

CBPF-NF-053/87

CONSIDERACIONES CRITICAS DE LOS FUNDAMENTOS DE LA
MECANICA ESTADISTICA: NUEVA SOLUCION AL
PROBLEMA ERGODICO*

por

Felix Cernuschi⁺

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/CNPq
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

⁺Facultad de Ingeniería
Universidad de Buenos Aires
Paseo Colón 850
1063 Buenos Aires
Argentina

*Parte deste trabalho foi tema da conferência proferida pelo autor, por ocasião da homenagem que lhe foi prestada pelo CBPF, no dia 29 de julho de 1987.

Summary

A representative ensemble of gaseous systems of equal macroscopic values does not represent enough knowledge to define precisely the state of some system of interest as a function of time. Each member of the ensemble may be in a very great number of different states. On account of the incompleteness of the specifications defining the states of each system of the ensemble, it is not possible to construct the foundations of statistical mechanics on only the exact and deterministic principles of classical mechanics.

The molecules of a gas move in all directions with great velocity, about 10^5 cm/sec and each one produces about 10^{11} collisions per second with other particles and strikes the walls of the vessel; therefore it is impossible to predict their trajectories, which follow irregular zig-zag courses. Consequently the representative point of a close and isolated system in Γ space cannot have a continuous and derivable path, as it is admitted in the quasi-ergodic theorem. For this reason we infer that the hypothesis by which the generalized operator of hydrodynamics is applied to the density of a "fine dust" of representative points of systems of an ensemble in any element of phase space, is not correct. Those points are not material ones, but mathematical points; and it is not impossible, though it is extremely improbable, that two or more of such points coincide in an instant of time, if the number of systems in the ensemble is great enough, and a short lapse later they are far apart from each other. We think that from the physical point of view, those points in phase space would have a rather turbulent behaviour. Consequently we shall avoid to use Liouville's theorem in our endeavour to find the foundation of classical statistic mechanics.

The quasi-ergodic theorem of George D. Birkhoff is undoubtedly a masterpiece in mathematics; but from the physical point of view we think that it is objectable. This theorem is established on the existence of measure-preserving transformations of a set of points into itself. This implies in its physical application the acceptance of Liouville's Theorem. We indicate why this theorem is not on a solid physical basis. Birkhoff's theorem, if we consider it valid in Physics, would demonstrate, in general, the equality between the time average and the space average in the accessible Γ space, but this result is secured for an extremely long time, while it is only necessary a very short period of time to obtain the corresponding results experimentally.

The fundamental theorems of statistical mechanics are deduced using the deterministic and reversible laws of classical mechanics, ignoring the role played by the hazardous, intensive and completely unforeseen collision amongst the particles of the fluid system considered.

We show that Boltzmann's famous principle -which expresses entropy as proportional to the logarithm of the number of "complexions" that the state of an isolated system has at a given time - is equivalent to the definition of entropy given by Shannon's theory of information.

R. C. Tolman in his book "The Principles of Statistical Mechanics" points out that on the only basis of the rigorous, deterministic and reversible laws of classical mechanics it is not possible to set up on a permanent basis the guiding principles of statistical mechanics. He considers necessary to introduce some postulate as to a priori probabilities. For this purpose he introduces "the hypothesis of equal a priori probabilities for different regions of the phase space that correspond to extensions of the same magnitude".

Tolman generalized Boltzmann H-theorem valid in Γ phase space, employing Liouville's theorem. We obtain a similar generalization without using Liouville's theorem.

With the mentioned generalized H-theorem and information theory we prove the above mentioned Tolman's hypothesis as to a priori probabilities. If we divide the accessible Γ space, of the representative point $P(t)$ of a close and isolated system, in \mathcal{N} cells of equal measure, at equilibrium, we prove that each cell has the probability $1/\mathcal{N}$ of being occupied by the representative point $P(t)$ of the system; and that $p_{ij} = p_{ji}$ i.e. the probability of passing from cell i to cell j , at equilibrium, equals the reverse transit.

Our conclusion ensures that the time average of a function of the coordinates q and conjugate momenta p of the particles of a system, at equilibrium with constant energy E , is equivalent to the average over the accessible phase space.

Key-words: Teorema de Liouville; Teorema de Poincaré; Teorema de Birkhoff.

I - INTRODUCCION

Nos proponemos analizar críticamente los teoremas que sirven de base a la fundamentación de la mecánica estadística clásica y contribuir a presentar una base alternativa, liberada de las objeciones que formulamos en este trabajo, que sea el fundamento de dicha mecánica.

Con tal intento comenzamos haciendo una presentación de los conceptos básicos en que se fundamentan los teoremas de Liouville, de Poincaré y de Birkhoff, para luego puntualizar algunos aspectos no satisfactorios desde el punto de vista de los supuestos físicos que involucran.

Se puntualiza que las demostraciones matemáticas de Poincaré y de Birkhoff son ingeniosas, elegantes y correctas. Consecuentemente, las objeciones que se pueden hacer a estos teoremas con respecto a sus aplicaciones físicas, deben ser transferidas a al teorema de Liouville que tácitamente se toma como postulado en ellos. Por lo tanto hacemos algunas observaciones al teorema de Liouville y prescindimos del mismo en la formulación que hacemos, en la parte final de este trabajo, de un teorema que sirve de base a la mecánica estadística.

Se indica que el teorema cuasi-ergódico de Birkhoff asegura que casi siempre el promedio temporal del punto representativo, de un sistema de partículas aislado, en el espacio de la fase accesible de energía constante, coincide con el promedio espacial en la correspondiente hipersuperficie en el espacio Γ . Pero el tiempo que se requiere para el promedio es enormemente grande con respecto a la edad del universo, como lo demostró Boltzmann al comentar el teorema de Poincaré. La objeción de Boltzmann también es válida para el teorema de Birkhoff. Ese enorme lapso crea una gran paradoja frente al tiempo requerido, en muchos casos una fracción de segundo, para determinar el promedio temporal experimentalmente de funciones de las coordenadas canónicas de un sistema de partículas en equilibrio. Por otra parte, sobre la base exclusiva de la mecánica hamiltoniana, en la que es válida el principio de la reversibilidad, si un cambio se produce en un sistema en un sentido, resulta igualmente posible el inverso. Consecuentemente, es imposible demostrar con el empleo exclusivo de las leyes de riguroso determinismo de la mecánica clásica, la irreversibilidad de los procesos macroscópicos a partir de la reversibilidad de los procesos microscópicos. Este aparente enigma, como la anterior paradoja, se aclaran con los importantes trabajos de Boltzmann, quien considera como fundamentales, en el estudio de los gases, los choques entre partículas, los que determinan los cambios rápidos y dirigidos hacia el estado de equilibrio en todo sistema aislado.

Se analiza el famoso e importantísimo teorema H de Boltzmann que demuestra la irreversibilidad en los procesos macroscópicos, sobre la base de la reversibilidad de los procesos microscópicos y de su célebre "stosszahlensatz". Es decir, se deduce el segundo principio de la termodinámica para un sistema de partículas aislado que constituye un gas.

R. C. Tolman generaliza el teorema H de Boltzmann, haciéndolo aplicable al espacio de la fase Γ , utilizando el teorema de Liouville. Obtenemos una generalización equivalente prescindiendo del teorema de Liouville.

Tolman objeta el teorema cuasi-ergódico, aunque admite válido el teorema de Liouville, al que consideramos responsable de las críticas que hemos hecho, desde el punto de vista físico, al teorema de Birkhoff. Tolman considera que la mecánica estadística requiere un hipótesis fundamental¹: la igualdad de las probabilidades a priori para las regiones de igual medida en el espacio de la fase Γ .

Sobre la base de la generalización del teorema H de Boltzmann, que hemos mencionado más arriba, obtenemos como teorema la hipótesis que, según Tolman, requiere la mecánica estadística. Según la hipótesis a priori de Tolman la igualdad de probabilidades de cualquier recinto de igual medida en el espacio Γ , es cierta siempre. Demostramos que esa igualdad se establece solamente cuando el sistema de interés alcanza su estado de equilibrio.

II - 1 TEOREMA DE LIOUVILLE

Con el objeto de concretar mejor nuestras observaciones críticas a este teorema, comenzaremos por indicar los principales pasos de su demostración.

De acuerdo con Gibbs, llamamos: a un gas constituido por n partículas en un volumen V y en equilibrio a temperatura y presión constantes un sistema cerrado y aislado; y \mathcal{N} de tales sistemas un "ensemble". Si las partículas tienen simetría esférica y sin grados internos de libertad, el estado de un sistema se determina por $3n$ coordenadas de configuración $(q_1(t), q_2(t), \dots, q_{3n}(t))$ y $3n$ componentes de los momentos $(p_1(t), p_2(t), \dots, p_{3n}(t))$. El espacio de $6n$ dimensiones definido por las coordenadas indicadas se llama el espacio de la fase Γ del sistema. Un punto

$$P(t) = P [q_1(t), q_2(t), \dots, q_{3n}(t); p_1(t), p_2(t), \dots, p_{3n}(t)] \quad \text{II(1)}$$

representa en el espacio Γ un estado detallado del sistema en el instante t .

