

# LA TEORÍA ATÓMICA DE LA MATERIA



MAX PLANCK\*

**E**l problema que nos ocupará en esta conferencia es el de una investigación más detallada de la teoría atómica de la materia. No obstante, no es mi intención presentar esta teoría sin más y establecerla como algo aparte y desconectada de otras teorías físicas, sino que por encima de todo intentaré resaltar la importancia peculiar de la teoría atómica en relación con la actual estructura general de la física teórica; pues solo de esta manera será posible considerar la estructura total como una estructura que posee una unidad compacta esencial, y comprender así el objeto principal de estas conferencias.

Por ello es evidente que debemos basarnos en ese tipo de tratamiento que reconocíamos como fundamental en la conferencia de la semana pasada. Es decir, la división de todos los procesos físicos en procesos reversibles e irreversibles. Además, nos convenceremos de que conseguir esta división solo es posible gracias a la teoría atómica de la materia o, en otras palabras, que la irreversibilidad lleva necesariamente a la atomística.

Ya mencioné al final de la primera conferencia el hecho de que en pura termodinámica, que no sabe nada de una estructura atómica y que considera todas las sustancias como absolutamente continuas, la diferencia entre procesos reversibles e irreversibles solo puede definirse de una manera, que a priori tiene un carácter provisional y no aguanta un análisis penetrante. Esto resulta inmediatamente obvio cuando se piensa en que la definición puramente termodinámica de irreversibilidad

que procede de la imposibilidad de realización de ciertos cambios en la naturaleza, por ejemplo, la transformación de calor en trabajo sin compensación, ha supuesto de entrada un límite definido a la capacidad mental del hombre, cuando no hay nada en la realidad que indique dicho límite. Todo lo contrario: la humanidad está haciendo que cada empresa desplace las fronteras actuales de su capacidad, y esperamos que con el tiempo se alcanzarán muchas cosas que muchos consideran actualmente imposibles de conseguir. ¿No puede suceder entonces que, gracias a un nuevo descubrimiento o invención, pueda demostrarse que un proceso que hasta ahora se ha considerado irreversible, es reversible? En este caso la estructura entera de la segunda ley se vendría abajo irremisiblemente, pues la irreversibilidad de un solo proceso condiciona la de todos los demás.

Es evidente entonces que el único medio de asegurar a la segunda ley un significado real consiste en esto: que la idea de irreversibilidad se haga independiente de cualquier relación con el hombre, y especialmente de todas las relaciones técnicas. Ahora bien, la idea de irreversibilidad evoca la idea de entropía; en efecto, un proceso es irreversible cuando está relacionado con un aumento de entropía. Con ello el problema se traslada a una mejora adecuada de la definición de entropía. De acuerdo con la definición original de Clausius, la entropía se mide por medio de un cierto proceso reversible, y la debilidad de esta definición se basa en el hecho de que muchos de estos procesos reversibles, estrictamente hablando, no pueden ser realizados en la práctica. Con razón puede objetarse que aquí no tratamos con un proceso real y un físico real, sino solo con procesos ideales, denominados experimentos mentales, y con un físico ideal que actúa con todos los métodos experimentales con precisión absoluta. Pero en este punto aparece la dificultad: ¿hasta qué punto son suficientes medidas ideales de este tipo por parte del físico? Puede entenderse, pasando al límite, que un gas es comprimido por una presión que es igual a la presión del gas, y es calentado por un reservorio térmico que posee la misma temperatura que el gas; pero, por ejemplo, que un vapor saturado se transforme en un líquido de una manera reversible mediante compresión isoterma sin que en ningún momento se condense una parte del vapor, como se supone en ciertas consideraciones termodinámicas, debe parecer dudoso. Aun más sor-

\* «The Atomic Theory of Matter», en «Eight Lectures on Theoretical Physics»,  
Erne. vi Kempton Adams Manis fir Physical Research, 3 (1909).

