

# Boltzmann y la Segunda Ley

Mariano López de Haro<sup>\*</sup>

*Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México  
(U.N.A.M.), Temixco, Morelos 62580, México*

Andrés Santos<sup>\*\*</sup>

*Departamento de Física, Universidad de Extremadura, E-06071 Badajoz,  
España*

---

<sup>\*</sup>URL: <http://xml.cie.unam.mx/xml/tc/ft/mlh/>

<sup>\*\*</sup>URL: <http://www.unex.es/fisteor/andres/>

## I. INTRODUCCIÓN

Aunque la visión atomística de la materia data de la época de los griegos, su consolidación en la física no ocurrió hasta finales del Siglo XIX y principios del XX y ciertamente uno de los personajes que debe llevarse el crédito por ello es Ludwig Boltzmann.

El gran problema al que Boltzmann dedicó la mayor parte de su obra científica fue el de explicar la forma en la que los procesos físicos regulares que ocurren en los gases, para cuya descripción usualmente se emplean variables macroscópicas continuas como la densidad, la velocidad hidrodinámica y la presión —variables cuya evolución temporal está gobernada por leyes irreversibles, en particular las ecuaciones de la hidrodinámica— son una consecuencia del complicado movimiento en principio totalmente reversible de las muchísimas partículas microscópicas que componen el gas. A pesar de que actualmente se reconoce el éxito de su enfoque, en su día enfrentó innumerables críticas y descalificaciones que, en opinión de algunos historiadores de la ciencia, contribuyeron a su trágica muerte el 5 de Septiembre de 1906. Fue una verdadera lástima que los estudios sobre movimiento browniano de Einstein, Smoluchowski y Perrin vieran la luz poco después, ya que le hubieran dado a Boltzmann la satisfacción de ver confirmada la validez de la teoría cinética a la que tantos y tan brillantes esfuerzos había dedicado.

De la vasta producción científica de Boltzmann, aquí haremos un brevísimo recuento de aquélla que tiene que ver con la Segunda Ley de la termodinámica. Para situar el contexto, en la siguiente sección repasaremos alguna fenomenología y mencionaremos algunas aportaciones de aquéllos que contribuyeron al enunciado de dicha ley. Posteriormente, en la tercera sección abordaremos la formulación de la teoría cinética, la ecuación de Boltzmann y el llamado teorema H. En la cuarta sección presentaremos un modelo sencillo debido a Marc Kac que permite ilustrar las ideas y métodos usados por Boltzmann para entender el origen de la irreversibilidad en los procesos cotidianos. La última sección recoge algunos comentarios finales.

## II. LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Consideremos ahora dos ejemplos que provienen de nuestra experiencia cotidiana. Supongamos que tomamos un huevo crudo y que lo lanzamos contra una pared de ma-

nera que al chocar con ella se destruya completamente. Tomemos ahora un globo inflado de manera que la presión del aire en el interior sea mayor que la presión atmosférica; si se pincha el globo, el aire del interior saldrá hacia la atmósfera. Aunque no se violarían las leyes de la mecánica si sucedieran, es evidente que los dos procesos que hemos descrito nunca ocurrirán en la dirección inversa, es decir que no será posible reintegrar el huevo ni hacer regresar el aire que se difunde fuera del globo hacia su interior. ¿Cómo explicar, pues, el que ocurran procesos en una sola dirección en la naturaleza? Para ello se requiere de la Segunda Ley de la termodinámica.

Una de las figuras prominentes en el desarrollo de la termodinámica y cuyo trabajo es un claro antecedente para la formulación de la Segunda Ley, es Sadi Carnot (1796–1832). Su periodo de vida coincidió con la Revolución Industrial propiciada por la proliferación de las máquinas de vapor en Europa, lo que claramente influenció su única obra publicada en 1824: *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance*. Aunque en esta obra utilizó la teoría del calórico y en esa fecha no se había aún formulado la Primera Ley de la termodinámica, sus resultados son en esencia correctos y en unas notas producto de su trabajo posterior y publicadas póstumamente queda claro que había logrado reconciliar dichos resultados tanto con la Primera Ley como con la teoría mecánica del calor.

Carnot hizo notar que “Siempre que exista una diferencia de temperaturas, se producirá una fuerza motriz” y que “La potencia motriz del calor es independiente de los agentes usados para generarla; su cantidad está determinada únicamente por las temperaturas de los cuerpos entre los que se efectúa finalmente la transferencia de calórico”. También indicó que los motores cíclicos reversibles son los que producirán la máxima cantidad de trabajo. Fue Clapeyron (1799–1864) el que se dio cuenta de la importancia de las ideas de Carnot y describió el ahora llamado ciclo de Carnot (dos isotermas y dos adiabáticas) en un diagrama  $p - V$ . Obsérvese que lo que hace todo motor que trabaje en ciclos es absorber una cantidad de calor  $Q_1$  de la fuente caliente a temperatura  $t_1$ , convertir parte de ese calor en trabajo  $W$  y ceder el resto del calor  $Q_2$  a la fuente fría a temperatura  $t_2$ . Utilizando la Primera Ley se tiene  $W = Q_1 - Q_2$  y como la eficiencia del motor es  $\eta = W/Q_1$ , entonces  $\eta = 1 - Q_2/Q_1$ . Puede demostrarse fácilmente que la observación de Carnot de que dicha eficiencia solamente depende de las temperaturas de la fuente caliente y la fuente fría se traduce para el motor ideal de Carnot como  $Q_2/Q_1 = F(t_1, t_2) = f(t_2)/f(t_1)$  donde las fun-

ciones  $F$  y  $f$  y la escala de las temperaturas son arbitrarias y no dependen de la propiedad material que se use para medir la temperatura. Esto permitió a Kelvin (1824–1907) introducir una escala absoluta de temperaturas independiente de cualquier propiedad material en la que  $Q_2/Q_1 = T_2/T_1$  y en la que una eficiencia de 1 en un motor de Carnot define el cero absoluto. Como en realidad cualquier motor tiene una eficiencia menor que la de un motor de Carnot, en la operación de cualquier proceso cíclico que sea irreversible se cumple la siguiente desigualdad  $Q_1/T_1 < Q_2/T_2$ .

Clausius (1822–1888) extendió el trabajo de Carnot al considerar composiciones de ciclos de Carnot e introdujo una nueva función termodinámica, tan fundamental e importante como la energía, a la que llamó entropía. Dicha función depende únicamente de los estados inicial y final de un proceso reversible y si se denota por  $S_A$  y  $S_B$  los valores de la misma en los estados  $A$  y  $B$ , respectivamente, entonces

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}, \quad \text{o} \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

con la convención usual de que  $dQ > 0$  si el sistema absorbe calor y  $dQ < 0$  si lo cede. Así pues, para un ciclo reversible se tiene que  $dS = \frac{dQ}{T}$  y  $\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0$ , mientras que para un ciclo irreversible se cumple que  $dS > \frac{dQ}{T}$ ,  $\oint dS = 0$  y  $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ .

Los resultados anteriores condujeron finalmente a la Segunda Ley de la termodinámica cuyos enunciados usuales son :

*Toda transformación cíclica cuya única finalidad sea absorber calor de un cuerpo o fuente térmica a una temperatura dada y convertirlo íntegramente en trabajo es imposible (Kelvin–Planck),*

y

*Toda transformación cíclica cuya única finalidad sea transferir una cierta cantidad de calor de un cuerpo frío a otro caliente es imposible (Clausius).*

Antes de cerrar esta sección, es conveniente mencionar al menos a otras dos figuras importantes en el desarrollo de la termodinámica clásica y en la aplicación y entendimiento de la Segunda Ley. Empezaremos con Gibbs (1839–1903), quien entre otras contribuciones utilizó la entropía como variable independiente, introdujo el potencial químico y formuló la regla de las fases. Fue también Gibbs quien, conocedor del trabajo de Boltzmann al respecto y de la importancia del mismo, sentó las bases de la mecánica estadística y del uso de los *ensembles* (conjuntos) estadísticos.