El hamiltoniano del sistema se expresa:

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^{3n} \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1, q_2, \dots, q_{3n}) \quad \text{II (2)}$$

siendo $V(q_1, q_2, \dots, q_{3n})$ la energía potencial del sistema.

Se supone que el futuro y el pasado de todo punto $P(t)$ representativo del sistema de interés en Γ , está determinado por las ecuaciones de Hamilton:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad ; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i=1, 2, \dots, 3n) \quad \text{II (3)}$$

Como la energía de cada sistema es constante, el punto representativo deberá moverse en la hipersuperficie $H(q, p) = E$, con las condiciones que las partículas se mueven en el volumen V del recipiente y que la cantidad de movimiento en las direcciones x, y, z del recipiente deben satisfacer al principio de conservación de la cantidad de movimiento:

$$\sum_{i=1}^m p_{i,x} = 0 \quad ; \quad \sum_{i=1}^m p_{i,y} = 0 \quad ; \quad \sum_{i=1}^m p_{i,z} = 0 \quad \text{II (4)}$$

Las ec. II(3) son invariantes al invertir la dirección del tiempo. Por lo tanto, si se conocen las coordenadas del punto $P(t)$ en un determinado instante en el espacio de la fase Γ todo el futuro y el pasado de ese punto queda rigurosamente determinado por las ecuaciones II (3).

Supongamos que los \mathcal{N} sistemas del "ensemble", siendo \mathcal{N} muy grande, tienen sus respectivos puntos representativos distribuidos en la hipersuperficie $H(p, q) = \text{constante}$, que a su vez está limitada por las condiciones II (4); y que,

$$\rho(p, q, t) d\Gamma \quad \text{II (5)}$$

sea el número de puntos en el tiempo t contenidos en el elemento $d\Gamma$ en el entorno del punto $(p_1, p_2, \dots, p_{3n}; q_1, q_2, \dots, q_{3n})$

El teorema de Liouville expresa que:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3n} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} \right) = 0 \quad \text{II (6)}$$

Para demostrar este teorema se supone que los puntos representativos de los sistemas del "ensemble" se comportan en la hipersuperficie como un fluido al que se le puede aplicar la ecuación de continuidad de la fluidodinámica. Admitiendo esta hipótesis, podemos escribir:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \sum_{i=1}^{3n} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) + \sum_{i=1}^{3n} \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = 0 \quad \text{II (7)}$$

En base a las ecuaciones canónicas II (3), tenemos:

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial p_i}{\partial p_i} = 0, \quad i=1,2, \dots, 3n \quad \text{II(8)}$$

Por lo tanto:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3n} \left(\frac{\partial p}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial p}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 \quad \text{II(9)}$$

Esto significa que el "fluido" formado por puntos representativos de sistemas de "ensemble" es incompresible y que, por lo tanto, el volumen, en el espacio Γ , que ocupan dichos puntos en el instante t , es invariante durante todo el tiempo pasado y futuro.

II- 2 OBSERVACIONES CRITICAS AL TEOREMA DE LIOUVILLE

Concretaremos nuestras observaciones al teorema de Liouville en los siguientes puntos:

a) La demostración de este teorema se basa fundamentalmente en las ecuaciones II (2) y II (3). Recordemos que la finalidad de toda teoría científica es proporcionar una descripción, lo más completa posible de las características fundamentales de los fenómenos o procesos estudiados. Indiscutiblemente los rápidamente repetidos y fortuitos choques, alrededor de 10^{11} por partícula por segundo, constituyen la característica más saliente de un fluido. Cada choque entre dos partículas es una transformación matemática que cambia bruscamente un par de vectores (\vec{V}_i, \vec{V}_j) en (\vec{V}'_i, \vec{V}'_j) . Desviaciones infinitesimales en la dirección de una partícula pueden impedir o producir un choque con cambios notables en las trayectorias de un enorme número de otras partículas. Consecuentemente, en un gas es imposible determinar las coordenadas q y los momentos p en función del tiempo; y las ecuaciones de Hamilton, II (3), pierden en este caso sentido físico. Lo único que podemos determinar, dentro de cierto margen de error inevitable, es que el hamiltoniano, II (2), es constante. Por supuesto, lo expresado no implica que las ecuaciones de Hamilton no sean correctas, sino que no corresponde su aplicación a casos típicos de indeterminación y de probabilidad como son las trayectorias de las partículas de un gas.

b) En su formulación y demostración no aparece mención alguna a la sección eficaz de choque de las partículas. La demostración que hemos dado se aplica por igual a un gas irreal integrado por

partículas con radio de choque nulo, por meros puntos materiales, que a partículas reales que tienen una sección eficaz de choque medible. En el primer caso el número de choques entre partículas se reduciría enormemente, no se podrían evitar los choques contra paredes del recipiente que las contiene ; en el segundo caso los choques por cada partícula y por segundo son del orden indicado en (a) Pero para el teorema de Liouville ambos casos son iguales, lo que resulta inadmisibile.

c) De las ec. II (2) y II (3) se infiere que el punto $P(t)$, representante de un sistema en el espacio Γ en un instante t , describiría una curva continua y derivable en todos sus puntos. De ser cierto esto resultaría que la trayectoria de cada una de las n partículas, que integran un sistema, se movería en su correspondiente recipiente, según una trayectoria continua y derivable para todo $-\infty < t < +\infty$. Esta conclusión es obviamente incorrecta. Las colisiones entre partículas de un gas representan procesos en los que se satisface perfectamente la definición del azar de H. Poincaré¹: "pequeñísimas variaciones incontrolables de las causas producen grandes, variados e impredecibles efectos"

d) En la ec. II (6) se aplica la ecuación de continuidad de fluidodinámica a un conjunto de puntos $P(t)$ representantes del "ensemble" en el espacio de la fase. Esta hipótesis nos sugiere las siguientes observaciones:

1) Los puntos $P(t)$ son puntos matemáticos, sin masa. Por ejemplo, es posible, si el número de sistema del "ensemble" es suficientemente grande, aunque muy poco probable, que los puntos representativos de dos o más sistemas coincidan en un determinado instante. Eso significaría que dos o más sistemas tuvieran sus partículas, en sus respectivos recipientes, en idénticas posiciones y con iguales velocidades en un instante. Tal acontecimiento constituiría un evento muy raro, cuya probabilidad pequeñísima se puede calcular, pero no imposible. Consecuentemente, el "fluido" de Liouville no puede ser absolutamente incompresible.

2) Entre los puntos P que se encuentren en un determinado instante en un sector $\Delta\Gamma$, de la superficie de energía constante en el espacio de la fase, no existe ninguna conexión física. El movimiento de cada punto en cada instante depende exclusivamente de los azarosos choques entre partículas que se produzcan en el respectivo recipiente y no depende en absoluto de los que se produzcan en los otros recipientes correspondientes a puntos vecinos en $\Delta\Gamma$.

3) La permanencia de un fluido en régimen estacionario se debe a la viscosidad. La viscosidad, en los fluidos reales, aparece cuando se produce una deformación tangencial para oponerse a ella. El "fluido" de Liouville, por lo indicado en el precedente

párrafo (2), no tiene viscosidad. El coeficiente de Reynolds es inversamente proporcional al coeficiente de viscosidad y cuando supera cierto valor el fluido entra en régimen turbulento. Al "fluido" de Liouville le correspondería un valor infinito de coeficiente de Reynolds; un movimiento de sus partículas totalmente caótico, al que no se puede aplicar las ecuaciones de la fluidodinámica. Esta conclusión es concordante con lo expresado en los anteriores párrafos (1) y (2).

Por las observaciones expuestas nos proponemos evitar la aplicación del teorema de Liouville y de aquellos teoremas que se basen en él, en la formulación de los fundamentos de la mecánica estadística clásica.

III - TEOREMA DE POINCARÉ

Es interesante analizar el famoso teorema de recurrencia de H. Poincaré que se basa en el teorema de Liouville.