pendente, sin embargo, es la libertad con respecto a experimentos mentales que en química física se garantiza al teórico. Con sus membranas semipermeables, que en realidad solo son realizables en ciertas condiciones especiales y aun así solo con cierta aproximación, él separa de una manera reversible no solo todas las variedades de moléculas posibles, ya estén o no en condiciones estables o inestables, sino que también separa los iones con carga opuesta unos de otros y de las moléculas indisociadas, y él no es perturbado ni por las enormes fuerzas electrostáticas que se oponen a dicha separación ni por la circunstancia de que en realidad, desde el inicio de la separación, las moléculas se disocian en parte mientras que los iones se combinan de nuevo en parte. Pero tales procesos ideales son totalmente necesarios para hacer posible la comparación de la entropía de las moléculas indisociadas con la entropía de las moléculas disociadas; pues la ley del equilibrio termodinámico no admite en general una deducción de otra forma, si quiere retener como base la pura termodinámica. Debe considerarse extraordinario que los resultados de todos estos ingeniosos procesos mentales también hayan encontrado confirmación en la experiencia, como se demuestra con los ejemplos que considerábamos en la última conferencia.

Si, por otra parte, uno piensa que en todos estos resultados ha desaparecido toda referencia a la posibilidad de llevar a cabo realmente cada proceso ideal —ciertamente solo quedan relaciones entre magnitudes directamente medibles, tales como temperatura, efecto térmico, concentración, etc.—, se ve llevado a la presunción de que quizá la introducción como antes de tales procesos ideales es en el fondo un rodeo, y que el significado peculiar del principio del incremento de la entropía con todas sus consecuencias puede derivarse a partir de la idea original de irreversibilidad, o también, de la imposibilidad de movimiento perpetuo de segunda especie, de la misma forma que el principio de la conservación de la energía se ha desarrollado a partir de la idea de imposibilidad del movimiento perpetuo de primera especie.

Este paso: haber completado la emancipación de la idea de entropía de la habilidad experimental del hombre, y con ello la elevación de la segunda ley a un principio real, fue la obra de la vida científica de Ludwig Boltzmann. Dicho brevemente, consistía en general en referir

la idea de entropía a la idea de probabilidad. Con ello se explica también, al mismo tiempo, la importancia del término auxiliar que utilicé en una conferencia anterior: la «preferencia» de la naturaleza por un estado definido. La naturaleza prefiere los estados más probables a los menos probables, porque en la naturaleza tienen lugar procesos en la dirección de mayor probabilidad. El calor va de un cuerpo a temperatura más alta a un cuerpo a temperatura más baja porque el estado de distribución uniforme de temperatura es más probable que un estado de distribución de temperatura desigual.

Gracias a esta concepción, la segunda ley de la termodinámica sale de golpe de su posición aislada, desaparece el misterio concerniente a la preferencia de la naturaleza, y el principio de la entropía se reduce a una bien entendida ley del cálculo de probabilidades.

En las conferencias que siguen trataré de mostrar la enorme fertilidad de una definición tan «objetiva» de entropía para todos los dominios de la física. Pero hoy tenemos que tratar principalmente con la prueba de su admisibilidad; pues en una consideración más detallada percibiremos inmediatamente que la nueva concepción de entropía introduce muchas preguntas, nuevos requisitos y problemas difíciles. El primer requisito es la introducción de la hipótesis atómica en el sistema de la física. Pues, si uno quiere hablar de la probabilidad de un estado físico, esto es, si quiere introducir la probabilidad de un estado dado como una cantidad definida en el cálculo, esto solo puede hacer-se, como en todos los cálculos de probabilidades, refiriendo el estado a una variedad de posibilidades; es decir, considerando un número finito de configuraciones (complexiones) igualmente posibles a priori en cada una de las cuales puede considerarse realizado el estado considerado. Cuanto mayor es el número de complexiones, mayor es probabilidad del estado. Así, por ejemplo, la probabilidad de sacar un total de cuatro con dos dados normales de seis caras se encuentra contando las complexiones con las que se puede conseguir en la tirada un total de cuatro. Hay tres complexiones:

1 con el primer dado, 3 con el segundo dado,  
2 con el primer dado, 2 con el segundo dado,  
3 con el primer dado, 1 con el segundo dado.

Por otra parte, solo hay una sola complexión que permita sacar un total de dos. Por lo tanto, la probabilidad de sacar un total de cuatro es tres veces mayor que la probabilidad de sacar un total de dos.