El otro personaje al que nos referiremos es Carathéodory (1873–1950), quien, dado que no estaba satisfecho con el concepto de calor y la forma en que Clausius había llegado al concepto de entropía, obtuvo una ruta alternativa (trabajando en formas diferenciales y factores integrantes) más formal matemáticamente, sintetizada en el llamado Axioma de inaccesibilidad siguiente:

*En la vecindad de un estado inicial arbitrario hay estados que no pueden ser alcanzados mediante un proceso adiabático.*

De este axioma se sigue que, en el caso particular de un proceso adiabático, la entropía no puede disminuir, coincidiendo por tanto para estos procesos con lo que se concluye a partir de la formulación (más general) de Clausius.

### III. LA TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

#### A. Antecedentes

Puede afirmarse que hacia finales del Siglo XVII ya estaban sentadas las bases para el desarrollo de la teoría cinética de los gases. De hecho, a principios del Siglo XVIII surgieron teorías semi-cinéticas (como la de Euler) sobre la naturaleza de los gases en las que se suponía que los átomos del gas estaban suspendidos en el éter o eran vórtices del éter. Sin embargo, la que es considerada como la primera teoría cinética cuantitativa moderna se debe a Daniel Bernoulli (1700–1782), quien supone que el aire es un fluido elástico, es decir, un fluido que pesa, que se expande en todas direcciones si no está contenido en un recipiente y que se comprime más y más a medida que la fuerza de compresión aumenta. En su tratamiento, las partículas son esféricas, muy pequeñas y en movimiento muy rápido, y con ello muestra que la presión de un gas debe ser proporcional al cuadrado de la velocidad molecular. Aparentemente sin conocer este trabajo de Bernoulli, a principios del Siglo XIX Herapath (1790–1868) obtuvo la fórmula que relacionaba la presión con el cuadrado de la velocidad molecular e introdujo explícitamente la idea de una temperatura absoluta que era proporcional a dicha velocidad molecular (en lugar de ser proporcional al cuadrado de la velocidad, que es lo correcto). Fue el primero en mostrar que la teoría cinética podía dar una explicación cualitativa de diversos fenómenos como cambios de estado, difusión y propagación del sonido. Unos años más tarde Waterston (1811–1883) introdujo un medio de esferas elásticas con choques

entre ellas como modelo para gases reales y concluyó que la temperatura absoluta debería ser proporcional al cuadrado de la velocidad molecular. También utilizó la teoría cinética para dar un resultado aproximado para el equivalente mecánico del calor. Los trabajos de Joule (1818–1889), que usó la teoría cinética para estimar la velocidad de una molécula de hidrógeno, y Krönig (1822–1879), a mediados del Siglo XIX, aunque no representaron avances sustanciales, sí contribuyeron a popularizar el punto de vista cinético-molecular en un periodo crítico. El primer avance significativo vino con el trabajo de Clausius, quien en 1857 hizo una presentación sofisticada de la teoría cinética elemental que incluía un análisis muy cuidadoso de las hipótesis de la misma y de las posibles aplicaciones a varias propiedades de gases y líquidos. También introdujo un año después el concepto de trayectoria libre media (distancia media recorrida entre colisiones) y posteriormente el teorema del virial, que permite determinar la relación presión-volumen-temperatura de un fluido a partir de las fuerzas de interacción entre las moléculas.

El trabajo de Clausius provocó un auge en el estudio y aplicación de la teoría cinética en la segunda mitad del Siglo XIX. Meyer (1834–1915), Stefan (1835–1893), Tait (1831–1901), Jeans (1877–1946) y otros dedicaron grandes esfuerzos a mejorar la teoría basada en la trayectoria libre media. De hecho, usando este concepto y la idea de una función de distribución de velocidades que él mismo introdujo, en 1859 Maxwell (1831–1879) obtuvo fórmulas para los coeficientes de transporte de un gas (viscosidad, conductividad térmica y difusión) y la forma de la distribución de equilibrio (distribución de Maxwell). Esta distribución de velocidades, que es una hipótesis fuerte y que introduce explícitamente ideas estadísticas en la descripción cinética, fue corroborada experimentalmente por Stern (1888–1969) en 1920 y subsecuentemente por Miller y Kusch (1911–1993) en 1955.

En 1866, Maxwell abandonó el enfoque de la trayectoria libre media y desarrolló una nueva teoría basada en ecuaciones de transferencia que le permitieron calcular los coeficientes de transporte de un modelo especial (el modelo de moléculas de Maxwell, que interaccionan con una ley de fuerza inversamente proporcional a la quinta potencia de la distancia), sin tener que determinar la función de distribución de velocidades. El método de Maxwell fue capitalizado y extendido por Boltzmann (1844–1906), quien en 1872 introdujo su famosa ecuación para la función de distribución de velocidades y dedujo correctamente la distribución de Maxwell y el llamado teorema H que incluye la irreversibilidad en la evolución de un gas hacia su estado de equilibrio, cuestiones en las que abundaremos después. Cabe señalar

aquí, sin embargo, que la solución general de esta ecuación no ha sido hasta la fecha encontrada y solamente se tiene la correspondiente a moléculas de Maxwell y la que obtuvo Lorentz (1853–1928) en 1905 para otro modelo especial, el llamado gas de Lorentz, para el cual también es posible encontrar fórmulas precisas para los coeficientes de transporte. Por esta razón, a principios del Siglo XX Hilbert (1862–1943), Chapman (1888–1970) y Enskog (1884–1947) buscaron métodos aproximados de solución. De hecho, Chapman y Enskog obtuvieron independientemente fórmulas para los coeficientes de transporte en términos de la ley de interacción entre las moléculas y dedujeron las ecuaciones correctas para la difusión y la conducción térmica de una mezcla de gases. Para este último sistema predijeron el fenómeno de difusión térmica, que luego fue corroborado experimentalmente por Chapman y Dootson. En el resto del Siglo XX la teoría fue extendida a otros sistemas y al caso de gases moderadamente densos.

Para cerrar esta subsección cabe mencionar que también en 1866 en un trabajo cuyo título en castellano sería “Sobre el significado mecánico de la Segunda Ley de la teoría del calor” y que constituía su segunda publicación (por lo cual probablemente no recibió ninguna atención entonces), Boltzmann intentó probar la Segunda Ley usando únicamente teoremas de la mecánica y con la suposición muy restrictiva de que los movimientos moleculares eran periódicos, de periodo  $\tau$  y añadiendo el comentario, un tanto extraño y sin justificar, de que “si las órbitas no se cierran en un tiempo finito, podría pensarse que lo hacen en uno infinito”. Boltzmann también dice que se puede pensar en la temperatura como el promedio temporal de la energía cinética, mientras que el calor puede igualarse con el incremento promedio de dicha energía cinética. Calculando el periodo no conocido a partir de una de estas relaciones y sustituyéndolo en la otra, resulta que el calor dividido por la temperatura es una diferencial exacta, lo que constituye para él una justificación del primer aspecto de la Segunda Ley. Luego, usando argumentos propios de la termodinámica pero no de la mecánica estadística, concluye que la entropía debe aumentar en un proceso irreversible. Como anécdota adicional debe señalarse que el contenido de este trabajo fue motivo de una polémica sobre la prioridad del mismo entre Boltzmann y Clausius, de la que incluso Maxwell se mofó en una carta a Tait. De todas formas, a pesar de que ya desde 1868 había adoptado el enfoque estadístico de Maxwell en un artículo cuyo título en castellano podría ser “Estudios sobre el equilibrio de la energía cinética de puntos materiales en movimiento”, no fue hasta muy posteriormente que Boltzmann se percató de la naturaleza probabilística

de la Segunda Ley.

