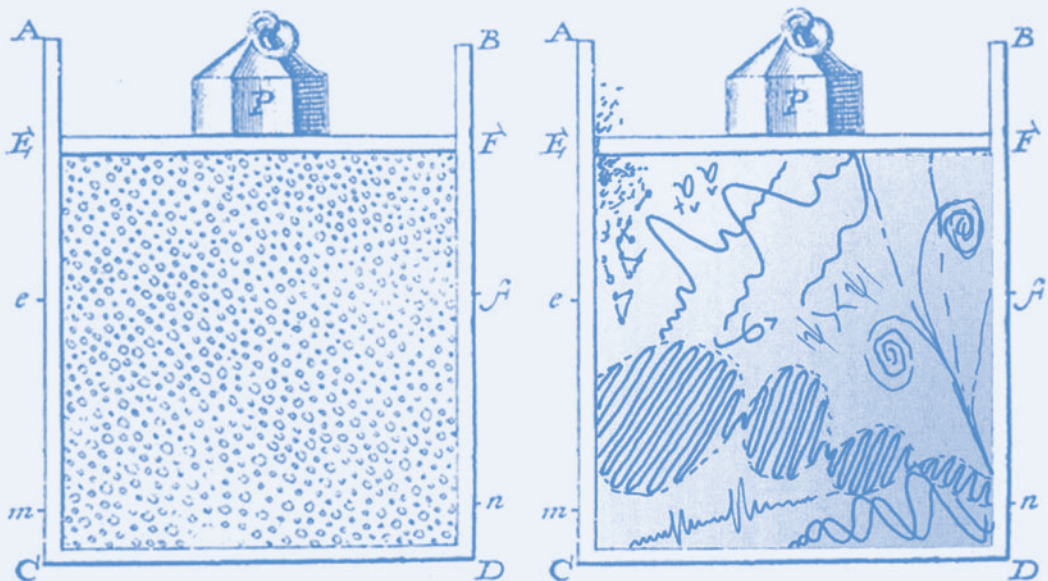


Física estadística

De estados y partículas: una mirada
nueva a viejas controversias

PERE SEGLAR I COMAS
ENRIC PÉREZ CANALS



Sumario

PRÓLOGO	13
1. REPASO DE TERMODINÁMICA.....	17
1.1. Repaso de termodinámica	17
1.1.1. Paredes y ligaduras.....	17
1.1.2. Parámetros internos vs. parámetros externos	18
1.1.3. Parámetros intensivos vs. parámetros extensivos	18
1.1.4. Tipos de sistemas termodinámicos	20
1.2. Principios de la termodinámica	21
1.2.1. Principio cero.....	21
1.2.2. Primer principio.....	22
1.2.2.1. El experimento de Joule	24
1.2.3. Segundo principio	28
1.2.3.1. Extensividad.....	30
1.2.3.2. Medida de la temperatura	38
1.2.4. Tercer principio	39
1.3. Potenciales termodinámicos.....	40
1.4. Mecánica y termodinámica	44
2. REPASO DEL CÁLCULO DE PROBABILIDADES	49
2.1. Espacio muestral	49
2.2. Probabilidad condicionada	53
2.3. Postulado de equiprobabilidad a priori	56
2.4. Valores medios	58
2.5. Variables aleatorias.....	60
2.5.1. La distribución gaussiana y otros ejemplos	62
Apéndices	69
2.A. Combinatoria.....	69
2.A.1. Variaciones	71
2.A.1.1. Variaciones sin repetición	71
2.A.1.2. Variaciones con repetición	72
2.A.2. Combinaciones.....	72

