

"STATUS" DEL TEOREMA DE EQUIPARTICION DE LA ENERGIA A LA LUZ DEL PRIMER CONGRESO SOLVAY (1911)

LUIS NAVARRO VEGUILLAS
Universitat de Barcelona. Institut d'Estudis Catalans

RESUMEN

En el presente trabajo se analizan las vicisitudes por las que hubo de pasar el teorema de equipartición de la energía, ante la aparición de las primeras ideas cuánticas. En concreto se presta especial atención a la problemática de tan controvertido teorema desde el cambio de siglo (1911) hasta el primer Congreso Solvay. La razón para esta demarcación temporal estriba en que, según nuestras conclusiones, en la reunión de Bruselas se apuntó una solución al enigma que prácticamente coincide con la hoy vigente, a pesar de que por entonces aún estaba lejana la implantación definitiva de la teoría cuántica.

ABSTRACT

In this paper we analyse the vicissitudes the energy equipartition theorem had to go through, before the emergence of the first quantum ideas. We specifically pay attention to the controversy it originated from the turn of the century until the first Solvay Conference (1911). The reason for this temporal framing is that, according to our conclusions, in the Brusells meeting a solution to the puzzle was suggested which practically matches the current, even though the final form of the quantum theory was still far off at the time.

Palabras clave: Energía, Equipartición, Estadística, *Quantum*, Radiación, Dulong-Petit, Einstein, Rayleigh-Jeans, Planck, Solvay.

1. El teorema de equipartición de la energía en el siglo XIX

Entre el 30 de octubre y el 3 de noviembre de 1911 tuvo lugar en Bruselas, en el hotel Metropole, el primero, y para muchos el más trascendente, de los posteriormente famosos Congresos Solvay¹. La reunión

se organizó a partir de la iniciativa de W. Nernst, uno de los por entonces escasísimos convencidos de la importancia de las ideas cuánticas de la primera década de siglo. El congreso reunió a un grupo de dieciocho especialistas selectos (Planck, Sommerfeld, Wien, Rutherford, Jeans, Brillouin, M^{me} Curie, Langevin, Perrin, Poincaré y Einstein, entre otros) invitados a discutir sobre radiación y *quanta*, así como sobre la impotencia de la teoría clásica para abordar con éxito el problema de los calores específicos y el del comportamiento de la radiación del cuerpo negro. La presidencia del congreso recayó en Lorentz, quien tuvo que utilizar toda su autoridad personal y científica para lograr llevar a buen fin la reunión, dados los problemas de comunicación que existían entre algunos de los participantes, no sólo debido a las diferencias lingüísticas².

Una idea presente en la mayoría de las discusiones era el reconocimiento de las dificultades insuperables que surgían al tratar de reconciliar las ideas mecánico estadísticas clásicas³ con las recientes concepciones cuánticas de Planck y, sobre todo, de Einstein⁴. Concretamente era el teorema de equipartición de la energía (TEE, de aquí en adelante) el que representaba un obstáculo insalvable a la hora de tratar de explicar el comportamiento de la radiación del cuerpo negro a partir de las ideas de la física molecular clásica, pues la aplicación del TEE al problema conducía inexorablemente, como tendremos ocasión de analizar, a la "catástrofe ultravioleta", en clarísima contradicción con los experimentos. Así el primer Congreso Solvay se vio indirectamente obligado a revisar el status del TEE; y aunque allí no se pudo llegar a la solución definitiva del enigma, se clarificó y se limitó el ámbito de aplicación de tan socorrido teorema⁵.

La problemática asociada al principio de equipartición no surgió, ni mucho menos, con la aparición de los primeros conceptos cuánticos⁶. Durante el último tercio del siglo XIX, el TEE pasaba por ser uno de los resultados más apreciados, o al menos uno de los de mayor campo de aplicación, de la teoría cinética de los gases. Era uno de los recursos teóricos más utilizados por experimentalistas que, en opinión de Brush, "no sabían otra cosa de la teoría cinética que el principio de equipartición"⁷. Pero para los propios artífices de la teoría el teorema nunca estuvo exento de dificultades. Veamos.

Se acepta como primer enunciado del teorema el contenido en un trabajo que, con el título "On the physics of media that are composed of free and elastic molecules in a state of motion", J.J. Waterston remitió a finales de 1845 a la Royal Society⁸. Se establecía que, bajo ciertas condiciones, en una mezcla de gases con moléculas de diferente peso específico, la velocidad molecular cuadrática media, para cada tipo de gas, es inversamente proporcional a su peso específico; ello equivalía a afirmar que, en una

situación de equilibrio térmico, el valor medio de la energía cinética es el mismo para todas las moléculas.

Clausius, Maxwell y Boltzmann, entre otros, hicieron contribuciones básicas respecto a las hipótesis y a la aplicabilidad del TEE, pero en verdad nunca se llegó a esclarecer completamente el problema de la aportación de los distintos grados de libertad de un sistema complejo a su energía total media. Fue Lord Kelvin el que en mayor medida contribuyó a poner de manifiesto las dificultades asociadas, no sólo a la aplicación del TEE, sino al propio teorema en sí. Lo hizo en sus famosas *Baltimore Lectures*, impartidas en la universidad *Johns Hopkins*, en 1884, y publicadas en 1904, tras un buen número de revisiones y actualizaciones⁹.

El desacuerdo entre el TEE y ciertos datos experimentales era notorio y ampliamente conocido en el último cuarto del pasado siglo¹⁰. El TEE, al establecer proporcionalidad entre energía media y temperatura absoluta, implicaba un calor específico independiente de ésta (regla de Dulong-Petit). Los fiables datos experimentales por entonces mostraban, por el contrario, una clara tendencia de los calores específicos en general a decrecer con la temperatura absoluta, efecto tanto más notable cuanto más se enfriaba el sistema. Pero había otra dificultad añadida. El calor específico, calculado por medio del TEE como acabamos de indicar, resultaba demasiado alto, incluso para moléculas monoatómicas, que en la teoría se asimilan a puntos materiales. Los datos suministrados por la espectroscopía ponían de manifiesto, sin ningún género de dudas, que las moléculas de los gases reales eran sistemas con estructura interna generalmente complicada, lo que implicaba un mayor número de grados de libertad que los tradicionalmente asignados y, por tanto, un mayor calor específico teórico calculado a partir del TEE, lo que acentuaría la discrepancia con los resultados experimentales.

Ante tamaña dificultad sólo cabían dos posturas: el rechazo global del teorema debido a algún error oculto en su demostración, o la negación de su aplicabilidad a sistemas reales por alguna razón aún sin esclarecer en aquella época. Aunque hubo quien, como Lord Kelvin, se mostró partidario del rechazo de tan problemático resultado, las principales figuras del último tercio de siglo, con Maxwell y Boltzmann a la cabeza, optaron por la segunda vía, ante el cúmulo de resultados positivos que la teoría cinética venía proporcionando.

Para Maxwell, el problema de la aplicabilidad del TEE a sistemas reales sólo se aclararía definitivamente cuando se llegara al conocimiento completo de la estructura interna de las moléculas, lo que, por otro lado, parecía ser un cada vez más complicado "puzzle"¹¹. Boltzmann, en cambio, pensaba que a la

solución final sólo se llegaría tras considerar con propiedad la interacción entre las moléculas materiales y el éter que las rodea; ello llevaría, probablemente, a poner de manifiesto que las medidas experimentales ordinarias no se realizan en condiciones de verdadero equilibrio térmico, lo que supondría la no aplicabilidad del TEE a casos reales. Boltzmann, en esta línea, llegó incluso a aventurar posibles métodos experimentales para evaluar el grado de validez de sus conclusiones¹².

El interés por las dificultades de la teoría cinética en general, y del TEE en particular, se prolongó hasta el cambio de siglo, aunque sin progresos sustanciales a la hora de superar los escollos básicos. Hay que hacer constar que la polémica fue particularmente intensa en Inglaterra, primero auspiciada por la *British Association for the Advancement of Science*, y luego continuada en las páginas de *Nature*¹³.

2. El TEE y el nacimiento de los primeros conceptos cuánticos

La aparición de las primeras ideas cuánticas contribuyó en gran medida a poner de manifiesto nuevas dificultades relativas a la validez del TEE. Bastaba, por ejemplo, tomar la fórmula de Planck como una buena representación de la situación experimental, lo que resultaba cada vez más natural a la vista de su confirmación por la experiencia a lo largo de la primera década del siglo XX¹⁴, para llegar mediante un cálculo sencillo a la tajante conclusión de que la ley para la radiación del cuerpo negro y el TEE eran claramente incompatibles. Einstein, por entonces sumamente interesado en abordar el estudio de la radiación con la ayuda de los métodos de la mecánica estadística¹⁵, no dejó pasar la ocasión de poner de manifiesto tan flagrante incompatibilidad. Analicemos el contexto de la situación.