## B. La ecuación de Boltzmann y el teorema H

La ecuación de Boltzmann, contenida en su trabajo titulado “Más estudios sobre el equilibrio térmico entre las moléculas de un gas” publicado en 1872, describe la evolución temporal de un gas diluido de  $N$  partículas puntuales de masa  $m$  contenidas en un volumen  $V$  y sometidas a la acción de una fuerza externa  $m\mathbf{F}$  que puede depender de la posición y del tiempo, pero no de la velocidad. Se supone, además, que las partículas interactúan a través de un potencial de par central repulsivo  $V(r)$  de corto alcance  $a$ ; esto es:  $V(r) \simeq 0$  ( $r \geq a$ ). El modelo del gas consiste, pues, de  $N$  moléculas que obedecen la mecánica de Newton (reversible en el tiempo) y el estado de cada molécula está determinado por su posición y su velocidad. Además, las moléculas pueden chocar, i.e. transferirse energía e ímpetu entre ellas. Si  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  denota la densidad de partículas que en el tiempo  $t$  tienen un vector de posición  $\mathbf{r}$  y velocidad  $\mathbf{v}$ , que está normalizada en la forma

$$\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = N, \quad (1)$$

su evolución temporal viene determinada por dos contribuciones. En ausencia de interacción, las partículas que en el tiempo  $t$  tienen vector de posición  $\mathbf{r}$  y velocidad  $\mathbf{v}$  se encuentran, después de un intervalo de tiempo  $\Delta t$ , en  $\mathbf{r} + \mathbf{v}\Delta t$  y tienen una velocidad  $\mathbf{v} + \mathbf{F}\Delta t$ . Como

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\Delta t, \mathbf{v} + \mathbf{F}\Delta t, t + \Delta t), \quad (2)$$

en el límite  $\Delta t \rightarrow 0$ , (2) se escribe:

$$\partial_t f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = -\mathbf{v} \cdot \partial_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - \mathbf{F} \cdot \partial_{\mathbf{v}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (3)$$

que es una ecuación invariante bajo el cambio  $t \rightarrow -t$  y  $\mathbf{v} \rightarrow -\mathbf{v}$ . La evolución (3) es, por tanto, mecánica. Para incluir el efecto de las interacciones en la ecuación de evolución de  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ , puede adoptarse el siguiente enfoque. Como  $V(r)$  es de corto alcance y el gas es diluido, la mayor parte del tiempo las partículas se mueven según trayectorias rectilíneas hasta que tiene lugar una “colisión” binaria, que está localizada en una región finita ( $\sim a^3$ ) del espacio. Se supone, por tanto, que no existen interacciones simultáneas de tres o más partículas. Cuando dos partículas interactúan, sus velocidades iniciales antes de la colisión

( $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{v}_1$ ) cambian y, después de la colisión, se mueven de nuevo según trayectorias rectilíneas con velocidades  $\mathbf{v}'$  y  $\mathbf{v}'_1$ . Como el ímpetu y la energía se conservan en la colisión, se tiene

$$\mathbf{v} + \mathbf{v}_1 = \mathbf{v}' + \mathbf{v}'_1, \quad |\mathbf{v}|^2 + |\mathbf{v}_1|^2 = |\mathbf{v}'|^2 + |\mathbf{v}'_1|^2, \quad (4)$$

de forma que estas cuatro ecuaciones son insuficientes para la determinación de  $\mathbf{v}'$  y  $\mathbf{v}'_1$  a partir de las velocidades iniciales  $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{v}_1$ . De (4) se deduce que  $|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| = |\mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1|$ , por lo que si la colisión se estudia en el sistema de referencia del centro de masas, la única variable que queda indeterminada en la colisión es el ángulo de desviación de la velocidad relativa  $\chi = \chi(|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|, b)$ , donde  $b$  es el parámetro de impacto o distancia del centro de masas a cualquiera de las asíntotas de la trayectoria.

Con estas consideraciones puede determinarse la contribución de las colisiones a la ecuación de evolución de  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  como una ecuación de balance. El término de pérdida  $P(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} \Delta t$  es el número total de colisiones en el intervalo  $\Delta t$  y en el punto  $\mathbf{r}$  en el que una de las partículas tiene velocidad comprendida entre  $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$  antes de la colisión. El término de ganancia  $G(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} \Delta t$  es el número total de colisiones en el intervalo  $\Delta t$  y en el punto  $\mathbf{r}$  en el que una de las partículas tiene velocidad comprendida entre  $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$  después de la colisión. Nótese que ambos términos involucran a la densidad de probabilidad de que dos partículas tengan las posiciones y velocidades apropiadas para que se lleve a cabo la colisión y que, como el volumen que ocupan las moléculas se ha supuesto despreciable, dichas colisiones constituirán un evento raro en el gas. La presencia de la densidad de probabilidad de dos partículas en la ecuación de balance para  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  hace que ésta no sea cerrada. Bajo la hipótesis adicional de que dicha densidad de probabilidad puede expresarse como el producto de dos  $f$ 's, una por cada molécula (la llamada "hipótesis del caos molecular" o Stosszahl Ansatz), en el límite  $\Delta t \rightarrow 0$  se tiene

$$\begin{aligned} \partial_t f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = & -\mathbf{v} \cdot \partial_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - \mathbf{F} \cdot \partial_{\mathbf{v}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + 2\pi \int d\mathbf{v}_1 \int db b |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \\ & \times [f(\mathbf{r}, \mathbf{v}', t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)], \end{aligned} \quad (5)$$

que es la denominada ecuación de Boltzmann. Esta ecuación (5) es una ecuación integro-diferencial no lineal en  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ , local en el tiempo y en el espacio, ya que todas las funciones están evaluadas para los mismos valores de  $t$  y  $\mathbf{r}$ . En el caso de un sistema homogéneo y en ausencia de campos externos  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  no depende de  $\mathbf{r}$ , por lo que si se define  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) =$

$\rho\phi(\mathbf{v}, t)$ , donde  $\rho = N/V$ , de (1) se tiene

$$\int d\mathbf{v}\phi(\mathbf{v}, t) = 1 \quad (6)$$

y la ecuación de Boltzmann se escribe

$$\partial_t\phi(\mathbf{v}, t) = 2\pi\rho \int d\mathbf{v}_1 \int db b |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| [\phi(\mathbf{v}', t)\phi(\mathbf{v}'_1, t) - \phi(\mathbf{v}, t)\phi(\mathbf{v}_1, t)]. \quad (7)$$

