

Reversibilidade Microscópica versus Irreversibilidade Macroscópica na Mecânica Estatística Clássica

Microscopic reversibility versus macroscopic irreversibility in Classical Statistical Mechanics

Sérgio B. Volchan^{1*} e Antonio A.P. Videira²

volchan@mat.puc-rio.br; guto@cbpf.br

¹ *Depto. de Matemática*

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Rua Marquês de São Vicente, 225, 22453-900, Rio de Janeiro, RJ

² *Depto. de Filosofia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro*

Rua São Francisco Xavier, 524/Sala 9027 B, 20550-013, Rio de Janeiro, RJ

Recebido em 2 de agosto, 2000. Aceito em 1 de novembro, 2000

Apresentamos uma revisão, para alunos de física e matemática, do problema da compatibilidade entre a reversibilidade microscópica e a irreversibilidade macroscópica na mecânica estatística clássica. Examinamos as objeções à descrição mecânico-atômica da matéria proposta por Boltzmann e como este, utilizando conceitos probabilísticos, forneceu uma solução logicamente coerente e fisicamente satisfatória para elas. A apresentação utiliza os conceitos necessários para uma compreensão moderna da questão, respeitando, na medida do possível, o rigor físico e matemático.

We present a review, for physics and mathematics students, of the question of the compatibility between microscopic reversibility and macroscopic irreversibility in Classical Statistical Mechanics. We examine the objections to Boltzmann's mechanical-atomistic description of matter and how he used probabilistic arguments to address these objections, which enabled him to obtain a logically coherent and physically satisfactory resolution. Our presentation uses, in as rigorous a manner as possible, the physical and mathematical concepts which are necessary for a modern understanding of the question.

I Introdução

Ao final do século XIX, a física teórica sustentava-se em três pilares fundamentais: a mecânica, o eletromagnetismo e a termodinâmica. Havia um sentimento de que a Física estava prestes a ser “completada”, apesar das duas inquietantes “nuvens negras que apareciam ameaçadoramente no horizonte”, como notara Lord Kelvin [50] em 1884. Como sabemos, ele referia-se às dificuldades levantadas pelos experimentos de Michelson-Morley para a teoria da propagação de ondas eletromagnéticas no éter e ao problema da catástrofe ultravioleta na teoria clássica da radiação de corpo negro. Para seus contemporâneos, dificilmente se poderia prever que da análise destes problemas resultariam, nas primeiras décadas do século XX, as revoluções relativística e quântica, cujo impacto alteraria profundamente o panorama científico moderno.

Entretanto, na aparente calma, desenrolava-se uma acirrada controvérsia. Tratava-se da validade da **hipótese atômica**, ou seja, a idéia de que a matéria é constituída de um grande número de componentes microscópicos elementares e discretos cuja interação mútua e arranjo espacial resultaria nas propriedades e características macroscópicas das diversas substâncias. Sendo uma conjectura sobre a *estrutura da matéria*, pode-se argumentar que este debate e seus desdobramentos serviram como um prelúdio às mudanças radicais que estavam por vir.

O **atomismo**, em si, não era exatamente uma idéia nova: suas origens remontam às especulações dos filósofos pré-socráticos, particularmente Demócrito. Porém, apesar de hoje reconhecermos a realidade dos átomos como uma noção fundamental e experimentalmente incontestável da ciência moderna, ela não era de forma alguma aceita por toda a comunidade científica

*Os autores agradecem ao Prof. Cláudio Landim pelas críticas e sugestões.

nas últimas décadas do século XIX. Ela somente veio a ser universalmente aceita no início do século XX, como parte integrante da Física, impulsionada pelo estudo da estrutura da matéria.

A polêmica também não era nova, uma vez que se inseria na antiga questão filosófica acerca da relação **contínuo/discreto**, e seu papel na física e na matemática [19]. Desta vez, a polêmica, impregnada de um certo tom emocional incomum [8, 10], tinha como expoentes o físico austríaco Ludwig Boltzmann (1844-1906) e o físico-químico alemão Wilhelm Ostwald¹ (1853-1932). O primeiro defendia o ponto de vista atômico-molecular, enquanto o segundo representava o ponto de vista dos chamados “energeticistas” para os quais a natureza consistia num *continuum* no qual a energia era o “princípio” primordial.

Uma das razões centrais da aspereza dos debates, para além das idiossincrasias pessoais, era certamente devida aos pontos de vista filosófico-epistemológicos irreconciliáveis dos participantes. Em particular, os energeticistas negavam a validade de se postular a existência de entidades não diretamente observáveis ou mensuráveis (como os átomos, na época) em uma teoria física. Não iremos nos aprofundar nestes aspectos de debate, aliás totalmente decidido em favor de Boltzmann. Observe-se, contudo, que mesmo no que concerne aos aspectos propriamente físico-matemáticos, o resultado da polêmica favoreceu Boltzmann ainda que, tragicamente, ele não tenha testemunhado tal reconhecimento em vida².

Nesse artigo, pretendemos rever as objeções levantadas contra o ponto de vista atômico-mecanicista de Boltzmann e a solução por ele formulada. Veremos que esta solução, assim como o esforço para compreendê-la do ponto de vista físico-matemático rigoroso, envolveu idéias muito frutíferas, inaugurando inclusive novas áreas de pesquisa. De particular importância, tornou-se cada vez mais claro e explícito a utilização de conceitos probabilísticos em Física, uma tendência que já vinha se delineando ao longo da segunda metade do século dezenove.

O plano do artigo é o seguinte. Na seção 2, damos um breve panorama do contexto histórico da controvérsia. Nas seções 3 e 4 descrevemos os modelos matemáticos a partir dos quais tanto as objeções quanto

a solução de Boltzmann podem ser claramente compreendidas. Finalmente, discutimos alguns aspectos referentes ao tratamento físico-matemático da mecânica estatística fora-do-equilíbrio.

II Contexto histórico

O debate sobre o atomismo se desenrolou no contexto da **Teoria Cinética dos Gases**, proposta como o fundamento microscópico das leis fenomenológicas que descrevem o comportamento termodinâmico dos gases. Essa teoria tinha como objetivo *deduzir*³ o comportamento e propriedades macroscópicas dos gases e fluidos a partir das **leis fundamentais** que regem o movimento das partículas componentes. Um dos objetivos primordiais era o de fornecer, nestas bases, uma explicação para a *tendência universal para o equilíbrio* nesses sistemas como resultado das interações (e.g., colisões) entre os inúmeros átomos componentes. Por leis fundamentais se entendia, na época, as Leis da **Mecânica Clássica** de Newton ou sua versão Hamiltoniana⁴. Esse programa marca o início da **Mecânica Estatística** (Clássica), disciplina que se tornaria central na Física moderna, como o estudo das conseqüências da teoria atômica da matéria [53].

A Teoria Cinética teve uma história bastante turbulenta desde o seu (re)início no século XVII e atraiu desde então os esforços de diversos investigadores⁵: Boyle, Newton, Daniel Bernoulli, Euler, Laplace, Herapath, Waterson, Joule, Krönig, Clausius, Kelvin, Maxwell, Gibbs, Boltzmann, Loschmidt, Poincaré, Zermelo, Carathéodory, Hilbert, Borel, Planck e Einstein, entre outros. Antes de mais nada teve de enfrentar a concorrência de uma teoria rival e muito popular até meados do século XIX, na qual o calor era concebido como um fluido: o “calórico”⁶. Esta teoria foi finalmente rejeitada após os experimentos do Conde Rumford e pela demonstração do equivalente mecânico do calor por Joule (1847).

Esta última descoberta foi crucial para a teoria mecânica do calor ao demonstrar claramente que a energia térmica nada mais é do que energia mecânica (cinética) dos átomos e moléculas. Ela corroborou a idéia da interconvertibilidade das diferentes formas

¹Outros anti-atomistas foram Mach, Duhem, Poincaré e Planck. Este último, seguindo uma sugestão de Boltzmann e usando o método estatístico deste, conseguiu deduzir a lei da radiação de corpo negro (a distribuição de Planck) dando origem à Teoria Quântica [22]. A partir de 1900 Planck se tornou fervoroso atomista e defensor do ponto de vista boltzmanniano.

²Em 1905, um ano antes do suicídio de Boltzmann, Albert Einstein forneceria uma evidência decisiva em favor da realidade dos átomos em seu trabalho sobre o movimento Browniano, utilizando as idéias de Boltzmann [39]. Pode-se creditar ao trabalho e autoridade de Planck e Einstein a ampla aceitação das idéias de Boltzmann após a sua morte, em 1906.

³Ao invés de apenas descrever, como na Termodinâmica.

⁴A Mecânica Quântica ainda não havia surgido.

⁵Uma análise histórica e epistemológica dos argumentos apresentados pelos físicos e matemáticos que tomaram parte nas discussões sobre os fundamentos da teoria cinética dos gases e da mecânica estatística, será publicada proximamente. Em particular, pretendemos discutir as razões que levaram aqueles cientistas a perceberem os problemas de fundamentos como paradoxos.

⁶Laplace chegou a escrever um tratado inteiro sobre os gases baseado nela.

de energia, base da formulação do Princípio da Conservação da Energia ou **Primeira Lei da Termodinâmica**. Também de grande importância foi a formulação por Clausius (1858) do conceito de “livre percurso médio”, que explicava a disparidade entre as altas velocidades das moléculas previstas pela interpretação mecânica, em comparação com o tempo de difusão dos gases.

A razão primordial da lenta aceitação da Teoria Cinética talvez se deva ao fato de que os trabalhos publicados na época continham uma mistura de argumentos *mecânicos* e certos argumentos *probabilísticos*, sendo estes últimos muitas vezes utilizados implicitamente [11]. Por exemplo, num trabalho de 1860 o físico escocês James Clerk Maxwell (1831-1879) propunha fundamentar a Teoria Cinética sobre “princípios estritamente mecânicos” usando um modelo constituído de um grande número ⁷ de pequenas esferas rígidas e perfeitamente elásticas (modelo de “bolas de bilhar”) em equilíbrio num recipiente cúbico de volume V . Entretanto, Maxwell logo reconheceu a necessidade de empregar argumentos **estatísticos** para dar conta do grande número de colisões entre as partículas do gás.

Ao supor que, em equilíbrio, as moléculas estão uniformemente distribuídas no espaço e que as componentes da velocidade de cada molécula são **variáveis aleatórias** (independentes), Maxwell sugeriu a noção de que as moléculas têm, em parte, um comportamento aleatório. O uso de conceitos probabilísticos, particularmente em conexão com a Mecânica era uma proposta ousada, ainda mais considerando-se que não existia na época uma Teoria da Probabilidade propriamente dita. Usando técnicas elementares do Cálculo e argumentos de simetria, Maxwell deduziu então a sua famosa distribuição de velocidades em equilíbrio ⁸, a chamada distribuição de Maxwell-Boltzmann:

$$f_{eq}(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2/kT},$$

onde n é o número de partículas por unidade de volume, m a massa de cada uma, \mathbf{v} sua velocidade, T a temperatura absoluta e k a constante de Boltzmann. Na interpretação física, $f_{eq}(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$ é o número *médio* de partículas com velocidades num elemento de volume $d^3\mathbf{v}$ em torno de \mathbf{v} no espaço de velocidades.

Portanto, se $N = nV$ é o número total de partículas, então $(1/N)f_{eq}(\cdot)$ é uma **densidade de probabilidade**. Maxwell notou que ela tinha a mesma forma da distribuição estatística dita *normal* (ou Gaussiana) observada em diversos contextos. Por exemplo, ela aparece na famosa “lei dos erros” de Gauss, ligada a

dispersão ou *flutuação* dos valores observados de uma grandeza em um experimento envolvendo um grande número de medições semelhantes ⁹.

Surge então uma interpretação probabilística dos parâmetros macroscópicos que definem o estado do gás ou fluido em equilíbrio: eles são identificados como médias estatísticas, com respeito à distribuição de Maxwell-Boltzmann, de grandezas fisicamente relevantes tais como densidade, velocidade, pressão, energia, etc, e que podem ser diretamente observadas. Uma característica fundamental deste procedimento é que ele permite uma **redução drástica** no número de graus de liberdade necessários para descrever o sistema. Isto é, ao fazer a conexão entre as descrições microscópica e macroscópica, passa-se de cerca de 10^{23} graus de liberdade necessários para especificar o microestado para um número da ordem das dezenas para especificar o macroestado correspondente ¹⁰. Essa é uma conseqüência da **Lei dos Grandes Números** (outro teorema fundamental da Teoria da Probabilidade, ver Apêndice.).

Entre os sucessos da Teoria Cinética na descrição das propriedades dos gases em equilíbrio termodinâmico, podemos citar: a interpretação atômico-molecular da pressão, a dedução de equações de estado, a relação entre temperatura e energia cinética, expressões para o calor específico e o teorema da equipartição. Um resultado mais sutil, e que causou grande impacto por ser não-intuitivo, foi a confirmação experimental da predição por Maxwell de que viscosidade seria independente da densidade, para gases diluídos.