El TEE aparece por primera vez en la obra de Einstein en 1902, precisamente en el primero de sus artículos fundacionales de la mecánica estadística, si bien no se hace allí mención alguna de las dificultades del teorema, al que ni siquiera se menciona por su nombre, sino que se obtiene como un resultado válido para gases ideales¹⁶. Esta falta de referencia a la problemática asociada al TEE no deja de sorprender, sobre todo si se tiene en cuenta el conocimiento que indudablemente tenía de las ideas de Boltzmann, cuyas *Vorlesungen...* constituyen la única cita bibliográfica que Einstein incluye en su trabajo. En los otros dos artículos de su famosa trilogía, los de 1903 y 1904, prácticamente se reproducen textualmente los argumentos y los cálculos de 1902 en relación con el TEE, por lo que no resultan especialmente interesantes para el tema que aquí nos ocupa¹⁷.

Esta no implicación de Einstein en la problemática asociada a la equipartición de la energía entre los grados de libertad del sistema, fue una extraña, pero constante, actitud en sus primeras relaciones con el teorema. Así, en su famoso artículo acerca de los *quanta* de luz, aquél donde "se explica el efecto fotoeléctrico"¹⁸, mantiene la misma actitud, si bien allí aparece una primera clarificación. El TEE se aplica, sin efectuar la menor consideración respecto a su validez, tanto a partículas materiales libres como a electrones ligados sometidos a movimientos armónicos tridimensionales (*Resonatorelektrons*)¹⁹; pero no se aplica a los *quanta* de luz, sino que se deduce de la energía media de éstos a partir de la distribución dada por la ley de Wien²⁰.

Sería un error tomar la no aplicación del TEE a los *quanta* como signo inequívoco de duda, por parte de Einstein, de la validez del teorema. Más bien resultaba una actitud lógica tanto desde el punto de vista práctico como desde el metodológico. En primer lugar porque en aquellos momentos el *quantum* no podía asimilarse a un sistema mecánico cuya evolución dinámica estuviera regida por un hamiltoniano determinado; así no había justificación para aplicar el teorema. Pero es que, además, el programa einsteiniano de investigación sobre la naturaleza de la radiación comenzaba ya a operar en la dirección del *quantum* necesario (no del *quantum* suficiente, como en el caso de Planck), por lo que había que determinar su existencia y propiedades exclusivamente a partir de los datos experimentales, en aquél entonces prácticamente simbolizados por la ley de Wien²¹.

En la línea que acabamos de exponer, Einstein evaluó, ya en 1905, la energía media de un *quantum* de luz a partir de la fórmula de Wien. Obtuvo como resultado $3kT$ (k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta, todo ello escrito en notación actual), mientras que el valor proporcionado por el TEE para los constituyentes elementales de gases ideales es $3kT/2$. Einstein no pasó aquí de señalar la diferencia, pero sin ligarla con las dificultades del TEE. Puesto que las conclusiones finales de su famosísimo trabajo se basaban en simples analogías ("la radiación monocromática de baja densidad -dentro del rango de validez de la ley de Wien- se comporta como si consistiera en *quanta* de energía $h\nu$ [notación actual] mutuamente independientes")²², bien pudo haber añadido, en el mismo tono prudencial, que "los *quanta* de energía se comportan mecánicamente como partículas libres con doble número de grados de libertad que las del gas ideal material monoatómico". Pero lo cierto es que Einstein no llegó a escribir tal asociación.

La actitud de considerar indiscutiblemente válido el TEE para partículas materiales fue muy pronto reconsiderada por Einstein. En 1906, recordando su

planteamiento del año anterior, al que acabamos de referirnos, hizo una renuncia expresa a aplicar el teorema a la radiación, pues ello conducía inexorablemente a la fórmula de Rayleigh-Jeans, que se mostraba en contradicción con la experiencia²³. En base a esta contradicción, ya en 1907, Einstein dio un paso crucial al poner en duda explícitamente la validez del TEE para estructuras elementales (materiales o no) cuyo espectro energético estuviera cuantizado²⁴.

El cálculo directo de la energía media de un oscilador con niveles energéticos discretos e igualmente separados, a partir de la distribución canónica, no sólo ponía de manifiesto el desacuerdo del resultado con el que proporcionaba el TEE, sino que permitía obtener la fórmula de Planck²⁵, a la vez que se podía emplear para justificar, en una primera aproximación, las desviaciones observadas en la medida de calores específicos, en relación con los valores teóricos proporcionados por la regla clásica de Dulong-Petit²⁶. Así, en 1907, los osciladores materiales (cargados eléctricamente o no), pero tratados con la hipótesis de la cuantización de su energía, fueron incluidos por Einstein, junto a los *quanta*, en la lista de sistemas a los que no se podía aplicar el TEE. Y aunque no estuviera clara la razón del aparente fallo del teorema, se aventuró a insinuar la posible razón del desacuerdo: "la diversidad de estados que puedan adoptar [los osciladores cuantizados] es inferior a la de los cuerpos de nuestra experiencia cotidiana"²⁷. Sólo a "temperaturas suficientemente altas" los resultados clásicos parecen coincidir con los obtenidos a partir de la hipótesis de la cuantización de la energía²⁸.

La actitud einsteiniana de aplicar el TEE a los sistemas clásicos, pero no a los cuánticos, se vuelve a detectar claramente en un trabajo de revisión que Einstein dedicó al problema de la radiación del cuerpo negro en 1909; no nos vamos a referir explícitamente a su contenido porque allí no figura ninguna aportación respecto a la equiparticipación de la energía, si bien, como hemos puesto de manifiesto en otra ocasión, se trata de un trabajo clave para poder entender con propiedad la evolución de su pensamiento en torno al *quantum* de luz²⁹.

En 1910 Einstein y Hopf publicaron un trabajo, aún demasiado poco conocido hoy, pero sumamente interesante tanto por su relación con el TEE como por otras implicaciones³⁰. Lo que aquí nos interesa resaltar es el importante cambio de actitud respecto al teorema que los autores manifiestan desde la misma introducción³¹:

"Se ha demostrado de diferentes maneras, y es hoy generalmente aceptado, que nuestro punto de vista actual sobre la distribución y emisión de energía electromagnética por una parte, y sobre la distribución estadística de la energía

por otra, no pueden, a través de un uso correcto de la teoría de la radiación, conducir más que a la llamada ley de radiación de Rayleigh (Jeans). Como ésta contradice totalmente a los experimentos, es necesario modificar los fundamentos de las teorías que se aplican en la deducción, y se ha venido pensando asiduamente que la ley de la distribución estadística de la energía podría no estar exenta de objeciones al aplicarla a la radiación o a movimientos oscilatorios rápidos (resonadores). Las siguientes investigaciones van a demostrar que no es necesario utilizar tan dudoso proceder, y que es suficiente usar el principio para el movimiento traslacional de moléculas y osciladores para llegar a la ley de radiación de Rayleigh. La aplicabilidad del principio al movimiento de traslación está suficientemente garantizada por los éxitos de la teoría cinética de los gases; de esta forma se puede llegar a la conclusión de que tan sólo un cambio básico y radical de las concepciones usuales puede conducir a una ley de radiación que se corresponda mejor con los experimentos".

Por fin, poco más de un año antes del primer Congreso Solvay, parece que Einstein se hace eco, aunque indirectamente, de la polémica abierta en torno a la validez del TEE, poniendo expresamente en duda su aplicabilidad incluso a sistemas clásicos. Sólo la energía cinética parece ajustarse a las prescripciones de la equipartición. Y, en efecto, ésta es la única aplicación que del teorema hizo Einstein a partir de entonces.

Incidentalmente señalaremos que Einstein se mostraba convencido de que la llamada física clásica, utilizada con propiedad, conducía ineludiblemente a la ley de Rayleigh-Jeans. Ya lo había puesto de manifiesto en 1905, precisamente mediante el uso del principio de equipartición³². Lo relevante es que ahora, asumidas implícitamente las sospechas sobre la validez universal del teorema, Einstein y Hopf se propusieron liberar a la física clásica de su atadura al TEE. Se trataba, en concreto, de obtener como resultado final la fórmula de Rayleigh-Jeans mediante razonamientos clásicos que no incluyeran equipartición, salvo para la energía cinética, pues esta aplicación concreta del TEE no se podía poner en duda, según afirmaban Einstein y Hopf, dado el amplio éxito de la teoría cinética en su aplicación a gases ideales.