Consideremos ahora la ecuación de Boltzmann homogénea (7) y definamos el funcional

$$\mathcal{H}(t) = k_B\rho \int d\mathbf{v}\phi(\mathbf{v}, t) \ln \left[ \rho \frac{h^3}{m^3} \phi(\mathbf{v}, t) \right], \quad (8)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $m$  es la masa de una partícula y  $h$  la constante de Planck. Cabe hacer notar que la introducción de estas dos constantes es posterior al trabajo de Boltzmann y que la ecuación (8) ha sido escrita con la notación moderna y garantizando que las dimensiones sean correctas. Derivando esta ecuación con respecto al tiempo y teniendo en cuenta (7) puede demostrarse que

$$\frac{d\mathcal{H}(t)}{dt} \leq 0, \quad (9)$$

esto es, la ecuación de Boltzmann predice que  $\mathcal{H}(t)$  decrece monótonamente con el tiempo, para cualquier función de distribución inicial  $\phi(\mathbf{v}, 0)$ . Puede demostrarse, además, que  $\mathcal{H}(t)$  no puede decrecer indefinidamente, sino que se alcanza una solución estacionaria  $\phi(v) = \phi(\mathbf{v}, \infty)$ :

$$\phi(v) = \gamma e^{-\alpha v^2}, \quad (10)$$

donde  $\gamma$  y  $\alpha$  son dos constantes positivas. La solución (10) es la función de distribución de equilibrio de un gas ideal clásico (la distribución maxwelliana de velocidades) y para este estado  $-\mathcal{H}(\infty)$  es la entropía por partícula. Así pues,  $-\mathcal{H}(t)$  ( $t \neq \infty$ ) puede interpretarse como la entropía por partícula fuera del equilibrio. La ecuación de Boltzmann predice la ley de crecimiento de la entropía (cualquiera que sea la distribución inicial de velocidades del gas, éste llega al equilibrio), a pesar de que su deducción está basada aparentemente en ideas mecánicas (colisiones). Esto no es del todo cierto ya que, como se indicó anteriormente, para deducir la ecuación de Boltzmann se ha hecho una hipótesis estadística, el famoso “Stosszahl Ansatz”.

Este trabajo de Boltzmann generó rápidamente mucha polémica. En particular, se señaló que conduce a dos “paradojas”:

1. La paradoja de la reversibilidad o paradoja de Loschmidt (1821–1895), aunque, como señala Cercignani, fue mencionada primero por Kelvin. Esta paradoja radica en que el teorema  $\mathcal{H}$  implica que la ecuación de Boltzmann contiene el elemento básico de la irreversibilidad, la flecha del tiempo, a pesar de que las dinámicas moleculares son reversibles, es decir, si se considera el movimiento del gas en un instante dado con ciertas velocidades moleculares, siempre se puede considerar el movimiento con velocidades opuestas (y las mismas posiciones moleculares que antes) al mismo instante. Así, la evolución temporal hacia el pasado del último estado será igual a la evolución temporal hacia el futuro del estado original. En otras palabras, si en el primer caso  $\mathcal{H}$  disminuye, en el segundo debe aumentar. ¿Cómo puede esto suceder? La respuesta puede obtenerse si se interpreta el teorema  $\mathcal{H}$  de manera probabilística. Como ya se ha apuntado, el tratamiento que Boltzmann hace de las colisiones es probabilístico: “caos molecular” (Stosszhal Ansatz), granulamiento grueso y cierta indeterminación en las celdas del espacio fase. Como se verá más abajo, la entropía es la probabilidad de un macroestado. Es, pues, algo que surge en la transición de lo microscópico a lo macroscópico. De cualquier forma, ¡la entropía no disminuye!
2. La paradoja de la recurrencia o paradoja de Zermelo (1871–1953). Esta paradoja está basada en un teorema formulado por Poincaré (1854–1912) que señala que, en un mundo acotado y gobernado por las leyes de la mecánica, tarde o temprano, uno regresa a un estado infinitesimalmente cercano al estado inicial de donde partió. Así que, ¿qué significa la evolución hacia el equilibrio? Bueno, el tiempo de recurrencia de Poincaré es en realidad muy, muy largo para sistemas reales, aún más largo que la edad del universo. Nuevamente, haciendo una interpretación probabilística, tenemos que los estados que en un tiempo muy largo (pero menores que el periodo de recurrencia de Poincaré) llevan a un estado de equilibrio son la gran mayoría.

La resolución de estas paradojas, realizada satisfactoriamente desde el punto de vista matemático mucho después de la muerte de Boltzmann, tiene que ver no solamente con la interpretación estadística sino, como el mismo Boltzmann hizo notar, con las condiciones iniciales. En cualquier caso, lo que es un hecho es que puede aparecer irreversibilidad aún cuando las leyes dinámicas básicas sean reversibles y en ello la probabilidad y las condiciones iniciales juegan un papel crucial.

### C. La otra ecuación de Boltzmann

Aunque ya había utilizado argumentos probabilísticos en su respuesta a Loschmidt, fue en su trabajo de 1877 “Sobre la relación entre la Segunda Ley de la termodinámica y la teoría de la probabilidad con respecto a las leyes del equilibrio térmico”, en el que Boltzmann dice que la entropía es una medida de la probabilidad de un estado y que la Segunda Ley se reduce a aseverar que la evolución natural es de estados improbables a estados ms probables.

Para ejemplificar su razonamiento, consideremos 4 moléculas (distinguibles) en una caja con dos divisiones iguales: izquierda (I) y derecha (D), respectivamente, y preguntémosnos cuántas formas distintas hay de colocar  $n_1$  y  $n_2$  moléculas en I y D, respectivamente, con  $n_1 + n_2 = 4$ .

Hay una forma de colocar cero y cuatro moléculas en I y D, respectivamente; hay cuatro formas de colocar una y tres moléculas en I y D, respectivamente; hay seis formas de colocar dos y dos moléculas en I y D, respectivamente; hay cuatro formas de colocar tres y una molécula en I y D, respectivamente; finalmente, hay una forma de colocar cuatro y cero moléculas en I y D, respectivamente. Y ya no hay más posibilidades.

En lenguaje moderno diríamos que hay 16 microestados y 5 macroestados. La degeneración (multiplicidad) de cada uno de los 5 macroestados es 1, 4, 6, 4 y 1, respectivamente. Nótese que los macroestados con una distribución más pareja entre I y D tienen la mayor degeneración. La mayor probabilidad de un macroestado implica que aparecerá más tiempo que otro.

“El macroestado de probabilidad máxima caracteriza el estado de equilibrio del sistema”. Así pues, el estado de equilibrio desde la mecánica estadística satisface que si el número de partículas, el volumen y la energía interna  $N, V$  y  $U$  son constantes, entonces la probabilidad  $W_{N,V,U}$  asociada al estado de equilibrio correspondiente a esa situación es máxima. Este es el llamado “principio de orden de Boltzmann”.

Si se divide un sistema aislado y en equilibrio en dos partes y si denotamos por  $S$  a la entropía, se cumple simultáneamente que  $S = S_1 + S_2$  y  $W = W_1 \times W_2$ , debido al carácter aditivo de la entropía y multiplicativo de la probabilidad. A consecuencia de ello, Boltzmann propuso la relación  $S = f(W) = a \ln W + C$  donde  $a$  y  $C$  son constantes. La constante  $C$  puede englobarse en el valor de la entropía, que carece de origen:  $S = a \ln W$ . Es decir: *“La entropía de un estado de equilibrio de un sistema aislado es proporcional al logaritmo*

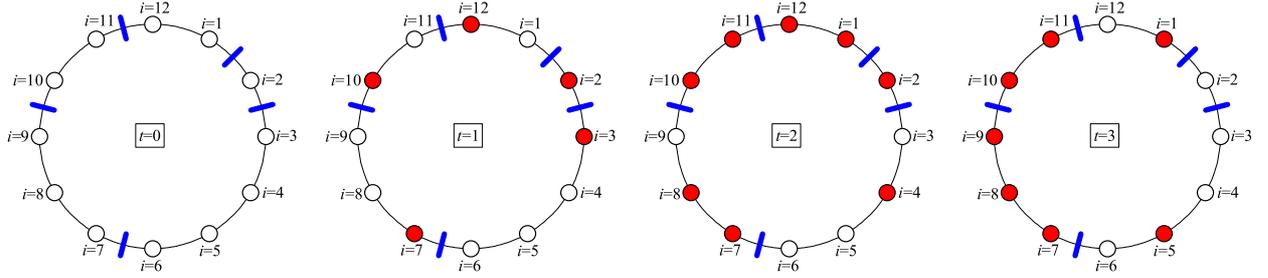


Figura 1 Ejemplo de evolución de un anillo con  $N = 12$  nodos y  $N_1 = 5$  túneles (representados por segmentos) desde  $t = 0$  hasta  $t = 3$ .