Maxwell foi ainda mais além ao desenvolver em 1866 um método para analisar um gás *fora do equilíbrio*, chegando assim perto de obter uma equação de evolução para a função de distribuição. Esta veio a ser proposta em 1872 por Boltzmann. A *equação de Boltzmann* (ou de Maxwell-Boltzmann), base da teoria dos fenômenos de transporte, é dada, na ausência de forças externas, por

$$\frac{\partial f}{\partial t}(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) + \mathbf{v} \cdot \nabla f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) = Q(f, f) \quad (1)$$

e descreve a evolução temporal de $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t)$, que satisfaz

$$\int_V d^3\mathbf{q} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) = N.$$

Assim, $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) d^3\mathbf{q} d^3\mathbf{v}$ é interpretado como o número médio de partículas localizadas, no instante t , entre \mathbf{q} e $\mathbf{q} + d^3\mathbf{q}$ e com velocidades entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d^3\mathbf{v}$.

Boltzmann obteve esta equação de forma heurística, considerando a dinâmica de colisão dos átomos. Ou

⁷Há cerca de $2,7 \cdot 10^{19}$ moléculas em 1cm^3 de gás à pressão atmosférica e temperatura de 0° Celsius.

⁸Confirmada experimentalmente em 1921 por O. Stern.

⁹Ou seja, trata-se de uma manifestação do chamado **Teorema Central do Limite** em Teoria da Probabilidade; ver Apêndice.

¹⁰Por outro lado, os macroestados geralmente são *campos*, isto é, funções do espaço e do tempo sendo, portanto, vetores de infinitas componentes

seja, trabalhou formalmente com os diversos procedimentos matemáticos e baseando-se em certas hipóteses físicas razoáveis (explícitas ou não). Por exemplo, supôs que apenas as *colisões binárias* entre as moléculas são relevantes, hipótese justificada como sendo uma boa aproximação para o caso de um *gás diluído* (i.e., de baixa densidade)¹¹. Fazendo então um balanço do fluxo de moléculas numa região infinitesimal do espaço ele obteve, à esquerda da equação, os chamados termos de “arrasto”, enquanto o funcional quadrático $Q(f, f)$, chamado *termo de colisão*, condensa os efeitos das colisões binárias entre as moléculas do gás [52, 16].

A equação de Boltzmann é uma equação integro-diferencial não-linear à qual deve ser acrescentada as condições inicial e de contorno adequadas. Sua análise matemática rigorosa é extremamente difícil e tem uma longa história. De fato, é parte da questão que trata dos fundamentos axiomáticos da Física, incluída pelo matemático alemão David Hilbert na sua famosa lista de 23 Problemas propostos por ocasião do II^o Congresso Internacional de Matemática realizado em Paris (1900). No Sexto Problema de Hilbert [54] pede-se, entre outras coisas:

“Tratar [...], por meio de axiomas, aquelas ciências físicas nas quais a matemática tem um importante papel; acima de tudo, a teoria da probabilidade e a mecânica”.

O problema geral da existência e unicidade de soluções ainda não está completamente resolvido apesar dos grandes avanços recentes, particularmente o teorema de existência de DiPerna-Lions (1989)[11].

Uma questão fundamental da moderna mecânica estatística fora-do-equilíbrio é a da **validade** da equação de Boltzmann, isto é, elucidar em que sentido e sob quais condições ela pode ser deduzida **rigorosamente** a partir da dinâmica newtoniana, em um certo limite adequado. Este problema, um dos mais difíceis da física-matemática, ainda permanece em aberto. Porém, como discutiremos na última seção, um resultado positivo importante nessa direção foi obtido em 1975 por Oscar Lanford [13, 32]. Apesar de restrito a um gás diluído e válido para tempos de evolução extremamente curtos, é a primeira dedução matematicamente rigorosa da equação de Boltzmann a partir da mecânica.

II.1. O Teorema-H

Naquele mesmo trabalho, Boltzmann obteve uma importante consequência de sua equação. Além de mostrar que a solução estacionária e homogênea corresponde à distribuição de equilíbrio canônica (a distribuição de Maxwell-Boltzmann mencionada acima), ele

“deduz” o famoso Teorema-H. Isto é, definindo o chamado *funcional* \mathcal{H}

$$\mathcal{H}[f_t] = \int_V d^3\mathbf{q} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) \log f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t),$$

ele mostra que, se $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) = f_t(\mathbf{q}, \mathbf{v})$ é uma solução da equação de Boltzmann, então $\frac{d\mathcal{H}[f_t]}{dt} \leq 0$, sendo a desigualdade estrita a menos que f_t seja a distribuição de Maxwell (ver [10]). Em particular, no caso homogêneo (i.e., f independente de \mathbf{q}) tem-se que $\frac{d\mathcal{H}[f_t]}{dt} < 0$, a menos que f seja a distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Sob certas hipóteses técnicas adicionais, pode-se mostrar que $\mathcal{H}[f_t]$ é limitada inferiormente para todo t . Então, sendo uma função monótona decrescente em t e limitada inferiormente, converge quando $t \rightarrow +\infty$. Portanto, é bastante plausível que tenhamos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(\mathbf{v}, t) = f_0(\mathbf{v}).$$

Em outras palavras, o Teorema-H sugere que as soluções da equação de Boltzmann convergem para a distribuição de Maxwell-Boltzmann para tempos suficientemente grandes. Assim, essa seria a primeira dedução, a partir de primeiros princípios, da tendência universal dos sistemas termodinâmicos isolados convergirem para um estado de equilíbrio¹². Além do mais, observando que para um gás ideal em equilíbrio, a entropia termodinâmica S é (aproximadamente) proporcional a $-\mathcal{H}$, Boltzmann propõe, ousadamente, que *também fora-do-equilíbrio* valha

$$S(t) = -k\mathcal{H}[f_t].$$

Dessa forma, o Teorema-H parece fornecer uma justificação mecânica para a **Segunda Lei da Termodinâmica** na forma

$$\frac{dS(t)}{dt} \geq 0.$$

O mecanismo responsável pelo relaxamento ao equilíbrio e o concomitante aumento da entropia seria creditado às inúmeras colisões entre as moléculas.

Do ponto de vista da física-matemática moderna, o “Teorema-H”, da maneira como foi obtido originalmente por Boltzmann, deixa muito a desejar. Por um lado, as várias manipulações formais feitas sem o devido cuidado devem ser corrigidas sob certas hipóteses técnicas adicionais. Porém, mesmo supondo que seja possível deduzir rigorosamente a equação de Boltzmann a partir da dinâmica newtoniana, o Teorema-H *presupõe* a existência e unicidade de soluções da equação, o que, como mencionamos anteriormente, é um problema

¹¹ A inevitabilidade de ter-se que considerar colisões múltiplas no caso de gases não-diluídos dificulta tremendamente a análise matemática do problema [9].

¹² A existência do estado de equilíbrio é o que postula a **Lei Zero da Termodinâmica**

nada trivial. Tendo em conta, porém, que Boltzmann não dispunha das ferramentas matemáticas que existem hoje (e que ainda assim não dão conta de forma satisfatória dos problemas técnicos envolvidos) seus resultados são, sem a menor dúvida, um dos grandes triunfos da Física.

Entretanto, na época de sua publicação, tais resultados atraíram críticas ferrenhas. Estas apontavam para a aparente contradição de se obter, a partir da dinâmica newtoniana *reversível*, um comportamento macroscópico *irreversível*: o chamado “*problema da irreversibilidade*”. Dizer que a dinâmica newtoniana é reversível significa que, se seguirmos a evolução de um sistema isolado de partículas durante um intervalo de tempo $\tau > 0$, e então invertermos exata e instantaneamente as velocidades de todas as partículas, deixando em seguida o sistema evoluir livremente durante outro intervalo de tempo τ , o sistema retornaria (após o intervalo 2τ) ao estado original, mas com todas as velocidades invertidas.

Contudo, sistemas macroscópicos geralmente exibem um comportamento irreversível. Por exemplo, um gás se difunde espontaneamente por todo um volume a partir de uma concentração inicialmente localizada em uma pequena região (via equação de difusão), ao passo que o oposto nunca ocorre (espontaneamente); o atrito ou viscosidade agem sempre contra o movimento e nunca a favor, etc. Portanto, uma dedução *direta* de equações que descrevem processos macroscópicos irreversíveis não deve ser possível.

De fato, uma das suposições implicitamente utilizadas por Boltzmann na sua dedução, é a chamada **hipótese do caos molecular**¹³, como havia observado o físico inglês S. H. Burbury em 1894¹⁴. Batizada pelos Ehrenfests de *Stosszahlansatz* (ou “Hipótese sobre o número de colisões”), trata-se de uma hipótese sobre as **condições iniciais** da dinâmica microscópica dos choques, postulando que as velocidades das partículas imediatamente antes dos choques são *não-correlacionadas*. Essa hipótese foi criticada como sendo uma introdução *ad hoc* de “uma suposição não-mecânica” [52] que “destrói” a reversibilidade da evolução newtoniana, o que invalidaria toda a análise mecanicista de Boltzmann.

Curiosamente, **por si só**, tal hipótese de forma alguma invalida a proposta de Boltzmann e este é um ponto freqüentemente ignorado [41]. De fato, não há **nenhuma contradição** lógica entre a reversibilidade das leis da mecânica (ou das leis básicas da Física) e a existência de fenômenos irreversíveis. Isso porque uma evolução dinâmica só é completamente especificada uma vez dadas as leis dinâmicas (no caso as equações de Newton) *juntamente com as condições*

iniciais [4], sendo estas últimas **parte integrante da formulação da mecânica**. As leis da mecânica são, portanto, compatíveis com diversas evoluções, dependendo das condições iniciais.

Desta forma, a difusão por todo o ambiente de um perfume contido num frasco aberto, assim como sua concentração espontânea do ambiente para o frasco, são ambas, em princípio, compatíveis com as leis da mecânica. É claro que esta segunda evolução parece violar a Segunda Lei da Termodinâmica, mas devemos recordar que esta é uma lei macroscópica, válida para sistemas compostos por um enorme número de partículas. Essa disparidade de **escalas** é um outro ingrediente necessário para fundamentar uma dedução rigorosa da termodinâmica e da hidrodinâmica a partir da mecânica. Está também na base da resposta de Boltzmann às outras objeções ao seu trabalho, conhecidas como o “paradoxo da reversibilidade” de Loschmidt e o “paradoxo da recorrência” de Zermelo-Poincaré.

Em suma, um programa para implementar as idéias de Boltzmann poderia ser resumido da seguinte forma: mostrar, para uma ampla classe de condições iniciais, isto é, que constituem um conjunto “típico” (com respeito a uma certa distribuição de probabilidade) de configurações no espaço de fase, que as grandezas dinâmicas fisicamente relevantes satisfazem às equações macroscópicas (e.g., hidrodinâmicas) conhecidas, com probabilidade próxima de um num certo limite quando o número de partículas é suficientemente grande. Discutiremos mais adiante as diversas noções aí envolvidas.

É verdade que ainda hoje este programa está longe de ser plenamente realizado, pelo menos no estado atual do conhecimento matemático. Devemos mencionar, contudo, que alguns progressos significativos e encorajadores foram obtidos nas últimas décadas [2, 15, 55], o que mostra a fecundidade das idéias de Boltzmann sobre o reducionismo, o atomismo e a mecânica.

III Reversibilidade e irreversibilidade

III.1 Preliminares

As leis fundamentais da Física, e.g., da Mecânica Clássica, da Mecânica Quântica e do Eletromagnetismo, são reversíveis no sentido (informal) de que a toda evolução partindo de um certo estado inicial e atingindo um certo estado final (de acordo com as leis de movimento em questão), corresponde (num sentido a ser especificado) a uma outra evolução (obedecendo portanto às mesmas leis de movimento), a qual, partindo desse estado final retorna àquele estado inicial.

¹³Expressão cunhada pelo físico James Jeans.

¹⁴Ao cabo de um longo debate entre Boltzmann e um grupo de cientistas britânicos, em torno da Segunda Lei da Termodinâmica [10].

Pictoricamente, isso significa que “passar um filme” da evolução de trás para diante gera uma outra evolução tão legítima quanto a primeira.

Notemos que isso não está relacionado com a noção de “voltar no tempo”. Em ambos os casos, o sistema evolui *no tempo*. Ou seja, a propriedade de *anisotropia* passado-futuro, as vezes chamada de “flecha do tempo”, é aceita aqui como um dado objetivo da natureza¹⁵ e considerada um *pressuposto básico* da Física, e não como um objeto de estudo *per se*¹⁶. A propósito, a idéia de que a Segunda Lei da Termodinâmica seria a base física da anisotropia temporal é insustentável. Entre outras coisas é um argumento circular. Afinal, a entropia cresce *com o tempo* [28].

Suponha que registrássemos o movimento de, digamos, três partículas rígidas (sem estrutura interna) sofrendo choques elásticos, e observássemos então o movimento “de trás para diante”. Nada notaríamos de surpreendente: o movimento é possível nas duas “direções”¹⁷. No jargão dos físicos, afirma-se que tal evolução é “simétrica ou invariante sob reversão temporal”.