Aunque sólo sea por razones de completitud, vale la pena destacar que Einstein y Hopf incluyeron en su artículo un análisis de la influencia del campo de radiación sobre un oscilador cargado, introduciendo al efecto un campo estocástico como impuesto a pagar por la renuncia a la equipartición de la energía. Lo que verdaderamente ha trascendido del trabajo ha sido el tratamiento dado al campo estocástico, hasta llegar a demostrar que la física clásica (sin ninguna hipótesis cuántica, por coherencia, y sin equipartición, por cautela) conducía inexorablemente a "la catástrofe ultravioleta", como se suele denominar al crecimiento cuadrático de la densidad de energía radiada respecto a la frecuencia de la radiación. Fue éste un episodio que sirve para

ilustrar la escasa linealidad que se produce generalmente en el progreso científico: una nueva y fructífera teoría (la de los procesos estocásticos) surge como un subproducto de un trabajo destinado a eliminar sospechas surgidas por la dudosa aplicación de un conocido resultado (el TEE). Finalmente, como hoy es bien sabido, el teorema resultó perfectamente aplicable a sistemas clásicos, siempre que su hamiltoniano fuera cuadrático en todas sus variables canónicas³³.

No fue Einstein el único, durante esta primera década del siglo, en percibir las implicaciones que las nuevas ideas cuánticas tenían en relación con el TEE. En Inglaterra, por ejemplo, Lord Rayleigh y James Jeans se ocuparon en un buen número de ocasiones de estos temas. Pero al tratarse de personajes un tanto escépticos, durante esta época, respecto a la necesidad de introducir el *quantum* de energía como entidad básica para explicar el comportamiento de la radiación del cuerpo negro, su posición ante lo que ello representaría respecto al TEE fue lo suficiente ambigua como para no arrojar ninguna luz sobre el problema que aquí tratamos³⁴. No obstante, volveremos a ocuparnos de ambos llegado el momento de referirnos al desarrollo de la sesiones del Congreso Solvay.

También Hendrik Antoon Lorentz fue de los que mostró una actitud excesivamente reservada ante las implicaciones que las nuevas ideas sobre radiación sugerían respecto a la física clásica. Es posible que su reconocido, y por él perfectamente asumido, papel de patriarca de la física contemporánea, condicionara en parte su lenta toma de posición ante los problemas esenciales de la década: la teoría especial de la relatividad y la incipiente teoría cuántica. Su convencimiento de la validez del TEE, basado en su deducción personal del teorema a partir de las ecuaciones generales de la mecánica y del electromagnetismo, le obligaba a dirigirse hacia la fórmula de Rayleigh-Jeans, a pesar de los problemas que ello comportaba, como el candidato más adecuado para describir la radiación del cuerpo negro; puesto que los resultados experimentales parecían no confirmar las predicciones de la ley, Lorentz se inclinaba por pensar que Jeans, "por extraño que parezca, puede estar en lo cierto cuando afirma que nuestras investigaciones [experimentales] no llegan a efectuarse en una situación de equilibrio [térmico] y que la radiación observada no es 'negra' "³⁵.

En su famosa conferencia de Roma, en la primavera de 1908, que llevaba por título "Le partage de l'énergie entre la matière pondérable et l'éther", Lorentz comparó las teorías que conducían a las respectivas fórmulas de Planck y Rayleigh-Jeans, sin llegar a comprometerse totalmente con ninguna, pensando que nuevos datos experimentales eran imprescindibles para decidir

cuál de las dos teorías (la clásica, base para la de Rayleigh-Jeans, o la cuántica, soporte para la de Planck) habría de prevalecer³⁶.

La postura poco comprometida de Lorentz no dejó de causar estupor y disgusto en algunos de los que más estaban al corriente de la situación, pues hacia 1908 los datos experimentales parecían favorecer claramente a la ley de Planck, con independencia de la solidez de la fundamentación teórica de ésta. Una muestra que ilustra este punto la podemos encontrar en un extracto de una carta de Wilhelm Wien a Arnold Sommerfeld, escrita un mes después de la conferencia de Roma³⁷:

"Quedé profundamente decepcionado por la conferencia que Lorentz pronuncio en Roma. Que se presentase sin otra cosa que la vieja teoría de Jeans, sin añadir ningún punto de vista nuevo, me pareció demasiado poco. Además está la cuestión de si la teoría de Jeans está abierta a discusión en el terreno experimental. En mi opinión, tal discusión no es procedente porque las observaciones actuales muestran enormes discrepancias con la fórmula de Jeans en una región [del espectro] en la que es fácil comprobar en qué medida la fuente de radiación difiere de un cuerpo negro. ¿Qué sentido tiene remitir estas cuestiones a matemáticos que no pueden emitir juicios sobre estos problemas? Aún me choca más el que muestre alguna preferencia por la fórmula de Jeans, que no se ajusta a ninguno de los resultados experimentales, tan sólo porque permite mantener la idea de vibraciones electrónicas infinitamente variables. ¿Y las líneas espectrales? En este caso Lorentz no se ha mostrado como un líder en ciencia".

El conservadurismo de Rayleigh, Jeans y Lorentz, hasta cierto punto en sintonía con la actitud de Planck³⁸, respecto a los nuevos aires cuánticos que corrían por la primera década del siglo, no les permitió someter al TEE a una severa crítica de sus fundamentos clásicos. Convencidos por entonces de la validez absoluta de éstos, el desajuste entre la ley clásica de Rayleigh-Jeans y los datos experimentales, coincidían en achacarlo a una inadecuada aplicación del teorema más que a la falsedad del mismo como resultado general. De ahí que cualquier aportación constructiva respecto al grado de validez del TEE sólo estuviera alcance de los que, como Einstein, tenían un alto grado de convencimiento de la trascendencia de las concepciones cuánticas de la época.

Estos convencidos, antes del primer Congreso Solvay, quizá se podían contar con los dedos de una mano; Johannes Stark, Arthur Erich Haas y Walter Nernst eran los más conocidos.

Stark estaba especialmente interesado en el análisis de experimentos que pudieran explicarse en base a la hipótesis cuántica³⁹; pero su no del todo completa asimilación de ésta le llevó a una agria polémica con Einstein a

propósito de la paternidad de la ley del equivalente fotoquímico⁴⁰. Haas fue el primero en dirigir su atención hacia la aplicación de las ideas de Planck a la constitución del átomo, a partir de 1910⁴¹. Nernst se dedicó esencialmente a la comprobación experimental de algunas consecuencias de las ideas cuánticas de Einstein respecto a los calores específicos de los sólidos; pero su mayor colaboración a la difusión de las ideas cuánticas se concretó en la preparación del primer Congreso Solvay⁴². Lo cierto es que, a pesar del aprecio que los tres personajes sentían por las nuevas concepciones cuánticas, ninguno de ellos estuvo en situación de aportar idea alguna interesante respecto a la problemática que rodeaba al TEE.

3. Intentos por salvaguardar la validez del TEE

Lorentz mostró en el primer Congreso Solvay un cambio apreciable de opinión acerca de la validez de la ley de Rayleigh-Jeans. Parecía como si la carta de Wien a Sommerfeld, a la que acabamos de referirnos, hubiera caído en sus manos; ahora el físico holandés no mantiene su predilección por aquella ley a la que ya hace responsable de dificultades teóricas y desacuerdos experimentales, pues "... nos haría esperar fenómenos bien diferentes de los que se observan"⁴³. Dado que el TEE conduce inexorablemente a tan problemática ley, se imponía una revisión inmediata de la posición ante el teorema.

El propio Lorentz plantea drásticamente la cuestión: "¿Hay forma de escapar, bien sea del teorema de equipartición en general o de su aplicación al problema que nos ocupa?"⁴⁴. No debía de ser fácil para él una toma de posición rotunda, pues era perfectamente consciente de que al TEE se llegaba por múltiples caminos, algunos tan modernos y rigurosos como los de las teorías de las colectividades de Gibbs⁴⁵; un rechazo frontal del teorema podía resultar aventurado.

En su búsqueda de posibles escapatorias Lorentz volvió a referirse a la opinión original de Jeans de que tanto el TEE como la correspondiente ley de radiación son perfectamente válidos para un estado de equilibrio, pero que éste no es el que observamos en nuestras experiencias por lo que la discordancia entre las previsiones teóricas y los datos experimentales no implica la falta de validez del teorema ni de la ley. Ya hemos señalado que esta "solución" venía siendo favorablemente acogida por Lorentz, al menos como provisional. Pero en Bruselas ya no pudo seguir manteniendo esta actitud, ante la evidencia experimental de que las discrepancias no sólo se daban en la región ultravioleta, sino también en los límites entre el espectro infrarrojo y el visible, lo que parecía invalidar definitivamente la ley de Rayleigh-Jeans⁴⁶.