2.A.2.1. Combinaciones sin repetición.....	72
2.A.2.2. Combinaciones con repetición.....	73
2.A.3. Algunos comentarios	75
2.B. Aproximación de Stirling.....	78
2.C. Métodos del término máximo	80
2.C.1. Caso continuo	80
2.C.2. Caso discreto.....	82
3. COLECTIVIDAD MICROCANÓNICA.....	85
3.1. Concepto de <i>colectividad</i>	85
3.2. Colectividad microcanónica	87
3.3. El volumen de un microestado	89
3.3.1. La partícula libre	89
3.3.2. El oscilador armónico unidimensional.....	95
3.4. Cálculo del número de estados mecánicos $\mathcal{N}(U, V, N)$	96
3.4.1. Homogeneidad.....	104
3.5. Partículas idénticas.....	110
3.5.1. Sobre la pseudoparadoja de Gibbs	110
3.5.1.1. La paradoja de Gibbs.....	112
3.5.1.2. La indistinguibilidad no es el problema.....	114
3.6. Ejemplos	119
3.6.1. El gas unidimensional ultrarrelativista	119
3.6.2. El gas de Tonks	123
3.6.3. El oscilador armónico	126
3.6.3.1. Caso clásico	126
3.6.3.2. Caso cuántico	127
3.6.4. El sistema de dos niveles.....	130
Apéndices	133
3.A. Teorema de Liouville	133
3.A.1. Transformaciones puntuales.....	136
3.B. Volumen de una hiperesfera	138
4. COLECTIVIDAD CANÓNICA	141
4.1. La energía libre de Helmholtz y el espacio muestral	141
4.1.1. Relación con la termodinámica	149
4.2. Cálculo de $\mathcal{N}(T, V, N)$	151
4.3. Fluctuaciones.....	154
4.3.1. Temperatura e irreversibilidad	156
4.3.2. El límite termodinámico	163

4.3.2.1. Condiciones para los potenciales de interacción.....	164
4.3.2.2. Existencia de la energía libre.....	168
4.3.2.3. Estabilidad termodinámica.....	173
4.3.2.4. Recapitulación	175
4.4. El teorema de equipartición	176
4.4.1. Moléculas diatómicas.....	178
4.4.2. Otras aplicaciones	183
4.5. Ejemplos	185
4.5.1. Gas ideal.....	185
4.5.2. Partículas sometidas a un campo gravitatorio	187
4.5.3. Un potencial unidimensional	193
4.5.4. Paramagnetismo de Langevin	195
4.5.5. Paramagnetismo cuántico.....	197
4.5.6. Vacantes de Schottky e intersticios de Frenkel.....	199
4.5.7. Sistema con tres niveles	202
4.5.8. Dos osciladores acoplados.....	203
4.5.9. La cremallera	205
5. TEORÍA CUÁNTICA DEL GAS IDEAL (I)	209
5.1. La matriz densidad.....	209
5.2. Partículas idénticas.....	212
5.2.1. Identidad semiclásica	213
5.2.2. Identidad cuántica	216
5.2.2.1. Funciones simétricas vs. funciones simetrizadas.....	226
5.2.2.2. ¿Son partículas?	227
5.2.3. El límite clásico.....	231
5.3. Contando estados.....	234
5.3.1. Dos partículas libres en una caja.....	243
5.4. Interacción e individualidad.....	249
6. COLECTIVIDAD GRANCANÓNICA	253
6.1. El espacio muestral	254
6.2. Relación con la termodinámica	261
6.3. Fluctuaciones.....	264
6.3.1. Densidad	264
6.3.2. Energía.....	266
6.4. Partículas idénticas.....	268
6.5. Gases en equilibrio químico	271
6.6. Equilibrio sólido-vapor	278