Por outro lado, os fenômenos macroscópicos, que envolvem um grande número de componentes microscópicos, são geralmente irreversíveis. São os fenômenos envolvendo atrito, viscosidade, difusão, condução de calor, etc, cujas leis fenomenológicas não são simétricas sob reversão temporal. De fato, o atrito e a viscosidade nunca agem a favor mas sempre contra o movimento e o escoamento; se dois corpos são postos em contato o calor flui sempre do corpo com maior temperatura para o de menor temperatura; um copo após cair de uma mesa e se espatifar no chão nunca se recompõe espontaneamente e pula de volta para a mesa intacto; um gás se difunde de uma região de maior concentração para uma região de concentração menor; etc. Essa unidirecionalidade da evolução de sistemas macroscópicos é essencialmente o significado da **Segunda Lei da Termodinâmica**.

Historicamente, a Segunda Lei da Termodinâmica tem suas origens no ensaio de Sadi Carnot (1824) sobre a eficiência das máquinas a vapor. A primeira formulação moderna deve-se a Rudolf Clausius, em 1850. Em 1852, Thompson formula o seu “Princípio da Dis-

sipação”, que afirma a existência de uma “tendência universal na natureza de dissipar a energia mecânica”. As conseqüências deste princípio foram elaboradas por Helmholtz e particularmente por Clausius que, em 1854 introduz do conceito de **entropia** [6].

A Segunda Lei tem duas partes: uma reversível e outra irreversível. Na primeira, postula-se a existência de um fator integrante $1/T$ para a quantidade de calor dQ extraída ou absorvida de forma reversível por uma substância à temperatura absoluta T . Dessa forma $dQ/T = dS$ é a uma diferencial exata de uma função de estado S , a entropia¹⁸. A segunda parte afirma que, *em sistemas termicamente isolados*, a variação de entropia nunca é negativa¹⁹.

A tendência à equalização das diferenças de temperatura e a inelutável transformação de toda energia em calor, foi eloqüentemente sublinhada por Clausius (1868) em uma palestra pública sobre as conseqüências cósmicas da Segunda Lei, na qual descreve a “morte térmica” do universo:

“À medida que o universo se aproxima cada vez mais desta condição limite em que a entropia é máxima, menores são as oportunidades de ocorrência de mudanças; e supondo que esta condição seja finalmente atingida, nenhuma mudança poderá jamais ocorrer, e o universo estaria num estado de morte inalterável.”

A perspectiva sombria da degeneração final do universo causou mal estar entre alguns contemporâneos²⁰, levando eventualmente ao questionamento do significado e da própria validade da Segunda Lei. Nesse sentido, em discussões com P. G. Tait e W. Thompson, Maxwell (1867) introduz pela primeira vez o seu famoso “demônio”: um pequeno ser imaginário capaz de violar a Segunda Lei. Ele o faz controlando uma portinhola (sem atrito) na parede que separa dois compartimentos de um recipiente contendo um gás a diferentes temperaturas. Com seu poder sobrehumano de seguir o movimento de cada molécula do gás, o demônio de Maxwell permite a passagem de moléculas rápidas do gás mais frio para o lado mais quente e as lentas no sentido oposto, *umentando* assim o gradiente de temperatura.

¹⁵ Ao contrário de alguns filósofos que a tomam como uma ilusão imposta pelos sentidos ou tendo natureza puramente psicológica [41].

¹⁶ A rigor o tempo é um conceito que pertence à *protofísica*, disciplina que estuda os pressupostos mais fundamentais da Física [7].

¹⁷ O mesmo vale para o movimento de um sistema planetário descrito como um sistema de esferas rígidas sujeitas às Leis de Newton e à gravitação, i.e., excluindo os eventos de sua história formativa, assim como os efeitos de longo prazo, quando os efeitos dissipativos acumulados não são desprezíveis.

¹⁸ Para uma discussão recente, onde a existência da entropia é deduzida a partir de uma relação de “acessibilidade” entre estados de equilíbrio, ver [34] do sistema. Para um tratamento clássico, ver [47, 40].

¹⁹ Processos reais sempre envolvem alguma dissipação. Portanto, a rigor, os processos reversíveis são idealizações, em se concebe o sistema evoluindo de forma infinitamente lenta (processos “quase-estáticos”) de forma a estar sempre em equilíbrio. Porém, sendo a entropia uma função de estado do sistema, sua variação entre dois estados de equilíbrio depende apenas destes estados e não do processo que os liga. Logo, afim de determinar esta variação, podemos fazer o cálculo *imaginando* um processo reversível com aqueles estados final e inicial [1].

²⁰ Afinal, o século XIX era o “século do progresso” e do otimismo no futuro.

Apesar da impossibilidade física da existência de ser tão complexo, a idéia de Maxwell é de que a Segunda Lei não é necessariamente válida na escala microscópica devido as *flutuações* de velocidade das moléculas em torno do valor médio. Tais flutuações tornam-se desprezíveis quanto maior o número de moléculas considerado, uma consequência do Teorema Central do Limite (ver Apêndice).

II.2 Um modelo matemático

Como veremos, as objeções ao programa mecanicista de Boltzmann para a fundamentação da Segunda Lei eram em parte motivadas por questões filosóficas. Porém, as críticas eram técnicas e portanto, afim de discuti-las com mais clareza assim como para compreender a solução de Boltzmann, vamos explicitar alguns modelos matemáticos micro e macroscópicos para descrever o experimento prototípico de um processo irreversível: a expansão livre de um gás.

Imaginemos um recipiente termicamente isolado e contendo duas câmaras idênticas separadas por uma membrana. Numa das câmaras é feito vácuo e na outra encontra-se um gás em equilíbrio. Se removemos a membrana a distribuição das moléculas, agora altamente inhomogênea, evolui no tempo até que o gás atinge um novo estado de equilíbrio caracterizado por uma densidade homogênea em todo o recipiente.

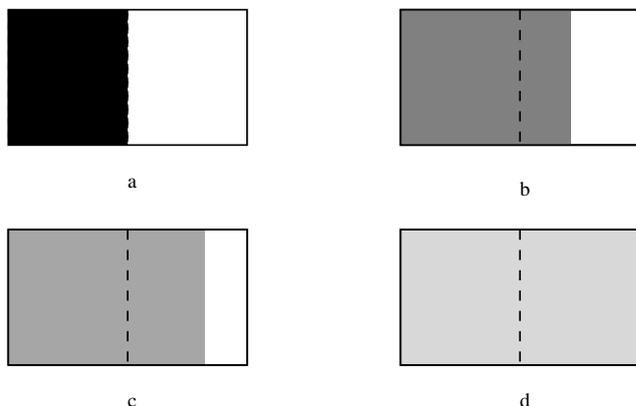


Figura 1. Difusão do gás.

Este fenômeno de transporte difusivo é irreversível já que nunca se observa o retorno *espontâneo* do gás à situação inicial, isto é, na qual ele se concentrava numa das câmaras. Idealmente, a mecânica estatística de sistemas fora-do-equilíbrio deveria ser capaz de explicar este fenômeno, apesar de que no momento ainda esteja longe disso.

O modelo microscópico

Para um gás (ou fluido) clássico o modelo microscópico que adotamos é o da mecânica Hamiltoniana

de n partículas idênticas e sem estrutura interna. Notemos que é a partir deste modelo clássico simplificado que se pretende obter o comportamento macroscópico de gases ou fluidos. Como observou o físico J. Lebowitz [33],

“Por que esta descrição clássica grosseira (uma versão refinada daquela proposta pelos antigos filósofos gregos) fornece previsões não apenas qualitativamente corretas, mas em muitos casos, altamente precisas, está longe de ser claro para mim —mas esta é uma outra estória ou artigo.”

Seja $\Lambda \subset \mathbb{R}^3$ um volume limitado. O estado do sistema (ou microestado),

$$(q, p) \equiv ((\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1), \dots, (\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n)),$$

é especificado, em cada instante, pelas posições $\mathbf{q}_i \in \Lambda$ e momenta $\mathbf{p}_i = m\mathbf{v}_i \in \mathbb{R}^3$, $i = 1, \dots, n$ de todas as partículas (onde m é a massa e \mathbf{v}_i a velocidade de cada uma). O espaço $6n$ -dimensional $\Gamma = (\Lambda \times \mathbb{R}^3)^n$ é chamado de *espaço de fase* do sistema. A lei de evolução (ou, a dinâmica) é definida pelas equações de Hamilton:

$$\dot{\mathbf{q}}_i = \nabla_{\mathbf{p}_i} H(p, q) \quad , \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla_{\mathbf{q}_i} H(p, q),$$

onde $H = H(q, p)$ é a função Hamiltoniana. Esta representa a energia total do sistema, dada por

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) + \sum_{i=1}^n V(\mathbf{q}_i).$$

A primeira soma é a energia cinética total, a segunda a energia potencial de interação entre pares de partículas e a terceira a energia potencial de interação com campos externos, incluindo as paredes do recipiente.

Dada uma condição inicial $(q_0, p_0) \in \Gamma$, os teoremas de existência e unicidade para sistemas de equações diferenciais ordinárias garantem que as equações de Hamilton têm solução única ²¹ $q(t) = q(q_0, p_0; t)$ e $p(t) = p(q_0, p_0; t)$, para $-\infty < t < +\infty$, com $q(t_0) = q_0$ e $p(t_0) = p_0$.

Geometricamente, a coleção $\{(q(t), p(t)) : t \in \mathbb{R}\}$ descreve a *trajetória* ou órbita do sistema em Γ , passando pelo ponto (q_0, p_0) no instante t_0 . Assim, se (q, p) é o estado do sistema em $t_0 = 0$, então $(q(t), p(t)) = \mathbf{T}_t(q, p)$ é o estado do sistema no instante $t > 0$, com $\mathbf{T}_t : \Gamma \rightarrow \Gamma$ a transformação dinâmica sobre Γ .

Se \mathbf{T}_t for uma bijeção para todo $t \in \mathbb{R}$, tal que

$$\begin{cases} \mathbf{T}_0 = \mathbf{1} \\ \mathbf{T}_t \circ \mathbf{T}_s = \mathbf{T}_{t+s} \quad \forall t, s \in \mathbb{R} \\ \mathbf{T}_{-t} = \mathbf{T}_t^{-1}, \end{cases}$$

²¹A menos de um conjunto de medida de Lebesgue nula de condições iniciais [48].

então, na linguagem da Teoria dos Sistemas Dinâmicos, diz-se que $(\mathbf{T}_t : t \in \mathbb{R})$ é um **fluxo** (i.e., um grupo de transformações a um parâmetro) associado ao sistema. Caso seja apenas um semi-grupo, diz-se que $(\mathbf{T}_t, t \geq 0)$ é um *semi-fluxo*.

Em geral, um sistema dinâmico num espaço de estados Ω é definido por uma *lei de evolução*:

$$\dot{x}(t) = X(x(t)),$$

com $X : \Omega \rightarrow \Omega$. Normalmente, o espaço de estados Ω é munido de alguma estrutura de variedade diferenciável ou de espaço de medida, assim como se impõe restrições sobre o campo $X(\cdot)$ a fim de poder-se associar um fluxo [1, 29].

Uma propriedade fundamental dos fluxos Hamiltonianos é o conhecido **Teorema de Liouville** [1] que afirma que o fluxo Hamiltoniano preserva volumes no espaço de fase. Lembrando que $\mathbf{T}_t^{-1}A = \{x \in \Gamma : \mathbf{T}_t(x) \in A\}$ é o conjunto dos estados que são levados em A num intervalo de tempo t pela dinâmica, temos:

Teorema 1 *Seja $A \subset \Gamma$ um subconjunto mensurável e seja μ a medida de Liouville (i.e., a medida de Lebesgue ou volume no espaço de fase), definida por*

$$\mu(A) = \int_A d^3\mathbf{q}_1 \dots d^3\mathbf{q}_n d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_n.$$

Então μ é invariante sob o fluxo Hamiltoniano (\mathbf{T}_t) , isto é

$$\mu(\mathbf{T}_t^{-1}A) = \mu(A).$$

Em um sistema isolado a energia total é conservada. As trajetórias permanecem, então, sobre o conjunto de nível de energia constante E , dado por $H^{-1}(E) = \{(q, p) \in \Gamma : H(q, p) = E\}$. Para sistemas com Hamiltonianas do tipo acima, $H^{-1}(E)$ define uma superfície $(6n-1)$ -dimensional bem comportada e, no caso de um gás num recipiente, limitada. De fato, a energia total sendo constante, implica que para cada $i = 1, \dots, n$,

$$0 \leq \mathbf{p}_i^2 < (2mE).$$

Como o volume do recipiente é finito,

$$0 \leq |\mathbf{q}_i| < L.$$

Sendo uma superfície, seu volume $6n$ -dimensional no espaço de fase é nulo. Entretanto, a medida de Liouville induz sobre $H^{-1}(E)$ uma medida ν_E dada por

$$\nu_E(B) = \int_B \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|},$$

onde $d\sigma$ é o elemento de superfície e B um subconjunto mensurável de $H^{-1}(E)$. Esta medida, também invariante sob o fluxo Hamiltoniano na superfície, chama-se **distribuição microcanônica**.

Uma função real $M : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$, no espaço de fase é chamada de “variável ou função dinâmica”. Exemplos são a Hamiltoniana $H(q, p)$ e os próprios q 's e p 's. O

conjunto das variáveis dinâmicas é muito vasto e geralmente é necessário impor algum tipo de restrição sobre ele.