Sea $(\Delta\Gamma)_0$ una pequeña región del espacio de la fase, de medida no nula, correspondiente a sistemas de energía constante de n partículas; $(\Delta'\Gamma)_0$ un subconjunto de $(\Delta\Gamma)_0$, de medida no nula σ , integrado por todos los puntos que nunca volverán a $(\Delta\Gamma)_0$. Consideremos la sucesión en el tiempo de subconjunto $(\Delta'\Gamma)_0$, cuya medida en base al teorema de Liouville, se mantiene constante. Tomemos un intervalo de tiempo Δt tal que $(\Delta\Gamma)_0$ y $(\Delta'\Gamma)_0$ no tengan puntos comunes. De esto se infiere que todas las sucesivas posiciones, a intervalo Δt , del subconjunto $(\Delta'\Gamma)_0$ tendrán intersecciones nulas; en efecto si, por ejemplo, $(\Delta'\Gamma)_0$ y $(\Delta'\Gamma)_{s+l}$ tienen puntos comunes, también tendrán puntos comunes, en base al teorema de Liouville, $(\Delta'\Gamma)_0$ y $(\Delta'\Gamma)_l$, después de un tiempo $l\Delta t$. Esto contradice la hipótesis de que $(\Delta'\Gamma)_0$ es el subconjunto de puntos de $(\Delta\Gamma)_0$ que no retornan al mismo. Consecuentemente todos los conjuntos $(\Delta'\Gamma)_0$ tienen igual medida y no se superponen. Por lo tanto, si la medida de cada $(\Delta'\Gamma)_0$ no es nula, la superficie del espacio de la fase Γ debería ser infinita, pero como es finita la medida de $(\Delta'\Gamma)_0$ debe ser nula. Consecuentemente, salvo un conjunto de puntos de medida nula, los puntos del conjunto $(\Delta\Gamma)_0$ vuelven al mismo después de un tiempo finito.

Boltzmann², como crítica al teorema de Poincaré, calculó el tiempo medio para que las 10^{19} partículas de un centímetro cúbico de gas, con la velocidad media de $5 \cdot 10^4$ cm seg⁻¹ vuelvan a encontrarse en las mismas posiciones en el espacio de la fase μ , salvo errores en las coordenadas x, y, z no superiores a 10^{-5} cm, y en las componentes de las velocidades v_x, v_y, v_z meno-

res o iguales a 10^2 cm seg^{-1} . El valor hallado por Boltzmann es mayor a $10^{10^{14}}$ años. Como la edad del universo es del orden de 10^{10} años, resultaría que el tiempo necesario en promedio para que el punto imagen de un sistema en el espacio de la fase vuelva a un entorno del punto de partida sería enormemente superior a la edad del Universo, y ese sería el tiempo que tendría que esperar Poincaré, según Boltzmann¹, para que se termine su ciclo semiperiódico.

IV -1. HIPOTESIS ERGODICA Y EL TEOREMA DE BIRKHOFF

La primera hipótesis ergódica suponía que el punto $P(t)$, representativo de un sistema cerrado y aislado en el espacio de la fase, pasaba por todos los puntos de la hipersuperficie de energía constante. Esta hipótesis es falsa. Para probar este aserto supongamos la superficie Γ de $6n-1$ dimensiones dividida por una sección de $6n-2$ dimensiones; el punto $P(t)$ la intersectará en un tiempo infinito, en un número infinito pero numerable de puntos, mientras que la indicada sección contiene un número no numerable de puntos.

El teorema ergódico de G. D. Birkhoff² expresa: para cada transformación T que conserve la medida de la hipersuperficie de Γ en ella misma, y para cada punto $P \in \Gamma$, con la excepción posible de un conjunto de medida cero, existe una definida probabilidad que por iteraciones de T en P , es decir:

$$P, T(P), T^2(P), \dots \text{ y } P, T^{-1}(P), T^{-2}(P), \dots$$

se llegue a un dado conjunto medible $\Delta\Gamma$. Siendo T^{-1} la transformación inversa de T ; es decir, $T(P) = P_1$ y $T^{-1}(P_1) = P$.

Una interpretación física del teorema de Birkhoff es la siguiente. Supongamos: el espacio Γ lleno de un fluido incompresible; T una transformación que conserva la medida del espacio en sí mismo; P una partícula de ese fluido, $T(P)$ su posición después de la unidad de tiempo y $T^n(P) = P(t)$ la posición después de n unidades de tiempo; $f(P) = f(q, p)$ una función de las coordenadas q y de los momentos conjugados p en la superficie, en el espacio Γ , de energía constante E , luego se cumple:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{j=0}^n f(T^j(P)) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t f(P(t)) dt = \langle f(P, q) \rangle \quad \text{IV(1)}$$

Si el sistema es métricamente transitivo, es decir, que un punto

1- Ref. 5 y 12

2- Ref. 1, 2 y 3

cualquiera P , de la superficie de energía constante E en el espacio Γ , no está imposibilitado, salvo quizás un conjunto de medida nula, de recorrer todas las regiones de energía constante, se obtiene que el promedio temporal, ecuación IV (1), es igual al promedio en el espacio de la fase, o sea, al promedio en el "ensemble", es decir:

$$\overline{f(p, q)} = \frac{1}{S_{\Gamma}} \int f(p, q) d\Gamma = \langle f(p, q) \rangle \quad \text{IV (2)}$$

Si tomamos una región cualquiera de la superficie accesible de energía constante, en el espacio de la fase, de medida $\Delta\Gamma$, y llamamos Δt , el tiempo que el punto representativo P reside en $\Delta\Gamma$, el teorema de Birkhoff demuestra que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{t} = \frac{\Delta\Gamma}{S_{\Gamma}} \quad \text{IV (3)}$$

donde S_{Γ} es la medida de toda ^{la} correspondiente hipersuperficie accesible de energía constante.

La relación IV (3) justifica el principio básico de la mecánica estadística: el promedio temporal de una función de las coordenadas y de los momentos de las partículas del sistema de interés, que es el que se puede determinar experimentalmente, es igual al promedio en la superficie accesible de energía constante, que es el que puede determinarse teóricamente.

Según el teorema de Birkhoff se deduce que el punto representativo, en la superficie de energía constante en el espacio Γ , de un sistema aislado, describe una curva, continua y derivable en todos sus puntos, que no puede cortarse debido a que en cada punto debe tener, en base a las ecuaciones de Hamilton, II (3), solamente una tangente. Dicha curva, por razones topológicas que ya hemos indicado, no puede pasar por todos los puntos de la superficie correspondiente en el espacio Γ . Las referidas curvas, salvo un número de medida nula, se acercan tanto como se quiera a cada punto del espacio accesible de energía constante. Se suele llamar al teorema de Birkhoff cuasi-ergódico, por no poder pasar el punto P por todos los puntos de la correspondiente superficie en el espacio de la fase.

IV-2 COMENTARIO SOBRE EL TEOREMA DE BIRKHOFF

Este teorema es de una gran importancia por su gran generalidad. Es aplicable a cualquier tipo de transformación que conser-

ve su medida, en cualquier espacio. Es así como lo expuso Birkhoff.

El comentario que formulamos a continuación se refiere exclusivamente a la aplicación del Teorema de Birkhoff a la mecánica estadística. En este caso "la transformación T que conserva la medida" debe reemplazarse por el resultado del teorema de Liouville, el que hemos comentado en la Sección II 2. En síntesis diríamos que el teorema matemático correcto de Birkhoff no es traducible correctamente en el caso físico considerado. El teorema de Liouville, por lo expuesto en la Sección II 2, no garantiza una "transformación T que conserva la medida"; además es aplicable al teorema cuasi-ergódico las observaciones críticas del párrafo (c) en la Sección II 2, y la crítica de Boltzmann al teorema de Poincaré que sintetizamos en la Sección III.

El teorema cuasi-ergódico demuestra la igualdad entre el promedio temporal y el promedio espacial en el espacio Γ accesible de energía constante, ecuación IV (2); pero este resultado se obtiene en un tiempo demasiado largo, mientras que en laboratorio basta para determinar el promedio temporal, por ejemplo, de la presión de un gas en equilibrio, una fracción de segundo. Esta paradoja se aclara si tenemos en cuenta que en el teorema cuasi-ergódico no se consideran los choques entre las partículas de un gas en equilibrio y las de ellas con las paredes del recipiente que las contiene. En una fracción de segundo se producen un enorme número de colisiones, ver Sección II 2 (a), las que garantizan un buen promedio temporal.

Reforzando consideraciones anteriores, recordemos que la inevitable agitación térmica en un fluido en equilibrio, responsable, entre otros conocidos efectos, del movimiento browniano, demuestra que todo fluido en equilibrio está en perpetuo estado de fluctuaciones. Esto impide que el punto representativo de un sistema en el espacio de la fase pueda seguir una curva derivable en todos sus puntos, como lo supone el teorema cuasi-ergódico.

Además, el espacio de la fase accesible de un sistema aislado consta de una parte correspondiente a los estados de equilibrio y otra a los estados fuera de equilibrio. Siendo la medida de la primera muy superior a la de la segunda. El teorema cuasi-ergódico no puede explicar, por ejemplo, porque, si el sistema está en equilibrio lo más probable es que permanezca en ese estado; salvo pequeñas fluctuaciones en torno del equilibrio; y si no está en equilibrio lo más probable es que tienda al estado de equilibrio. Esto lo explica el teorema de H. Boltzmann, en el que se consideran los choques entre las partículas.