7. TEORÍA CUÁNTICA DEL GAS IDEAL (II)	281
7.1. El espacio de Fock.....	285
7.2. La función de partición.....	293
7.2.1. La ecuación del gas ideal.....	300
7.2.2. La estadística de Gentile.....	306
7.3. Gas de electrones libres.....	308
7.3.1. Temperatura cero.....	310
7.3.2. Temperatura diferente de cero.....	313
7.4. Gas ideal de Bose-Einstein.....	315
7.4.1. La condensación de Bose-Einstein.....	322
7.5. El límite clásico.....	326
Apéndices.....	336
7.A. Operadores creación y aniquilación en el espacio de Fock.....	336
7.B. Potencial químico y capacidad calorífica de un gas de electrones a $T \neq 0$	343
7.C. Interpretación cinética de la presión.....	347
7.D. Presión y capacidad calorífica de un gas de bosones.....	350
7.E. Gases bidimensionales.....	352
7.F. Estadística de estados vs. estadística de partículas.....	356
7.F.1. ¿Lugares o partículas?.....	357
7.F.2. Combinatoria y principio de Boltzmann.....	362
7.F.3. Estadística de estados.....	366
7.F.3.1. Complejiones.....	371
8. APLICACIONES	377
8.1. Cuerpo negro.....	377
8.1.1. El límite clásico.....	389
8.2. Cristales ideales.....	395
8.2.1. El modelo de Einstein.....	395
8.2.2. El modelo de Debye.....	397
8.2.3. Un cristal unidimensional.....	409
8.3. Gases ideales con estructura interna.....	414
8.3.1. Moléculas monoatómicas.....	415
8.3.2. Moléculas diatómicas.....	417
8.3.3. Moléculas diatómicas homonucleares.....	424
EPÍLOGO	431
BIBLIOGRAFÍA	437
ÍNDICE ANALÍTICO	443

Prólogo

Hay hombres que nunca se hartan de saber. Ningún día —dicen— se acuestan sin haber aprendido algo nuevo. Hay otros, en cambio, que nunca se hartan de ignorar. No se duermen tranquilos sin averiguar que ignoraban profundamente algo que creían saber. «¡A, igual A!», decía mi maestro, cuando el sueño eterno comenzaba a enturbiarle los ojos. Y añadía, con voz que no sonaba ya en este mundo: «¡Áteme usted esa mosca por el rabo!»

ANTONIO MACHADO

*Juan de Mairena (sentencias, donaires, apuntes
y recuerdos de un profesor apócrifo)*

Por eso pedimos a dios que nos libre de dios...

MAESTRO ECKHART

Los pobres de espíritu

Si hubiera que escoger un tema central de este libro, habría dos candidatos. Por un lado, y como es de esperar en un libro de física estadística, cómo conciliar mecánica y termodinámica, dos teorías con sus propios métodos, objetivos, principios y variables, diversos entre sí, a veces excluyentes, y con solo algunos puntos en común con los que articular el encaje. Por el otro, y en buena parte consecuencia del primero, está la cuestión de la identidad. La física estadística parte de una materia hecha de partículas elementales, idénticas por definición (si son del mismo tipo), y que aspira a obtener propiedades termodinámicas de los objetos que constituyen esas partículas fundamentales, que desaparecen en la lejanía de lo infinitamente pequeño. *Identidad* es un concepto aparentemente inocuo e incluso fácil de imaginar, pero a poco que intentemos pensarlo se muestra refractario a dejarse definir rigurosa y comprensiblemente sin entrar en contradicción. O sea, un trampantojo. Dos cosas iguales tienen que ser distintas para que podamos decir que son iguales. Vémoslas con eso —atar moscas por el rabo— es lo que hemos intentado hacer en este libro.

También nosotros tenemos nuestros problemas de identidad. Es este un texto escrito a cuatro manos y, como es lógico, no siempre hemos llegado a un acuerdo sin fisuras sobre el contenido definitivo que aparece en esta versión final que tienes delante de los ojos; pero sí hemos coincidido en no sortear ni

mucho menos disimular las dificultades, los enigmas que han quedado sin resolver, que no son pocos. Estos no siempre coinciden con lo que usualmente se considera conflictivo: algunos suelen presentarse como problemas solucionados o superados. Es por ello por lo que merece la pena tratar de librarse de prejuicios para entender lo que proponemos. En este sentido –y esperemos que no sea el único–, este libro puede aportar algo al lector interesado en física estadística. Procuramos detectar e iluminar puntos oscuros, y no soslayarlos para ofrecer una presentación más deslumbradora que brillante. Donde no ha sido posible desarrollar una fundamentación sólida y razonada hemos demarcado lo mejor que hemos podido las grietas de la estructura para aislar el origen del desajuste. Y como verás, lector, no nos hemos topado con escollos menores: significado e implicaciones de la identidad, diferencia entre el sentido cardinal y ordinal de un número, paradojas del continuo, etc. Casi nada.