De posse dos conceitos acima expostos, podemos precisar a noção de um “funcional- \mathcal{H} ” associado à dinâmica.

Definição III.1 *Um funcional- \mathcal{H} associado à um sistema dinâmico com fluxo $(\mathbf{T}_t : t \in \mathbb{R})$ é uma variável dinâmica $\mathcal{H} : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ tal que, para cada x , a função $t \rightarrow \mathcal{H}(\mathbf{T}_t(x))$ é estritamente decrescente, desde que $t \rightarrow \mathbf{T}_t(x)$ não seja constante.*

Notemos que para um fluxo temos, por definição, que $\mathbf{T}_t \circ \mathbf{T}_{-t} = \mathbf{1}$ (operador identidade). É geralmente a essa propriedade que se referem muitos livros-texto quando afirmam que um sistema é “reversível” ou “invariante por inversão temporal”. Mas essa noção é muito geral para ser útil na discussão sobre reversibilidade. De fato, a dinâmica associada a um sistema autônomo típico de equações diferenciais ordinárias satisfaz essa propriedade. Assim, qualquer função de Lyapunov estrita serviria como um “funcional- \mathcal{H} ” para estes sistemas, mostrando que a noção de reversibilidade por inversão temporal acima é compatível com a existência de funcionais- \mathcal{H} . Por outro lado, existem fluxos que exibem comportamentos que gostaríamos de identificar como irreversíveis, por exemplo quando admitem pontos de equilíbrio para os quais convergem quando $t \rightarrow \infty$.

A definição que parece ser a mais adequada, ao menos para sistemas hamiltonianos, é a seguinte.

Definição III.2 *Seja $\mathbf{S} : \Omega \rightarrow \Omega$ tal que $\mathbf{S}^2 = \mathbf{1}$. Uma dinâmica \mathbf{T}_t é dita **S-reversível** quando, para todo t ,*

$$\mathbf{T}_t \circ \mathbf{S} \circ \mathbf{T}_t = \mathbf{S}.$$

O exemplo fundamental para sistemas mecânicos Hamiltonianos envolve o operador “inversão de velocidades”:

$$\mathbf{S}((\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1), \dots, (\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n)) = ((\mathbf{q}_1, -\mathbf{p}_1), \dots, (\mathbf{q}_n, -\mathbf{p}_n)).$$

Nesse caso, **S-reversibilidade** significa que, se invertermos as velocidades de todas as partículas no instante t e deixarmos então o sistema evoluir durante um intervalo de tempo t , o sistema volta ao estado inicial ($t = 0$), exceto que agora **com as velocidades invertidas**. Essa é exatamente a idéia de “passar um filme de trás para diante”. É esse o sentido da afirmação: os sistemas Hamiltonianos são reversíveis. Em outras palavras, dada uma solução das equações de Hamilton, *existe* outra solução obtida por reversão de velocidades.

A relação entre **S-reversibilidade** e a existência de um funcional- \mathcal{H} é dada pelo seguinte resultado [30].

Teorema 2 *Se uma evolução (\mathbf{T}_t) admite um funcional- \mathcal{H} que é **S-invariante** (i.e., tal que $\mathcal{H}(\mathbf{S}x) = \mathcal{H}(x)$, $\forall x \in \Omega$), então (\mathbf{T}_t) não é **S-reversível**.*

Demonstração: Suponha que fosse possível termos $(\mathbf{T}_t \circ \mathbf{S} \circ \mathbf{T}_t)(x) = \mathbf{S}(x), \forall x \in \Omega$. Então,

$$\mathcal{H}(x) = \mathcal{H}((\mathbf{T}_t \circ \mathbf{S} \circ \mathbf{T}_t)(x)) < \mathcal{H}((\mathbf{S} \circ \mathbf{T}_t)(x)) = \mathcal{H}(\mathbf{T}_t(x)) < \mathcal{H}(x),$$

que é uma contradição.

Considere o seguinte exemplo devido a W. Thirring [13].

$\Omega = \mathbb{R}^2$, $\mathbf{T}_t(q, p) = (q - pt, p)$, $\mathbf{S}(q, p) = (q, -p)$, ou seja, uma partícula livre em dimensão um. Esse é um fluxo Hamiltoniano \mathbf{S} -reversível. Se $\mathcal{H}(q, p) = q.p$, então

$$\mathcal{H}(\mathbf{T}_t(q, p)) = (q - pt).p = q.p - p^2t =$$

$$\mathcal{H}(q, p) - p^2t < \mathcal{H}(q, p),$$

para $p \neq 0$ e $t > 0$. Logo o sistema admite um funcional- \mathcal{H} , que não é \mathbf{S} -invariante.

III.2.2 O modelo macroscópico

Em contraste com a descrição microscópica, que envolve da ordem de 10^{23} graus de liberdade, a descrição macroscópica de um gás ou fluido é geralmente caracterizada por um pequeno número de grandezas macroscópicas, que satisfazem certas equações de evolução. Por exemplo, no caso do nosso gás, seu comportamento é razoavelmente descrito pela equação de difusão para a densidade $\rho(\mathbf{r}, t)$:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = \nabla \cdot (\mathbf{D}(\rho(\mathbf{r}, t)) \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}, t)),$$

onde \mathbf{D} é o tensor de difusão, para condições iniciais e de contorno adequadas. Acontece que esse tipo de equação não é reversível no sentido que vimos discutindo.

Mais concretamente, consideremos por exemplo a equação de difusão clássica

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = D\Delta\rho(\mathbf{r}, t),$$

onde $D > 0$ é chamado de coeficiente de difusão. Esta equação diferencial parcial linear parabólica apareceu inicialmente no trabalho do matemático francês J. B. J. Fourier (1819) sobre a condutividade térmica de substâncias²². Naquele contexto, ao invés da densidade $\rho(\cdot, \cdot)$ estuda-se a distribuição de temperaturas $T(\cdot, \cdot)$ e por isso ela é conhecida também como a *equação do calor*.

A irreversibilidade surge da seguinte forma. Seja $\Lambda \in \mathbb{R}^3$ o interior do recipiente e $\partial\Lambda$ sua fronteira. Do ponto de vista matemático queremos resolver o seguinte problema de Neumann homogêneo:

Achar uma função $\rho(\mathbf{r}, t) : \bar{\Lambda} \times [0, +\infty) \rightarrow \mathbb{R}$, satisfazendo:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = D\Delta\rho(\mathbf{r}, t) & \text{em } \Lambda \times (0, +\infty) \\ \nabla\rho(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 & \text{em } \partial\Lambda \times (0, +\infty) \\ \rho(\mathbf{r}, 0) = \rho_0(\mathbf{r}) & \text{em } \bar{\Lambda}. \end{cases}$$

Acontece que a solução $\rho(\cdot, t)$ é uma função suave (i.e., C^∞) para todo instante $t > 0$, mesmo que o dado inicial $\rho_0(\cdot)$ seja muito “irregular”. Este é famoso *efeito fortemente regularizador* da equação do calor. Em consequência, o problema:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = D\Delta\rho(\mathbf{r}, t) & \text{em } \bar{\Lambda} \times (0, T) \\ \nabla\rho(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 & \text{em } \partial\Lambda \times (0, T) \\ \rho(\mathbf{r}, T) = \rho_T(\mathbf{r}) & \text{em } \bar{\Lambda} \end{cases}$$

onde se prescreve uma “condição terminal” $\rho_T(\mathbf{r})$ a ser satisfeita no instante futuro T , em geral não têm solução [3]. Isto é, “passar o filme de trás para diante” não resulta em uma outra solução da equação do calor/difusão.

III.3 As objeções

As críticas suscitadas pela suposta dedução mecânica da Segunda Lei através do Teorema-H, formam um quadro fascinante de como as questões de fundo filosófico podem servir de motivação para um debate científico²³. Examinemos estas objeções, que na literatura foram formuladas, talvez de forma infeliz, como paradoxos²⁴.

O chamado **paradoxo da reversibilidade** (*Umkehrwand*) encontra uma das suas primeiras formulações em um artigo de William Thompson (futuro Lord Kelvin) datando de 1874 [51]. Neste trabalho, ele mencionava a idéia de que, se na dinâmica microscópica as velocidades de todas as partículas fossem invertidas instantaneamente, o sistema evoluiria de “trás para diante”. Isto é, em cada ponto cada molécula teria exatamente a velocidade no sentido inverso da que possuía previamente ao passar naquele ponto.

Thompson ilustra, de forma dramática, as consequências inusitadas dessa possibilidade, tais como: água subindo cachoeira acima; pedregulhos que se recompõem em rochas que rolam morro acima; velhos anciãos que rejuvenescem até tornarem-se “nãonascidos”. Hoje em dia, qualquer pessoa que tenha

²²Motivado pela controvérsia geológica sobre o resfriamento da Terra [5].

²³Uma discussão histórica mais detalhada pode ser encontrada em [10, 12].

²⁴De fato, rotular tais críticas como geradoras de paradoxos na proposta de Boltzmann, de certa forma já parece dar o problema como irremediavelmente insolúvel, e que ainda hoje transmite uma idéia equivocada de que existiria “algo de podre” nas bases da mecânica estatística.

visto um trecho de um filme passado de trás para diante já experimentou o efeito cômico de ver uma pessoa ser lançada de dentro de uma piscina de volta para o trampolim, totalmente seca.

Thompson afirma, porém, que não há contradição entre o fato de que estes processos nunca serem observados e a validade de uma teoria molecular sujeita “às leis da mecânica abstrata.” Segundo ele, o fato de não se observar fenômenos macroscópicos do tipo descrito acima, deve-se essencialmente ao grande número de moléculas presentes em tais sistemas, mesmo em volumes macroscopicamente pequenos. As inúmeras colisões levariam a uma “partição aproximadamente equânime” da energia entre elas, desde que não haja interferência de um “demônio” capaz de guiar moléculas individuais.

O paradoxo é, entretanto, geralmente atribuído ao físico-químico austríaco Josef Loschmidt, um amigo por quem Boltzmann tinha grande apreço²⁵. O paradoxo aparece no primeiro de uma série de artigos de 1876 nos quais Loschmidt investiga o problema do equilíbrio gravitacional de vários corpos. Tal investigação tem um claro propósito, a saber: demonstrar que a “morte térmica” do universo, como descrita pelo Princípio de Dissipação de Thompson-Clausius (baseado na Segunda Lei), não era inevitável.

Utilizando a linguagem do nosso modelo matemático, seja x_0 o microestado do gás no instante $t = 0$ e $x_\tau = \mathbf{T}_\tau(x_0)$, $\tau > 0$, o novo microestado no instante τ . Se invertermos as velocidades naquele instante, o sistema passaria para o microestado $\mathbf{S}\mathbf{T}_\tau(x_0)$ e, se o deixarmos evoluir durante um intervalo de tempo τ obteremos, no instante 2τ , o microestado $\mathbf{S}(x_0)$, isto é, o estado inicial *com velocidades invertidas*.

Portanto, se a evolução do sistema se caracteriza pela monotonicidade no tempo de uma certa variável dinâmica $\mathcal{H}(x(t))$, \mathbf{S} -invariante, então existe uma outra evolução, tão legítima quanto a primeira, caracterizada pelo comportamento oposto de $\mathcal{H}(x(t))$. Por exemplo, uma evolução do gás partindo de uma configuração homogênea no recipiente e alcançando uma configuração final em que as moléculas estão concentradas em uma das metades é tão legítima, pelas leis da mecânica, quanto a evolução oposta. O paradoxo surge do fato de que somente esta última é observada em realidade (compare com o teorema 2).

O paradoxo da recorrência (*Wiederkehrwand*) surge em um pequeno artigo de cunho filosófico publicado em 1893 pelo matemático, físico e filósofo francês Henri Poincaré [42]. Criticando o que chamava “a concepção mecanicista do mundo que tem seduzido tantas pessoas capazes”, Poincaré menciona um teorema de sua autoria publicado em um famoso artigo de 1890

sobre o problema dos três corpos²⁶. Segundo este resultado, um sistema mecânico limitado necessariamente passará por todo estado que é “suficientemente próximo do seu estado inicial.” Notando o contraste com a Segunda Lei da Termodinâmica, ele comenta que a fim de observar a passagem de calor de um corpo frio para um quente, não é preciso ter a destreza e agilidade do demônio de Maxwell: bastaria “ter um pouco de paciência.”

O resultado a que se refere é conhecido como o **Teorema de Recorrência de Poincaré**, que ele próprio chamava de “estabilidade segundo Poisson”²⁷.

Consideremos a seguinte ilustração do teorema [25]. Imaginemos um baralho de 52 cartas e suponhamos que sua “configuração” inicial consista na ordem numérica crescente e por naipes. Suponha que um mecanismo de embaralhamento envie, em cada instante (discreto) de tempo, uma configuração a uma outra. Se olharmos a configuração após um certo número arbitrário de embaralhamentos (igual ao número de instantes), é pouco provável que encontremos o baralho na mesma ordem que a inicial. Porém, segundo o teorema de recorrência, se esperarmos um número suficientemente grande de embaralhamentos, o baralho retornará (infinitas vezes) àquela configuração (o mesmo, aliás, acontecendo para cada uma das $52!$ configurações possíveis). Note porém que, no pior dos casos, pode ser necessário esperar que o baralho passe pelas outras $51!$ ²⁸ configurações.