R. C. Tolman considera que el teorema cuasi-ergódico no puede tomarse de fundamento de la mecánica estadística, aunque asume válido el teorema de Liouville y expresa: "La necesidad de un postulado adicional surge no porque los postulados de la mecánica clásica no sean suficientes y exactos, cuando se aplican a situaciones conceptuales para las cuales esa disciplina fué creada, sino debido a que dicha teoría debe incrementarse cuando la queremos aplicar a sistemas cuyos estados están especificados de manera incompleta e inexacta"¹. Por ese motivo Tolman introduce la hipótesis de la igual probabilidad a priori de diferentes regiones de igual extensión del espacio de la fase Γ

En la última Sección de este trabajo demostramos, utilizando una generalización del teorema H de Boltzmann, la validez de la hipótesis de Tolman, cuando el sistema considerado se encuentra en equilibrio, es decir en su estado de máxima entropía.

V- TEORIA DE LA INFORMACION Y LA ENTROPIA

Consideremos un sistema A que pueda presentar al azar n resultados diferentes A_1, A_2, \dots, A_n , que sean mutuamente excluyentes; es decir, que en cada oportunidad aparezca uno y solamente uno de ellos. Si además conocemos las correspondientes probabilidades de cada acontecimiento p_1, p_2, \dots, p_n ($p_i \geq 0, \sum_{i=1}^n p_i = 1$), podemos escribir el siguiente esquema:

$$A = \begin{pmatrix} A_1 & A_2 & \dots & A_n \\ p_1 & p_2 & \dots & p_n \end{pmatrix} \quad \text{V (1)}$$

Cada esquema representa un grado de incertidumbre. Shannon² introdujo la siguiente expresión para medir la incertidumbre del del esquema V (1)

$$I = - \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i \quad \text{V (2)}$$

Es una medida de la falta de información del sistema. Como $p_i \ln p_i = 0$ si $p_i = 0$, vemos de inmediato que si $p_i = 1$ y $p_j = 0$ para todo $i \neq j$, resulta que $I=0$, o sea que la incertidumbre es nula. Si $p_i = \frac{1}{n}$ ($i=1, 2, \dots, n$), de V (2) obtenemos:

$$I = \ln n \quad \text{V (3)}$$

1 - Ref. 3] (Sec.23, págs. 59 al 60)

2 - Ref. 8, 23 y 30

Es decir, la incertidumbre crece con el logaritmo del número de alternativas de igual probabilidad.

Tomemos dos sistemas independientes A y B, tales que A sea el indicado en V (1) y B sea:

$$B = \left(\begin{array}{cccc} B_1 & B_2 & \dots & B_m \\ q_1 & q_2 & \dots & q_m \end{array} \right)$$

V (4)

La probabilidad que ocurran simultáneamente sucesos A_i, A_j es $p_i p_j$; y el conjunto de sucesos A_k, B_l ($1 \leq k \leq n, 1 \leq l \leq m$), representa otro esquema finito que resulta del producto de los esquemas A y B. La medida de la incertidumbre de AB será:

$$\begin{aligned} I(A, B) &= - \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^m p_k q_l \ln(p_k q_l) = \\ &= - \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^m p_k q_l (\ln p_k + \ln q_l) = \\ &= - \sum_{k=1}^n p_k \ln p_k \sum_{l=1}^m q_l - \sum_{l=1}^m q_l \ln q_l \sum_{k=1}^n p_k = I(A) + I(B) \quad V (5) \end{aligned}$$

Vemos que la medida de la falta de información, o sea la medida de la incertidumbre, tiene la misma propiedad que la entropía en termodinámica: la entropía de dos sistemas aislados es igual a la suma de las entropías de ambos sistemas. Consecuentemente la entropía de un sistema termodinámico en el que las A_i representan los distintos estados posibles de distribución de sus partículas y las p_i las correspondientes probabilidades, tendrá una entropía expresada por:

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i \quad V (6)$$

donde $k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K}$, la constante de Boltzmann, se coloca para que la expresión V (6) tenga las dimensiones de la entropía termodinámica.

Este tema ha sido tratado extensamente por C. E. Shannon, León Brillouin, E. T. Jaynes, A. T. Khinchin, Jacques Padet, etc.¹

VI - DEFINICION DE ENTROPIA DE BOLTZMANN

La entropía se introduce por primera vez en mecánica estadística por la hipótesis de Boltzmann, que relaciona a la entropía con el logaritmo del número de configuraciones diferentes que pueden tener las partículas en un determinado estado del sistema de interés.

Consideremos, por ejemplo, un gas en condiciones específicas de volumen, presión, energía total, temperatura, constitución química. Esas condiciones son las variables macroscópicas que pueden ser medidas en el laboratorio. Estas no son suficientes para definir completamente el estado del sistema. Existen un enorme número de variables microscópicas, que no pueden ser medidas como las posiciones y velocidades de las distintas partículas, y los estado de éstas cuando tienen grados internos de libertad. Todas estas cantidades ignoradas permiten que las partículas puedan adquirir una gran variedad de estructuras diferentes, o sea, las llamadas complejiones por Planck.

Si las partículas que integran el sistema, en nuestro caso un gas de partículas esféricas sin grados internos de libertad, el espacio de la fase μ tendrá 6 dimensiones. Supongamos dividido el espacio μ en L celdas de dimensión $\Delta\mu$. Cada distribución n_i ($i=1, 2, \dots, L$) determina un estado del gas, siendo $\sum_{i=1}^L n_i = n$ (número de partículas del sistema).

El número de complejiones calculado por Boltzmann, se expresa:

$$W = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_L!} ; \sum_{i=1}^L n_i = n \quad \text{VI (1)}$$

Planck formuló la hipótesis de Boltzmann por la relación:

$$S = k \ln W \quad \text{VI (2)}$$

a la que suele llamarse la fórmula de Boltzmann-Planck de la entropía.

Usando la fórmula de Stirling, la que es correcta cuando es n_i grande, y tomando el logaritmo de VI (1), podemos escribir la relación VI (2):

$$\begin{aligned} S &= k \ln W = \text{Const} - k \sum_{i=1}^L n_i \ln n_i = \\ &= k \left[n \ln n - \sum_{i=1}^L n_i \ln n_i \right] = k \sum_{i=1}^L n_i (\ln n - \ln n_i) = \\ &= -n k \sum_{i=1}^L \frac{n_i}{n} \ln \frac{n_i}{n} \quad \text{VI (3)} \end{aligned}$$

Si llamamos $(\Delta\mu)_i$ a la probabilidad de ocupación de la celda por una partícula

$$p_i = \frac{n_i}{n} \quad \text{VI (4)}$$

obtenemos de VI (3) que la entropía es equivalente a:

$$S = k \ln W = -n k \sum_{i=1}^L p_i \ln p_i \quad \text{VI (5)}$$

Según la expresión V (6) tenemos que:

$$-k \sum_{i=1}^L p_i \ln p_i$$

es la entropía por partícula, según la teoría de la información de Shannon. Consecuentemente, la ec. VI (5) expresa que la definición de Boltzmann-Plank, ec. VI (2), es equivalente a la medida de la falta de información, o de la indeterminación, dada por Shannon, para un gas de n partículas; que es lo que nos proponíamos demostrar.

El estado de equilibrio se obtiene, como es bien sabido, maximizando la entropía, sujeta a las condiciones:

$$\sum_{i=1}^L n_i = n \quad ; \quad \sum_{i=1}^L n_i \varepsilon_i = E \quad \text{VI (6)}$$

siendo ε_i la energía correspondiente a la celda $(\Delta\mu)_i$ en el espacio de la fase μ .

VII - LA ECUACION DE BOLTZMANN ¹

Consideremos un gas de partículas esféricas. La función de distribución de velocidades $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ implica que:

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\tau d\omega \quad \text{VII (1)}$$

es el número de partículas, en el instante t , que se encuentran en el elemento de volumen $d\tau$, en torno del punto \vec{r} , y que poseen velocidades comprendidas en el volumen elemental de velocidades $d\omega$, en el extremo del vector \vec{v} . En el espacio de seis dimensiones, de las coordenadas de posición y de los componentes de la velocidad de cada partícula; el estado en cada instante del sistema de n partículas está representado por n puntos.

Si el tamaño del volumen elemental $\Delta\tau \Delta\omega$, en cada punto de ese espacio, lo elegimos de manera que pueda contener un número grande de puntos representativos de estados del sistema. Cuando la densidad de puntos no varía rápidamente entre elementos de volúmenes vecinos, se puede escribir con suficiente aproximación:

$$\sum f(\vec{r}, \vec{v}, t) \Delta\tau \Delta\omega \approx \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\tau d\omega \quad \text{VII (2)}$$

De acuerdo a VII(1) y VII (2) y al número de partículas que integran el sistema, tenemos:

$$\int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d\tau d\omega = n \quad \text{VII (3)}$$

Cuando la función $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ no depende de \vec{r} , es decir que la distribución de velocidades no depende del lugar en el volumen del recipiente del sistema, se considera que el gas se halla en estado de "caos molecular".