A primera vista, el contenido del libro es el típico de un libro introductorio de física estadística. Sin embargo, ha quedado a medio camino entre un libro de apuntes y uno de fundamentos. Para ser considerado del primer tipo, hay más discusión conceptual de lo habitual. Y para ser considerado del segundo, le falta una buena dosis de rigor matemático. Pensamos que nada de esto tiene por qué ser un problema: se tiene a los estudiantes demasiado acostumbrados a recibir acríticamente conceptos sofisticados, enrevesados, y hasta contradictorios, como para no promover más discusiones teóricas en los cursos introductorios, y dejar de lado el pragmatismo del «calla y calcula». Y por otro lado, el rigor de un aparato matemático blindado y sellado paraliza no pocas veces un análisis razonado y razonable de los fundamentos de las teorías científicas. Como decía Feyerabend –refiriéndose a la filosofía de la ciencia–, la sofisticación excesiva de un planteamiento teórico evita muchas veces percibir errores de bulto que se hallan en los cimientos. Pero que nadie se asuste: los resultados finales que hemos obtenido, las fórmulas, no difieren demasiado de lo habitual. Sí el camino seguido y, de rebote, el significado e implicaciones que les atribuimos. Así, el lector a quien este ensayo puede interesar no será ni un estudiante que únicamente busca aprender los rudimentos metodológicos de la física estadística –para eso ya hay otros libros mejores–,¹ ni un especialista con ansias de fundamentar mecánica y matemáticamente de manera limpia, redonda y definitiva los procesos térmicos.

Abrimos el volumen con unos capítulos de repaso (1 y 2) de termodinámica y probabilidad en los que enfatizamos los puntos pertinentes para los capítu-

1 Por ejemplo, véanse las referencias [35, 49, 55].

los siguientes. Especialmente relevante es lo que atañe a la termodinámica, pues ya hemos dicho al comenzar el prólogo y no dejamos de insistir en todo el libro en lo que constituye el problema central de la física estadística: la inconmensurabilidad entre las explicaciones mecánicas y térmicas. Fruto de esa tensión nacen los métodos estadísticos que, como su nombre indica, beben del cálculo de probabilidades. Una vez hecho el repaso, entramos en materia y acometemos, como es habitual, la construcción de la colectividad microcanónica, donde los problemas que conlleva la identidad de las partículas elementales aparecen por primera vez en toda su crudeza (capítulo 3). Veremos cómo la termodinámica impone sus leyes. En este capítulo apenas tocamos la mecánica cuántica, que reservamos para las colectividades canónica y grancanónica. En efecto, en estas dos colectividades, además de la estadística de Maxwell-Boltzmann (capítulos 4 y 6), presentamos un tratamiento detallado de la *identidad* siguiendo de cerca los postulados de la mecánica cuántica, enfoque que en muchos aspectos se aparta de lo que puede encontrarse en los libros de referencia (capítulos 5 y 7). Argumentamos que en ese marco cuántico el concepto de *partícula* se enturbia hasta desaparecer. El límite clásico consistirá justamente en poner de manifiesto la diferencia entre aproximaciones clásicas, con partículas, y cuánticas, donde es preciso operar con funciones de onda. Evidenciaremos esas incompatibilidades desde un punto de vista puramente estadístico con dos categorías excluyentes: la *estadística de partículas* y la *estadística de estados*. Son aproximaciones matemáticas muy diversas que contienen las versiones de la identidad que se desprenden de la mecánica clásica y la mecánica cuántica, respectivamente. Y finalmente, cerramos con unas pocas aplicaciones típicas—cuerpo negro, cristales ideales y moléculas diatómicas— donde seguimos discutiendo y matizando algunos de los asuntos que hemos ido analizando con anterioridad (capítulo 8).

