

Josiah Willard Gibbs y la visión geométrica de la Termodinámica.

Justo R. Pérez

Departamento de Física Fundamental y Experimenta Electrónica y Sistemas. Facultad de Física. Universidad de La Laguna. 38205 La Laguna. Tenerife.

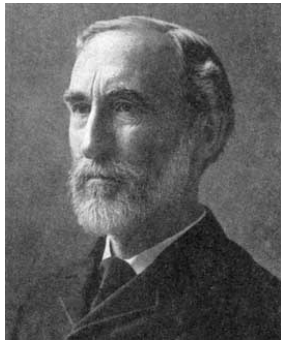
Extracto de la obra *J. Pérez*, La Termodinámica de Galileo a Gibbs (Capítulo 8) de la serie Manuales de Historia de la Ciencia. ISBN 84-609-7580-0

Resumen

Se hace un resumen de la obra y una semblanza de la vida del norteamericano Josiah Willard Gibbs (1839-1903) quien sistematizó la Termodinámica utilizando una visión geométrica de la misma, que corresponde a la estudiada actualmente en las universidades. La generalidad y sencillez de su método hizo que la termodinámica ampliara su campo de aplicación siendo de vital importancia en el desarrollo de la fisico-química de finales del siglo XIX e inicios del XX.

1. Josiah Willard Gibbs.

Josiah Willard Gibbs, nació en New Haven, en el estado norteamericano de Connecticut el 11 de Febrero de 1839 siendo el único hijo varón (entre cinco hermanos) de Josiah



Willard Gibbs, profesor de literatura sagrada y estimado filólogo de la Universidad de Yale. Se graduó en Yale y obtuvo el grado de Doctor en dicha Universidad, siendo uno de los primeros en obtener dicho grado en una universidad americana. El título de su tesis fue "*Sobre la forma de los dientes de las ruedas en los mecanismos de engranaje*" al que Gibbs se refería como un ejercicio de geometría plana.

Después de pasarase en Yale algún tiempo impartiendo latín y filosofía natural en cursos elementales, Gibbs emprende un viaje de estudios por Europa, pasando tres años, cada uno de ellos en París, Berlín y Heidelberg, atendiendo a clases impartidas por

científicos europeos de la talla de Liouville, Kronecker, Magnus, Helmholtz, y Kirchoff

De regreso a New Haven tras un tiempo sin una ocupación concreta es nombrado para el puesto recién creado de profesor de Física Matemática de la Universidad de Yale, con un contrato al cual se añadía la frase de "sin salario", lo cual solo puede ser comprendido desde la saneada posición de las finanzas de un Gibbs que permanece soltero viviendo en su casa familiar compartida con algunas de sus hermanas. Sólo cuando, tras rechazar diversas ofertas, se siente tentado a aceptar una plaza en la nueva Universidad John Hopkings, recibe un modesto contrato, bastante peor remunerado, pero que acepta, por parte de La Universidad de Yale.

Entre 1873 y 1876 publica la serie de trabajos que contribuyen a dar a la recién creada disciplina de la Termodinámica la dimensión que conocemos actualmente, convirtiéndola no sólo en una disciplina básica de la Física sino también en una piedra angular de otras ciencias como la Química o la Biología.

2. Primeros pasos

Gibbs publica en 1873 un primer trabajo “*Métodos gráficos en la termodinámica de los fluidos*” en el que plantea que la representación de forma gráfica de procesos termodinámicos constituye una herramienta útil no sólo para la demostración de resultados generales sino para la solución numérica en particular de muchos de ellos. Sin embargo, esta representación, según Gibbs, había sido llevada a cabo únicamente en términos de la presión y el volumen pero existen otras variables que pueden resultar incluso más convenientes que las anteriores.

Gibbs hace un repaso de las magnitudes propias del estudio de los fluidos: volumen, presión, temperatura (absoluta), energía interna y entropía:

$$V, P, T, U, S$$

y destaca otras dos magnitudes correspondientes a procesos: calor y trabajo

$$W, Q$$

señalando las relaciones existentes entre ellas:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

que en el caso de procesos reversibles:

$$\delta W = -PdV$$

$$\delta Q = TdS$$

lo que permite concluir en

$$dU = TdS - PdV$$

Al hilo de esta expresión Gibbs comenta que de cualquier ecuación que da

$$U = U(S, V)$$

pueden deducirse todas las propiedades termodinámicas del fluido en lo que concierne a procesos reversibles.