Lorentz no adoptó una actitud definida ante las dificultades enunciadas. Es cierto que en el Congreso Solvay aclaró en buena medida su posición ante la ley de Rayleigh-Jeans, de la que ya se distanció para siempre, pero no hizo lo mismo ante el TEE, a pesar de la íntima relación entre ambos resultados. La prudencia ante la situación se podía justificar sobre esta base: ciertamente una ley como la de Planck resolvía algunas de las dificultades planteadas, pero a costa de desterrar el TEE, las ecuaciones de Hamilton (a las que Lorentz remite la validez del teorema) y, en fin, la física clásica. Según una opinión extendida, compartida por el físico holandés, la introducción de elementos discretos de energía en la radiación electromagnética llevaría seguramente a invalidar también las ecuaciones de Maxwell, por todo lo cual no resultaba extraño que para muchos pareciera "peor el remedio que la enfermedad".

La ponencia de Lorentz puede decirse que representaba adecuadamente las inquietudes e indecisiones de la mayoría de los participantes en el primer Congreso Solvay. Los datos experimentales sobre radiación del cuerpo negro parecían descartar definitivamente la validez de la ley de Rayleigh-Jeans, a la que, insistamos, conducían inequívocamente los razonamientos clásicos basados en el TEE⁴⁷; en cambio, la ley de Planck se ajustaba muy aceptablemente a los abundantes y fiables resultados experimentales existentes, si bien los principios teóricos que la justificaban, además de no ser claros ni firmes, parecían implicar la abolición de la física clásica, incluido el electromagnetismo maxwelliano.

En las condiciones indicadas, y a pesar del impacto creciente de los nuevos conceptos cuánticos, para la mayoría debía de resultar excesivamente arriesgado pronunciarse claramente contra el TEE y la física clásica; puede que lo más prudente fuera esperar nuevas ideas. En este sentido cabía profundizar en al menos dos direcciones que permitían alimentar esperanzas:

(a) tratar de encontrar alguna deducción de la fórmula de Planck utilizando razonamientos de corte inequívocamente clásico que excluyeran la introducción de cualquier concepto relativo a la naturaleza discreta de la estructura de la radiación.

(b) intentar explicar la razón por la que el TEE, y su consecuencia directa (la ley de Rayleigh-Jeans), no conducían a resultados concordantes con los experimentos, a pesar de la aparente validez general del teorema.

La vía (a), aunque sumamente atractiva para las mentes más conservadoras, no condujo a ningún resultado apreciable, por lo que en Bruselas los más reacios a admitir cualquier idea cuántica hubieron de abordar soluciones en la dirección (b). Lord Rayleigh, aunque no pudo asistir al

congreso, envió una carta a Nernst en la que mostraba su poca simpatía hacia la llamada "teoría de los *elementos de energía*", al tiempo que se alineaba con Jeans en su defensa del TEE, sobre la base de la posible ausencia de verdadero equilibrio estadístico en las situaciones experimentales usuales⁴⁸. Nernst propuso una razón, ciertamente de peso, para admitir que el equilibrio estaba razonablemente fuera de toda duda⁴⁹:

"Según la termodinámica, la temperatura de fusión, como la tensión de vapor, resultaría considerablemente modificada si el calor específico y, por tanto, el contenido de energía se modificara con el tiempo; pero nunca se ha detectado una diferencia de temperatura de fusión entre los minerales naturales y los compuestos sintéticos. Hay que suponer que el estado de equilibrio requerido por la ley de la equipartición no habría tenido aún lugar después de 400 millones de años, mientras que otra parte de la energía se sitúa inmediatamente en equilibrio; esto es muy poco probable".

Pero la ponencia de Jeans, por extraño que parezca, no estuvo dirigida a aclarar los problemas relativos a la radiación del cuerpo negro, a los que tan sólo aludió ligeramente en el apartado final de su intervención. Abordó preferentemente el otro gran problema en el que el TEE conducía a resultados claramente discordantes con los datos experimentales: el de los calores específicos. Para comprender mejor su posición en el Congreso Solvay conviene aclarar que desde 1910, hasta culminar en 1914, Jeans pasó por sucesivas etapas que le llevaron desde la reconsideración de su actitud negativa ante la ley de Planck, hasta la defensa del carácter necesario y suficiente del quantum de radiación, a partir de dicha ley⁵⁰.

Las ideas de Jeans acerca de la validez del TEE iban ahora en otra dirección muy distinta a su anterior convencimiento de la inalcanzabilidad del estado de equilibrio necesario para la correcta aplicación del teorema⁵¹. Presentó una forma original de ajustar los resultados teóricos basados en el TEE con los datos experimentales existentes sobre calores específicos (que resultaban notablemente más bajos que los previstos por la regla clásica de Dulong-Petit y con tendencia a anularse si se extrapolaban al cero de temperatura absoluta): sólo una parte de los términos cuadráticos del hamiltoniano del sistema, los que Jeans denominó *términos eficaces*, contribuían a la equipartición de la energía.

La consideración de los *términos eficaces*, tanto para gases como para sólidos, conduce a un tratamiento excesivamente subjetivo de las situaciones, sobre todo en el caso de los sólidos⁵². La oscuridad que rodea al concepto *eficaz*, junto con la arbitrariedad que rige en su determinación, fue duramente criticada por Poincaré en la discusión que siguió a la ponencia, utilizando la

misma analogía hidrostática de la que Jeans se había servido para tratar de aclarar el nuevo concepto ante los sorprendidos participantes⁵³:

"Está claro que dando dimensiones adecuadas a los tubos de comunicación entre sus depósitos y valores convenientes a las fugas, el señor Jeans podrá dar cuenta de cualquier resultado experimental. Pero éste no es el papel de las teorías físicas. No deben introducir tantas constantes arbitrarias como fenómenos se trate de explicar; deben establecer una conexión entre los diversos hechos experimentales y, sobre todo, permitir la previsión".

Jeans no hizo el menor comentario ante la crítica de Poincaré. En cuanto a la aplicación del TEE a la radiación, la introducción del concepto *término eficaz* tampoco le sirvió para descubrir la razón por la que no se obtienen resultados acordes con los experimentos. Es verdad que Jeans mostró en Bruselas una nueva postura tendente a valorar de manera un tanto positiva la introducción de los recientes conceptos cuánticos. Pero no es menos cierto que su posición ante el grado de validez del TEE, y también de la física clásica en general, no quedó claramente definida. El párrafo final de su intervención es sumamente ilustrativo al respecto⁵⁴:

"No parece dudoso que ninguna extensión de la teoría de Maxwell-Boltzmann, en el sentido que acaba de ser indicado, podrá dar cuenta de los fenómenos de radiación. El desarrollo de esta teoría sólo será posible cuando se haya ideado algún otro mecanismos para la radiación. Pero es poco probable que la teoría clásica de Boltzmann y Maxwell, combinada con una hipótesis cualquiera acerca del mecanismo de la radiación, en la que las ecuaciones canónicas serían conservadas, pueda conducir jamás a fórmulas que representen los hechos tan bien como las de Planck, Nernst y Einstein".

La ponencia de Planck en el Congreso Solvay estuvo directamente dirigida a presentar su última posición ante los *quanta* y la ley de radiación del cuerpo negro⁵⁵. Concretamente ofreció una de las primeras versiones de la que se dio en llamar la "segunda teoría" de Planck, en la que la absorción de radiación por la materia tenía lugar continuamente, de acuerdo a las leyes clásicas del electromagnetismo maxwelliano, en tanto que la emisión tenía carácter discreto, mediante *quanta* de energía y según leyes probabilísticas⁵⁶.

Si se acepta, como no pocos físicos e historiadores lo han venido haciendo, que la exposición de Planck en Bruselas fue la correspondiente expresión de su anhelo por conservar a toda costa los principios sobre los que se sustentaba la física clásica, se podría interpretar que allí Planck abogaba indirectamente por el mantenimiento del TEE. Pero una lectura detallada de su ponencia no conduce a una conclusión tan rotunda. ¿Hasta qué punto se puede

entender un tratamiento probabilístico de la emisión como un repliegue hacia la física clásica? Veamos la valoración que hace Kuhn de todo ello⁵⁷:

"A la vista de lo que los conceptos cuánticos llegaron a ser más tarde, la segunda teoría de Planck se les ha antojado indefectiblemente a físicos e historiadores algo así como un callejón sin salida: normalmente aparece en sus exposiciones como un índice del conservadurismo de Planck, de su incapacidad de aceptar la restricción más radical sobre los niveles de energía permitidos que él mismo había introducido a finales de 1900. Pero aunque tanto Planck como su segunda teoría eran más conservadores que algunos autores y obras de la época, esa valoración no se salva de ciertos reparos. Para Planck la segunda teoría no fue una retirada sino un paso radical: la primera teoría, de las salidas de su pluma, que dada cabida a la discontinuidad".

Incluso hay quien como Jammer piensa que esta segunda teoría de Planck pudo ser un antecedente del principio de correspondencia, más tarde introducido por Bohr⁵⁸. Por todo ello, y aun siendo conscientes de que Planck nunca mostró una fuerte estima por el TEE como resultado de importancia básica⁵⁹, la prudencia aconseja no elucubrar acerca de su posición ante el teorema, sobre la base de su intervención en el Congreso Solvay, pues lo cierto es que allí no hizo la menor referencia acerca de la validez del mismo.