Al final del libro hemos añadido un epílogo que bien puede leerse al final o al principio, al acabar este prólogo. En él hemos resumido, a modo de conclusiones provisionales, los resultados que consideramos más llamativos o sobre los que queremos llamar la atención. Y es que como no hemos querido perder de vista la posibilidad de que este texto sirva de manual introductorio de física estadística, no pocas veces han quedado ocultos en la espesura de formalismos hartamente conocidos. Así, el epílogo no consiste en un sumario, sino en un subrayado de los aspectos que consideramos más novedosos e interesantes de este libro.

Antes de terminar, una advertencia sobre el uso que hacemos del símbolo *. Cuando aparezca a la izquierda de una letra, queremos indicar que la expresión o magnitud a la que acompaña no es correcta—como en $*E = mc^3$, por ejemplo—, y en las líneas inmediatamente posteriores a la que contenga la expresión

con asterisco se explicará por qué. Esperamos que cuando esto ocurra se entienda que esta solución –escribir una expresión errónea para desmentirla a continuación– resulta la más clara y comprensible para transmitir lo que queremos decir. En general, la redacción del libro no ha sido nada fácil. Nos las hemos tenido que ver con ejércitos de índices alfabéticos, numéricos, alfanuméricos, mudos, de todos los tipos. Confiamos haber salido mínimamente airosos, pues siendo uno de los temas centrales del libro el de la identidad, también lo es el de etiquetar y ordenar. Como decíamos al comenzar el prólogo, no es sencillo ser claro y riguroso a la vez. Para ello, en algunas ocasiones –las menos– también hemos desplazado a los apéndices algún desarrollo matemático especialmente farragoso que entorpecía en exceso el hilo de la explicación.

La bibliografía que presentamos no pretende ser completa. Eso sí, citaremos no solo textos y artículos modernos de referencia sobre los temas en cuestión, sino también algunas obras originales pertenecientes a los años del nacimiento de la disciplina, por ejemplo de Joule o Einstein. Sin embargo, nuestro interés y dedicación por la historia de la física no convierte este libro en un libro de historia, pues no ha sido esa nuestra intención. Esa complicada tarea de hacer un monográfico sobre física estadística que conjugue física e historia lo dejamos para más adelante o, directamente, para otros más voluntariosos.

Y acabamos esta breve introducción como hemos acabado el libro: por la sencilla razón de que hay que acabar. Sabemos que desde el mismo momento que lo entreguemos a la imprenta veremos secciones que nos gustaría cambiar, frases que reformular, párrafos que añadir, otros que suprimir. Pero un día u otro había que acabar. Esto que presentamos aquí dista mucho de ser la versión definitiva. Pero sí es la última, a día de hoy.

Agradecemos a Luis Navarro el haberse leído un primer borrador de este libro, y haber sugerido cambios no menores que, sin duda, lo han mejorado.

En este capítulo haremos un breve repaso de algunos conceptos fundamentales de la termodinámica.¹ No olvidemos que originalmente la mecánica estadística no era más –ni menos– que un intento de obtener una descripción mecánica del equilibrio térmico y de las propiedades térmicas de los objetos. Aunque con el tiempo haya trascendido ese cometido, aplicándose actualmente a sistemas muy diversos, nos limitaremos a su misión original. Si la fundamentación mecánica de la termodinámica es posible o no, y de cuáles son las hipótesis adicionales que hay que idear, es lo que iremos discutiendo en los siguientes capítulos. En este, vamos a repasar las ideas básicas de la termodinámica a las que haremos referencia y que consideramos que hay que tener presentes para seguir nuestros comentarios y desarrollos posteriores. No es un repaso exhaustivo, sino selectivo.

1.1. SISTEMAS TERMODINÁMICOS

Con *sistema termodinámico* designaremos un sistema físico en equilibrio (termodinámico) incluyendo las condiciones del laboratorio que determinan su estado. Así, un sistema termodinámico es inseparable de las variables que lo caracterizan: su volumen, su temperatura, etc.