Ahora bien, en relación con el estado físico en consideración, para poder diferenciar completamente unas de otras las complexiones que lo realizan, y para asociarlo con un número definido calculable, no hay otro medio que considerarlo formado por numerosos elementos homogéneos discretos —pues en sistemas perfectamente continuos no existen elementos computables— y con ello la visión atomística se convierte en un requisito fundamental. Por consiguiente, tenemos que considerar todos los cuerpos en la naturaleza, en tanto que poseen una entropía, como constituidos por átomos, y por consiguiente llegamos en física a la misma concepción de la materia a la que se llegó en química mucho tiempo antes.

Pero inmediatamente podemos ir un paso más lejos. Las conclusiones alcanzadas son válidas no solo para la termodinámica de cuerpos materiales sino que también tienen plena validez para los procesos de radiación térmica, que son así remitidos a la segunda ley de la termodinámica. Que el calor radiante también posee una entropía se sigue del hecho de que un cuerpo que emite radiación a un medio diatermano circundante experimenta una pérdida de calor y, por consiguiente, una disminución de entropía. Puesto que la entropía total de un sistema físico solo puede aumentar, se sigue que una parte de la entropía del sistema global, consistente en el cuerpo y el medio diatermano, debe estar contenida en el calor radiante. Si la entropía del calor radiante debe remitirse a la noción de probabilidad, nos vemos llevados, igual que antes, a la conclusión de que para el calor radiante la concepción atómica posee un significado definido. Pero, puesto que el calor radiante no está directamente conectado con la materia, se sigue que esta concepción atomista está relacionada, no con la materia, sino solo con la energía, y con ello, que en la radiación térmica desempeñan un papel esencial ciertos elementos de energía. Incluso si esta conclusión aparece tan singular, e incluso si hoy en ciertos círculos se levantan fuertes objeciones contra ella, a largo plazo la investigación en física no podrá dejar de sancionarla, y mucho menos teniendo en cuenta que está confirmada por la experiencia de una manera completamente satisfactoria. Volveremos a este punto en las conferencias so-

bre radiación térmica. Aquí solo quiero mencionar que la novedad que implica la introducción de concepciones atomísticas en la teoría de la radiación térmica no es ni mucho menos tan revolucionaria como podría parecer a primera vista. Pues no hay, al menos en mi opinión, nada que haga necesaria la consideración de los procesos térmicos en un completo vacío como procesos atómicos, y basta buscar las características atómicas en la fuente de radiación, es decir, en aquellos procesos que intervienen en los centros de absorción y emisión de la radiación. Entonces las ecuaciones diferenciales de la electrodinámica maxwelliana pueden retener su plena validez para el vacío y, además, los elementos discretos de la radiación térmica son relegados exclusivamente a un dominio que es muy misterioso y donde todavía hay mucho lugar para todo tipo de hipótesis.

Volviendo a consideraciones más generales, surge la cuestión más importante respecto a si, con la introducción de concepciones atomísticas y con la remisión de la entropía a la probabilidad, se recoge exhaustivamente el contenido del principio de incremento de la entropía, o si aún se requieren más hipótesis físicas para asegurar la plena importancia de dicho principio. Si esta importante cuestión hubiera sido zanjada en el momento de la introducción de la teoría atómica en termodinámica, las ideas atomísticas seguramente se habrían ahorrado muchas malas interpretaciones concebibles y ataques justificables. Pues es el caso —y nuestras consideraciones adicionales confirmarán esta conclusión— que todavía no se ha hecho nada con la atomística que en sí mismo requiera mucho más que una generalización esencial para garantizar la validez de la segunda ley.

En primer lugar debemos pensar en que, de acuerdo con la idea central expuesta en la primera conferencia, la segunda ley debe poseer validez como una ley física objetiva, independientemente de la individualidad del físico. No hay nada que nos impida imaginar un físico —le llamaremos un «observador microscópico»— cuyos sentidos sean tan agudos que sea capaz de reconocer cada átomo individual y seguir su movimiento. Para este observador cada átomo se mueve exactamente de acuerdo con las leyes elementales que la dinámica general establece para él, y estas leyes permiten, hasta donde sabemos, una realización inversa para cada proceso. En consecuencia, no se trata aquí de una cuestión de probabilidad ni de entropía y su incremento.