4. El nuevo "status" del TEE

Fue Einstein el que, como en tantas otras ocasiones, no sólo planteó en términos claros el problema de la validez del TEE, sino que presentó el único "status" posible del teorema a la luz de las últimas investigaciones; esencialmente de sus propias investigaciones.

La preparación de su conferencia en el primer Congreso Solvay, y su misma participación, no debieron encontrar a un Einstein con la tranquilidad de ánimo más propicia para tales menesteres. Al hecho de enfrentarse por vez primera en pie de igualdad a figuras de la talla de Lorentz, Planck, M^{me} Curie y Poincaré, entre otros, había que añadir el embrollo en que se vio envuelto por aquellos días, a la hora de decidir su nuevo destino, teniendo presente las sustanciosas ofertas recibidas para abandonar la cátedra que le habían adjudicado recientemente en Praga⁶⁰.

No resulta fácil aún hoy hacerse una idea adecuada de la verdadera impresión que Einstein se llevó de su asistencia a este primer Congreso Solvay. Según en qué ocasión se refirió posteriormente a su estancia en Bruselas lo hizo en tonos absolutamente diferentes. Veamos algunas muestras.

A finales de noviembre de 1911 (unas tres semanas después de acabado el congreso) Einstein escribía a Ernst Solvay⁶¹:

"Le agradezco con sinceridad la inmensamente maravillosa semana que Vd. nos proporcionó en Bruselas, y no se puede decir menos de vuestra hospitalidad. El Congreso Solvay quedará para siempre como uno de los más bellos recuerdos de mi vida".

Einstein escribió dos cartas a su amigo Heinrich Zangger, director del Instituto de Medicina Legal de la Universidad de Zúrich, contándole sus impresiones del congreso. En los párrafos que reproducimos a continuación manifiesta en tono coloquial una opinión más crítica y menos formal⁶²:

"Lorentz presidió [el congreso] con un tacto incomparable y con increíble virtuosismo. Habla los tres idiomas [francés, inglés y alemán] igualmente bien y posee una agudeza científica única. Pude convencer a Planck para que aceptara muchas de mis ideas, después de que se resistiera a ello durante años. Es un hombre enteramente honrado que piensa más en los demás que en sí mismo... Fue muy interesante lo de Bruselas. Además de los participantes franceses Curie, Langevin, Perrin y Poincaré, y los alemanes Nernst, Rubens, Warburg y Sommerfeld, estaban Rutherford y Jeans. También, por supuesto, H.A. Lorentz y Kamerlingh-Onnes. Lorentz es una maravilla de inteligencia y de tacto exquisito. Una obra de arte viviente... Poincaré estuvo en general sencillamente negativo (ante la teoría de la relatividad) y, con toda su agudeza, mostró poca comprensión del caso. Planck está bloqueado por algunas ideas preconcebidas indudablemente falsas... pero nadie sabe nada en realidad. Todo ello habría sido puro deleite para los diabólicos jesuitas".

En tono también de escaso aprecio hacia las contribuciones presentadas en el Congreso Solvay, se manifiesta Einstein ante su amigo por excelencia Michele Besso⁶³:

"No he avanzado en la teoría de los electrones. En Bruselas también se ha constatado con pesar el fracaso de la teoría, sin encontrar remedio alguno. Este congreso tenía todo el aspecto de una lamentación sobre las ruinas de Jerusalén. No salió de allí nada positivo. Mis consideraciones sobre las fluctuaciones suscitaron gran interés, pero ninguna crítica seria. He sacado poco provecho, puesto que todo lo que oí me era conocido".

La lectura detenida de las actas del congreso, incluidas las discusiones entre los participantes, no permiten compartir el exagerado pesimismo de Einstein ante los resultados de la reunión de Bruselas. Y mucho menos si se tiene en cuenta el desarrollo posterior de los acontecimientos. A partir del Congreso Solvay los conceptos cuánticos dejaron de ser ideas de un pequeño número de iluminados (Planck, Einstein, Nernst, Wien, Stark, Ehrenfest y

alguno más) que venían prestando una, para el resto, inusitada atención al tema. La semilla cuántica se sembró en aquel otoño de 1911 en Bruselas y la cosecha fue ciertamente importante. Los asistentes a la reunión transmitieron sus vivencias a colegas y discípulos; como consecuencia inmediata de lo anterior las ideas cuánticas sobrepasaron los límites de la comunidad científica de lengua alemana, el único colectivo que hasta entonces las había cultivado, para convertirse en objeto de discusión en Francia (vía Langevin y Poincaré, el gran converso al *quantum* en Bruselas) y en Inglaterra (vía Jeans, Rayleigh y Rutherford, quien transmitió directamente a Bohr sus impresiones). Este efecto proselitista y difusor es un hecho generalmente admitido por los historiadores de la ciencia⁶⁴.

Pero creemos que en el primer Congreso Solvay, aunque no se haya resaltado tan explícitamente, también se dio un gran paso importante en cuanto a la resolución de otro de los grandes problemas que, como hemos señalado reiteradamente, venía sembrando el desconcierto entre los que se ocupaban de analizarlo: el de la validez del TEE. Y fue Einstein el que, en la sesión de clausura, pensamos que aclaró definitivamente la cuestión.

Puede resultar chocante, a primera vista, que en una reunión internacional dedicada explícitamente a "La teoría de la radiación y los *quanta*", Einstein dedicara su conferencia a "El estado actual del problema de los calores específicos"⁶⁵. Pero no extraña tanto si se tiene en cuenta el escaso impacto del *quantum* de luz einsteiniano que, para no pocos, atentaba frontalmente contra el sólido y fructífero electromagnetismo maxwelliano⁶⁶. Por el contrario, el *quantum* asociado a los movimientos de vibración de los átomos de una red cristalina parecía menos problemático al no presentar implicaciones directas respecto a la teoría de Maxwell y proporcionar un modelo sencillo para explicar, con un grado de aproximación convincente, las discrepancias de los calores específicos de los sólidos en relación a las previsiones clásicas. Gracias a estudiar partículas materiales (los átomos) Einstein hubo de ocuparse de analizar exhaustivamente el grado de validez del TEE; y éste es el punto de su disertación en el que nosotros estamos aquí interesados

Las líneas generales de su exposición en el Congreso Solvay seguían las directrices que Einstein había apuntado ya en 1907⁶⁷, si bien ahora las ideas se presentan con un mayor grado de madurez y los datos experimentales que se mencionan son los más modernos y fiables. En particular se citan varios resultados experimentales de Nernst del que, por el contrario, no se hacía mención alguna en el trabajo anteriormente citado de 1907.

¿Qué relación existe entre el problema de los calores específicos y la fórmula de Planck para la radiación del cuerpo negro? Este es el tema que

Einstein desarrolla en el primero de los tres apartados de su conferencia. Comienza recordando las conocidas discrepancias entre resultados teóricos y datos experimentales para concluir que "la mecánica molecular no es suficiente para prever correctamente el calor específico de los sólidos, al menos a bajas temperaturas"⁶⁸. Este problema, a pesar de ser antiguo, no parecía relacionable con otras teorías referentes a otros aspectos del comportamiento de la materia. Pero "las investigaciones de Planck sobre la radiación térmica, han venido a arrojar luz imprevista sobre este punto"⁶⁹.

En efecto, sea E_v la energía media de un oscilador de frecuencia ν cargado eléctricamente, en equilibrio con radiación de densidad de energía u_ν . Sobre la base del electromagnetismo de Maxwell, como Einstein recuerda en su ponencia, se puede deducir la relación

$$\bar{E}_\nu = \frac{3c^3 u_\nu}{8\pi\nu^2} \tag{1}$$

donde c representa la velocidad de la luz en el vacío⁷⁰. Por otra parte, la mecánica estadística también proporciona el valor de \bar{E}_ν , precisamente a través del TEE, si se trata de una situación de equilibrio térmico a la temperatura absoluta T :

$$\bar{E}_\nu = 3kT \tag{2}$$

donde k es la constante de Boltzmann⁷¹.

Conviene aquí un ligero inciso para clarificar la situación. Los osciladores cargados eléctricamente representaban por entonces el mecanismo adecuado para concebir intercambio de energía entre el gas y la radiación encerrados en un cuerpo de paredes perfectamente reflectantes. Los osciladores, el gas y la radiación se encuentran en equilibrio a una cierta temperatura. Como es bien sabido se trató de un mecanismo provisional, que había sustituido ventajosamente al de espejos en movimiento traslacional, pero que pronto se vio reemplazado por el de átomos de varios niveles capaces de experimentar transiciones, de acuerdo a la teoría de Bohr⁷².