1.1.1. Paredes y ligaduras

La descripción de un sistema termodinámico requiere la especificación de las paredes que lo separan del entorno y que proporcionan las condiciones de contorno o condiciones del laboratorio que lo definen. Como los procesos que

¹ Nuestra referencia principal es el libro de H. B. Callen [12]. También el de M. W. Zemansky y R. H. Dittman [86], y el librito-resumen de P. Atkins [2].

tienen lugar suelen ir asociados a la redistribución de alguna cantidad entre diversos sistemas, clasificaremos las paredes según permitan o no estas redistribuciones. Consideraremos, fundamentalmente:

- la *pared adiabática*, que no permite el paso de calor;
- la *pared diatérmica*, que sí permite el paso de calor;
- la pared (*im*)*permeable*, que (no) permite el intercambio de sustancias, y
- la *pared móvil*, que permite cambios de volumen.

Más abajo volveremos sobre los conceptos de *calor* y *trabajo*: cómo definirlos o, al menos, cómo medirlos.

1.1.2. Parámetros internos vs. parámetros externos

Hemos dicho que un sistema termodinámico viene caracterizado por las condiciones del laboratorio. Llamaremos a esas condiciones parámetros *externos*. Cuando estos son modificados (por ejemplo mecánica, eléctrica o magnéticamente), cambian el estado del sistema. Se trata de campos externos, y también se las conoce como *coordenadas generales de desplazamiento*. Por otro lado, tenemos los parámetros *internos*, que quedan determinados por el estado de equilibrio del sistema para unos valores dados de los parámetros externos. Entre los parámetros internos siempre hay uno puramente térmico: o la temperatura T o la entropía S .

Qué variables (volumen, número de partículas, presión, etc.) son parámetros externos y cuáles son internos depende de la forma en que aislemos el sistema del exterior. Es decir, que una cierta magnitud no es, per se, un parámetro interno o externo. Depende de las condiciones del laboratorio que definan el sistema termodinámico. Por ejemplo, en un sistema con una pared rígida el volumen es un parámetro externo, y la presión un parámetro interno. En cambio, para un sistema con una pared móvil ocurre a la inversa.

1.1.3. Parámetros intensivos vs. parámetros extensivos

Los parámetros termodinámicos también se clasifican en *intensivos* y *extensivos*. La extensividad implica que el parámetro es proporcional al tamaño del sistema (volumen y/o número de partículas). Así, si ampliamos (o reducimos)

el tamaño del sistema multiplicando su volumen V y su número de partículas N por $\lambda (> 0)$, de manera que el cociente se quede igual,²

$$\frac{N}{V} = \rho,$$

todos los parámetros extensivos del sistema se multiplicarán por un factor λ , si el sistema está en equilibrio. Esto es lo que le pasa, por ejemplo, a la energía interna U o a la entropía S . El cociente entre dos magnitudes extensivas es una magnitud intensiva (por ejemplo: U/N , V/N). Si estando en equilibrio multiplicamos por λ el tamaño de solo una parte del sistema, seguiremos teniendo un sistema con igual ρ , pero con N , V y todos los parámetros extensivos mayores, si $\lambda > 1$, pero en un factor menor que λ . Notemos que para que se dé esta propiedad hay que negligir los efectos de superficie: solo consideramos el volumen, no posibles efectos relacionados con la interacción del sistema con las paredes del recipiente que lo contiene (su área no queda multiplicada por λ).

Además, si tenemos un sistema formado por dos subsistemas, diremos que los parámetros extensivos de cada uno de ellos son aditivos respecto al sistema total, o sea, que el valor total del parámetro extensivo es la suma de los valores que adopta en cada subsistema. El concepto de extensividad es más restrictivo que el de aditividad. Veremos que si consideramos un sistema formado por dos subsistemas que no están en equilibrio termodinámico entre sí, al multiplicar el tamaño solo de una de las partes por un factor λ , el sistema resultante no tiene por qué tener las mismas variables extensivas multiplicadas por un factor. En un caso así la entropía es aditiva pero no extensiva. Discutimos esto con detalle en la sección 1.2.3.1.