Imaginemos, por otra parte, otro observador, que llamaremos observador «macroscópico», que considera un conjunto de átomos como un gas homogéneo, digamos, y en consecuencia aplica las leyes de la termodinámica a los procesos mecánicos y térmicos en su interior. Entonces, para dicho observador, de acuerdo con la segunda ley, el proceso en general es un proceso irreversible. ¿No estaría entonces el primer observador justificado para decir: «La remisión de la entropía a la probabilidad tiene su origen en el hecho de que los procesos irreversibles deben explicarse mediante procesos reversibles. Este procedimiento me parece dudoso en grado máximo. En cualquier caso, yo declaro que cada cambio de estado que tiene lugar en el conjunto de átomos al que llamábamos un gas es un cambio reversible, contrariamente a lo que dice el observador macroscópico»? Hasta donde yo sé, no se puede plantear la más mínima objeción contra la validez de estas afirmaciones. Pero ¿no nos colocamos así en la penosa posición del juez que declaraba en un juicio que las dos partes contendientes tenían la razón, y luego, cuando un tercero pretendía que solo una de las partes podría salir victoriosa del proceso, se veía obligado a declararlo también correcto? Afortunadamente nos encontramos en una posición más favorable. Ciertamente podemos mediar entre las dos partes sin que sea necesario que una u otra abandone su principal punto de vista. Una consideración más detallada muestra que toda la controversia se basa en un malentendido —lo que demuestra cuán necesario es, antes de iniciar una controversia, llegar a un entendimiento con el adversario respecto al tema de la disputa—. Ciertamente, un cambio de estado dado no puede ser a la vez reversible e irreversible. Pero un observador asocia a la expresión «cambio de estado» una idea completamente diferente de la del otro. ¿Qué es entonces, en general, un cambio de estado? El estado de un sistema físico no puede definirse de otra manera que como un agregado de todas aquellas magnitudes físicas cuyos valores instantáneos determinan unívocamente los cambios temporales de las magnitudes, con condiciones de contorno dadas. Si, de acuerdo con el sentido de la definición, ahora preguntamos a los dos observadores qué entienden por el estado de la colección de átomos o del gas considerado, ellos darán respuestas completamente diferentes. El observador microscópico mencionará aquellas magnitudes que determinan las posiciones y velocidades de todos los átomos individua-

les. En el caso más simple, a saber, aquel en que los átomos pueden considerarse como puntos materiales, hay seis veces tantas cantidades como átomos: las tres coordenadas y las tres componentes de la velocidad de cada átomo; y en el caso de moléculas combinadas, todavía hay más cantidades. Para este observador, el estado y la evolución de un proceso están determinados cuando todas estas magnitudes están dadas individualmente. Designaremos como «micro-estado» al estado definido de esta forma. El observador macroscópico, por el contrario, necesita menos datos. Dirá que el estado del gas homogéneo que está considerando está determinado por la densidad, la velocidad visible y la temperatura en cada punto del gas, y esperará que, cuando estén dadas estas cantidades, sus variaciones temporales y, por consiguiente, la evolución del proceso, esté completamente determinado de acuerdo con las dos leyes de la termodinámica, y por consiguiente acompaña-do por un aumento de la entropía. A este respecto él puede invocar toda la experiencia a su disposición, que confirmará por completo sus expectativas. Si llamamos a este estado el «macro-estado», es evidente que las dos leyes: «los micro-cambios de estado son reversibles» y «los macro-cambios de estado son irreversibles», residen en dominios completamente diferentes y, en cualquier caso, no son contradictorios. Pero ¿cómo podemos llevar a los dos observadores a un entendimiento? Esta es una pregunta cuya respuesta tiene obviamente una importancia fundamental para la teoría atómica. En primer lugar, es fácil ver que el macro-observador solo opera con valores medios; pues lo que él llama densidad, velocidad visible y temperatura del gas son para el micro-observador, ciertos valores medios, datos estadísticos que se deducen de una manera adecuada a partir de la distribución espectral y de las velocidades de los átomos. Pero el micro-observador no puede operar solo con estos valores medios, pues, si se dan estos en un instante de tiempo, la evolución del proceso no está completamente determinada. Por el contrario: él puede encontrar fácilmente un número enormemente grande de valores individuales para las posiciones y las velocidades de los átomos, todos los cuales dan los mismos valores medios y que, a pesar de ello, llevan a procesos completamente diferentes en lo que concierne a los valores medios. De esto se sigue necesariamente que al micro-observador se le plantea un dilema: abandona el intento de entender el progreso único, de acuerdo con la