Pero retomemos el hilo del discurso einsteiniano. Eliminando \bar{E}_ν entre las dos expresiones anteriores se llega a la ley clásica de Rayleigh-Jeans en la forma

$$u_\nu = \frac{8\pi}{c^3} k\nu^2 T \tag{3}$$

Esta última conduce directamente a la "catástrofe ultravioleta", que implica el resultado

$$\int_0^{\infty} u_{\nu} d\nu = \infty$$

inadmisible en virtud de su carencia de sentido físico.

A la vista del desajuste entre la teoría y la experiencia, Planck propuso abandonar la expresión (2) y sustituirla por su famosa hipótesis de los *quanta*, obteniendo así, en lugar de (3), la ley que hoy lleva su nombre:

$$u_{\nu} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left[\frac{h\nu}{kT}\right] - 1} \quad (4)$$

Dado que la fórmula anterior era la "que mejor representa los experimentos hechos acerca del cuerpo negro"⁷³, la propuesta de Einstein consiste en proceder justamente a la inversa. Sustituyendo (4) en (1) se obtiene la expresión que, a la vista de los datos experimentales, debe reemplazar a (2):

$$\bar{E}_{\nu} = \frac{3h\nu}{\exp\left[\frac{h\nu}{kT}\right] - 1} \quad (5)$$

Planck también había llegado a la expresión (5), y por tanto a la negación de (2), pero el razonamiento empleado para ello partía de la hipótesis de los *quanta*, por lo que el resultado estaba condicionado por la validez de dicha premisa⁷⁴. En cambio, el resultado obtenido por Einstein era mucho más contundente, o así nos lo parece, pues se basaba en la ley de Planck entendida, no sobre la base de unas hipótesis teóricas pendientes de justificación, sino como ley empírica que recogía los datos fiables proporcionados por los experimentos⁷⁵. En resumen: el TEE quedaba directamente invalidado como resultado general aplicable a toda situación de equilibrio térmico, no por implicar contradicciones con otros resultados, sino porque la experimentación proporcionaba para \bar{E}_{ν} el valor (5), en lugar del valor (2); dando siempre por supuesta la validez del electromagnetismo maxwelliano, que conducía a la expresión (1).

El resto del apartado lo dedica Einstein a introducir su modelo elemental de sólido simple, al que considera asimilable a un conjunto de osciladores aproximadamente monocromáticos, a partir del cual, y por aplicación de (5), obtiene para el calor específico una expresión que se anula en el cero de temperatura absoluta y que presenta un acuerdo considerable con los últimos datos experimentales⁷⁶. Einstein también apunta allí las bases para un futuro refinado de su aproximación (labor que dos años después sería llevada a cabo con éxito por Debye⁷⁷) con el objeto de rebajar la pequeña discrepancia aún existente entre los valores teóricos y los experimentales⁷⁸:

"Según yo, esta diferencia [entre los resultados obtenidos mediante su modelo y los datos experimentales] se debe a que las oscilaciones térmicas de los átomos distan de ser monocromáticas, de forma que estas oscilaciones contienen, no una frecuencia determinada, sino todo un dominio de frecuencias".

Una vez aclarado por Einstein que el TEE no tiene validez, ni para la radiación del cuerpo negro, ni para las oscilaciones de los átomos de una red, dos cuestiones surgen inmediatamente. ¿En qué casos sigue siendo lícito aplicar el TEE? ¿Cómo hay que modificar la mecánica clásica, soporte de la mecánica estadística, para que no conduzca al TEE representado por (2), sino más bien al resultado (5)?

Puesto que el formalismo canónico de la mecánica estadística había permitido a Planck obtener (5) a partir de la hipótesis de los *quanta*, parece lógico pensar que es la cuantización de la energía la responsable de la falta de aplicabilidad del TEE a los casos considerados. En cuanto a la segunda cuestión Einstein creía que, por aquel entonces, no se estaba en condiciones de apuntar una respuesta mínimamente satisfactoria⁷⁹.

El resto de sus "Consideraciones teóricas acerca de la hipótesis de los *quanta*", segundo apartado de su conferencia en el congreso, estuvo destinado a exponer algunas conclusiones obtenidas sobre la base de su estudio de las fluctuaciones de la energía de un oscilador cuántico⁸⁰. Aunque este tema no guarda relación directa con el que aquí nos interesa, queremos destacar que el análisis del fenómeno de las fluctuaciones fue uno de los tópicos más recurrentes y fructíferos para la evolución del pensamiento de Einstein, como hemos puesto de manifiesto en diferentes ocasiones⁸¹. Fue éste un tema tan atractivo para él como marginal para sus colegas; en la discusión que siguió a la conferencia ninguna de las cuestiones planteadas guardaba relación con su análisis de las fluctuaciones.

5. Epílogo

Nos hemos marcado el primer Congreso Solvay como límite temporal para nuestro análisis porque a partir de entonces el "status" del TEE quedó claramente modificado, sobre todo tras la intervención de Einstein en Bruselas. En virtud de las conclusiones allí establecidas, el TEE vio reducido su campo de aplicabilidad, en el mejor de los casos, al terreno de la física clásica, pues había quedado directamente invalidado por los resultados experimentales acerca de la radiación del cuerpo negro y, por otro lado, el ingenuo modelo de sólido cristalino introducido por Einstein para explicar la dependencia del calor específico con la temperatura, también llevaba a la negación del TEE como resultado válido para los átomos del sólido.

En los dos casos que acabamos de citar la única peculiaridad de los sistemas tratados, en relación con los clásicos, consiste en la aparente necesidad de tener que recurrir a la existencia de niveles de energía, para lograr una descripción acorde con los datos experimentales. Por ello, a partir del primer Congreso Solvay, el destino del TEE quedó definitivamente ligado a las vicisitudes del desarrollo de la teoría cuántica: de momento sólo podía ser un teorema aplicable a sistemas físicos no sospechosos de ningún tipo de veleidades cuánticas.

No puede afirmarse que el problema hubiera quedado total y definitivamente resuelto, pues no se contaba con criterios generales que impusieran la necesidad de tratamientos cuánticos de determinadas situaciones y, además, se carecía de la metodología adecuada para proceder a la cuantización de sistemas arbitrarios. Pero, en cualquier caso, lo que sí pareció quedar totalmente claro era la vinculación de la validez del TEE con el tipo de tratamiento dado al sistema objeto de estudio.

Hay un episodio que pensamos sirve perfectamente para mostrar este condicionamiento de la validez del TEE a la vigencia de la física clásica. En la época en que se celebró este primer Congreso Solvay no parecía existir la menor sospecha sobre una posible inaplicabilidad de la mecánica estadística clásica a los gases monoatómicos⁸². Concretamente el propio Einstein, en el último apartado de la memoria que presentó en Bruselas, consideraba indudablemente aplicable el TEE a la energía de traslación media de las moléculas gaseosas⁸³. Ahora bien: ¿dejó Einstein de creer alguna vez en la validez del TEE para los gases ideales monoatómicos? La contestación es rotundamente afirmativa y, pensamos, ilustra con claridad el sentido de nuestras conclusiones.

Fue trece años después del primer Congreso Solvay cuando Einstein se vio obligado a renunciar explícitamente a su pretensión tradicional de considerar al gas ideal monoatómico como sistema obediente a los dictados de la mecánica estadística clásica. Lo hizo en la primera parte de una memoria doble dedicada al estudio de "La teoría cuántica de los gases ideales"⁸⁴. Allí se calcula expresamente la energía media de una molécula de gas ideal, mediante un tratamiento análogo al por entonces recién establecido por Bose para la radiación del cuerpo negro⁸⁵. Se llegaba a la conclusión de que la dependencia de tal energía con la temperatura absoluta del gas, resulta mucho más complicada que la sencilla linealidad prevista por el TEE; éste sólo podía considerarse como un resultado de validez aproximada dentro de un rango de "altas temperaturas", como se demuestra en la memoria⁸⁶.

En resumen: desde el primer Congreso Solvay, y en mayor medida cuanto más nos acercamos al advenimiento de la mecánica estadística cuántica, el problema de la validez del TEE experimentó un brusco cambio de enfoque en la dirección ya apuntada. Será perfectamente lícita su aplicación a un sistema cuando, como sucede con cualquier teorema, se den las premisas adecuadas, que no son otras que la validez del formalismo clásico; ello sucede, por ejemplo, en el caso de una gran parte de los sistemas termodinámicos en equilibrio a temperaturas habituales. Por el contrario, el TEE no es aplicable cuando el fenómeno que se analiza precisa un tratamiento cuántico de la situación, como en los ejemplos citados en la sección anterior.

Por decirlo de alguna forma más llana: a partir del primer Congreso Solvay, el antiguo enigma de la aplicabilidad del TEE a los sistemas físicos dejó de ser un problema del teorema en sí, para pasar a ser una cuestión ligada al sistema objeto de análisis.