O paradoxo é geralmente associado ao nome do matemático Ernst Zermelo que, em um artigo publicado 1896²⁹, fornece uma demonstração simples do teorema de recorrência, e aponta para a sua incompatibilidade com a teoria cinética [56]. Seguiu-se então um acrimonioso debate entre Zermelo e Boltzmann [10].

No nosso contexto, o Teorema de Recorrência pode ser formulado na seguinte forma.

Teorema 3 *Considere uma variedade Ω munida de uma medida (ou “volume”) $\mu(\cdot)$, finita e não-trivial, i.e., $0 < \mu(\Omega) < \infty$. Seja $\{\mathbf{T}_t : \in \mathbb{R}\}$ um fluxo sobre Ω , que preserva volumes, isto é, tal que*

$$\mu(B) = \mu(\mathbf{T}_{-t}B),$$

para todo conjunto aberto $B \subset \Omega$. Dado $A \subset \Omega$ um aberto qualquer, seja $A_0 \subset A$ é o conjunto dos pontos que evoluem para fora de A no instante τ e que não retornam mais a A . Então

$$\mu(A_0) = 0.$$

Demonstração: Temos, para $\tau > 0$ arbitrário, $A_0 = \{x \in A : \mathbf{T}_{k\tau}x \notin A, \forall k \geq 1\}$. Seja $A_k = \mathbf{T}_{k\tau}^{-1}A_0$,

²⁵ Loschmidt foi o primeiro cientista a estimar o tamanho das moléculas de ar, num trabalho publicado em 1866.

²⁶ Uma publicação corrigida de um trabalho premiado sobre estabilidade do sistema solar [14].

²⁷ Note que Poincaré, o mestre da mecânica celeste e criador da teoria geométrica dos sistemas dinâmicos, utiliza um teorema de dinâmica para refutar a “visão mecanicista” de seus contemporâneos!

²⁸ Um número com mais de 60 dígitos!

²⁹ Na época, Zermelo era assistente de Max Planck em Berlim, e somente mais tarde ficaria famoso por sua axiomatização da Teoria dos Conjuntos de Cantor.

para $k > 0$, o conjunto dos pontos que evoluíram a partir de A_0 num intervalo de tempo $k\tau$. Então, para todo par (l, k) , $k > l$, teremos $A_k \cap A_l = \emptyset$. Caso contrário, teríamos

$$\mathbf{T}_{k\tau}^{-1}A_0 \cap \mathbf{T}_{l\tau}^{-1}A_0 \neq \emptyset \Rightarrow$$

$$\mathbf{T}_{l\tau}^{-1}(\mathbf{T}_{(k-l)\tau}^{-1}A_0 \cap A_0) \neq \emptyset \Rightarrow \mathbf{T}_{(k-l)\tau}^{-1}A_0 \cap A_0 \neq \emptyset$$

o que contradiz a hipótese de não-recorrência de A_0 . Mas, pela invariância de μ ,

$$\mu(A_k) = \mu(A_0)$$

para todo $k > 0$. Então

$$\mu(A_0 \cup \dots \cup A_k) = k\mu(A_0) \leq \mu(\Omega) < \infty.$$

Escolhendo k arbitrariamente grande, conclui-se que necessariamente $\mu(A_0) = 0$.

O teorema tem uma demonstração surpreendentemente simples, considerando que é um dos poucos resultados sobre o comportamento **global** (isto é, para tempos arbitrariamente longos) da teoria dos sistemas dinâmicos.

Observamos também que este é um dos primeiros resultados demonstrando que uma certa propriedade ocorre “com probabilidade igual a um”. De fato, se normalizarmos a medida $\mu(\cdot)$, obteremos uma *medida de probabilidade* $\bar{\mu}(\cdot) = \mu(\cdot)/\mu(\Omega)$ ³⁰. Assim, o teorema afirma que, com probabilidade igual a 1, o sistema retorna a uma vizinhança do estado inicial. Ou, equivalentemente, o conjunto das condições iniciais para as quais o sistema *não* retorna a uma vizinhança arbitrariamente pequena de si mesmas, é um conjunto com probabilidade igual a 0. Note que o teorema não afirma a inexistência de evoluções não-recorrentes, mas apenas que elas são *excepcionais*.

De qualquer forma, nosso modelo microscópico satisfaz às hipóteses do teorema³¹. Portanto, este último parece fornecer um obstáculo a uma dedução mecânica de um comportamento macroscópico irreversível. De fato, eventualmente o gás sairá **espontaneamente** de seu estado de equilíbrio com densidade homogênea e se concentrará na metade do recipiente onde se encontrava inicialmente. Eis o paradoxo.

III.4 A solução de Boltzmann

A solução dos “paradoxos” está em parte embutida em sua própria formulação. Coube a Boltzmann juntar as várias peças na árdua tentativa de convencer seus oponentes. A resposta baseia-se em três ingredientes principais e interdependentes [26, 33]:

- (a) a disparidade entre as escalas macro e micro;
- (b) as condições iniciais;

- (c) argumentos probabilísticos.

Antes de mais nada observemos que Boltzmann propõe apenas um *esquema geral* de explicação, o qual, ao menos em princípio, responde satisfatoriamente às objeções que lhe foram dirigidas. Já o problema da implementação concreta destas idéias nas linhas do programa esboçado na seção anterior, para modelos específicos e realísticos de sistemas físicos, estava além de seu alcance da época, e, apesar de alguns progressos importantes nas últimas décadas, ainda hoje continua em aberto.

Vejamos como os ingredientes acima entram na solução dos paradoxos. O argumento começa enfatizando a diferença entre as descrições macroscópica e microscópica do sistema, ou seja, a disparidade de *escalas*³². Na escala microscópica, temos um sistema com um grande número de graus de liberdade. Um microestado $x_0 \in \Gamma$ é um ponto em \mathbb{R}^{6n} , onde n é da ordem do número de Avogadro. Já o estado macroscópico é descrito por um número bem menor de variáveis dinâmicas (denotadas por M) de interesse físico como, por exemplo, a energia total, a densidade, etc. A observação fundamental é que geralmente existem inúmeras configurações (i.e. microestados) subjacentes a um *mesmo* valor de M . Por exemplo, em um sistema isolado, todos os pontos da superfície de energia total constante correspondem ao mesmo valor da Hamiltoniana H .

Seja $\Gamma_M \subset \Gamma$ o conjunto das configurações correspondentes à M . O volume desse conjunto é dado por

$$|\Gamma_M| = \int_{\Gamma_M} \prod_{i=1}^n d^3\mathbf{q}_i d^3\mathbf{p}_i.$$

A evolução de uma configuração inicial x_0 para a configuração $x(t) = \mathbf{T}_t(x_0)$ no instante t (de acordo com a dinâmica Newtoniana) *induz* uma evolução correspondente para o macroestado $M_0 = M(x_0)$, tal que $M_t = M(x(t))$. Surpreendentemente, em várias situações a evolução induzida dos macroestados fisicamente relevantes é (ao menos aproximadamente), **autônoma** com respeito aos microestados subjacentes. Podemos então, conjecturar que as equações de evolução macroscópicas clássicas (e.g., de Euler, Navier-Stokes, difusão, transporte, etc.) são geradas desta forma e então tentar *demonstrá-lo* em cada caso específico. Essa tarefa mostrou ser extremamente difícil, permanecendo na fronteira da pesquisa atual em física-matemática.

Vejamos, porém, como esse esquema responde às críticas dirigidas a Boltzmann. Consideremos então um sistema sujeito à certos vínculos macroscópicos. Por exemplo, o gás isolado e em equilíbrio, restrito à metade de um recipiente por meio de uma membrana separadora. Se num dado instante, o vínculo é removido, o volume agora disponível no espaço de fase é muitíssimo

³⁰De forma que $\bar{\mu}(\Omega) = \mu(\Omega)/\mu(\Omega) = 1$.

³¹Com Ω sendo a superfície de energia constante e igual a E , munida da medida invariante induzida ν_E .

³²A rigor, do ponto de vista físico, a diferença de escala macro-micro se baseia no aparecimento de efeitos quânticos, que não consideraremos aqui.

maior, crescendo **exponencialmente** com o número N de moléculas do gás. A nova região acessível ao sistema admite então novos macroestados cujos microestados subjacentes ocupam volumes muito maiores que o volume da região inicial. Em outras palavras, o sistema simplesmente “tem muito mais espaço” para evoluir.

Assim, com *probabilidade próxima de um*, medida pelos tamanhos relativos das regiões subjacentes, o macroestado M evolui de forma que $|\Gamma_{M_t}|$ cresce com o tempo. Isso ocorre até que o sistema atinja um novo estado de equilíbrio caracterizado por um novo valor estacionário M_{eq} , com $x(t) \in \Gamma_{M_{eq}}$. Daí em diante o sistema apresenta somente pequenas flutuações em torno desse valor, que serão tão menores quanto maior for N .

Observe-se que não se exige que a evolução de *todos* os microestados iniciais induzam a evolução macroscópica usual, apenas que a **vasta maioria** deles o faça. Introduce-se, então, uma noção de **tipicalidade**: um microestado inicial é “típico” quando pertence a um subconjunto de probabilidade próxima a um no espaço de fase, com respeito a uma medida adequada do “tamanho” destes subconjuntos. Tais estados evoluem de forma que o macroestado correspondente siga a evolução usualmente observada. Podem existir microestados “excepcionais” ou “atípicos”, mas eles têm pequeníssima chance de ocorrer, de forma que na prática não se observa uma evolução macroscópica “estranha”, tal como o retorno espontâneo do gás para a metade inicial do recipiente.

A grande intuição de Boltzmann foi fazer a conexão com a Segunda Lei através da chamada **entropia de Boltzmann** dada (a menos de constantes aditivas e multiplicativas) por

$$S_B(x) = \log |\Gamma_{M(x)}|,$$

e que é uma forma conveniente de medir o tamanho da região Γ_M . Ele observou que para gases ideais *em equilíbrio*, a entropia de Boltzmann S_B é aproximadamente igual à entropia termodinâmica de Clausius (a menos de uma constante aditiva que cresce com n). A S_B , portanto, conecta os estados microscópicos com uma grandeza termodinâmica fundamental, ao menos no equilíbrio. Boltzmann propõe, então, que sua entropia possa ser generalizada para sistemas que estejam *fora-do-equilíbrio*. Como $S_B(x(t))$ “tipicamente” *crece* com o tempo ao retirarmos um vínculo de um sistema isolado, obtemos uma explicação microscópica para a Segunda Lei da Termodinâmica: a passagem de um estado macroscópico fora-do-equilíbrio para um estado de equilíbrio corresponde à evolução de microestados extremamente raros para microestados extremamente prováveis. Esta é chamada interpretação estatística de Boltzmann para a Segunda Lei da Termodinâmica [23].

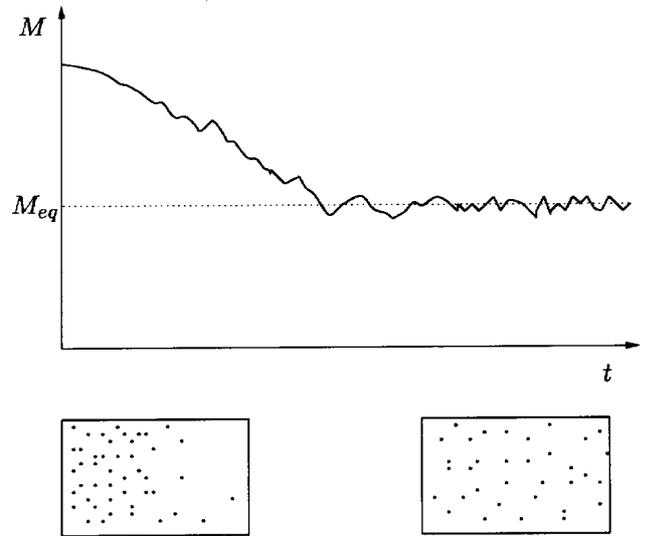


Figura 2. Relaxamento ao equilíbrio.

Como ficam os “paradoxos”, reinterpretados à luz da discussão acima?

Analisemos primeiramente a objeção de Zermelo-Poincaré. O Teorema de Recorrência para a dinâmica microscópica implica que eventualmente o gás retorna a uma configuração próxima da inicial. Portanto, o Teorema de Recorrência seria um obstáculo a uma dedução da macrodinâmica a partir da microdinâmica: tal dedução, se obtida, valeria apenas para tempos muito inferiores ao *tempo de recorrência* (isto é, o intervalo de tempo decorrido até o sistema retornar a uma vizinhança do estado inicial). Para estes sistemas de muitas partículas, entretanto, o tempo de recorrência é absurdamente maior que o tempo de relaxação do sistema para o equilíbrio. De fato, é muito maior que a *idade do Universo*, sendo da ordem da exponencial do número de partículas n . Para se ter uma noção das ordens de grandeza envolvidas, considere 1 cm^3 de hidrogênio à temperatura de 0° Celsius e pressão de 1 atm . Este sistema contém $n \approx 10^{19}$ moléculas. Portanto, o tempo de recorrência é da ordem de $10^{10^{19}}$ segundos. Se o compararmos com a idade do Universo, que de acordo com as estimativas nos modelos atuais é da ordem de 10^{17} segundos, vemos que, na realidade, nunca teremos chance de observar uma recorrência ³³.