experiencia, de los cambios de estado macroscópicos —y esto sería el fin de la teoría atómica—; o, mediante la introducción de hipótesis físicas especiales, restringe de una manera adecuada la variedad de micro-estados por él considerados. Ciertamente no hay nada que le impida suponer que no todos los micro-estados concebibles son realizables en la naturaleza, y que algunos de ellos son de hecho imaginables, pero nunca realizados. En la formulación de una hipótesis semejante no se puede encontrar, por supuesto, ningún punto de separación de los principios de la dinámica; pues la pura dinámica deja este caso in-determinado. Pero precisamente por ello, una hipótesis dinámica, que no implica nada más que una especificación más detallada de los microestados realizados en la naturaleza, es ciertamente permisible. A qué hipótesis hay que dar preferencia solo puede decidirse mediante una comparación de los resultados a los que llevan las diferentes hipó-tesis posibles en el curso de la experiencia.

Para limitar la investigación de esta manera, debemos obviamente fijar nuestra atención solo en las configuraciones imaginables y velocidades de los átomos individuales que son compatibles con determinados valores de la densidad, la velocidad y la temperatura del gas, o en otras palabras: debemos considerar todos los micro-estados que pertenecen a un determinado macro-estado, y debemos investigar los diversos tipos de procesos que, de acuerdo con las leyes de la dinámica, se siguen de los diferentes micro-estados. Ahora bien, un cálculo preciso siempre ha llevado en cada caso al importante resultado de que un número enormemente grande de estos diferentes micro-procesos están asociados a uno y el mismo macro-proceso, y que relativa-mente pocos de ellos, que se distinguen por condiciones excepciona-les muy especiales concernientes a las posiciones y velocidades de átomos vecinos, proporcionan excepciones. Además, se ha demostrado también que uno de los macro-procesos resultantes es el que el observador macroscópico reconoce, de modo que es compatible con la segunda ley de la termodinámica.

Esto, manifiestamente, nos ofrece el puente para el entendimiento. El micro-observador solo tiene que adoptar en su teoría la hipótesis física de que todos esos casos especiales en que existen condiciones excepcionales entre las configuraciones de átomos interactuantes no se dan en la naturaleza, o, en otras palabras, que los micro-estados es-

tán en desorden elemental. Entonces la unicidad del proceso macroscópico está asegurada, y con ella también el cumplimiento del principio del incremento de entropía en todas direcciones.

Por consiguiente, no es la distribución atómica, sino más bien la hipótesis del desorden elemental, la que forma el núcleo real del principio de incremento de la entropía y, por lo tanto, la condición preliminar para la existencia de entropía. Sin desorden elemental no hay entropía ni procesos irreversibles.<sup>1</sup> Por consiguiente, un único átomo nunca puede poseer entropía, pues no podemos hablar de desorden en relación con él. Pero con un número suficientemente grande de átomos, digamos 100 o 1.000, la cuestión es muy diferente. Ahora cierta-mente se puede hablar de desorden, en el caso en que los valores de las coordenadas y las componentes de la velocidad estén distribuidos entre los átomos de acuerdo con las leyes del azar. Entonces es posible calcular la probabilidad de un estado dado. Pero ¿qué pasa con respecto al aumento de la entropía? ¿Podemos asegurar que el movimiento de 100 átomos es irreversible? Ciertamente no; pero esto se debe sola-mente a que el estado de 100 átomos no puede definirse en un sentido termodinámico, puesto que el proceso no procede de una manera única desde el punto de vista del macro-observador, y este requisito forma, como hemos visto antes, el fundamento y la condición preliminar para la definición de un estado termodinámico.

Si, por lo tanto, uno pregunta: ¿Cuántos átomos son necesarios para que un proceso pueda considerarse irreversible?, la respuesta es: tantos átomos como para que a partir de ellos se puedan formar valo-

1. Para aquellos físicos que, a pesar de todo esto, consideran gratuita o incorrecta la hipótesis de desorden elemental, quiero referir el simple hecho de que en todo cálculo de un coeficiente de fricción, o de conducción de calor, a partir de consideraciones moleculares, se utiliza la noción de desorden elemental, ya sea tácita o explícitamente, y que por lo tanto es esencialmente más correcto estipular esta condición en lugar de ignorarla o esconderla. Pero a quien considera evidente la hipótesis de desorden elemental, se le debería recordar que, de acuerdo con una ley de H. Poincaré, de la que una precisa investigación de su fundamento nos llevaría demasiado lejos, la asunción de esta hipótesis para todo instante no está garantizada para un espacio cerrado con paredes absolutamente lisas; una conclusión im-portante, contra la que solo puede objetarse el hecho de que en la naturaleza no existen paredes absolutamente lisas.