Maxwell para establecer la distribución de velocidades correspondientes al equilibrio de ese gas, presuponía el estado de equilibrio y buscaba las condiciones analíticas de la distribución de velocidades que garantizaran el equilibrio. Boltzmann asumió que el gas no se encontraba en equilibrio y demostró que el equilibrio resultaba de los choques entre partículas. Para ésto Boltzmann partió de las siguientes hipótesis:

- 1.- Ocurren solamente choques binarios; los choques en los que

1 - Ref. 6,7,10,11,13 (Vol. 1),14 (Cap. XVIII); 31 (Cap.V).

intervienen simultáneamente tres o más partículas son procesos, se asume, de probabilidad nula; esto implica que el camino medio entre choques es grande con respecto al diámetro de las partículas.

2 -La distribución entre pares de partículas en un entorno de un punto del volumen del recipiente, en un instante t, admitiendo el estado de "caos molecular", es igual a :

$$\int \int f(\vec{v}_i, \vec{v}_j, t) d\tau d\omega_i d\omega_j = \int f(\vec{v}_i, t) d\tau d\omega_i \int f(\vec{v}_j, t) d\tau d\omega_j \quad \text{VII (4)}$$

que significa que el número de pares de partículas, en un instante t por unidad de volumen, en torno de un punto del recipiente, con velocidades $d\omega_j$ alrededor de \vec{v} y $d\omega_i$ alrededor de \vec{v}_i es igual al producto de $f(\vec{v}_i, t) d\omega_i$ por $f(\vec{v}_j, t) d\omega_j$. Esta es la hipótesis básica de Boltzmann para el estudio de los choques (Stosszahlen-Satz).

Supongamos que dos partículas \vec{v}_i y \vec{v}_j se acercan y chocan con velocidad relativa

$$|\vec{v}_i - \vec{v}_j| = |\vec{v}_k - \vec{v}_l| \quad \text{VII (5)}$$

siendo \vec{v}_k y \vec{v}_l las correspondientes velocidades inmediatamente después del choque.

Admitamos que \vec{v}_i y \vec{v}_j sean las velocidades antes del correspondiente choque que resulta en las velocidades \vec{v}_i y \vec{v}_j

Como en el choque se conserva la energía y la cantidad de movimiento:

$$\begin{aligned} \vec{v}_i'^2 + \vec{v}_j'^2 &= \vec{v}_i^2 + \vec{v}_j^2 = \vec{v}_k^2 + \vec{v}_l^2 \\ \vec{v}_i' + \vec{v}_j' &= \vec{v}_i + \vec{v}_j = \vec{v}_k + \vec{v}_l \end{aligned} \quad \text{VII (6)}$$

De estas relaciones se infiere fácilmente que el módulo de las diferencias de velocidades, antes y después del choque se mantiene constante.

Pasamos a sintetizar la demostración de la ecuación de Boltzmann. En cada choque $(\vec{v}_i, \vec{v}_j) \rightarrow (\vec{v}_k, \vec{v}_l)$ la partícula con velocidad \vec{v}_i cambia bruscamente su velocidad. El número de tales choques, por unidad de volumen y de tiempo es, de acuerdo a la relación VII (4):

$$C = \sigma |\vec{v}_i - \vec{v}_j| f(\vec{v}_i, t) f(\vec{v}_j, t) d\omega_i d\omega_j \quad \text{VII (7)}$$

donde σ es la sección eficaz para un encuentro y

$$d\omega_i = d\vec{v}_{i,x} \cdot d\vec{v}_{i,y} \cdot d\vec{v}_{i,z} ; d\omega_j = d\vec{v}_{j,x} \cdot d\vec{v}_{j,y} \cdot d\vec{v}_{j,z} \quad \text{VII (8)}$$

El número de partículas que cambian su velocidad como consecuencia de los choques en la unidad de tiempo, se expresa:

$$\left[\frac{\partial f(\vec{v}_i, t)}{\partial t} \right]_{\text{out}} = - \int f(\vec{v}_i, t) \int \sigma'(\Omega) |\vec{v}_i - \vec{v}_j| f(\vec{v}_j, t) d\omega_j d\omega_i d\Omega \quad \text{VII (9)}$$

$\sigma'(\Omega)$ es la sección diferencial de choque, $d\Omega$ es el elemento del ángulo sólido formado por el vector $\vec{v}_i - \vec{v}_j$ con el vector $\vec{v}_k - \vec{v}_l$ o viceversa.

Para determinar el número de partículas que, como consecuencia de los choques obtienen la velocidad \vec{v}_i , en la unidad de tiempo, por unidad de espacio, debemos proceder análogamente considerando los choques $(\vec{v}'_i, \vec{v}'_j) \rightarrow (\vec{v}_i, \vec{v}_j)$ ec. VII (6); así se obtiene la ecuación:

$$\left[\frac{\partial f(\vec{v}_i, t)}{\partial t} \right]_{\text{in}} = \int \sigma'(\Omega) |\vec{v}'_i - \vec{v}'_j| f(\vec{v}'_i, t) f(\vec{v}'_j, t) d\omega'_i d\omega'_j d\Omega \quad \text{VII (10)}$$

$\sigma'(\Omega)$ es la sección diferencial del choque

$$(\vec{v}'_i, \vec{v}'_j) \rightarrow (\vec{v}_i, \vec{v}_j)$$

La sección total de choque es:

$$\sigma_{\text{tot}} = \int \sigma(\Omega) d\Omega \quad \text{VII (11)}$$

De las ecuaciones VII (9) y VII (10), teniendo en cuenta que se demuestra que:

$$d\omega_i \cdot d\omega_j = d\omega'_i \cdot d\omega'_j$$

$$\sigma(\Omega) = \sigma'(\Omega)$$

obtenemos para la variación total, en la unidad de tiempo, del número de partículas que tienen velocidad \vec{v}_i , la expresión:

$$\left[\frac{\partial f(\vec{v}_i, t)}{\partial t} \right]_{\text{Choques}} = \int \sigma(\Omega) |\vec{v}_i - \vec{v}_j| (f'_i f'_j - f_i f_j) d\Omega d\omega_i d\omega_j \quad \text{VII (12)}$$

Esta es la ecuación íntegro diferencial de Boltzmann, la que tiene múltiples e importantes aplicaciones en gases, en los que son fundamentales los choques entre las partículas. Nos hemos referido a esta famosa ecuación porque sirve de base para la demostración del teorema H de Boltzmann, que tiene gran trascendencia en física, que raramente se reconoce, y que es primordial para la tesis que desarrollamos en este trabajo.

Una aplicación inmediata de la ec. VII (12) es cuando se aplica a un gas en equilibrio, es decir cuando:

$$\left[\frac{\partial f(\vec{v}, t)}{\partial t} \right]_{\text{Choques}} = 0 \quad \text{VII (13)}$$

En este caso de la ec. VII (12) tenemos:

$$f_i(\vec{v}_i) f_j(\vec{v}_j) = f(\vec{v}_i) f(\vec{v}_j)$$

Tomando logaritmo de esta relación y teniendo en cuenta que en el choque deben cumplirse las relaciones VII (6), se obtiene de inmediato:

$$\ln f(\vec{v}) = \ln A - B (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 \quad \text{VII (14)}$$

(donde A, B y v_0 son constantes) o sea:

$$f(\vec{v}) = A \exp[-B (\vec{v} - \vec{v}_0)^2]$$

que es la función de distribución de velocidades de un gas en equilibrio de Maxwell-Boltzmann.

VIII - TEOREMA H DE BOLTZMANN¹

Este teorema, que designaremos por H_B , tiene una gran importancia, pues demuestra que un sistema de partículas, aislado en un recipiente de volumen V y con energía E tiende a un estado de equilibrio, cuando parte de un estado arbitrario de las partículas con velocidades que satisfacen la condición de energía constante.

1 - Ref.: 7, 14, (pág. 666), 31 (Cap. V).

Boltzmann comienza con la definición de una función H_B que satisface la relación:

$$H_B = \int f_i \ln f_i d\tau_i d\omega_i \quad \text{VIII (1)}$$

donde $f_i, d\tau_i, d\omega_i$ tienen el significado dado en la sección VII.

Consideremos que la función de distribución f es independiente de la distribución espacial de las partículas. Es fácil concebir que si hubiera falta de uniformidad espacial en la distribución de las partículas, como consecuencia de los azarosos e intensos choques entre las partículas, ~~rápidos e intensos choques entre las partículas~~, rápidamente se obtendría una distribución espacial uniforme; pues el factor fundamental que provoca el cambio hacia el equilibrio está constituido por los choques entre partículas y de éstas con las paredes del recipiente.