Portanto, do ponto de vista *físico*, a objeção de Zermelo-Poincaré não é relevante. Do ponto de vista *matemático*, entretanto, o tempo de recorrência é um obstáculo real à dedução da macrodinâmica a partir da microdinâmica, o que só pode ser evitado se considerarmos uma certa idealização, isto é, se tomarmos um certo limite adequado, por exemplo, o *limite hidrodinâmico*. Nesse limite, o número n de partículas tende ao infinito, sendo também infinito o tempo de recorrência. Note-se

³³ Analogamente, é altamente improvável observarmos o baralho de cartas retornar exatamente ao estado inicial.

que isso é análogo ao que ocorre em mecânica estatística do equilíbrio ao estudar-se o fenômeno das *transições de fase*: só obtemos uma noção matematicamente precisa deste fenômeno no chamado *limite termodinâmico*, que também é uma idealização em que se consideram sistemas com um número infinito de partículas.

Analisemos agora a objeção de Loschmidt. Considere o gás em equilíbrio no instante inicial, caracterizado por uma densidade uniforme M_0 na metade do recipiente. Seja $\bar{\Omega}_0 = \Gamma_{M_0}$ e defina o conjunto $\Omega_0 \subset \bar{\Omega}_0$ das “boas” configurações. Uma “boa” configuração é aquela cuja evolução leva o sistema para um estado macroscópico (num instante posterior) que corresponde à homogeneização da densidade por todo o recipiente. Analogamente, em um instante t , seja $\bar{\Omega}_t = \Gamma_{M_t}$ o conjunto das configurações subjacentes ao macroestado M_t . Defina o conjunto $\Omega_t \subset \bar{\Omega}_t$ das “boas” configurações no instante t , i.e., aquelas cuja evolução subsequente corresponde à evolução macroscópica observada $M_{t'}$, com $t' > t$.

A reversibilidade microscópica é a afirmação

$$\mathbf{T}_t(\mathbf{S}(\mathbf{T}_t(\Omega_0))) = \mathbf{S}(\Omega_0).$$

Se fosse realmente o caso de ser $\mathbf{T}_t(\mathbf{S}(\Omega_t)) = \mathbf{S}(\Omega_0)$, então o paradoxo seria legítimo. Realmente, dada uma “boa” configuração $x(t) \in \bar{\Omega}_t$ no instante t , existiria uma configuração correspondente $\mathbf{S}(x(t))$, com velocidades invertidas, nesse mesmo instante. Assim, esta última seria levada pela dinâmica ao estado $\mathbf{T}_t(\mathbf{S}(x(t))) = \mathbf{S}(x_0)$, trazendo o sistema de volta ao estado inicial, com velocidades invertidas. Ou seja, o gás retornaria a ocupar a metade inicial do recipiente, em flagrante contradição com o que ocorre no mundo real.

Acontece porém, que em geral $\Omega_t \neq \mathbf{T}_t\Omega_0$. De fato, a **maioria** das configurações de Ω_t **não** provém de Ω_0 , sendo este último um subconjunto extremamente pequeno do espaço de fases. Assim, $|\mathbf{T}_t\Omega_0| \ll |\Omega_t|$ e com alta probabilidade (próxima de um, quando n tende a infinito), o sistema evolui de acordo com o observado.

Nesse momento, a seguinte objeção poderia ser levantada. Se, afinal de contas, as configurações em Ω_0 são extremamente raras, como é possível que o sistema se encontrasse inicialmente numa delas? Em outras palavras, como é possível que o gás se encontrasse inicialmente confinado à metade do recipiente? A resposta é que o sistema **foi preparado** nesse estado de baixa entropia por um experimentador, que é **ele próprio** um sistema de baixa entropia. Um sistema biológico no alto da cadeia alimentar, se mantém organizado, pois absorve nutrientes, isto é, outros seres vivos que são sistemas de baixa entropia³⁴. Descendo na cadeia alimentar, chegamos aos vegetais e algas que por sua

vez obtém seu alimento pela fotossíntese, ou seja, pela absorção de luz solar de alta energia e baixa entropia. Mas, porque o Sol é uma fonte de fótons de baixa entropia?

Somos então levados inevitavelmente a questões **cosmológicas**. Em particular, como sugeriu Feynman [20], deveríamos talvez incluir como uma hipótese física básica o fato de que o Universo se encontra em um estado de entropia relativamente baixa e que deve ter sido ainda mais baixa no passado remoto.

A questão do *porquê* desta condição inicial, é certamente um problema importante, e que já havia atraído o interesse do próprio Boltzmann, entre outros. Entretanto, por mais “profundo” que possa ser, trata-se de um problema *diferente* do que vínhamos considerando. No que concerne à questão da irreversibilidade/reversibilidade, esta condição é considerada como um dos *dados* do problema. De forma análoga, não se questiona, neste nível, o porquê de certas constantes físicas terem o valor que têm. Portanto, ao contrário do que às vezes se afirma [46], a solução dada por Boltzmann para os “paradoxos” **não** transfere o problema: simplesmente lida com um tipo de questão, diferente de outras, por certo legítimas, mas que são, possivelmente, da alçada da Cosmologia.

IV Mecânica estatística fora-do-equilíbrio

A Mecânica Estatística tem como objetivo compreender os sistemas físicos macroscópicos em termos das leis microscópicas fundamentais que regem o comportamento dos seus componentes. Trata-se de uma disciplina claramente reducionista, mas que reconhece que o comportamento *coletivo* de sistemas de muitos graus de liberdade não é geralmente semelhante àquele dos seus constituintes. Geralmente estas propriedades coletivas emergem, ou resultam, das interações entre as componentes, em diversos níveis.

A Mecânica Estatística de Sistemas em **Equilíbrio** alcançou um sucesso extraordinário, tornando-se mesmo um dos pilares da física moderna. O próprio fato de ter sobrevivido “incólume” às revoluções do início do século XX demonstra seu estatuto universal³⁵. Apesar de não podermos afirmar que a teoria esteja completa e plenamente desenvolvida, já que ainda restam problemas a resolver, em muitos casos seus métodos demonstraram ser poderosos, além de acessíveis a um tratamento rigoroso com base em técnicas matemáticas sofisticadas. Isso é particularmente verdadeiro com respeito ao estudo de transições de fase em modelos reticulados [38, 31].

³⁴Diz-se que eles absorvem “entropia negativa”, o que significa que eles mantêm sua entropia baixa às custas do aumento da entropia no meio ambiente. Para uma discussão sobre a Termodinâmica e suas conexões com Biogênese e a Teoria da Evolução (da qual Boltzmann era um entusiasta), ver [18].

³⁵Isso talvez se explique pelo uso de conceitos probabilísticos e estatísticos de caráter universal.

A razão primordial do seu sucesso deve-se sem dúvida alguma ao **Princípio de Boltzmann-Gibbs**, segundo o qual os valores em equilíbrio e à temperatura $T = 1/\beta$, das grandezas macroscópicas relevantes são dados pelos *valores médios* das correspondentes variáveis dinâmicas microscópicas, com respeito à distribuição de probabilidade canônica (ou *ensemble* de Gibbs)

$$d\mu = \frac{e^{-\beta H(x)}}{Z} dx,$$

onde $H(x)$ é a Hamiltoniana dos sistema no microestado x .

O fato surpreendente desta prescrição ser tão bem sucedida, seja na Física Clássica como na Física Quântica, na Teoria dos Sistemas Dinâmicos ³⁶ e até mesmo em campos afastados como Processamento de Imagens, leva naturalmente à questão da *justificação* deste princípio com base nas leis fundamentais da mecânica. Uma tentativa nesta direção foi feita por Boltzmann (1880) através de sua **Hipótese Ergódica**. Não podemos aqui discutir, nem mesmo superficialmente, o círculo de idéias ligado à esta hipótese, que deu início a um ramo inteiro da matemática moderna: a **Teoria Ergódica** [37, 24]. Mencionamos apenas que, atualmente, a Hipótese Ergódica não é considerada nem necessária nem suficiente para fundamentar a Mecânica Estatística, apesar do ferramental técnico-conceitual da Teoria Ergódica ser de grande importância [15, 26, 49]. Uma outra tentativa de fundamentação consiste em analisar a dinâmica microscópica fora-do-equilíbrio e tentar demonstrar que assintoticamente para tempos longos, ela converge (em algum sentido) para a dinâmica de equilíbrio caracterizada pela distribuição de Gibbs. Isso envolve considerar o limite termodinâmico ou, alternativamente, analisar a dinâmica de um sistema consistindo *ab initio* de infinitas partículas [15].

O objetivo principal da Mecânica Estatística de sistemas **fora-do-equilíbrio** é deduzir as equações de evolução macroscópicas a partir da dinâmica microscópica. Este problema, além de seu interesse físico intrínseco, é de grande importância em aplicações mais práticas (ou não fundacionais) em física, química e engenharia, uma vez que uma grande variedade de sistemas reais não está em equilíbrio.

³⁶ Em que aparece sob o nome de *formalismo termodinâmico*.

³⁷ Existem tentativas recentes nesse sentido, usando idéias e técnicas da Teoria dos Sistemas Dinâmicos, nos trabalhos de Ruelle e Gallavotti, e baseadas nas chamadas medidas SRB (Sinai-Ruelle-Bowen) [24].

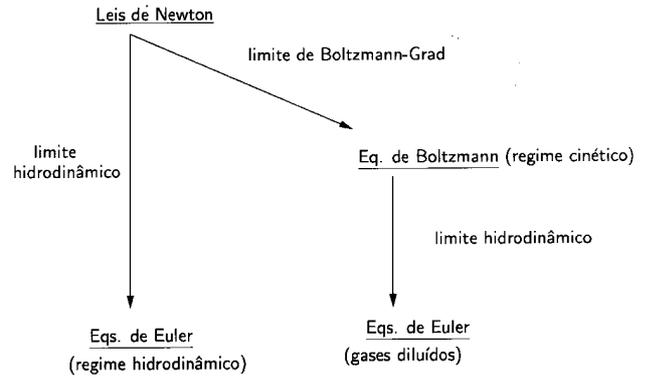


Figura 3. Alguns limites.

A teoria, contudo, encontra-se ainda em seu estágio inicial. Não existe um princípio unificador claro e unanimemente aceito, como o Princípio de Boltzmann-Gibbs ³⁷. Os problemas requerem técnicas próprias e matematicamente muito difíceis, sendo um ramo ativo de pesquisa.

Alguns problemas típicos são:

- (a) justificar o Princípio de Boltzmann-Gibbs;
- (b) deduzir as equações de evolução macroscópicas (e.g., hidrodinâmicas: Euler, Navier-Stokes, etc) e mesoscópicas (e.g., transporte: Boltzmann, Vlasov, etc);
- (c) deduzir os coeficientes hidrodinâmicos e de transporte relevantes (difusividade, condutividade, viscosidade, etc.) e suas relações (Lei de Ohm, Lei de Fourier, Lei da Reciprocidade de Ornstein, Green-Kubo, etc).
- (d) partir da dinâmica quântica.

No que se segue, discutiremos apenas alguns aspectos do item (b) (ver Figura 3, adaptada de [13]).

Como sublinhamos na seção precedente, a dedução de equações de evolução macroscópicas a partir da dinâmica newtoniana microscópica, só faz sentido em um certo **limite** adequado a cada problema em questão. Isso já estava claro para Hilbert que, na formulação do Sexto Problema, escreveu:

“Portanto, a obra de Boltzmann sobre os princípios da mecânica sugere o problema de desenvolver matematicamente os processos de limite, lá meramente indicados, que levam do ponto de vista atômico para as leis do movimento do contínuo.”

Imaginemos um fluido ou gás. A sua descrição macroscópica consiste, por exemplo, nos cinco campos hidrodinâmicos: pressão, temperatura e velocidade em cada ponto de um volume de fluido em cada instante de tempo. Esses campos obedecem às equações de Euler ou de Navier-Stokes (ou alguma aproximação destas).

A dedução destas equações partindo da dinâmica newtoniana é um problema extremamente difícil, chamado *limite hidrodinâmico* das equações de Newton. Os resultados mais recentes geralmente envolvem a introdução *ad hoc* de um termo estocástico artificial (ou “ruído”) na dinâmica newtoniana, a fim de dar conta de certas dificuldades técnicas. Uma outra alternativa é partir desde logo de uma *caricatura* da dinâmica hamiltoniana: o chamado enfoque dos *sistemas de partículas interagentes* [48]. Nesse cenário, o sistema microscópico é modelado como um sistema de partículas num reticulado, que evoluem de acordo com uma *dinâmica estocástica* intrínseca. Por exemplo, partículas que evoluem de acordo com um *passeio aleatório com exclusão* (i.e., cada sítio podendo ser ocupado apenas por uma partícula em cada instante).

