperatura, densidad, consistencia sólida, líquida o gaseosa, estado químico, magnético, eléctrico, de cada uno de ellos, etc.

[3] Cuando el trabajo de las fuerzas aplicadas al sistema está enteramente determinado por el conocimiento del estado inicial y del estado final, se puede hacer corresponder una cierta magnitud,  $\Omega$ , variable de un estado a otro, a cada estado del sistema; el trabajo efectuado en el curso de una cierta modificación es igual al exceso del valor inicial de  $\Omega$  sobre el valor final de esa misma magnitud ( $\mathbf{T} = \Omega_0 - \Omega_1$ )

[4] Cuando las fuerzas que impulsan un sistema se reducen a una presión normal uniforme y constante,  $\mathbf{P}$ , estas fuerzas admiten el potencial:  $\Omega = \mathbf{P} \cdot \mathbf{V}$ , donde  $\mathbf{V}$  es el volumen variable del sistema.

## **THE HISTORY OF THE FIRST LAW OF THERMODYNAMICS AND ITS DIDACTICT IMPLICATIONS**

### **SUMMARY**

*In this work is carried out a brief historical and epistemological introduction of the thermodynamics' birth as a modern science. It is shown, likewise, how this history can contribute to improve the teaching of thermodynamics and to overcome some students' difficulties.*

**Keywords:** *history of science; thermodynamics' teaching & learning.*