*natural de la probabilidad termodinámica de ese estado”.*

La constante  $a$ , que fue introducida por Planck (1858–1947), es precisamente lo que ya hemos llamado constante de Boltzmann y denotado por  $k_B$ . Esta otra ecuación de Boltzmann es la que está grabada en su tumba en Viena y constituye uno de los resultados más trascendentes de la Física.

#### IV. EL MODELO DEL ANILLO DE KAC

En 1956, Mark Kac (1914–1984) introdujo un sencillo modelo matemático que, aun siendo artificial, ilustra de un modo claro y didáctico la compatibilidad entre las visiones microscópica y macroscópica que hemos discutido en las secciones anteriores.

El modelo consiste en un anillo con  $N$  nodos o sitios ( $i = 1, 2, \dots, N$ ),  $N_1 < N$  túneles (cada uno situado entre dos nodos vecinos) y  $N$  bolas de dos colores distintos (por ejemplo, blancas y rojas), ocupando cada una de ellas uno de los nodos en cada instante de tiempo  $t = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Durante la evolución del sistema la distribución de túneles se mantiene inalterable, pero el color de la bola que ocupa cada nodo puede cambiar de acuerdo con las leyes del movimiento que vamos a describir. En cada paso de tiempo  $t \rightarrow t + 1$  las bolas se mueven en el sentido de las manecillas del reloj al nodo más próximo obedeciendo la siguiente regla: si para acceder a dicho nodo la bola atraviesa un túnel, se produce una “interacción” y entonces cambia de color (es decir que una bola blanca se vuelve roja y viceversa), mientras que si no hay túnel entre ambos nodos la bola mantiene su color.<sup>1</sup> La

<sup>1</sup> Este modelo guarda cierta analogía con el modelo del gas de Lorentz y el modelo viento-árbol de Ehrenfest, en los que un conjunto de partículas independientes colisionan con objetos estáticos y son dispersadas por éstos.

figura 1 ilustra la configuración de un anillo con  $N = 12$  nodos y  $N_1 = 5$  túneles (con una cierta distribución fija) desde el instante inicial  $t = 0$  (en el que se ha supuesto que todas las bolas son blancas) hasta  $t = 3$ .

Este modelo presenta las dos propiedades básicas de los sistemas mecánicos clásicos. En primer lugar, es reversible, ya que si invertimos el sentido del movimiento de las bolas y aplicamos las leyes del movimiento pasamos exactamente por todos los estados anteriores. En el ejemplo de la figura 1, es evidente que a partir de la configuración del anillo en el instante  $t = 3$  podríamos reconstruir las configuraciones en los instantes anteriores. Por otro lado, el modelo presenta un ciclo de recurrencia que recuerda al ciclo de Poincaré de los sistemas mecánicos. Tras un tiempo  $t = 2N$  cada bola regresa a su nodo inicial por segunda vez, de modo que ha atravesado con seguridad un número par de túneles y por tanto regresa con el mismo color que tenía inicialmente. En realidad, si el número de túneles  $N_1$  es un número par, el período de recurrencia es  $t = N$ . En caso de que  $N_1$  sea impar, la configuración del sistema en  $t = N$  es la imagen invertida de la inicial (esto es, cada bola regresa al nodo inicial, pero ha cambiado de color). Es interesante observar que la duración del ciclo de recurrencia aumenta con el tamaño del sistema, aunque lo hace mucho más lentamente (de forma lineal) que en el caso de los sistemas mecánicos reales.

A continuación llevemos a cabo las descripciones “microscópica” y “cinética” (o “macroscópica”) del modelo. Empecemos por ésta última.

### A. Descripción cinética o macroscópica

A un nivel que podríamos llamar macroscópico, si  $N$  y  $N_1$  son números muy grandes no interesa especialmente conocer cuál es la configuración detallada del anillo en cada instante de tiempo, ni tan siquiera conocer la distribución concreta de túneles en un anillo particular. En lugar de eso, en una descripción macroscópica podemos caracterizar el estado del sistema mediante cantidades globales, como el número total de bolas blancas al tiempo  $t$ ,  $B(t)$ , y el número total de bolas rojas al tiempo  $t$ ,  $R(t)$ . A ese nivel de descripción las preguntas interesantes son: (1) Dados los valores de  $N$  y  $N_1$  y conocido el estado inicial  $B(0)$  y  $R(0)$ , ¿cuál es nuestra mejor apuesta acerca del estado del sistema,  $B(t)$  y  $R(t)$ , en un instante posterior? (2) ¿Alcanza el sistema un estado de “equilibrio” de modo irreversible, cualquiera que sea el estado inicial, durante el tiempo de observación accesible?

A fin de poder responder a las preguntas anteriores necesitamos formular las ecuaciones de evolución para  $B(t)$  y  $R(t)$ . Para ello, empecemos considerando las leyes de conservación del modelo. Durante la evolución, el número total de bolas no cambia, luego

$$B(t) + R(t) = N. \quad (11)$$

Tampoco varía el número de túneles, por lo que

$$B_1(t) + R_1(t) = N_1, \quad (12)$$

donde como cantidades auxiliares hemos introducido el número de bolas blancas que tienen delante un túnel al tiempo  $t$ ,  $B_1(t)$ , y el número de bolas rojas que tienen delante un túnel al tiempo  $t$ ,  $R_1(t)$ . Por ejemplo, en el caso de la figura 1, tenemos  $B(0) = 12$ ,  $B_1(0) = 5$ ,  $B(1) = 7$ ,  $B_1(1) = 4$ ,  $B(2) = 4$ ,  $B_1(2) = 2$ ,  $B(3) = 5$ ,  $B_1(3) = 2$ . Por último, es evidente que

$$B(t+1) - B(t) = R_1(t) - B_1(t). \quad (13)$$

Ésta es una ecuación “maestra” de balance que indica que el número de bolas blancas varía de  $t$  a  $t+1$  debido a las bolas que están a punto de cambiar de color (término de ganancia: rojas  $\rightarrow$  blancas; término de pérdida: blancas  $\rightarrow$  rojas).