Se hace constar que parte de las investigaciones que han dado lugar a la redacción de este trabajo han sido subvencionadas por la CICyT (PB90-0012).

NOTAS

1 Una historia comentada sobre la temática y las circunstancias bajo las que se desarrollaron los dieciséis Congresos Solvay celebrados entre 1911 y 1973, puede encontrarse en Mehra (1975).

2 El tono agrio de algunas de las discusiones se percibe claramente en la lectura de las actas del congreso, publicadas bajo la tutela editorial de Langevin y De Broglie (1912).

3 Gibbs (1902) y Einstein (1902, 1903, 1904) habían cimentado sobre unos fundamentos sólidos la mecánica estadística clásica del equilibrio, ampliando las bases y los métodos de la teoría cinética.

4 Los conceptos cuánticos introducidos por Planck y Einstein durante la primera década del siglo veinte, aún sin imponerse como definitivos, venían causando un impacto creciente en buena parte de los físicos prominentes del momento. Véase, por ejemplo, Kuhn (1978).

5 Respecto al "status" actual del TEE en mecánica estadística clásica véase, por ejemplo, Pathria (1986, 43-46 y 73-74). En mecánica estadística cuántica el TEE resultó no ser un resultado exacto, sino una aproximación válida en ciertos casos, en el límite de "altas temperaturas". Puede verse el ejemplo del gas ideal de bosones en Pathria (1986, 176-178).

6 Para una exposición de la problemática asociada al TEE durante el siglo XIX, véase Brush (1976, 356-363).

7 Ibidem, p. 682.

8 El trabajo de Waterston no fue aceptado para su publicación debido a los errores contenidos en la demostración. Rayleigh lo sacó a la luz pública en 1892, consciente de la trascendencia del resultado final, al que se podía llegar igualmente corrigiendo los defectos de la deducción original. Véase Brush (1976, 336-337).

9 En la publicación se incluye, como apéndice B, la conferencia dada en abril de 1900 sobre "Nineteenth century clouds over the dynamical theory of heat and light"; véase Thomson (1904, 486-527). La segunda "cloud" se refiere, precisamente, a las dificultades existentes para reconciliar el TEE y los datos experimentales existentes por entonces sobre calores específicos de gases.

10 El mismo Maxwell había publicado en *Nature*, durante 1875, sendos trabajos en los que daba cuenta de tal desacuerdo. Reproducidos en Garber, Brush y Everitt (1986, 216-237).

11 Ibidem, p. 235.

12 Boltzmann (1898, 125-127 en la traducción francesa).

13 Klein (1985, 110-111).

14 Para la paulatina, pero constante, confirmación experimental de la validez de la ley de Planck véase, por ejemplo, Jammer (1966, 23).

15 Navarro (1988 b, 120-123).

16 Einstein (1902, 427-428). En la traducción inglesa, pp. 41-42, hay un error respecto al texto original: se escribe $3h/4$, en lugar de $3/4h$, para la energía cinética media de una molécula de un gas ideal.

17 Einstein (1903, 178); p. 56 en la traducción inglesa.

Einstein (1904, 357-358); pp. 72-73 en la traducción inglesa.

18 Navarro (1991 a). En este trabajo se aclara el punto de vista desde el que se debe contemplar el artículo de Einstein a la luz de las modernas investigaciones históricas al respecto.

19 Einstein (1905, 134); p. 86 en la traducción inglesa.

20 Ibidem, p. 143; pp. 97-98 en la traducción inglesa.

21 Navarro (1991 b, 43-46).

22 Einstein (1905, 143); p. 97 en la traducción inglesa.

23 Einstein (1906, 200); pp. 192-193 en la traducción inglesa. La llamada fórmula clásica de Rayleigh-Jeans es, en realidad, una aportación del primero, que apareció publicada en *Nature* en 1905 sobre una versión anterior de 1900. La única colaboración de Jeans fue la corrección de un error en un factor

8 que figuraba en la fórmula de Rayleigh. Jeans publicó esta corrección también en 1905, pero en *Philosophical Magazine*. Véase, por ejemplo, Hudson (1989, 60).

24 Para la renuncia explícita al TEE véase Einstein (1907, 182); p. 217 en la traducción inglesa.

25 Ibidem, p. 183; pp. 217-218 en la traducción inglesa.

26 Ibidem, pp. 185-190; pp. 220-224 en la traducción inglesa.

27 Ibidem, p. 184; p. 218 en la traducción inglesa.

28 Ibidem, p. 187; p. 222 en la traducción inglesa.

29 Bergia y Navarro (1988, 82-83).

30 Einstein y Hopf (1910). Para las implicaciones a las que nos referimos, concretamente para su relación con la electrodinámica estocástica, véase Bergia et al. (1979, 296-298).

31 Einstein y Hopf (1910, 1105); para la traducción inglesa véase Bergia et al. (1979, 298-299).

32 Einstein (1905, 133-136); pp. 87-90 en la traducción inglesa.

33 Para la deducción del TEE en física clásica véase, por ejemplo, Pathria (1986): pp. 43-46 según el formalismo microcanónico y pp. 73-74 según el formalismo canónico.

34 Un estudio de la posición de Rayleigh y Jeans, sobre todo del primero, respecto a la aparición de los primeros conceptos cuánticos y su relación con el TEE, puede encontrarse en Klein (1962, 464-468). Para un análisis más detallado de la evolución de Jeans respecto a la teoría cuántica de la radiación, y en particular su rechazo de la misma ley de Planck hasta 1910, véase Hudson (1989, 61-69).

35 Hermann (1971, 37).

36 Ibidem, pp. 37-39.

37 Carta de Wien a Sommerfeld, de fecha 18 de mayo de 1908, citada en Hermann (1971, 39-40).

38 Hermann (1971, 47).

39 Ibidem, pp. 72-86.

40 Bergia y Navarro (1987, 26-27).

41 Hermann (1971, 87-102).

42 Ibidem, pp. 124-145.

43 Lorentz (1912, 15).

44 Ibidem, p. 17.

45 Gibbs (1902). Tras la aparición de este libro los rudimentarios métodos de la teoría cinética fueron ventajosamente reemplazados por la disciplina que desde entonces, siguiendo la sugerencia del propio Gibbs, se ha venido denominando "mecánica estadística".

46 Lorentz (1912, 32).

47 En la discusión de la ponencia de Lorentz, Wien puso de manifiesto que "el teorema de Liouville, en el que se basa la demostración de la ley de equipartición, es más general que las ecuaciones de Hamilton, y que por ello parece posible que sistemas que no satisfagan las ecuaciones de Hamilton puedan, no obstante, obedecer a la ley de equipartición". Langevin et al. (1912, 48).

48 Carta de Lord Rayleigh a Nernst. Véase Rayleigh (1912, 49-50).

49 La observación de Nernst figura en la discusión de la carta de Lord Rayleigh. Véase Langevin et al. (1912, 51).

50 Hudson (1989, 69-76).

51 En cuanto a la paternidad de la idea sobre el inalcanzable estado de equilibrio, Jeans afirma en el apéndice que acompaña a su memoria: "La suposición de que el estado de equipartición de la energía pudiera ser un estado final, alcanzable solamente al cabo de un tiempo muy grande, creo que la introdujo Boltzmann por primera vez". Véase Jeans (1912, 73).

52 Ibidem, pp. 62-64.

53 Poincaré en la discusión de la ponencia de Jeans. Véase Langevin et al. (1912, 64).

54 Jeans (1912, 73).

55 La conferencia tuvo por título concretamente "La ley de radiación del cuerpo negro y la hipótesis de las cantidades elementales de acción". Véase Planck (1912).

56 Para un resumen de esta teoría, dentro del contexto en que se produjo, véase, por ejemplo, Kuhn (1978, 274-294 en la traducción castellana).

57 Ibidem, pp. 282-283.

58 Jammer (1966, 50). Véase también Kuhn (1978, 288 en la traducción castellana).

59 Klein (1985, 237).

60 Las ofertas principales llegaron de Viena, Zúrich, Utrecht y Leiden, aquí como posible sucesor de Lorentz, que estaba próximo a jubilarse. Finalmente Einstein se decidió por Zúrich, si bien la elección no estuvo exenta de problemas. Véase Clark (1984, 186-192).

61 Carta fechada en Praga, a 22 de noviembre de 1911. Véase Mehra (1975, XIV).

62 Extractos reproducidos en Hoffmann (1986, 98).

63 Carta de Einstein a Besso de 26 de diciembre de 1911. Véase Speziali (1979, 24).

64 Hermann (1971, 139-143).

65 Einstein (1912).

66 Navarro (1991 a, 45-46).

67 Einstein (1907).

68 Einstein (1912, 408). En el mismo párrafo se pone como ejemplo del desacuerdo el diamante que, a -50° y según medidas de H.F. Weberavait de 1875, presenta un calor específico de 0.76, frente a 5.94 que es el valor previsto por el TEE. (Por supuesto, ambos resultados están expresados en las mismas unidades: calorías por molécula gramo y grado absoluto).