Por oposición, los parámetros intensivos son siempre independientes del tamaño del sistema, y no les afecta para nada la ampliación o reducción del volumen y el número de partículas en un factor λ . Algunas de estas magnitudes son, por ejemplo, la temperatura T y el potencial químico μ .

Sí, por ejemplo, construimos un sistema a partir de dos sistemas idénticos (termodinámicamente) con igual (N, V, T) , el nuevo sistema tendrá $(2N, 2V, T)$. Esto es, la misma temperatura a pesar de doblar la energía. Esta propiedad, que define una clase de equivalencia entre sistemas —el tamaño no importa—, es una de las más exclusivamente termodinámicas, y veremos que su transposición al ámbito de la mecánica tiene fuertes implicaciones.

² En termodinámica no hace falta identificar N con el número de partículas, sino que puede ser el número de moles o, en general, la cantidad de sustancia dada en una medida arbitraria. Por comodidad, y sin olvidar esto, nosotros de momento la identificaremos con el número de partículas.

1.1.4. Tipos de sistemas termodinámicos

Un sistema termodinámico monocomponente en equilibrio viene definido, como mínimo, por tres variables extensivas o dos intensivas. Por ejemplo, consideremos:³

- Un sistema *aislado*, *isocórico* y *cerrado*. En este caso la energía interna U es constante, el volumen V también y N también. Es decir, que en este tipo de sistemas controlamos las variables U , V y N , que son por tanto los parámetros externos.
- En un sistema *isotérmico*, *isocórico* y *cerrado* tenemos control sobre las variables T , V y N . En este caso tenemos dos variables extensivas y una intensiva, lo que es equivalente a tener dos intensivas: T y N/V . Para ello hay que recordar la relación termodinámica de Gibbs-Duhem, que relaciona los tres parámetros intensivos de un sistema homogéneo (monocomponente), y es una consecuencia directa de las propiedades matemáticas que la extensividad impone a las funciones termodinámicas. Aunque la deduciremos más abajo a partir de primeros principios (*cf.* sección 1.2.3), conviene presentarla ahora. Se escribe:

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (1.1)$$

(s es la entropía intensiva S/N , y v el volumen intensivo, V/N). En definitiva, lo que nos dice esta ecuación es que de estas tres variables, en equilibrio termodinámico, solo dos de ellas son independientes.

- En un sistema *isotérmico*, *isobárico* y *cerrado* los parámetros externos son T , p y N . En este caso, por (1.1), la variable N se puede considerar superflua para el establecimiento del equilibrio, pues fijada T y p todo lo demás viene determinado.
- En uno *isotérmico*, *isocórico* y *abierto* tenemos, como parámetros externos, T , V y μ , pues supondremos que un sistema abierto está en contacto con un *reservoir*⁴ de partículas que mantiene constante el potencial químico μ .

³ Términos como *isocórico* o *isotérmico* se aplican usualmente a procesos, no a sistemas. En lo que sigue nos tomaremos la libertad de hablar, por ejemplo, de *sistemas isocóricos* cuando controlemos su volumen V .

⁴ *Reservoir* es un término que se utiliza habitualmente en termodinámica y mecánica estadística. Significa una reserva, una fuente —teóricamente— ilimitada, ya sea de partículas —como en este caso— de energía, o de otra magnitud.

En este tipo de sistemas la variable extensiva V no aporta ninguna información nueva respecto al estado del sistema, si μ y T son conocidas.

1.2. PRINCIPIOS DE LA TERMODINÁMICA

Hagamos ahora un breve repaso de los principios de la termodinámica, poniendo énfasis en los puntos que nos veremos obligados a considerar más pausadamente cuando miremos de proveerlos de unos cimientos mecánicos.