Las ecuaciones (11)–(13) son exactas pero insuficientes para determinar  $B(t)$  y  $R(t)$ , ya que disponemos de tres ecuaciones para cuatro incógnitas. A fin de cerrar el problema necesitamos una ecuación adicional. Una hipótesis “razonable” (o de “sentido común”) es suponer que, en todo instante  $t$ , la fracción de bolas blancas que tienen delante un túnel coincide con la fracción total de bolas (ya sean blancas o rojas) que tienen delante un túnel, es decir,

$$\frac{B_1(t)}{B(t)} = \frac{N_1}{N} \equiv r. \quad (14)$$

Esta hipótesis, que como veremos más adelante tiene una interpretación estadística de ausencia de correlaciones, juega un papel semejante al de la hipótesis de caos molecular en la ecuación de Boltzmann. Teniendo en cuenta la ecuación de conservación (12), es fácil comprobar que la hipótesis (14) es equivalente a  $R_1(t)/R(t) = r$ . El uso de la ecuación (14) en la ecuación maestra (13) da lugar a la ecuación “cinética”

$$B(t+1) - B(t) = r [R(t) - B(t)]. \quad (15)$$

Esta ecuación, complementada con la ecuación de conservación (11), da lugar a una ecuación cerrada para  $B(t)$ , o para  $R(t)$ , que representa el análogo a la ecuación de Boltzmann. Si nos concentramos en la diferencia  $\Delta(t) \equiv B(t) - R(t)$ , la ecuación cinética (15) puede escribirse como

$$\Delta(t+1) = (1-2r)\Delta(t), \quad (16)$$

cuya solución es

$$\Delta(t) = (1-2r)^t \Delta(0). \quad (17)$$

Como  $-1 < 1-2r < 1$ , entonces  $\lim_{t \rightarrow \infty} (1-2r)^t = 0$ . Así pues, existe una tendencia irreversible hacia el estado de equilibrio (o de máximo desorden)  $\Delta = 0$  con un tiempo característico de relajación  $\tau \sim 1/\ln|1-2r|^{-1}$  y no hay periodicidad en el tiempo (no recurrencia). Por tanto, la ecuación cinética (15) viola dos de las características “mecánicas” del modelo (paradojas de Loschmidt y de Zermelo).

## B. Descripción microscópica

Pasemos ahora a considerar una descripción completamente detallada o microscópica. En ese caso, no basta con saber que hay  $N_1$  túneles, sino que es necesario conocer su distribución en cada anillo particular. Caracterizaremos esa distribución mediante el conjunto de números  $\{\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N\}$ , donde  $\epsilon_i = +1$  si delante del nodo  $i$  no hay túnel y  $\epsilon_i = -1$  si delante del nodo  $i$  sí hay túnel. El estado microscópico del sistema en el tiempo  $t$  está caracterizado por  $\{x_1(t), x_2(t), \dots, x_N(t)\}$ , donde  $x_i(t) = 1$  si la bola que está en el nodo  $i$  al tiempo  $t$  es blanca y  $x_i(t) = -1$  si la bola que está en el nodo  $i$  al tiempo  $t$  es roja. Dado un anillo individual, la ecuación del movimiento es

$$x_{i+1}(t+1) = \epsilon_i x_i(t), \quad (18)$$

cuya solución es

$$x_i(t) = \epsilon_{i-1} \epsilon_{i-2} \dots \epsilon_{i-t} x_{i-t}(0), \quad (19)$$

donde se entiende que, por las condiciones periódicas de contorno,  $\epsilon_i = \epsilon_{i+N}$  y  $x_i = x_{i+N}$ . La ecuación (19) es reversible, es decir, a partir de la configuración  $\{x_1(t), x_2(t), \dots, x_N(t)\}$  podemos reconstruir con toda precisión la configuración inicial  $\{x_1(0), x_2(0), \dots, x_N(0)\}$ . Es también periódica (de periodo  $2N$ ), ya que  $x_i(t+2N) = x_i(t)$ . Conocida la configuración en

función del tiempo para un anillo individual dado, podemos evaluar las cantidades globales  $B(t) = \sum_{i=1}^N [1 + x_i(t)]/2$  y  $R(t) = \sum_{i=1}^N [1 - x_i(t)]/2$ , de modo que

$$\Delta(t) = \sum_{i=1}^N x_i(t) = \sum_{i=1}^N x_{i+t}(t) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \epsilon_{i+1} \dots \epsilon_{i+t-1} x_i(0). \quad (20)$$

En contraste con lo que sucede con la descripción cinética o macroscópica, ecuación (17), para obtener  $\Delta(t)$  necesitamos conocer la distribución concreta de túneles  $\{\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N\}$  [y no meramente el número total  $N_1 = \sum_{i=1}^N (1 - \epsilon_i)/2$ ], así como la configuración inicial detallada  $\{x_1(0), x_2(0), \dots, x_N(0)\}$  [y no meramente el valor global  $\Delta(0) = \sum_{i=1}^N x_i(0)$ ].

### C. Comparación entre ambas descripciones

Veamos ahora bajo qué condiciones la descripción cinética (17), a pesar de ser irreversible y carecer de recurrencia, puede considerarse una buena descripción de la evolución del estado global del sistema.

Empecemos considerando algunos ejemplos en los que la ecuación (17) dista mucho de ser apropiada. La figura 2 muestra la evolución de  $\Delta(t)/N$  para dos anillos con  $N = 100$  nodos,  $N_1 = 10$  túneles ( $r = 0,1$ ) y un estado inicial en el que todas las bolas son blancas,  $\Delta(0) = N$ . En ambos casos la distribución de túneles es muy “ordenada” (túneles concentrados o túneles equiespaciados) y, en consecuencia, las respectivas funciones  $\Delta(t)/N$  muestran comportamientos muy regulares y con un alto grado de propiedades de simetría, muy lejos de la simple ley exponencial (17).

Ahora bien, ¿qué sucede si la distribución de túneles es más “desordenada”? Imaginemos que distribuimos los túneles de forma aleatoria, de modo que delante del nodo  $i$  situamos un túnel (es decir,  $\epsilon_i = -1$ ) con una probabilidad igual a  $r$  y no lo hacemos (es decir,  $\epsilon_i = +1$ ) con probabilidad  $1 - r$ . La figura 3 muestra la evolución de  $\Delta(t)/N$  de dos anillos generados de ese modo con  $r = 0,1$ , en un caso con  $N = 100$  nodos y en el otro con  $N = 1000$  nodos. También se muestra la predicción cinética (17). En ambos casos podemos observar que, para tiempos mucho menores que el periodo de recurrencia ( $t = 2N$ ), los valores exactos de  $\Delta(t)/N$  “fluctúan” en torno al resultado predicho por la descripción cinética. Como era de esperar, las fluctuaciones son más importantes en el sistema de menor tamaño ( $N = 100$ ) que en el de mayor tamaño ( $N = 1000$ ). Por otra parte, en el primer caso la reversibilidad y periodicidad del sistema son aún visibles: la evolución desde  $t = 100$  hasta  $t = 200$  es una