res medios definidos que definan el estado en un sentido macroscópico. Hay que pensar que para asegurar la validez del principio de incremento de la entropía debe añadirse a la condición de desorden elemental otra más, a saber, que el número de elementos en consideración sea suficientemente grande para hacer posible la formación de valores medios definidos. La segunda ley solo tiene significado para estos valores medios; pero para ellos es completamente exacta, tan exacta como es la ley del cálculo de probabilidades que dice que el valor medio, hasta donde pueda definirse, de un número suficiente-mente grande de tiradas de un dado de seis caras, es  $3 \frac{1}{2}$ .

Estas consideraciones también pueden, al mismo tiempo, arrojar luz sobre cuestiones como la siguiente: ¿tiene el principio del incremento de la entropía un significado para el denominado movimiento molecular browniano de una partícula en suspensión? ¿Representa la energía cinética de este movimiento trabajo útil, o no? El principio de la entropía es tan poco válido para una partícula en suspensión como para un átomo, y por consiguiente no es válido para unas pocas de ellas; solo es válido cuando hay un número tan grande que pueden formarse valores medios bien definidos. Que uno sea capaz de ver las partículas y no los átomos no supone ninguna diferencia material, porque la evolución de un proceso no depende del poder de un instrumento de observación. La pregunta con respecto al trabajo útil no desempeña ningún papel en relación con esto; estrictamente hablando, no posee, en general, ningún significado físico objetivo. Pues no admite ninguna respuesta sin referencia al físico o al técnico que se propone hacer uso del trabajo en cuestión. Por consiguiente, la segunda ley no tiene fundamentalmente nada que ver con la idea de trabajo útil.

Pero para que sea válido el principio de la entropía es necesaria una hipótesis adicional, concerniente a los diversos elementos desordenados: una hipótesis que normalmente se hace de forma tácita y que hasta ahora no hemos expresado de forma definida. Sin embargo, no es menos importante que las mencionadas antes. Los elementos deben ser en realidad del mismo tipo, o al menos deben formar un número de grupos de un tipo semejante; por ejemplo, constituir una mezcla en la que cada tipo de elemento se da en gran número. Pues solo gracias a la similitud de los elementos pueden resultar orden y ley en lo mayor a partir de lo menor. Si las moléculas de un gas son todas diferentes

unas de otras, las propiedades de un gas nunca pueden mostrar un comportamiento sujeto a ley tan simple como el que señala la termo-dinámica. De hecho, el cálculo de la probabilidad de un estado presupone que todas las complexiones que corresponden al estado son a priori igualmente probables. Sin esta condición, uno es tan incapaz de calcular la probabilidad de un estado dado como, por ejemplo, la probabilidad de una tirada dada con un dado cuyas caras sean de tamaño desigual. Resumiendo podemos decir: la segunda ley de la termodinámica en su concepción física objetiva, liberada de antropomorfismo, se refiere a ciertos valores medios que se forman a partir de un gran número de elementos desordenados del mismo tipo. La validez del principio del incremento de la entropía y de la evolución irreversible de los procesos termodinámicos en la naturaleza está completamente garantizada en esta formulación. Después de la introducción de la hipótesis del desorden molecular, el observador microscópico ya no puede asegurar con confianza que cada proceso considerado por él en una colección de átomos es reversible; pues el movimiento que ocurre en orden inverso no siempre obedecerá los requisitos de esta hipótesis. De hecho, los movimientos de átomos individuales son siempre reversibles, y hasta donde se puede decir, como antes, los procesos irreversibles aparecen reducidos a procesos reversibles, pero el fenómeno en conjunto es de todas formas irreversible, puesto que a la inversa el desorden de los numerosos procesos elementales individuales sería eliminado. La irreversibilidad es inherente, no a los propios procesos elementales individuales, sino sola-mente a su constitución irregular. Esto solamente es lo que garantiza el cambio único de los valores medios macroscópicos. Así, por ejemplo, el progreso inverso de un proceso de fricción es imposible, en cuanto presupondría una ordenación elemental de moléculas vecinas interactuantes. Pues las colisiones entre dos moléculas cualesquiera deben poseer un cierto carácter distintivo, en cuanto que las velocidades de dos moléculas que colisionan dependen de una manera definida del lugar en que colisionan. Solo de esta manera puede suceder que de las colisiones resulten velocidades dirigidas y, por consiguiente, movimiento visible. Previamente nos hemos referido solamente al principio del desorden elemental en su aplicación a la teoría atómica de la materia. Pero