Derivando la relación VIII (1), tenemos, recordando que admitimos la distribución espacial uniforme:

$$\frac{dH_B}{dt} = \int \frac{\partial f}{\partial t} (1 + \ln f) d\omega \quad \text{VIII (2)}$$

Consecuentemente $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ implica la condición de equilibrio.

$$\frac{dH_B}{dt} = 0 \quad \text{VIII (3)}$$

Reemplazando $\frac{\partial f}{\partial t}$ en VIII (2) por su expresión dada por la ec. VII (12), obtenemos:

$$\frac{dH_B}{dt} = \int d\omega_i d\omega_j \int \sigma(\Omega) |\vec{v}_i - \vec{v}_j| (f_i' f_j' - f_i f_j) (1 + \ln f_i) d\Omega \quad \text{VIII (4)}$$

como:

$$|\vec{v}_i - \vec{v}_j| = |\vec{v}_j - \vec{v}_i| = |\vec{v}_j' - \vec{v}_i'| \quad \text{VIII (5)}$$

obtenemos intercambiando \vec{v}_i y \vec{v}_j

$$\frac{dH_B}{dt} = \int d\omega_j d\omega_i \int \sigma(\Omega) |\vec{v}_j - \vec{v}_i| (f_i' f_j' - f_i f_j) (1 + \ln f_j) d\Omega \quad \text{VIII (6)}$$

Sumando VIII (4) y VIII (6)

$$\frac{dH_B}{dt} = \frac{1}{2} \int d\omega_j d\omega_i \int \sigma(\Omega) |\vec{v}_j - \vec{v}_i| (f_i' f_j' - f_i f_j) (2 + \ln(f_i f_j)) d\Omega \quad \text{VIII (7)}$$

Intercambiando las variables $(\vec{v}_i, \vec{v}_j) \rightarrow (\vec{v}'_i, \vec{v}'_j)$ teniendo en cuenta VIII (5) y como:

$$d\omega_i \cdot d\omega_j = d\omega'_i \cdot d\omega'_j \quad \text{VIII (8)}$$

podemos escribir en vez de VIII (7):

$$\begin{aligned} \frac{dH_B}{dt} = & \frac{1}{2} \int d\omega'_i d\omega'_j \int \sigma(\Omega) (f_i f_j - f'_i f'_j) |\vec{v}'_i - \vec{v}'_j| \times \\ & \times (2 + \ln f'_i f'_j) d\Omega \quad \text{VIII (9)} \end{aligned}$$

De VII (7) y de VIII (9) mediante operaciones simples se infiere:

$$\begin{aligned} \frac{dH_B}{dt} = & -\frac{1}{4} \int d\omega_i d\omega_j \int \sigma(\Omega) |\vec{v}_i - \vec{v}_j| (f'_i f'_j - f_i f_j) \times \\ & \times [\ln(f'_i f'_j) - \ln(f_i f_j)] d\Omega \quad \text{VIII (10)} \end{aligned}$$

Si escribimos:

$$f_i f_j = u \quad ; \quad f'_i f'_j = u'$$

se vé fácilmente que para valores reales y positivos de u y de u' se cumple:

$$(u' - u) (\ln u' - \ln u) \geq 0$$

consecuentemente:

$$\frac{dH_B}{dt} \leq 0 \quad \text{VIII (11)}$$

en la que el valor cero representa el estado de equilibrio. En el proceso hacia el estado de equilibrio debe tenerse en cuenta las inevitables fluctuaciones provocadas por los azarosos choques entre las partículas y de éstas con las paredes del recipiente, (ver fig. 1).

La tendencia de H_B de decrecer, hasta alcanzar el estado de equilibrio implica que si en un instante t_1 , antes de alcanzar el estado de equilibrio, se invierte el movimiento de cada

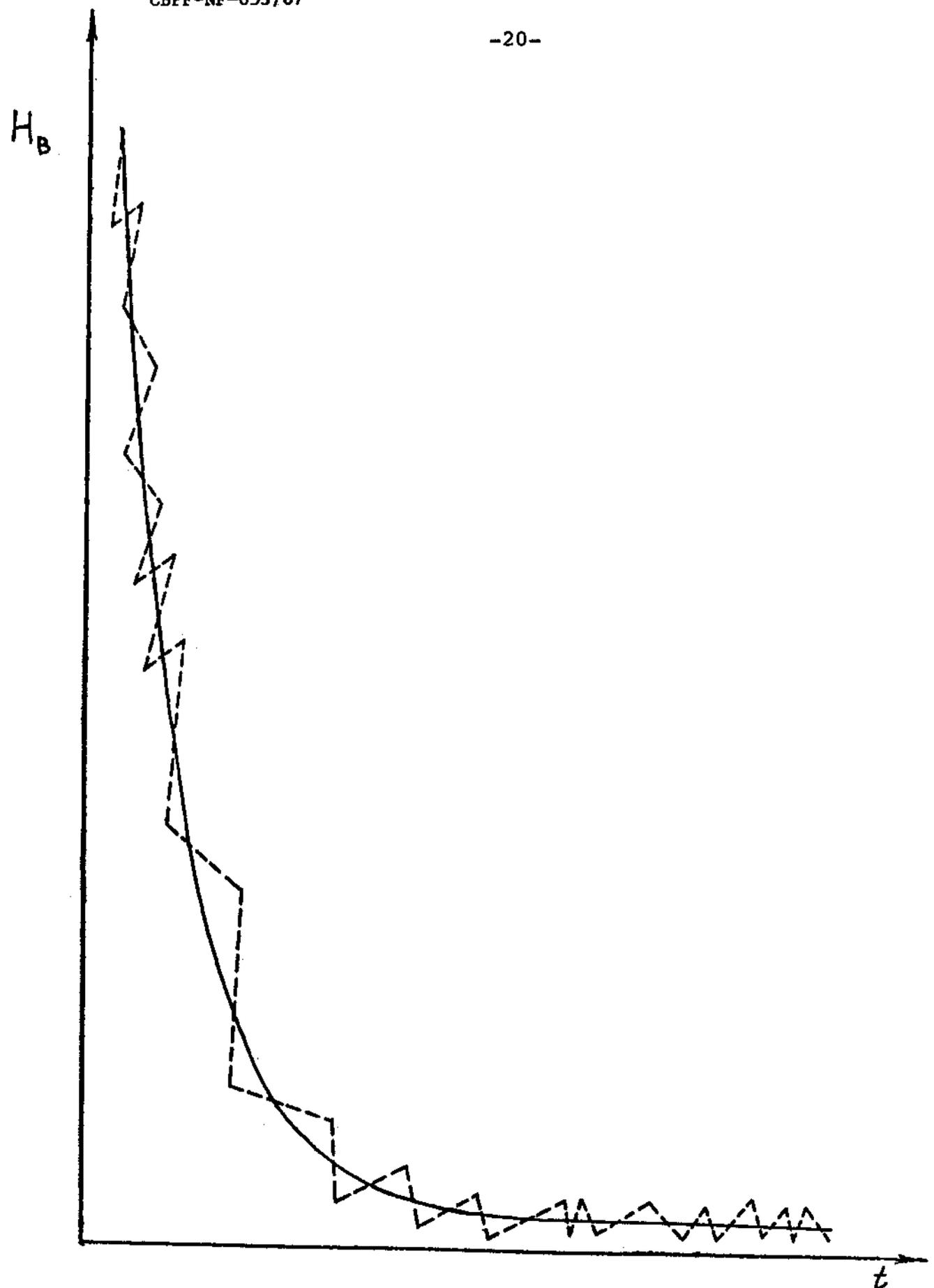


Fig. 1 - Evolución esquemática de la función H_B , a partir de un estado fuera del equilibrio, correspondiente a un sistema aislado de energía constante. Los puntos representan posibles posiciones de la función H_B , motivadas por las azarosas e inevitables fluctuaciones.

partícula, H_B aumentaría, en lugar de disminuir, consecuentemente la reversibilidad mecánica no se cumple en los estados macroscópicos de un sistema, salvo casos excepcionales de probabilidad nula, aunque no imposibles. Esta irreversibilidad de los procesos macroscópicos, no es explicable sobre la base del teorema cuasi-ergódico.

R. H. Fowler generaliza el teorema H_B para el caso de una mezcla de diferentes tipos de moléculas¹; y, además, formula el teorema H_B en mecánica cuántica².

Pasaremos a demostrar que la función H_B , salvo el signo, el producto de la constante k y la suma de una constante, es equivalente a la expresión de la entropía dada en VI (5).

Supongamos que al espacio de seis dimensiones, de las coordenadas de posición y de las componentes de la velocidad de cada partícula y que la distribución de velocidades no depende de la posición espacial, lo dividimos en L celdas de igual medida, $\Delta\lambda = V \cdot \Delta\omega$, siendo V el volumen del recipiente. Podemos escribir, con suficiente aproximación la relación VIII (1):

$$H_B \approx \sum_{l=1}^L \bar{f}_l \ln \bar{f}_l \Delta\lambda \quad \text{VIII (12)}$$

siendo \bar{f}_l el número medio de partículas en la celda l .