Se, por um lado, estes modelos não são fisicamente realísticos, por outro têm a grande vantagem de serem, em algumas situações, matematicamente tratáveis. Servem assim como um “laboratório de testes” de diversas técnicas e conceitos. Além disso, devido a uma certa universalidade dos sistemas físicos, espera-se que várias propriedades macroscópicas de interesse, não sejam muito sensíveis aos detalhes do modelo microscópico. Esta é uma área de pesquisa muito ativa, no entroncamento entre a física-matemática e a **teoria dos processos estocásticos markovianos** [48].

A situação é ligeiramente melhor com respeito à passagem do regime *cinético* (regido pela equação de Boltzmann) para o regime *hidrodinâmico*: o chamado problema do limite hidrodinâmico da equação de Boltzmann. O regime cinético é um regime *mesoscópico*, ou seja, intermediário entre as descrições micro e macroscópicas. Aqui o sistema é descrito pela densidade de partículas $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t)$, onde n é o número de partículas de massa m cada presentes no volume V , e $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t)$ é solução da equação de Boltzmann. A idéia de deduzir a partir dela as equações hidrodinâmicas tem uma longa história e remonta à sugestão de Hilbert [54] de procurar o que ele chamava “soluções normais” da equação de Boltzmann. Em outras palavras, procurava-se uma classe particular de soluções na qual a distribuição de partículas em cada instante pode ser caracterizada completamente por um pequeno número de parâmetros macroscópicos. Estes seriam exatamente os campos hidrodinâmicos tais como a densidade de massa $\rho(\mathbf{q}, t)$, a velocidade $\mathbf{u}(\mathbf{q}, t)$ e (o inverso) da temperatura $\beta(\mathbf{q}, t)$.

Aqui,

$$\rho(\mathbf{q}, t) = m n(\mathbf{q}, t) = m \int_{\mathbb{R}^3} f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) d^3 \mathbf{v},$$

e

$$\mathbf{u}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{n(\mathbf{q}, t)} \int_{\mathbb{R}^3} \mathbf{v} f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) d^3 \mathbf{v},$$

acrescidas das equações de estado para a pressão

$$p(\mathbf{q}, t) = p[\rho(\mathbf{q}, t), \beta(\mathbf{q}, t)]$$

e a energia

$$e(\mathbf{q}, t) = e[\rho(\mathbf{q}, t), \beta(\mathbf{q}, t)].$$

A chave para a passagem de uma descrição à outra é a *hipótese de equilíbrio local* que afirma que a distribuição $f(\cdot, \cdot, \cdot)$ é muito próxima, num sentido rigoroso, à densidade no equilíbrio mas com parâmetros dependendo localmente de \mathbf{q} e t ³⁸. Fisicamente, isso significa que numa vizinhança de cada ponto, o fluido atinge um estado próximo ao equilíbrio; entretanto, os parâmetros deste (quase) equilíbrio variam lentamente no espaço e no tempo em comparação com as escalas de tempo e distância moleculares.

Por exemplo, no caso desta distribuição ser próxima de uma Maxwelliana, as equações de Euler resultam das leis de conservação (massa, energia e momentum) usuais:

$$\begin{cases} \partial_t \rho = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) \\ \partial_t (\rho u_i) = -\nabla \cdot (\rho u_i \mathbf{u} + p) & i = 1, 2, 3 \\ \partial_t (\rho e) = -\nabla \cdot (\rho e \mathbf{u}) - p \nabla \cdot \mathbf{u} \end{cases},$$

onde $p = (\rho/m)kT = (2/3)\rho e$. No entanto, a Maxwelliana é apenas uma aproximação de ordem zero e a idéia de Hilbert, posteriormente desenvolvida por Chapman e Enskog (1917), era de fazer uma expansão perturbativa com respeito a um parâmetro pequeno, dado pela razão entre a variação espacial de $f(\cdot, \cdot, \cdot)$ com respeito ao livre percurso médio. Dependendo do tipo de escala e da ordem de perturbação, obtêm-se diferentes equações hidrodinâmicas.

Finalmente, de relevância central para nossa discussão, encontra-se o problema de deduzir a equação de Boltzmann a partir da dinâmica newtoniana: o chamado problema da **validade** da equação de Boltzmann, mencionado anteriormente. Aqui, o resultado mais espetacular e ainda pouco difundido entre os físicos, é o **Teorema de Lanford** (1975). Trata-se da primeira dedução matematicamente rigorosa da equação de Boltzmann para gases diluídos a partir da dinâmica Newtoniana no chamado *limite de Boltzmann-Grad*.

O problema foi originalmente delineado por Grad em 1958, mas somente em 1975 Oscar Lanford obteve

³⁸A tarefa de formular uma definição adequada de equilíbrio local não é trivial, assim como a de demonstrar que um dado sistema físico a satisfaz.

sua formulação exata, o que permitiu uma demonstração rigorosa, nas linhas do programa mencionado nas seções anteriores.

O modelo consiste em n esferas rígidas idênticas de raio a , que interagem através de choques perfeitamente elásticos entre si e as paredes de um recipiente de volume finito V (modelo de “bolas de bilhar”). Nesse caso o termo de colisão na equação de Boltzmann tem um coeficiente na^2 . Grad sugeriu então, que o limite adequado para a passagem da descrição micro para a descrição mesoscópica é dado pelas condições: $n \rightarrow +\infty$ (número de partículas vai a infinito), $a \rightarrow 0$ (raio das esferas vai a zero) e $na^2 \rightarrow B$, onde B finito. Este é o chamado *limite de Boltzmann-Grad*.

A interpretação física é de que nesse limite o *livre percurso médio*³⁹ dado por $\lambda = V/n\pi a^2$ permanece finito já que converge para $V/\pi B$. Assim, λ define uma *escala espacial* natural para os fenômenos regidos pela equação de Boltzmann. Ademais, $a/\lambda \rightarrow 0$ quando $a \rightarrow 0$, indicando que nesse limite é como se o livre percurso médio fosse muito grande, o que formaliza a noção de que cada partícula se move livremente, sofrendo apenas algumas colisões esporádicas. Como $a/\lambda \rightarrow 0$ equivale a $(na^3/V) \rightarrow 0$, o volume total ocupado pelas partículas é desprezível em relação ao volume disponível V . Em suma, estamos lidando com um gás extremamente diluído.

Outro pressuposto, é de que a equação de Boltzmann tenha uma solução $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t)$ correspondente ao valor limite de na^2 , para uma dada distribuição inicial $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, 0)$, pelo menos num intervalo de tempo $[0, t_0]$.

Em seguida, é necessário introduzir várias noções técnicas. Mencionamos apenas a noção intuitiva de uma configuração inicial $\underline{x} = (q, p) = (\mathbf{q}_1(0), \mathbf{p}_1(0), \dots, \mathbf{q}_n(0), \mathbf{p}_n(0))$ ser “próxima” de $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, 0)$. Grosso modo, isso significa que o número $\Delta n(\underline{x})$ de partículas presentes no elemento de volume $d^3\mathbf{q}d^3\mathbf{v}$ centrado em (\mathbf{q}, \mathbf{v}) é aproximadamente igual a $nf(\mathbf{q}, \mathbf{v}, 0)$:

$$\Delta n(\underline{x}) \approx nf(\mathbf{q}, \mathbf{v}, 0).$$

Da mesma forma, diz-se que a configuração $\underline{x}_t = (q_t, p_t) = (\mathbf{q}_1(t), \mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{q}_n(t), \mathbf{p}_n(t))$ no instante t está “próxima” de $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t)$ se

$$\Delta n(\underline{x}_t) \approx nf(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t).$$

Teorema 4 *Para um conjunto típico de dados iniciais $(\mathbf{q}_1(0), \mathbf{p}_1(0), \dots, \mathbf{q}_n(0), \mathbf{p}_n(0))$ “próximas” de $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, 0)$, as soluções $(\mathbf{q}_1(t), \mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{q}_n(t), \mathbf{p}_n(t))$ das equações de Newton serão “próximas” da solução $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t)$ da equação de Boltzmann, no limite de Boltzmann-Grad, e para um intervalo de tempo $[0, \tau]$ adequado.*

³⁹ A distância percorrida por cada partícula entre choques sucessivos.

⁴⁰ Na verdade, até o presente, este é o único resultado do gênero para sistemas Hamiltonianos; há vários resultados para sistemas puramente estocásticos e, mais recentemente, para sistemas Hamiltonianos com uma pequena perturbação estocástica [55].

Aqui, por “típica”, se entende todas as configurações iniciais *com exceção* daquelas que não são “próximas” de $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, 0)$, como definido anteriormente. As configurações iniciais típicas são escolhidas “ao acaso” de acordo no espírito da hipótese do caos molecular. Isto é, toma-se uma amostra de $(q_1(0), p_1(0))$ de acordo com a distribuição $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, 0)$. Em seguida, *independentemente* da amostragem anterior, toma-se uma amostra de $(q_2(0), p_2(0))$ de acordo com $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, 0)$, e assim sucessivamente. O resultado é uma configuração inicial “próxima” de $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, 0)$. Observe que o único ingrediente “aleatório” ocorre nas condições iniciais: uma vez escolhidas, a dinâmica segue a evolução Newtoniana clássica.

Note-se que o ingrediente probabilístico deste resultado é bastante sutil. Não se afirma que a equação de Boltzmann vale “em média”. Afirma-se que a vasta maioria (i.e., com exceção de um conjunto de probabilidade praticamente nula) das condições microscópicas iniciais evoluem de forma tal que a descrição macroscópica satisfaz à equação de Boltzmann.

A grande importância deste teorema é que ele mostra que a equação de Boltzmann é uma descrição macroscópica matematicamente *consistente* com a microdinâmica newtoniana.

Por outro lado, ele tem duas grandes limitações. Em primeiro lugar, o tempo τ de validade, sendo de cerca de 20% do tempo entre duas colisões, é muito pequeno, o que é insuficiente para aplicações à dinâmica de fluidos. Seria desejável ter um resultado de validade *global*. Em segundo lugar, o resultado só aplica no limite de um gás infinito e *infinitamente diluído*. É um problema em aberto (e muito difícil) obter uma dedução análoga para gases com densidade *finita*.

Apesar disto, o Teorema de Lanford é o primeiro exemplo concreto do programa de Boltzmann levado a cabo com todo o rigor matemático⁴⁰. Em um de seus últimos artigos [15], o físico-matemático Roland Dobrushin escreve, com respeito a introdução de métodos matemáticos rigorosos em mecânica estatística (assunto no qual teve importante atuação):

“Eu compreendo, é claro, que nem todos os físicos modernos concordariam que esta é uma contribuição positiva.”

Entretanto, resultados deste tipo são extremamente relevantes. Por exemplo, o resultado de Lanford é uma amostra convincente de que não há incompatibilidade, em princípio, entre reversibilidade microscópica e reversibilidade macroscópica uma vez que os conceitos e hipóteses sejam formulados de maneira precisa. Em suma, é uma espetacular confirmação das idéias de Boltzmann.

V Conclusão

A suposta incompatibilidade entre a reversibilidade microscópica e a irreversibilidade macroscópica, resumida nos chamados “paradoxos da irreversibilidade”, foi essencialmente refutada por Boltzmann através de argumentos mecânicos e probabilísticos. Integrado ao quadro mecanicista e atomista, o argumento estatístico diz respeito à estrutura ou à distribuição dos microestados no espaço de fase, associados a um dado macroestado. Neste contexto, a irreversibilidade da evolução macroscópica não é tanto uma impossibilidade física mas uma improbabilidade combinatória oriunda do grande número de componentes microscópicos destes sistemas.

As reações à explicação boltzmanniana vieram principalmente dos energeticistas, devido ao seu antiatomismo (Mach, Ostwald), e de alguns matemáticos, devido seja a um anti-mecanicismo (Poincaré) ou a uma certa incompreensão dos escritos de Boltzmann (Zermelo), com seu uso explícito de probabilidade junto com a mecânica.

Por outro lado, estas críticas estimularam a física-matemática a empreender uma esmiuçada análise das condições em que se poderia esperar demonstrar rigorosamente a passagem da dinâmica microscópica às leis de evolução fenomenológicas dos sistemas. A demonstração matemática da passagem micro-macro envolve a identificação de escalas de espaço e tempo adequadas e certos limites idealizados, como o limite hidrodinâmico, no qual o número de partículas tende ao infinito.

Esta investigação, com longa tradição, revelou-se muito frutífera, ainda que extremamente difícil, estando longe de ter alcançado um estágio satisfatório. Em pelo menos um caso, entretanto, o de um gás diluído de esferas rígidas, o objetivo foi atingido através do estabelecimento do teorema de Lanford. Isto é, demonstrou-se a validade da equação irreversível de Boltzmann, a partir da mecânica newtoniana reversível, no limite de Boltzmann-Grad. Um resultado análogo para modelos mais realistas, a despeito dos grandes esforços já realizados, esbarra em dificuldades técnicas insuperadas até o presente. Estes problemas desafiadores são parte do legado de Boltzmann à física e à matemática modernas.