1.2.1. Principio cero

Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero están también en equilibrio térmico entre sí. Diremos que dos sistemas están en equilibrio térmico cuando han estado separados por una pared diatérmica (una pared que deja pasar el calor) durante un tiempo suficiente. El tiempo suficiente para que ya no haya intercambio neto de calor entre ellos y ninguno de los dos subsistemas experimente ningún cambio. Por consiguiente, este principio establece que, si de dos sistemas A y B en equilibrio térmico entre sí ponemos uno de ellos (A) en contacto térmico con un tercero C , y estos dos están también en equilibrio térmico, entonces B y C también están en equilibrio. Esquemáticamente:

$$\left. \begin{array}{l} A, B \text{ en equilibrio} \\ A, C \text{ en equilibrio} \end{array} \right\} \Rightarrow B, C \text{ en equilibrio} \quad (1.2)$$

Aceptado esto, hace falta definir un parámetro que nos diga si dos sistemas están o no en equilibrio térmico: si lo están A y B , tendrán el mismo valor de este parámetro. Si A también está en equilibrio con C , C tendrá el mismo valor de este parámetro que A y, por tanto, que B . Denominaremos a este parámetro temperatura del sistema. Como hemos dicho antes, es un parámetro intensivo.

Fijémonos en la circularidad del principio cero: definimos el equilibrio térmico con la ayuda de la temperatura (es la variable que no varía en equilibrio térmico), y definimos la temperatura con ayuda del concepto de *equilibrio térmico*. La necesidad de dotar a los conceptos térmicos de un fundamento mecánico es, en parte, un intento de escapar de esta circularidad.

¿Y cómo se mide la temperatura? Pues con objetos que posean una *propiedad térmica* que podamos medir: volumen, presión, resistencia, voltaje, etc.

Esto es lo que llamamos *termómetro*.⁵ Es importante ver que hay que mantener constantes el resto de las propiedades para que en la medida de lo posible el termómetro solo mida variaciones de la propiedad termométrica elegida. En los ejemplos que hemos dado, mantendremos constante la presión, el volumen, el voltaje o la intensidad, por ejemplo. Una vez tenemos el termómetro, lo ponemos en contacto (térmico) con el sistema del que queremos medir la temperatura, y esperamos a que se llegue al equilibrio.

Queda clara la arbitrariedad de la escala de temperaturas: diferentes termómetros nos darán diferentes escalas de temperatura. Uno de los más usados para calibrar es el termómetro de gas ideal. Se basa en la medida de la presión de un gas manteniendo su volumen constante. Además de ser muy preciso, tiene el atractivo de no depender del gas utilizado (aunque solo en un cierto rango). En efecto, en ciertas condiciones, no lejanas de las *condiciones normales*, muchos gases cumplen la misma ecuación de estado. A partir de ahí se establece una relación lineal entre la presión y la temperatura que acaba definiendo a esta última ($p \propto T$). Tomando como punto de calibrar T_0 :

$$T = T_0 \frac{p}{p(T_0)}.$$

1.2.2. Primer principio

El primer principio de la termodinámica que se formuló fue el primer principio o principio de conservación de la energía. Cuando posteriormente se vio la necesidad de postular la existencia del equilibrio térmico, no se quiso renombrar o reenumerar el primer principio, y es por ello por lo que se acuñó la expresión *principio cero*.⁶

El primer principio nos ha de servir para definir (o al menos intentarlo) los conceptos de *calor*, *trabajo* y *energía interna*. El problema es que el concepto *energía*, en abstracto, no está definido. Cuando pensamos en energía, pensamos en un tipo concreto, o sea, en la palabra «energía» seguida de un calificativo: *energía cinética*, *energía potencial*, *energía nuclear*, etc. Cada uno de estos términos tiene una definición más precisa, aunque solo sea operacional.

⁵ Etimológicamente, el termómetro es el aparato que mide el calor. Y es que la posterior distinción entre calor y temperatura fue una de las ideas que promovieron la emergencia de una teoría de los procesos térmicos. Véase, a este respecto, la referencia [65].

⁶ Para una historia de la termodinámica puede consultarse [13, 78].