La probabilidad de ocupación de una partícula en una celda l será:

$$p_l = \frac{\bar{f}_l \Delta\lambda}{n} \quad ; \quad \bar{f}_l = \frac{n p_l}{\Delta\lambda} \quad \text{VIII (13)}$$

consecuentemente la ec. VIII (12) es equivalente a:

$$\begin{aligned} H_B &\approx \sum_{l=1}^L \bar{f}_l \ln \bar{f}_l \Delta\lambda = n \sum_{l=1}^L p_l \ln p_l + n \ln \frac{n}{\Delta\lambda} = \\ &= n \sum_{l=1}^L p_l \ln p_l + \text{Const} \quad \text{VIII (14)} \end{aligned}$$

Si multiplicamos esta expresión por la constante de Boltzmann k , para proporcionarle las dimensiones de una entropía y le cambiamos el signo, encontramos que la ec. VIII (14) es

equivalente a la ec. VI (5), que es lo que nos proponíamos demostrar. Consecuentemente el teorema H de Boltzmann implica la demostración del segundo principio de la termodinámica en gases, lo que constituye una de las más geniales conquistas de la física teórica.

IX - GENERALIZACION DEL TEOREMA H_B

La función H_B , de un sistema aislado de partículas esféricas sin grados internos de libertad, depende, como hemos visto precedentemente, de la distribución de las partículas, en cada instante, en el espacio μ de seis dimensiones.

R. C. Tolman¹ generaliza el teorema H_B en el sentido de hacerlo aplicable al espacio de la fase Γ de $6n$ dimensiones.

$$(q_1, q_2, \dots, q_{3n}; p_1, p_2, \dots, p_{3n}) \quad \text{IX (1)}$$

cuando se trata de partículas esféricas sin grados de libertad internos. En caso de partículas complejas el procedimiento a seguir es análogo y el resultado final no cambia.

Tolman en su demostración emplea el teorema de Liouville. Nosotros, por las observaciones que hemos hecho en la Sección II, prescindiremos del uso de dicho teorema.

Supongamos dividido el espacio Γ , correspondiente al sistema de energía constante E considerado en N celdas de igual medida $\Delta\Gamma = \Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta q_{3n} \Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta p_{3n}$. Como la medida de la hipersuperficie de energía E es finita, también será finito el número de celdas N .

Definimos la función H de Boltzmann en el espacio Γ por:

$$H_{B,\Gamma} = \sum_{\alpha=1}^N p_{\alpha}(t) \ln p_{\alpha}(t); \quad \sum_{\alpha=1}^N p_{\alpha}(t) = 1 \quad \text{IX (2)}$$

siendo p_{α} la probabilidad de que el punto representativo del

sistema de interés ocupe la celda $\Delta\alpha$.

Si tomamos un "ensemble" compuesto por un número \mathcal{N} muy grande, pero finito, de sistemas, tendremos:

$$P_\alpha = \frac{m_\alpha}{\mathcal{N}} \quad ; \quad \sum_{\alpha=1}^N m_\alpha = \mathcal{N} \quad \text{IX (3)}$$

siendo m_α el número de sistemas que en un instante t tienen su punto representativo en la celda $\Delta\alpha$. En general P_α será una función del tiempo y, consecuentemente, también la función $H_{B,\Gamma}$, en general, dependerá de t .

La referida generalización establece una relación entre las funciones $H_{B,\Gamma}$ y H_B .

Sea m_i el número de partículas en la celda $\Delta\mu_i$ en el espacio μ . Un determinado estado del sistema está definido, como hemos indicado, por una distribución de las n partículas en las distintas celdas $\Delta\mu$ y la designaremos por el sub-índice ν . Sea G_ν el número de celdas en el espacio Γ que corresponden a la indicada distribución ν en el espacio μ . De las definiciones establecidas, podemos determinar la relación:

$$G_\nu = \frac{n!}{\prod m_i!} \quad \text{IX (4)}$$

Designando P_ν a la probabilidad de una determinada distribución de las n partículas en el espacio μ ; de IX (3) y IX(4) obtenemos:

$$P_\nu = G_\nu P_\alpha \quad \text{IX (5)}$$

De acuerdo con la definición de $H_{B,\Gamma}$ podemos escribir, recordando IX (2), IX (3), IX (4) y IX (5):

$$\begin{aligned} H_{B,\Gamma} &= \sum_{\nu} G_\nu \frac{P_\nu}{G_\nu} \ln \frac{P_\nu}{G_\nu} = \\ &= \sum_{\nu} P_\nu \ln \frac{P_\nu}{G_\nu} \end{aligned} \quad \text{IX (6)}$$

La suma IX (6) se efectúa sobre todas las posibles distribuciones de las partículas en el espacio μ .

De las relaciones VIII (14), IX (4) y la aproximación de Sterling para los factoriales obtenemos:

$$\ln \frac{1}{G_{\nu}} = H_{B,\nu} + \text{Const} \quad \text{IX (7)}$$

donde $H_{B,\nu}$ es la función de Boltzmann en el espacio μ para la distribución ν .

De IX (6) y IX (7) se obtiene:

$$H_{B,\Gamma} = \sum_{\nu} P_{\nu} H_{B,\nu} + \sum_{\nu} P_{\nu} \ln P_{\nu} + \text{Const.} \quad \text{IX (8)}$$

Esta relación vincula la nueva forma de la función de Boltzmann en el espacio Γ con la expresión de la función H_B en el espacio μ .

El primer término de la ec. IX (8) representa el valor medio de la función de Boltzmann en su teorema original; y el segundo describe las distintas distribuciones de las partículas en el espacio μ . Por el teorema H_B sabemos que la tendencia del primer término de IX (8) es disminuir hasta alcanzar la distribución, en el espacio μ , correspondiente al estado de equilibrio de las n partículas. El segundo término, por lo considerado en la Sección V, tiende a disminuir hasta alcanzar una ocupación uniforme en el espacio μ y la distribución de velocidades más probables en las n partículas en el mismo espacio. Consecuentemente:

$$\frac{dH_{B,\Gamma}}{dt} \leq 0 \quad \text{IX (9)}$$

Correspondiendo el valor cero para el estado de equilibrio.

X - NUEVO PLANTEO DEL PROBLEMA ERGODICO

De las relaciones IX (2), IX (3) y IX (9) sabemos que la función H de Boltzmann generalizada en el espacio de la fase Γ , $H_{B,\Gamma}$, cuando se parte de un estado inicial, del sistema de n partículas, fuera del estado de equilibrio, dis-

minuye hasta alcanzar el estado de equilibrio, para el que se cumple:

$$\frac{dH_{B,\Gamma}}{dt} = 0 = \sum_{\alpha=1}^N \frac{dP_{\alpha}(t)}{dt} (1 + \ln P_{\alpha}(t)) \quad \text{X (1)}$$

siendo, como en la Sección IX, N el número de celdas $\Delta\Gamma$, de igual medida, en que se dividió la hipersuperficie de energía constante en el espacio de la fase Γ ; y $P_{\alpha}(t)$ la probabilidad, que en el instante t , el punto representativo del sistema considerado ocupe la celda $\Delta\alpha$ en la referida hipersuperficie, de energía constante E .

Por lo expuesto, para hallar el estado de equilibrio debemos determinar el valor mínimo de la función IX (2). Para esto consideremos la función:

$$f(x) = x \ln x \quad \text{X (2)}$$

que, como se demuestra fácilmente, es convexa en el intervalo $0 \leq x \leq 1$; y como en toda función convexa se verifica:

$$f\left(\frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N x_{\alpha}\right) \leq \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N f(x_{\alpha}) \quad \text{X (3)}$$

de IX (2), X (2) y X (3)

$$\frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} \leq \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N P_{\alpha}(t) \ln P_{\alpha}(t) \quad \text{X (4)}$$

o sea:

$$-\ln N \leq \sum_{\alpha=1}^N P_{\alpha}(t) \ln P_{\alpha}(t) = H_{B,\Gamma} \quad \text{X (5)}$$

Es decir, el valor mínimo de la función $H_{B,\Gamma}$, que corresponde al estado de equilibrio, se obtiene para:

$$P_{\alpha}(t) = \frac{1}{N}; \text{ para } \alpha = 1, 2, \dots, N \quad \text{X (6)}$$

Queda así demostrado, sobre la base del teorema de Boltzmann generalizado, que las celdas de igual medida en que se divide el espacio de la fase de energía constante E correspondiente al sistema aislado considerado, tienen igual probabili-

dad de ser ocupadas por el punto representativo de dicho sistema, cuando el sistema se encuentra en equilibrio. Consecuentemente los promedios en el tiempo o en el espacio de la fase, de energía constante, de una función $f(P(t)) = f(q_1, \dots, q_{3n}; p_1, \dots, p_{3n})$ serán iguales; es decir, ^{SE} llega a la misma conclusión que con el teorema de Birkhoff:

$$\langle f(P(t)) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t f(P(t)) dt = \frac{1}{S_H} \int f(P(p, q)) d\Gamma \quad \text{X (7)}$$

siendo S_H la medida de la hipersuperficie $H = E$.