también puede suponerse válido, como quiero indicar en este punto, sobre las mismas bases que son válidas en el caso de la materia, para la teoría del calor radiante. Consideremos, por ejemplo, dos cuerpos a temperaturas diferentes entre los que hay transferencia de calor por radiación. También en este caso podemos imaginar un observador microscópico, opuesto al observador macroscópico ordinario, que posee intuición sobre todos los particulares de los procesos electromagnéticos que están relacionados con emisión y absorción, y la propagación de los rayos caloríficos. El observador microscópico declararía que el proceso global es reversible porque todos los procesos termodinámicos también pueden tener lugar en la dirección inversa, y la contradicción puede reducirse a una diferencia en la definición de estado de un rayo calorífico. Así, mientras que el observador macroscópico define por completo un rayo monocromático por la dirección, estado de polarización, color e intensidad, el observador microscópico, para poseer un conocimiento completo de un estado electromagnético, necesariamente requiere la especificación de todas las numerosas variaciones irregulares de amplitud y fase a las que el rayo calorífico más homogéneo está sometido realmente. Que tales variaciones irregulares existen realmente se sigue inmediatamente del hecho bien conocido de que dos rayos del mismo color nunca interfieren, excepto cuando se originan en la misma fuente de luz. Pero mientras no se conozcan estas fluctuaciones en todos sus particulares, el micro-observador no puede decir nada con respecto a la evolución del proceso. También es incapaz de decir si el intercambio de radiación térmica entre los dos cuerpos lleva a una disminución o a un aumento de su diferencia en temperatura. El principio de desorden elemental proporciona en primer lugar el criterio adecuado de la tendencia del proceso de radiación, es decir, el calentamiento del cuerpo más frío a expensas del más caliente, igual que el mismo principio condiciona la irreversibilidad del intercambio de calor por conducción. Sin embargo, en los dos casos comparados, hay una diferencia esencial en el tipo de desorden. Mientras que en la conducción del calor los elementos desordenados pueden representarse asociados a las diversas moléculas, en la radiación térmica hay muchos modos de vibración, relacionados con rayos puros, entre los que la energía de la radiación está irregularmente distribuida. En otras palabras: el desorden en las moléculas es un desor-

den material, mientras que el de la radiación térmica es un desorden de la distribución de energía. Esta es la diferencia más importante entre los dos tipos de desorden; existe una característica común con respecto al gran número de elementos incoordinados requeridos. De la misma forma que la entropía de un cuerpo se define como una función del estado macroscópico solo cuando el cuerpo contiene tantos átomos que a partir de ellos pueden formarse valores medios definidos, también el principio de la entropía solo posee significado con respecto a un rayo calorífico cuando el rayo comprende tantas vibraciones periódicas, es decir, persiste durante un tiempo tan largo, que a partir de las sucesivas amplitudes de fluctuación irregular puede obtenerse un valor medio definido para la intensidad del rayo.

Ahora, una vez que hemos introducido el principio de desorden elemental y lo hemos aceptado como válido en toda la naturaleza, surge la pregunta fundamental concerniente al cálculo de la probabilidad de un estado dado, y la derivación real de la entropía a partir de ello. A partir de la entropía pueden deducirse unívocamente todas las leyes de la termodinámica de estados de equilibrio, para sustancias materiales, y también para la radiación de energía. Con respecto a la conexión entre entropía y probabilidad, esta se infiere de forma muy simple de la ley según la cual la probabilidad de dos configuraciones independientes viene representada por el producto de las probabilidades individuales:

$$W = W_1 W_2$$

mientras que la entropía  $S$  está representada por la suma de las entropías individuales:

$$S = S_1 + S_2$$

En consecuencia, la entropía es proporcional al logaritmo de la probabilidad:

$$S = k \log W$$

donde  $k$  es una constante universal. En particular, es la misma tanto para configuraciones atómicas como de radiación, pues no hay nada que