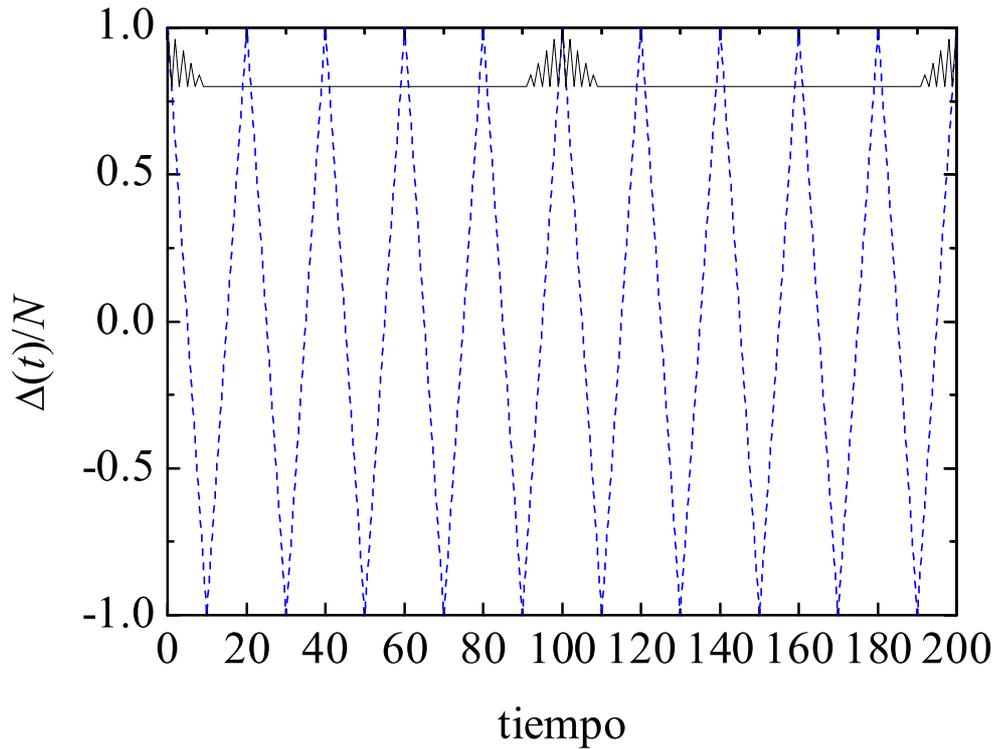


Figura 2 Evolución temporal de  $\Delta(t)/N$  para dos sistemas con  $N = 100$  nodos,  $N_1 = 10$  túneles y una configuración inicial con todas las bolas blancas. La línea continua corresponde a una distribución concentrada de túneles, es decir, éstos ocupan 10 posiciones adyacentes. La línea discontinua corresponde a una distribución equiespaciada de túneles, es decir, entre cada dos túneles consecutivos hay exactamente 10 nodos. Puede observarse que con ambas distribuciones “ordenadas” de túneles la evolución del sistema es muy regular.

imagen especular de la evolución desde  $t = 0$  hasta  $t = 100$ , regresándose a la configuración inicial en el paso de tiempo  $t = 200$ . Además, la configuración en  $t = 100$  es la inversa de la inicial (es decir, en ese instante todas las bolas son rojas) porque el número real de túneles que han aparecido al hacer el sorteo es impar (concretamente, 9). En consecuencia, la evolución entre  $t = 0$  y  $t = 100$  es anti-simétrica respecto a  $t = 50$ , esto es  $\Delta(t) = -\Delta(100 - t)$ .<sup>2</sup> En el caso de  $N = 1000$  todas esas regularidades se presentan para tiempos 10 veces mayores, por lo que no aparecen en el intervalo de tiempo  $0 \leq t \leq 200$  considerado en la figura.

Si repitiéramos la figura 3 para otras distribuciones aleatorias de anillos los resultados serían muy semejantes. Ahora bien, fijada la fracción  $r = N_1/N$ , ¿estamos interesados real-

<sup>2</sup> Si el número de túneles hubiese sido par, se tendría  $\Delta(t) = \Delta(100 - t)$

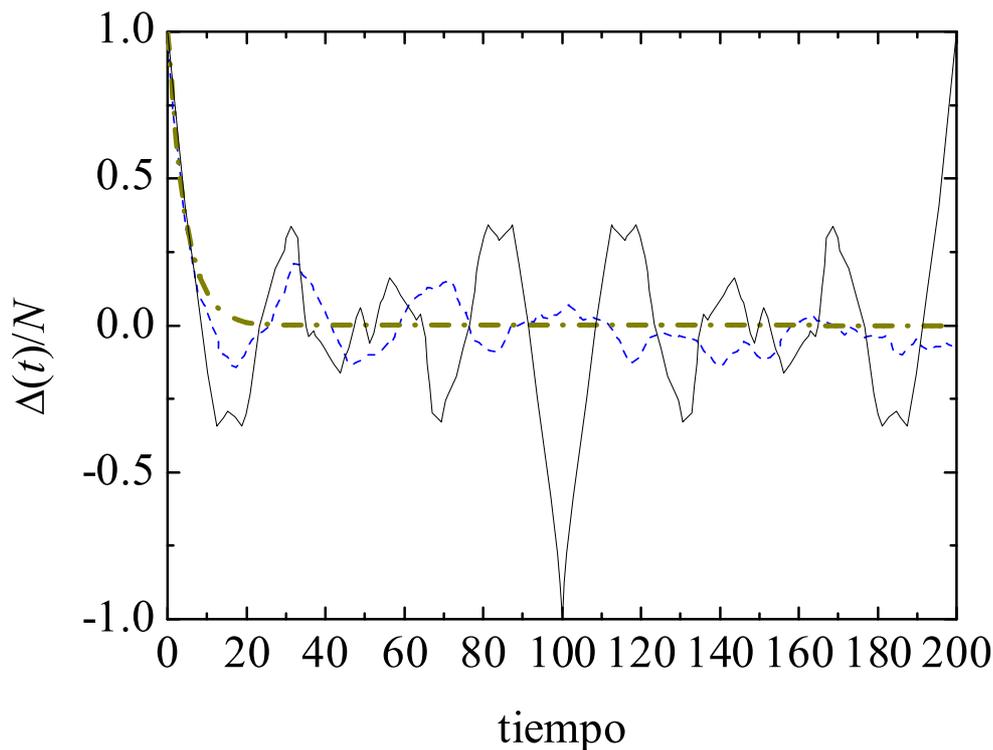


Figura 3 Evolución temporal de  $\Delta(t)/N$  para dos sistemas con  $N = 100$  nodos (línea continua) y  $N = 1000$  nodos (línea discontinua). En ambos casos  $\Delta(0) = N$  y se ha situado un túnel delante de cada nodo con una probabilidad  $r = 0,1$ . La línea gruesa de rayas y puntos corresponde a la predicción cinética (17).

mente en una distribución concreta de túneles o más bien en una distribución “cualquiera”? En el segundo caso, la técnica matemática apropiada la proporciona la estadística.<sup>3</sup> La figura 4 muestra el valor medio de  $\Delta(t)/N$  calculado sobre 100 anillos independientes, todos ellos con  $N = 100$  nodos y con distribuciones aleatorias de túneles con  $r = 0,1$ . Como vemos, el acuerdo con la ecuación (17) es mucho mejor que con un anillo individual con el mismo número de nodos. De hecho, al promediarse sobre anillos con números pares e impares de túneles se destruyen las propiedades de simetría respecto al tiempo  $t = 50$ , aunque lógicamente se mantiene la simetría respecto a  $t = 100$  (consecuencia de la reversibilidad del movimiento) y la periodicidad con un tiempo de recurrencia  $t = 200$ .

Las discrepancias existentes en la figura 4 entre el valor promediado y el de la teoría

<sup>3</sup> En el modelo del anillo de Kac, la distribución de túneles juega un papel semejante al jugado por el microestado inicial en un sistema físico.