Apêndice

Leis dos grandes números

Imaginemos um experimento/ensaio aleatório realizado repetidas vezes e independentemente do outro. O exemplo prototípico deste experimento é uma seqüência de lançamentos sucessivos e independentes de uma mesma moeda. É um fato empírico conhecido que, se a moeda for honesta (50% de sair cara/coroa) e se um *grande número* de lançamentos independentes são feitos sempre nas mesmas condições, que a razão entre o número de ocorrência de caras (ou coroas) observadas

e o número total de lançamentos parece aproximar-se de 0,5. Tal aproximação é tanto melhor quanto maior o número de lançamentos realizados. Este fenômeno é conhecido como *estabilidade das freqüências relativas*.

Uma modelo probabilístico deste tipo de experimentos consiste em uma seqüência (infinita) $\{X_n\}_{n \geq 1}$ de variáveis aleatórias independentes e idênticamente distribuídas (i.i.d.'s). Então a versão clássica da **Lei Forte dos Grandes Números** é a afirmação seguinte [45].

Teorema 5 *Se $\{X_n\}_{n \geq 1}$ é uma seqüência de variáveis aleatórias i.i.d., então*

$$\text{Prob} \left(\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{X_1 + \dots + X_n}{n} = m \right) = 1,$$

onde $m = \langle X_1 \rangle$ é a *esperança ou valor médio* de cada X_n .

Este teorema justifica a estabilidade das freqüências relativas, pelo menos na medida em que a idealização acima é um modelo fiel do experimento. Ele mostra que a variável aleatória (ou “média amostral”) $\frac{S_n}{n}$, onde $S_n = X_1 + \dots + X_n$ tende a se concentrar em torno da média.

Ou seja mostra que a superposição de um grande número de elementos aleatórios independentes, normalizada pelo fator n , converge para uma constante não aleatória.

Em outras palavras: *grandes números transformam efeitos aleatórios em efeitos não-aleatórios*[18]. Este fato, em versões bem mais elaboradas e complicadas, está por trás da redução drástica do número de graus de liberdade na descrição macroscópica de sistemas de muitas partículas. É a base da possibilidade de deduzir rigorosamente as equação macroscópicas autônomas (e não-aleatórias) a partir da interação de um grande número de constituintes microscópicos. Uma complicação imediata é que componentes interagentes não são independentes o que obriga, em cada modelo específico, a escolher uma escala de espaço-tempo adequada afim de tentar eliminar as correlações geradas pela dinâmica microscópica [48]. Por exemplo, no caso do limite de Boltzmann-Grad, as interações por colisões são efetivamente eliminadas.

Voltemos ao lançamento sucessivo de uma moeda. Observa-se uma acumulação dos valores da freqüência relativa de caras/coroas em torno da média 0,5, i.e., em primeira ordem, a Lei Forte dos Grandes números afirma

$$\frac{S_n}{n} = m + o(1)$$

com probabilidade igual a um.

Uma questão natural seria saber de que maneira os resultados sucessivos do experimento se organizam em torno do valor médio. Ou seja, gostaríamos de ter informações sobre a *flutuação* ou dispersão $X_n - m$ das observações em torno da média. É um fato empírico

que, uma vez que as condições do modelo idealizado acima são satisfeitas, a distribuição probabilística das flutuações em torno da média, quando devidamente normalizadas, obedece a uma lei universal: a distribuição *normal* ou *gaussiana*.

Mais especificamente, temos o seguinte resultado clássico.

Teorema 6 *Seja $\{X_n\}_{n \geq 1}$ uma seqüência de variáveis aleatórias i.i.d., com média m e variância $\langle X_n^2 \rangle - \langle X_n \rangle^2 = \sigma^2$. Seja $F_n(x) = \mathbf{Prob}\left(\frac{S_n - nm}{\sqrt{n}} \leq x\right)$ a distribuição de probabilidade da variável aleatória $Q_n = \frac{S_n - nm}{\sqrt{n}}$. Então,*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} F_n(x) = F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^x e^{-t^2/2\sigma^2} dx.$$

Este resultado, de importância fundamental na Teoria da Probabilidade (e em Estatística) é chamado **Teorema Central do Limite**. A interpretação é de que a distribuição que resulta da superposição de várias componentes aleatórias semelhantes, normalizada pelo fator “difusivo” $n^{1/2}$, se comporta (aproximadamente) como uma variável aleatória $\mathcal{N}(0, \sigma)$, dita normal ou gaussiana, com média zero e variância σ^2 . Esta variável é caracterizada pela função distribuição de probabilidade $F(x)$ dada acima (também conhecida como função-erro). Ou seja, para n grande, espera-se que

$$\frac{S_n - nm}{\sqrt{n}} = \frac{(X_1 - m) + \dots + (X_n - m)}{\sqrt{n}} \approx \mathcal{N}(0, \sigma),$$

em distribuição. Ou seja, que a soma S_n , após rescalonamento e translação,

$$S_n = \sigma\sqrt{n}Q_n + nm,$$

tenha aproximadamente distribuição normal, com média nm e variância $n\sigma^2$.

Existem diversas versões do teorema, utilizando hipóteses mais fracas sobre a seqüência $\{X_n\}$ [45]. A generalidade do teorema justifica o aparecimento da distribuição gaussiana em diversas áreas da ciência como a lei que rege a distribuição de flutuações em torno da média.

References

- [1] Arnold, V., *Mathematical Methods of Classical Mechanics*, 2nd edition, Springer-Verlag (1989).
- [2] Boldrighini, C., *Macroscopic limits of microscopic systems*, Rediconti di Matematica, Serie VII, Volume 16, 1-107 (1996).
- [3] Brezis, H., *Analyse Fonctionnelle*, Masson, 2^{ème} tirage (1987).

- [4] Bricmont, J., *Science of Chaos or Chaos in Science*, Proceedings of the New York Academy of Science, vol. 79, pg. 131 (1996).
- [5] Brush, S.G., *Statistical Physics and the Atomic Theory of Matter*, vols. 1 e 2, Princeton University Press (1983).
- [6] Brush, S.G., *The Kind of Motion we Call Heat*, Elsevier (1976)
- [7] Bunge, M., *Foundations of Physics*, Springer-Verlag (1967).
- [8] Cohen, E.G.D., *Boltzmann and Statistical Mechanics*, in Boltzmann's legacy 150 years after his birth, Atti dei Convegni Lincei 131, Accademia Nazionale dei Lincei (1997).
- [9] Cohen, E.G.D., *Kinetic theory: Understanding nature through collisions*, Am. J. Phys., **61** (6), June (1993).
- [10] Cercignani, C., *The man who trusted atoms*, Oxford University Press (1998).
- [11] Cercignani, C. and Pulvirenti, M., *Nonequilibrium Problems in Many-Particle Systems. An Introduction.*, Lecture Notes in Maths. **1551**, Springer (1993).
- [12] Cercignani, C., *The physical and mathematical origins of time irreversibility: old problems and new results*, Estratto da “Alma Mater Studiorum”, II,2, Università degli Studi de Bologna (1989).
- [13] Cercignani, C., Illner, R. and Pulvirenti, M., *The Mathematical Theory of Dilute Gases*, Springer-Verlag (1994).
- [14] Diacu, F. and Holmes, P., *Celestial Encounters*, Princeton University Press.
- [15] Dobrushin, R.L., *A mathematical approach to the foundations of statistical mechanics*, Boltzmann's Legacy 150 Years after his birth, Atti dei Convegni Lincei 131, 189-207, Accademia Nazionale dei Lincei (1997)
- [16] Dorfman, J.F., *An introduction to Chaos in Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Cambridge University Press (1999).
- [17] Emch, G.G., *Mathematical and Conceptual Foundations of 20th-Century Physics*, North-Holland (1984).
- [18] Elitzur, A., *Let There be Life: Thermodynamic Reflections on Biogenesis and Evolution*, J. theor. Biol. **168**, 429-459 (1994).
- [19] Fenstad, J.E., *Infinites in mathematics and the natural sciences*, Contemporary Mathematics, Volume 69, AMS (1988).
- [20] Feynman, R., *The Character of Physical Law*, MIT Press (1967).
- [21] Fleischacker, W. and Schönfeld, T., editors, *Pioneering Ideas for the Physical and Chemical Sciences*, Proceedings of the Josef Loschmidt Symposium, Plenum Press (1997).
- [22] Flamm, D., *Ludwig Boltzmann - A pioneer of modern physics*, xxx.lanl.gov preprint.
- [23] Flamm, D., *History and outlook of statistical physics*, xxx.lanl.gov preprint.

- [24] Gallavotti, G., *Statistical Mechanics*, Springer-Verlag (1998).
- [25] Gardner, M., *The New Ambidextrous Universe*, third revised edition, W. H. Freeman & Co. (1990).
- [26] Goldstein, S., *Boltzmann's Approach to Statistical Mechanics*, preprint, <http://www.math.rutgers.edu/~oldstein/>
- [27] Grad, H., *Principles of the Kinetic Theory of Gases*, em *Handbuch der Physik*, S. Flügge (ed.), Vol. XII, Springer-Verlag (1958)
- [28] Guerra, F., *Reversibilidade/irreversibilidade*, Enciclopédia Einaudi, vol. 24, Física, Edição Portuguesa, Imprensa Nacional (1993).
- [29] Hirsch, M., *The dynamical systems approach to differential equations*, Bulletin (New Series) of the American Mathematical Society, vol. 11, No.1 (1984).
- [30] Illner, R. and Neunzert, H., *The concept of irreversibility in the kinetic theory of gases*, *Transport Th. and Stat. Phys.*, **16** (1), 89-112 (1987).
- [31] Kubo, R., Toda, M. and Hashitsume, N., *Statistical Mechanics*, vols. I e II, 2nd edition, Springer Series in Solid-State Sciences 31, Springer-Verlag (1991).
- [32] Lanford, O., *On a Derivation of the Boltzmann Equation*, *Astérisque*, **40**, 117-137 (1976).
- [33] Lebowitz, J.L., *Statistical mechanics: A selective review of two central issues*, *Review of Modern Physics*, vol. 71, Special Issue, pp-346-357, march (1999).
- [34] Lieb, E.H. and Yngvason, J., *A fresh look at entropy and the second law of thermodynamics*, *Physics Today*, April (2000).
- [35] Loschmidt, J., *Wien. Ber.*, **73**, 123 (1876).
- [36] Lorry, L., *David Hilbert and the Axiomatization of Physics*, *Arch. Hist. Exact Sci.*, 51, 83-198 (1997).
- [37] Mañe, R., *Aspectos Elementares da Teoria Ergódica*, *Matemática Universitária*, no. 4, pp. 65-86, dezembro (1986).
- [38] Minlos, R.A., *Introduction to Mathematical Statistical Mechanics*, University Lecture Series, vol. 19, AMS (2000).
- [39] Maiocchi, R., *The case of Brownian Motion*, *BJHS*, 23, 257-283 (1990).
- [40] Owen, D.R., *A First Course in the Mathematical Foundations of Thermodynamics*, Springer-Verlag (1984).
- [41] Pereira Jr., A., *Irreversibilidade física e ordem temporal na tradição boltzmanniana*, Editora Unesp (1997).
- [42] Poincaré, H., *Le mécanisme et l'expérience*, *Revue de Metaphysique et de Morale* 4, 534, (1893).
- [43] Presutti, E., *Hydrodynamics in particle systems*, Boltzmann's Legacy 150 Years after his birth, *Atti dei Convegni Lincei* 131, 189-207, Accademia Nazionale dei Lincei (1997).
- [44] Roos, H., *On the problem of defining local thermodynamic equilibrium*, mp_arc preprint archive.
- [45] Shiryaev, A., *Probability*, Springer-Verlag (1999)
- [46] Sklar, L., *The elusive object of desire: in pursuit of the kinetic equations and the Second Law*, em *Time's Arrows Today*, S. F. Savitt (editor), Cambridge University Press, 191-216
- [47] Sommerfeld, A., *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, *Lectures on Theoretical Physics*, Vol. V, Academic Press.
- [48] Spohn, H., *Large Scale Dynamics of Interacting Particle Systems*, Springer (1991).
- [49] Szász, D., *Boltzmann's Ergodic Hypothesis, a Conjecture for Centuries?*, *Studia Scientiarum Mathematicarum Hungarica*, 31, 299-322 (1996).
- [50] Thompson, W., *Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light*, Clay, London (1904).
- [51] Thompson, W., *Proc. R. Soc. Edinburgh*, **8**, 325 (1874)
- [52] Uhlenbeck, G.E. and Ford, G.W., *Lectures in Statistical Mechanics*, AMS (1963).
- [53] Von Plato, J., *Creating Modern Probability*, Cambridge University Press (1994).
- [54] Wightman, A.S., *Hilbert's Sixth Problem: Mathematical Treatment of the Axioms of Physics*, *Proceedings of Symposia in Pure Mathematics*, volume 28 (1976).
- [55] Yau, H.-T., *Scaling Limit of Particle Systems, Incompressible Navier-Stokes Equation and Boltzmann Equation*, *Documenta Mathematica · Extra Volume ICM · III*, 193-202 (1998).
- [56] Zermelo, E., *Über einen Satz der Dynamik und die mechanische Wärmetheorie*, *Ann. Phys.*, **57**, 485 (1896).