nos impida suponer que la configuración designada por 1 es atómica, mientras que la designada por 2 es una configuración de radiación. Si se ha calculado  $k$ , digamos con la ayuda de medidas de radiación, entonces  $k$  debe tener el mismo valor para procesos atómicos. Más adelante seguiremos este procedimiento para utilizar las leyes de la radiación térmica en la teoría cinética de los gases. Queda ahora, como última y más difícil parte del problema, el cálculo de la probabilidad  $W$  de una configuración física dada en un estado macroscópico dado. Hoy trataremos, a modo de entrenamiento para el problema completa-mente general, este sencillo problema: especificar la probabilidad de un estado dado para un simple punto material en movimiento, sujeto a fuerzas conservativas dadas. Puesto que el estado depende de seis variables, las tres coordenadas generalizadas  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  y las tres componentes de la velocidad correspondientes  $\dot{\varphi}_1, \dot{\varphi}_2, \dot{\varphi}_3$ , y puesto que todos los valores posibles de estas seis variables constituyen una variedad continua, la probabilidad buscada es la probabilidad de que estas seis cantidades se encuentren respectivamente dentro de ciertos intervalos infinitamente pequeños; o, si se piensa en estas seis cantidades como las coordenadas cartesianas ortogonales de un punto en un espacio ideal hexadimensional, la probabilidad de que este «punto de estado» ideal caiga dentro de un «dominio de estado» dado e infinitamente pequeño. Puesto que el dominio es infinitamente pequeño, la probabilidad será proporcional a la extensión del dominio y por lo tanto proporcional a

$$\int d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3 d\dot{\varphi}_1 d\dot{\varphi}_2 d\dot{\varphi}_3$$

Pero esta expresión no puede servir como una medida absoluta de la probabilidad porque su extensión cambia en general con el tiempo, si cada «punto de estado» se mueve de acuerdo con las leyes de movimiento de puntos materiales; mientras que la probabilidad de un estado que se sigue necesariamente de otro debe ser la misma para uno que para otro. No obstante, es bien sabido que en lugar de la integral anterior puede especificarse otra integral, formada de una manera muy similar, que posee la propiedad especial de no cambiar de valor con el tiempo. Solo es necesario emplear, además de las coordenadas generales  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  los tres denominados momentos  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$ , en

lugar de las 3 velocidades  $\dot{\varphi}_1, \dot{\varphi}_2, \dot{\varphi}_3$ , como coordenadas determinan del estado. Estos momentos se definen de la siguiente manera:

$$\psi_1 = \left( \frac{\partial H}{\partial \dot{\varphi}_1} \right), \psi_2 = \left( \frac{\partial H}{\partial \dot{\varphi}_2} \right), \psi_3 = \left( \frac{\partial H}{\partial \dot{\varphi}_3} \right)$$

donde  $H$  denota el potencial cinético (Helmholtz). Entonces, en forma hamiltoniana, las ecuaciones de movimiento son:

$$\dot{\psi}_1 = \frac{d\psi_1}{dt} = - \left( \frac{\partial E}{\partial \varphi_1} \right)_{\psi}, \dots, \dot{\varphi}_1 = \frac{d\varphi_1}{dt} = \left( \frac{\partial E}{\partial \psi_1} \right)_{\varphi}, \dots,$$

( $E$  es la energía), y de estas ecuaciones se sigue la «condición de incompresibilidad»:

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial \dot{\psi}_1}{\partial \dot{\psi}_1} + \dots = 0$$

Con referencia al espacio hexadimensional representado por las Coordenadas  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \psi_1, \psi_2, \psi_3$ , esta ecuación afirma que la extensión de un dominio de estado arbitrariamente escogido, a saber:

$$\int d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3 d\psi_1 d\psi_2 d\psi_3$$

No cambia con el tiempo cuando cada punto del dominio cambia su posición de acuerdo con las leyes de movimiento de partículas materiales. En consecuencia, se hace posible tomar la extensión de este Dominio como una medida directa de la probabilidad de que el punto Estado caiga dentro del dominio..

A partir de la última expresión, que puede generalizarse fácilmente al caso de un número arbitrario de variables, calcularemos más adelante la probabilidad de un estado termodinámico, tanto para el caso De energía radiante como para el de sustancias materiales.