El resto del artículo lo pasa Gibbs comentando las ventajas de adoptar, en

determinados casos, en lugar del diagrama presión-volumen, otros como los de entropía-temperatura, entropía-volumen, e incluso otros como los $\log V - \log P$ o $S - \log T$, $S - \log V$, etc. y como, con razonamientos geométricos simples pueden deducirse muchas de las propiedades de sistemas como un gas ideal o un vapor condensable.

En su segundo trabajo “*Un método de representación geométrica de las propiedades termodinámicas de las sustancias por medio de superficies*”¹ Gibbs toma ya como elemento fundamental de su trabajo las propiedades de la superficie

$$S = S(U, V)$$

poniendo como ejemplo que de ésta pueden deducirse otras como

$$P = P(V, T)$$

pero no al revés, y por lo tanto llama a la superficie $S = S(U, V)$ *superficie termodinámica* del sistema.

Gibbs analiza como se representarían sistemas en los que coexisten varios estados de la materia (fases) en equilibrio y deduce por simples razonamientos geométricos la ecuación que relaciona la pendiente de la curva del diagrama de equilibrio de dos fases (con ejes P y T) con la diferencia de entropías y volúmenes respectivos de ambas fases.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_b - S_a}{V_b - V_a}$$

ecuación conocida de forma empírica desde hacía tiempo en la forma

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_v}{T(V_b - V_a)}$$

¹ Transactions of the Connecticut Academy II 382-404 (1873)

donde L_v es el calor latente de vaporización del fluido.

El siguiente punto en la discusión es el del concepto de equilibrio estable. Gibbs analiza este problema utilizando razonamientos relativos a la superficie y su plano tangente para llegar a la conclusión de que

“...una condición necesaria y suficiente para el equilibrio termodinámico de una sustancia que se encuentra rodeada por un medio a presión y temperatura constante puede resumirse en términos de que la magnitud

$$U - TS + PV$$

sea un mínimo”.

Utilizando estas ideas Gibbs da una elegante explicación a las observaciones que habían sido realizadas recientemente sobre la continuidad entre los estados líquido y gaseoso.

En términos resumidos, hasta esa fecha los gases se distinguían en dos tipos: Aquellos que era posible licuarlos aumentando la presión, (vapores) y aquellos que no era posible licuarlos mediante un aumento de presión (gases permanentes). El irlandés Thomas Andrews (1813-1885) experimentando con el CO_2 publica en 1869 sus resultados² probando que por debajo de una cierta temperatura denominada temperatura crítica es posible licuar un gas a temperatura constante sin más que aumentar la presión suficientemente y sin embargo por encima de esa temperatura no se observa ninguna transición brusca gas-líquido sino un cambio continuo en la densidad del fluido.

3. El planteamiento general

En el siguiente y más extenso de sus trabajos *“On the equilibrium of*

² Philosophical transactions of the Royal Society, Vol 159 p 575 (1869)

heterogeneous substances” Gibbs comenta que del hecho de que cualquier cambio en un sistema aislado está acompañado de un aumento de entropía, es razonable pensar que cuando la entropía haya alcanzado un máximo el sistema se encuentra en un estado de equilibrio.