Pero de acuerdo al teorema de Birkhoff, como lo hemos indicado en la Sección IV-2 se necesitaría un tiempo enormemente grande para determinar el promedio temporal de una función de las coordenadas canónicas, mientras que experimentalmente basta una fracción de segundo para obtener el valor medio, por ejemplo, de la presión de un gas en equilibrio. Dentro de nuestro enfoque eso es explicable, pues solamente se requiere un número de grandes choques para alcanzar los valores medios; y como por segundo se producen en un gas alrededor de 10^{21} choques por partícula, en un décimo de segundo el número de choques es sumamente grande para garantizar un buen promedio.

En la Sección IV-2 hemos indicado que R.C. Tolman considera que en lugar del teorema cuasi-ergódico debe postularse a priori una hipótesis¹: "La igualdad de probabilidades de diferentes regiones de igual extensión del espacio de la fase Γ ". La demostración que hemos expuesto, sobre la base de la generalización del teorema H de Boltzmann, da validez a la hipótesis de Tolman cuando el sistema considerado se encuentra en equilibrio.

Es interesante relacionar nuestro resultado obtenido en las ec. X(5) y X(6) con la formulación de la medida de la incertidumbre, dada por Shannon, para un determinado proceso, según lo indicado en Sección V.

Podemos definir el siguiente esquema:

$$\Gamma = \left| \begin{array}{cccc} (\Delta\Gamma)_1, & (\Delta\Gamma)_2, & \dots, & (\Delta\Gamma)_N \\ P_1, & P_2, & \dots, & P_N \end{array} \right| \quad \text{X (8)}$$

análogo al V (1).

Aplicando al esquema X (8), la definición de Shannon de la medida de la incertidumbre tenemos:

$$I = - \sum_{\alpha=1}^N P_{\alpha} \ln P_{\alpha} ; \sum_{\alpha=1}^N P_{\alpha} = 1 \quad \text{X (9)}$$

Cuando todas las celdas $(\Delta \Gamma)_{\alpha}$ y las correspondientes probabilidades son iguales; se obtiene la máxima incertidumbre.

$$I(P_1, P_2, \dots, P_N) \leq \ln N = I\left(\frac{1}{N}, \frac{1}{N}, \dots, \frac{1}{N}\right) \quad \text{X (10)}$$

Esta relación es la misma, ~~salvo el signo~~, que la que mide la incertidumbre, ec. V (2) y V (3).

Si a la función H de Boltzmann le cambiamos el signo y la multiplicamos por la constante k de Boltzmann por razones de dimensiones, obtenemos la expresión que corresponde a la entropía termodinámica y coincide con la expresión de la entropía dada por Boltzmann-Planck, Sección VI.

Determinaremos ahora la probabilidad $P_{i,j}$, de transición del punto imagen del sistema en la hipersuperficie de energía constante en el espacio Γ , de una celda i a la celda j en la unidad de tiempo, por ejemplo una décima de segundo. Para esto podemos escribir la ecuación:

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_j (P_{j,i} P_j(t) - P_{i,j} P_i(t)) \quad \text{X (11)}$$

$P_i(t)$ es la probabilidad, como anteriormente que el punto imagen se encuentre, en el instante t en la celda i, análogo significado $P_j(t)$.

Para el caso de equilibrio, hemos demostrado, ec. X (1) que debe cumplirse:

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = 0 ; i = 1, 2, \dots, N \quad \text{X (12)}$$

y, además que, ec. X (6)

$$P_i = \frac{1}{N} ; i = 1, 2, \dots, N \quad \text{X (13)}$$

Consecuentemente, en el estado de equilibrio tenemos:

$$P_{i,j} = P_{j,i} \quad \text{X (14)}$$

Es decir, el punto imagen del sistema en el espacio tiene la posibilidad de saltar de una celda a muchas otras y de éstas a la primera. Esto está en contradicción con la supuesta trayectoria analítica que sigue, en el espacio de la fase, el punto imagen del sistema considerado de acuerdo a la teoría ergódica clásica. La raíz de esta contradicción está en que en esta teoría no se tiene en cuenta la característica fundamental de un gas: los continuos y azarosos choques entre las partículas integrantes del sistema y de éstas con las paredes del recipiente. Mientras que nuestro tratamiento del problema ergódico se basa en la teoría del comportamiento de gases de Boltzmann en la que se efectúa un efectivo análisis de las colisiones entre las partículas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Birkhoff, G. D.; "Proof of a Recurrence Theory for Strongly Transitive Systems". Proc. of the Nat. Ac. of Sc., 17, 650, (1931).
- 2.- Birkhoff, G. D.; "Proof of the Ergodic Theorem". Proc. of the Nat. Ac. of Sc.; 7, 656 (1931).
- 3.- Birkhoff, G.D.; "What is the Ergodic Theorem?". American Math. Monthly, April 1942.
- 4.- Blanch-Lapière A., Casal P. et Trotrat A.; "Methodes Mathematiques de la Mecanique Statistique". Massons et Cie, Editeurs, Paris (1959).
- 5.- Boltzmann, L.; Ann. Physik, 57, 773 (1896).
- 6.- Boltzmann, L.; "Vorlesungen über Gas theorie", Leipzig, Part II, pág. 254 (1912).
- 7.- Boltzmann, L.; "Lectures on Gas Theory". Traducción inglesa por S. Brush, University of California Press, Berkeley, California, USA (1964).
- 8.- Brillouin, L.; "Science and Information Theory". Academic Press Inc., New York (1963).
- 9.- Brush, S. G.; "Kinetic Theory". Pergamon Press, Elmsford, N.Y., USA (1965).
- 10.- Carleman, J.; "Problemes Mathematiques dans la Theorie Cinetique des Gaz". Alquist and Wiksells, Uppsala, Suecia, (1957)
- 11.- Cerrignani, C.; "Mathematical Methods in Kinetic Theory". Plenum Press, New York (1969).
- 12.- Chandrasekhar, S.; Review Modern Phys., 15, 85, (1945).
- 13.- De Boer, J. and Ulenbeck, G. E. (Editors); "Studies in Statistical Mechanics", North Holland Publishing Co., Amsterdam (1964).
- 14.- Fowler, R. H.; "Statistical Mechanics", Cambridge University Press (1936).

- 15.- Gibbs, T. W.; "Elementary Principles of Statistical Mechanics" (Vol. II of Collected works). Yale University Press, New Haven, USA (1948).
- 16.- Green, H. S.; "The Molecular Theory of Fluids". North Holland Pub. Co., Amsterdam (1952).
- 17.- Haar, D. ter; "Statistical Mechanics" , Mc. Graw Hill Book Co., New York (1956).
- 18.- Hill, T.L.; "Statistical Mechanics", Mc Graw Hill Book Co. New York (1956).
- 19.- Hirschfelder, J. C., Curtiss, C. F. y Bird, R. B.; "Molecular Theory of Gases and Liquids". Chapman and Hall, Londres (1954).
- 20.- Huang, K.; "Statistical Mechanics", Wiley, New York (1963).
- 21.- Jaynes, E. T.; "Information Theory and Statistical Mechanics". Phys. Rev., 106, 620 (1957, Part. II, Phys. Rev., 108, 171 (1957)).
- 22.- Kauzman, W.; "Teoría Cinética de Gases", Editorial Reverté, Buenos Aires (1970).
- 23.- Khinchin, A. I.; "Mathematical Foundation of Statistical Mechanics", Dover Publications, Inc., New York (1949).
- 24.- Khinchin, A. I.; "Mathematical Foundation of Information Theory", Dover Publication Inc., New York (1967).
- 25.- Landan, L. D. y Lifshitz, E. M.; "Física Estadística", Editorial Reverté, S.A., Buenos Aires (1969).
- 26.- Massignon, D.; "Mecanique Statistique des Fluids", Dunod, Paris (1957).
- 27.- Morse, P. M., "Thermal Physics", W. R. Benjamin Inc., New York (1964).
- 28.- Padet, J.; "Le concept d' Information-Energie et l'Interpretation Informationnelle de l' Entropie", Entropie No. 84 (Nov.- Dec., 1978).

- 29.- Poincaré, H.; Acta Math., 13, 67 (1890).
- 30.- Poincaré, H.; "Science et Methode", Flammarion Editeur, Paris (1934).
- 31.- Rushbrook, G. S.; "Introduction to Statistical Mechanics", Oxford UNiversity Press (1949).
- 32.- Shannon, C. E.; "The Mathematical Theory of Communication", Bell System Tech. Journal, 27, 379 y 623 (1948).
- 33.- Tolman, R. C.; "The Principle of Statistical Mechanics", Clarendon Press, Oxford (1938).
- 34.- Wannier, G. H.; "Statistical Physics", Wiley, New York, (1966).