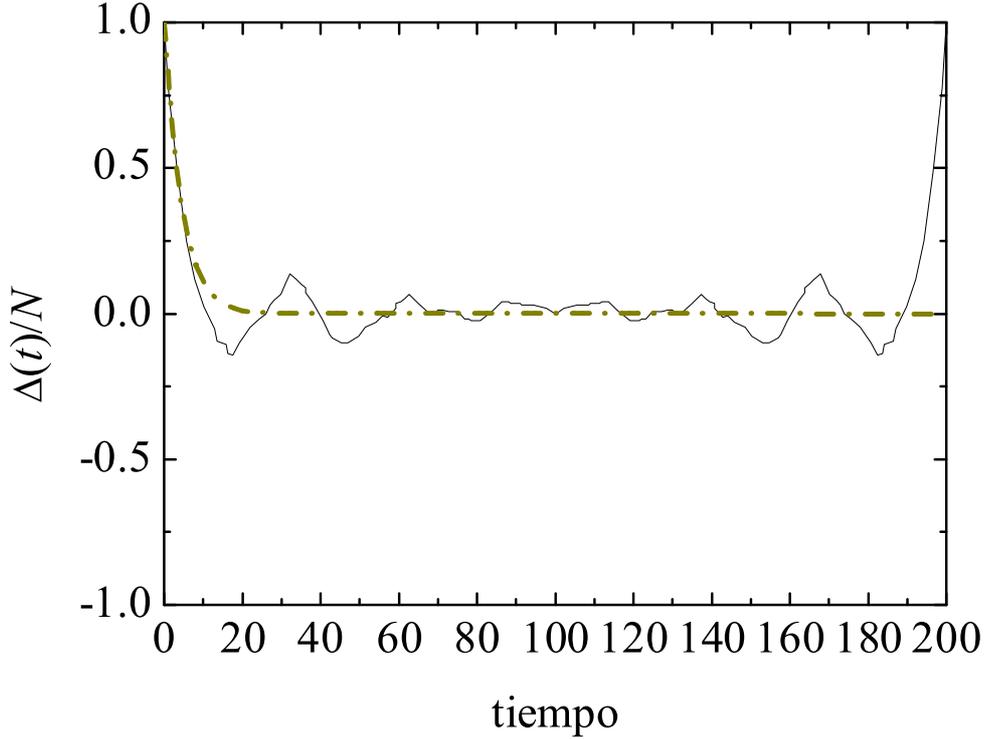


Figura 4 Evolución temporal de  $\Delta(t)/N$ , promediado sobre 100 anillos, en cada uno de los cuales hay  $N = 100$  nodos, se ha situado un túnel delante de cada nodo con una probabilidad  $r = 0,1$  y el estado inicial es  $\Delta(0) = N$ . La línea gruesa de rayas y puntos corresponde a la predicción cinética (17).

cinética para  $t \leq 100$  deben disminuir a medida que se aumenta el número de anillos sobre los que se promedia. Para demostrarlo, imaginemos un conjunto (formalmente infinito) de anillos, todos con el mismo número de nodos  $N$  y la misma configuración inicial de bolas blancas y rojas, pero con diferentes distribuciones de túneles, de forma que  $\epsilon_i = +1$  con probabilidad  $1 - r$  y  $\epsilon_i = -1$  con probabilidad  $r$ . En ese caso, dado un nodo  $i$  cualquiera, el valor medio de  $\epsilon_i$  es  $\langle \epsilon_i \rangle = -1 \times (1 - r) + 1 \times r = 1 - 2r$ . Como la probabilidad de ubicar un túnel delante de un nodo dado es independiente de que haya o no túneles delante del resto de los nodos, tenemos que  $\langle \epsilon_i \epsilon_{i+1} \dots \epsilon_{i+n-1} \rangle = (1 - 2r)^n$ , siempre que  $n \leq N$ . Si, por el contrario,  $n > N$  entonces hay  $2(n - N)$  valores de los  $\epsilon_k$  que se repiten y sólo  $2N - n$  valores independientes, por lo que  $\langle \epsilon_i \epsilon_{i+1} \dots \epsilon_{i+n-1} \rangle = (1 - 2r)^{2N-n}$ . Aplicando todo esto a

la ecuación exacta (20), tenemos

$$\langle \Delta(t) \rangle = \begin{cases} (1 - 2r)^t \Delta(0) & \text{si } 0 \leq t \leq N, \\ (1 - 2r)^{2N-t} \Delta(0) & \text{si } N \leq t \leq 2N. \end{cases} \quad (21)$$

Así pues, la hipótesis de “caos molecular” (14) es realmente de naturaleza estadística (antes de que una bola atravesase un túnel no hay correlación entre el color de la bola y la presencia del túnel), de modo que la predicción cinética o fenomenológica (17) es enteramente correcta, entendida en valor medio, siempre que  $t \leq N$ . Para tiempos mayores, sin embargo, se pone de manifiesto el carácter reversible y periódico del movimiento. Ahora bien, si  $N \gg 1$  y nuestro tiempo de observación es del orden del tiempo de relajación  $\tau \sim 1/\ln|1 - 2r|^{-1}$ , no tendríamos ocasión de observar los efectos de reversibilidad y recurrencia, sino tan sólo el decaimiento exponencial e “irreversible” (17).

En la figura 3 vimos que las desviaciones respecto del valor medio de la cantidad  $\Delta(t)/N$  obtenida con un anillo particular disminuyen al pasar de  $N = 100$  a  $N = 1000$ . Puede verse que ésa es una propiedad general a partir del cálculo de la varianza de  $\Delta(t)$ . Un cálculo cuidadoso que omitimos aquí muestra que, para  $t \leq N/2$ ,

$$\frac{\langle \Delta^2(t) \rangle - \langle \Delta(t) \rangle^2}{N^2} = N^{-1} \left[ \frac{1 + x - 2x^t}{1 - x} - (2t - 1)x^t \right], \quad (22)$$

donde hemos llamado  $x \equiv (1 - 2r)^2$ . Vemos entonces que, fijados  $r$  y  $t$ , el orden de magnitud de las desviaciones de  $\Delta(t)/N$  respecto del valor medio disminuyen como  $1/\sqrt{N}$  al aumentar  $N$ .

## V. COMENTARIOS FINALES

Comenzamos este trabajo señalando el gran empeño que puso Boltzmann para tratar de explicar la forma en la que los procesos físicos cuya evolución temporal está gobernada por leyes irreversibles surgen de la dinámica, en principio totalmente reversible, que tiene lugar a nivel microscópico. Sin ser un recuento lineal ni mucho menos esperar haber agotado el tema, sí hemos procurado hacer una descripción breve pero autocontenida de los elementos fundamentales relativos a su trabajo en conexión con la Segunda Ley. Creemos que el ejemplo del anillo de Kac, con el que ilustramos las ideas anteriores, es lo suficientemente didáctico y claro para dar una pequeña muestra de las dificultades de reconciliar las descripciones

macroscópica y microscópica, el origen de la irreversibilidad y la importancia de las condiciones iniciales. Confiamos en que los otros trabajos contenidos en este volumen, así como las referencias bibliográficas que siguen abajo, sirvan para completar este panorama.

## Referencias

- [1] L. Boltzmann, *Über die mechanische Bedeutung des Zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie*, Wien. Ber. **53**, 195–220 (1866).
- [2] L. Boltzmann, *Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten*, Wien. Ber. **58**, 517–560 (1868).
- [3] L. Boltzmann, *Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen*, Wien. Ber. **66**, 275–370 (1872).
- [4] L. Boltzmann, *Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über des Wärmegleichgewicht*, Wien. Ber. **76**, 373–435 (1877).
- [5] L. Boltzmann, *Lectures on Gas Theory* (Dover, New York, 1995).
- [6] S. G. Brush, *The Kind of Motion We Call Heat, Vol. 2: Statistical Physics and Irreversible Processes* (Elsevier, Amsterdam, 1992).
- [7] S. G. Brush, *The Kinetic Theory of Gases. An Anthology of Classic Papers with Historical Commentary, History of Modern Physical Sciences, Vol. 1* (Imperial College Press, London, 2003).
- [8] C. Cercignani, *Ludwig Boltzmann: The Man Who Trusted Atoms* (Oxford University Press, Oxford, 2006).
- [9] M. Kac, *Probability and Related Topics in Physical Sciences* (Interscience, New York, 1959).
- [10] El número 4 del volumen 20 de La Revista Española de Física publicado en 2006 contiene varios artículos dedicados al trabajo de Boltzmann con motivo del centenario de su muerte.