La importancia de este hecho que no había sido ajeno a la atención de los físicos de la época, no había sido, según Gibbs, apreciada del todo, y sin embargo él piensa que este principio puede ser tomado como base para establecer una teoría general de la Termodinámica del equilibrio. Para ello Gibbs rescribe dicho principio en la forma:

“Para el equilibrio de cualquier sistema aislado es necesario y suficiente que en todas las posibles variaciones de el estado del sistema que no alteran su energía interna la variación de su entropía sea menor o igual que cero”

que resumimos en

$$(\Delta S)_U \geq 0$$

donde el subíndice U , en notación de Gibbs, indica que esta magnitud se mantiene constante. De una forma equivalente establece que:

“Para el equilibrio de cualquier sistema aislado es necesario y suficiente que en todas las posibles variaciones del estado del sistema que no alteran su entropía la variación de su energía interna sea positiva o cero”.

$$(\Delta U)_S \geq 0$$

De forma inmediata estableció asimismo que para un sistema que es mantenido a temperatura constante si definimos

$$F = U - TS$$

la condición de equilibrio se resume como

$$(\Delta F)_T \geq 0$$

Gibbs aborda el paso de considerar sistemas con masa variable (sistemas abiertos). En este caso la variación de energía interna en un proceso determinado la expresa de la siguiente forma

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dm_1 + \dots + \mu_n dm_n$$

donde llama a las magnitudes

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial m_i} \right)_{SV(m)}$$

potenciales para los correspondientes componentes.

Las variables U, S, V, m_1, \dots, m_n junto con las variables $T, P, \mu_1, \dots, \mu_n$ forman un total de $2n+5$ variables de las cuales sólo $n+2$ son independientes. Por tanto entre estas $2n+5$ variables existirán un conjunto de relaciones que describen todas las propiedades termodinámicas del sistema. Una ecuación de la cual puedan deducirse esas relaciones merece ser llamada *ecuación fundamental*. En particular la relación

$$U = U(S, V, m_1, \dots, m_n)$$

tiene dicho carácter. Pero no sólo ésta, sino que si definimos

$$F = U - TS$$

y

$$G = U - TS + PV$$

también las relaciones

$$F = F(T, V, m_1, \dots, m_n)$$

y

$$G = G(T, P, m_1, \dots, m_n)$$

tienen el carácter de ecuación fundamental.

Gibbs vuelve a deducir la ecuación

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_b - S_a}{V_b - V_a}$$

como una consecuencia inmediata de su método, calcula la ecuación fundamental de un gas y de una mezcla de gases y aplica su método a problemas tales como la compresión de sólidos, la capilaridad, películas líquidas (interfases), la pila electrolítica, la ósmosis etc. Una variedad de problemas aparentemente diferentes que son abordados con un método genérico y sencillo impensable tan sólo unos meses antes.

Repasando las enciclopedias a Gibbs se le da crédito por haber establecido la denominada *regla de las fases*, un resultado que si bien es relevante, no es sino una consecuencia más de la muchas que son obtenibles a través de su método. La deducción de esta regla parte de un razonamiento en términos de las condiciones de equilibrio entre varias fases y del número de variables independientes necesarias para describir dicho equilibrio, Gibbs llega mediante un elegante razonamiento a la conclusión de que un sistema con n componentes el número máximo de fases que pueden coexistir en equilibrio es $n+2$. Y en un sistema con n componentes en el que coexisten f fases el número de variables, exceptuando la masa global, susceptibles de variación es de $n+2-f$.

Por ejemplo, en un sistema monocomponente el número máximo de fases que pueden coexistir es 3 y este caso sólo se presenta para un único estado, de presión y temperatura determinada. En el caso en que coexistan dos fases sólo una variable es susceptible de variación independiente, así por ejemplo la presión y la temperatura no son variables independientes.



La obra de Gibbs fué publicada en las Transactions de la Academia de Conecticut, una publicación conocida pero no de demasiada difusión en Europa. Sin embargo Gibbs envió copia de su obra a un conjunto de científicos de EEUU y Europa, entre ellos a James Clerk Maxwell. La obra de Gibbs causó una grata impresión en Maxwell quien la divulgó entre sus colegas de Cambridge y la incluyó en posteriores ediciones de su *teoría del calor*. De hecho Maxwell construyó una superficie con la ecuación fundamental para el agua y envió un molde a Gibbs.

También son de interés sus aportaciones al análisis vectorial y a la teoría electromagnética de la luz, pero sin duda su otra aportación decisiva es la publicación en 1901 de su obra "Principios elementales de Mecánica Estadística" en la que sienta las bases de esta rama de la Física.

La muerte le sorprendió tras una vida tranquila en su casa de New Haven en 1903.