69 Loc. cit.

70 Einstein (1912, 409).

71 Hemos escrito la expresión (2) en notación actual, utilizando la constante de Boltzmann, que luego sería empleada por Einstein para escribir (5).

72 Véase, por ejemplo, Navarro (1990, 136-137).

73 Einstein (1912, 411).

74 Planck (1912, 104-105).

75 Este paso está en la línea mantenida durante más de una década por Einstein: no introducir la hipótesis cuántica como premisa, sino obtenerla como consecuencia directa de los experimentos. Véase, por ejemplo, Navarro (1990, 127-131).

76 Einstein (1912, 411-419).

77 Hermann (1971, 131-133).

78 Einstein (1912, 415).

79 Ibidem, pp. 419, 429 y 431.

80 Ibidem, pp. 419-429.

81 Véase, por ejemplo, Bergia y Navarro (1988, 80-85).

82 Por razones obvias (con los gases, en aquel tiempo, no se podía experimentar a muy bajas temperaturas) las grandes anomalías en el comportamiento de los calores específicos a bajas temperaturas se habían detectado en materiales sólidos.

83 Einstein (1912, 433-434).

84 Einstein (1924). Para un resumen crítico de esta primera parte de su doble memoria, y también de la segunda parte publicada en 1925, véase Navarro (1990, 175-194).

85 Para un análisis histórico de la aportación de Bose, respecto al tema que aquí nos ocupa, véase Navarro (1990, 161-174).

86 Einstein (1924, 266-267); pp. 178-179 en la traducción francesa.

BIBLIOGRAFIA

BALIBAR, F. & DARRIGOL, O. & JECH, B. (eds.) (1989) *Albert Einstein, Oeuvres choisies. I. Quanta Mécanique statistique et physique quantique*. París. Seuil y CNRS.

BOLTZMANN, L. (1986) *Vorlesungen über Gastheorie. I. Teil*.

(1989) *Vorlesungen über Gastheorie. II. Teil*.

Leipzig, J.A. Barth. Ambas partes figuran en un mismo volumen en la versión francesa (1987) *Leçons sur la Théorie des Gaz*. París, Éditions Jacques Gabay; se trata de una reimpresión de la edición original de la traducción francesa publicada por Gauthier-Villar (1902, primera parte y 1905, segunda parte).

BERGIA, S. & LUGLI, P. & ZAMBONI, N. (1979) "Zero-point energy, Planck's law and the prehistory of stochastic electrodynamics. Part I. Einstein and Hopf's paper of 1910". *Annales de la Fondation L. de Broglie*, 4, 295-317.

BERGIA, S. & NAVARRO, L. (1987) "Continuità nella ricerca einsteiniana sui quanti di luce e la teoria della radiazione: il ruolo del lavoro del 1912 sull'equivalente fotochimico", In F. Bevilacqua (ed.) (1987), 25-34.

(1988) "Recurrences and continuity in Einstein's research on radiation theory between 1905 and 1916". *Archive for History of Exact Sciences*, 38, 79-99.

BEVILACQUA, F. (ed.) (1987) *Atti del VII Congresso Nazionale di Storia della Fisica (Padova, 1986)*. Milán, Overseas.

BRUSH, S.G. (1976) *The Kind of Motion we Call Heat. A History of the Kinetic Theory of Gases in the 19th Century*. Amsterdam, North-Holland, 2 vols.

CLARK, R.W. (1984) *Einstein: The Life and Times*. Nueva York, Avon. (Primera edición, 1972).

EINSTEIN, A. (1902) "Kinëtische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik". *Annalen der Physik*, 9, 417-433.

(1903) "Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik". *Annalen der Physik*, 11, 170-187.

(1904) "Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme". *Annalen der Physik*, 14, 354-362.

(1905) "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt". *Annalen der Physik*, 17, 132-148.

(1906) "Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption". *Annalen der Physik*, 20, 199-206.

(1907) "Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der Spezifischen Wärme". *Annalen der Physik*, 22, 180-190.

De estos seis trabajos de Einstein existe traducción inglesa por A. Beck: se remite, si así se solicita, con J. Stachel, (ed.) (1989).

EINSTEIN, A. (1912) "L'état actuel du problème des chaleurs spécifiques". In: P. Langevin et al. (eds.) (1912), 407-435.

EINSTEIN, A. (1924) "Quantentheorie des einatomigen idealen Gases". *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften*, 22, 261-267. Traducción francesa en Balibar et al. (1989), 172-179.

EINSTEIN, A. & HOPF, L. (1910) "Statistische Untersuchung der Bewegung eines Resonators in einem Strahlungsfeld". *Annalen der Physik*, 33, 1105-1115. Traducción inglesa comentada en S. Bergia et al. (1979).

GARBER, E. & BRUSH, S.G. & EVERITT, W.F. (eds.) (1986) *Maxwell on Molecules and Gases*. Cambridge MAS., MIT Press.

GIBBS, J.W. (1902) *Elementary Principles in Statistical Mechanics*. Yale University Press. Reimpresión (1980). Woodbridge, Ox Bow Press.

HERMANN, A. (1971) *The Genesis of the Quantum Theory (1899-1913)*. Cambridge, MAS., MIT Press. (La edición alemana original es de 1969).

HOFFMANN, B. (1986) *Albert Einstein*. Londres, Paladin. (Primera edición, 1973).

HUDSON, R. (1989) "James Jeans and radiation theory". *Studies in History and Philosophy of Science*, 20, 57-76.

JAMMER, M. (1966) *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*. Nueva York, McGraw-Hill.

JEANS, J.H. (1912) "La théorie cinétique de la chaleur spécifique, d'après Maxwell et Boltzmann". In: P. Langevin et al. (eds.) (1912), 53-73.

KLEIN, M.J. (1962) "Max Planck and the beginnings of the quantum theory". *Archive for History of Exact Sciences*, 1, 459-479.

(1985) *Paul Ehrenfest*. vol. 1. *The Making of a Theoretical Physicist*. Amsterdam, North-Holland. Tercera edición. (Primera edición, 1975).

KUHN, T.S. (1978) *Black-Body Theory and the Quantum Discontinuity 1894-1912*. Londres, Oxford University Press. Traducción castellana de M. Paredes (1980) *La Teoría del Cuerpo Negro y la Discontinuidad Cuántica 1894-1912*. Madrid, Alianza Editorial.

LANGEVIN, P. & DE BROGLIE, M. (eds.) (1912) *La Théorie du Rayonnement et les Quanta (Rapports et discussions de la réunion tenue a Bruxelles, du 30 octobre au 3 novembre 1911, sous les auspices de M.E. Solvay)*. París, Gauthier-Villars. (Actas del primer Congreso Solvay).

LORENTZ, H.A. (1912) "L'application au rayonnement du théorème de l'équipartition de l'énergie". In: P. Langevin et al. (eds.) (1912), 12-39.

MEHRA, J. (1975) *The Solvay Conferences on Physics*. Dordrecht, D. Reidel.

NAVARRO L. (ed.) (1988 a) *Història de la Física (Trobades Científiques de la Mediterrània, Maó, 1987)*. Barcelona, CIRIT.

(1988 b) "El papel de la mecánica estadística en la evolución del quantum de radiación en Einstein (1905-1916)". In: L. Navarro (ed.) (1988 a), 119-129.

(1990) *Einstein Profeta y Hereje*. Barcelona, Tusquets.

(1991a) "Einstein y el efecto fotoeléctrico: algunas precisiones". *Revista Española de Física*, 5, 42-46.

(1991b) "On Einstein's statistical mechanical approach to early quantum theory". *Historia Scientiarum*, 43, 39-58.

PATHRIA, R.K. (1986) *Statistical Mechanics*. Oxford, Pergamon Press. Primera edición, 1972.

PLANCK, M. (1912) "La loi du rayonnement noir et l'hypothèse des quantités élémentaires d'action". In: P. Langevin et al. (eds.) (1912), 93-144.

RAYLEIGH, (Lord) (1912) "Lettre de Lord Rayleigh". In: P. Langevin et al. (eds.) (1912), 49-50.

SPEZIALI, P. (ed.) (1979) *Albert Einstein. Correspondance avec Michele Besso 1903-1955*. París, Hermann.

STACHEL, J. (ed.) (1989) *The Collected Papers of Albert Einstein. vol. 2. The Swiss Years: Writings (1900-1909)*. Princeton, Princeton University Press.

THOMSON, W. (Lord Kelvin) (1904) *Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light*. Londres, C.J. Clay and Sons.