El problema de la irreversibilidad temporal: segunda parte

Olimpia Lombardi

CONICET – Universidad de Buenos Aires

Seminario mensual

Grupo de filosofía de las ciencias de Buenos Aires Buenos Aires, 1° de Septiembre de 2021







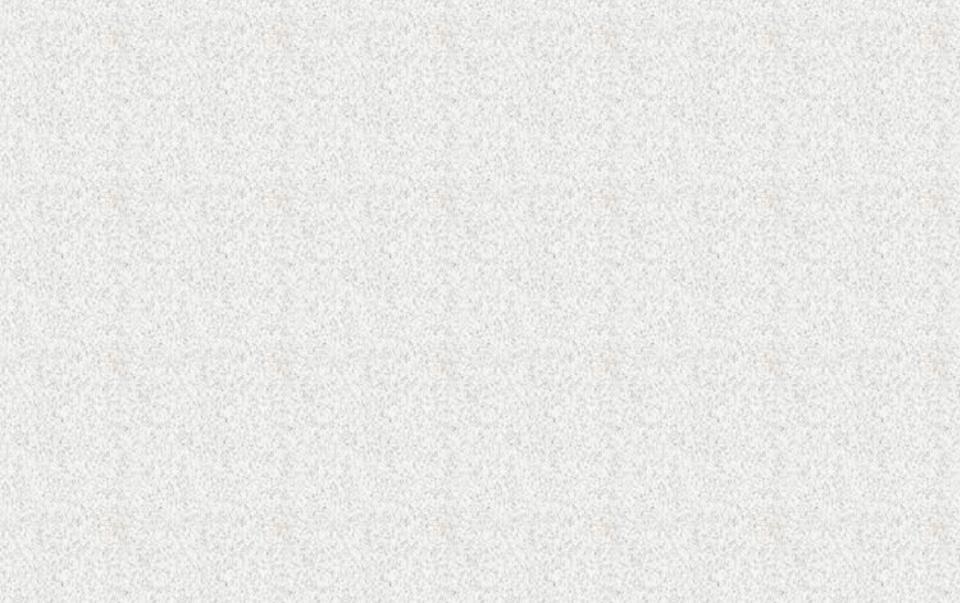
CONTENIDO

- ➤ El programa de Boltzmann
- > Las críticas a Boltzmann
- **➤** La formulación de Gibbs

CONTENIDO

- ➤ El programa de Boltzmann
- Las críticas a Boltzmann
- > La formulación de Gibbs

Razonamiento de Boltzmann



Razonamiento de Boltzmann

Si la distribución de velocidades de las moléculas de un gas es inicialmente diferente a la de Maxwell, los choques intermoleculares producirán con el tiempo tal distribución (de equilibrio) y de allí en adelante la mantendrán.

Razonamiento de Boltzmann

Si la distribución de velocidades de las moléculas de un gas es inicialmente diferente a la de Maxwell, los choques intermoleculares producirán con el tiempo tal distribución (de equilibrio) y de allí en adelante la mantendrán.

Para probarlo habría que probar que una distribución inicial arbitraria de velocidades moleculares debe evolucionar con el tiempo hacia la distribución de Maxwell y estabilizarse en ella.

Razonamiento de Boltzmann

Si la distribución de velocidades de las moléculas de un gas es inicialmente diferente a la de Maxwell, los choques intermoleculares producirán con el tiempo tal distribución (de equilibrio) y de allí en adelante la mantendrán.

 Ω

Para probarlo habría que probar que una distribución inicial arbitraria de velocidades moleculares debe evolucionar con el tiempo hacia la distribución de Maxwell y estabilizarse en ella.

Ţ

De este modo se brindaría, además, una interpretación microscópica del aumento de entropía postulado por el Segundo Principio: cualquier distribución inicial de velocidades correspondiente a un cierto valor de entropía evolucionará hacia el estado de equilibrio de entropía máxima, caracterizado por la distribución de Maxwell

Razonamiento de Boltzmann

Si la distribución de velocidades de las moléculas de un gas es inicialmente diferente a la de Maxwell, los choques intermoleculares producirán con el tiempo tal distribución (de equilibrio) y de allí en adelante la mantendrán.

 Ω

Para probarlo habría que probar que una distribución inicial arbitraria de velocidades moleculares debe evolucionar con el tiempo hacia la distribución de Maxwell y estabilizarse en ella.



De este modo se brindaría, además, una interpretación microscópica del aumento de entropía postulado por el Segundo Principio: cualquier distribución inicial de velocidades correspondiente a un cierto valor de entropía evolucionará hacia el estado de equilibrio de entropía máxima, caracterizado por la distribución de Maxwell

Programa de Boltzmann

Boltzmann 1866:

"el propósito de este artículo es dar una prueba puramente analítica y totalmente general de la segunda ley de la termodinámica, así como descubrir el teorema mecánico que le corresponde"

Boltzmann 1866:

"el propósito de este artículo es dar una prueba puramente analítica y totalmente general de la segunda ley de la termodinámica, así como descubrir el teorema mecánico que le corresponde"

Boltzmann 1872:

Define la función de distribución de velocidades f(t), pero ahora variable con el tiempo

Boltzmann 1866:

"el propósito de este artículo es dar una prueba puramente analítica y totalmente general de la segunda ley de la termodinámica, así como descubrir el teorema mecánico que le corresponde"

Boltzmann 1872:

Define la función de distribución de velocidades f(t), pero ahora variable con el tiempo

Teorema H:

Define una función H dependiente de f que, para una distribución inicial arbitraria, sólo puede disminuir hasta un mínimo, momento en el cual la distribución se convierte en la distribución de equilibrio de Maxwell y de allí en adelante se mantiene.

Boltzmann 1866:

"el propósito de este artículo es dar una prueba puramente analítica y totalmente general de la segunda ley de la termodinámica, así como descubrir el teorema mecánico que le corresponde"

Boltzmann 1872:

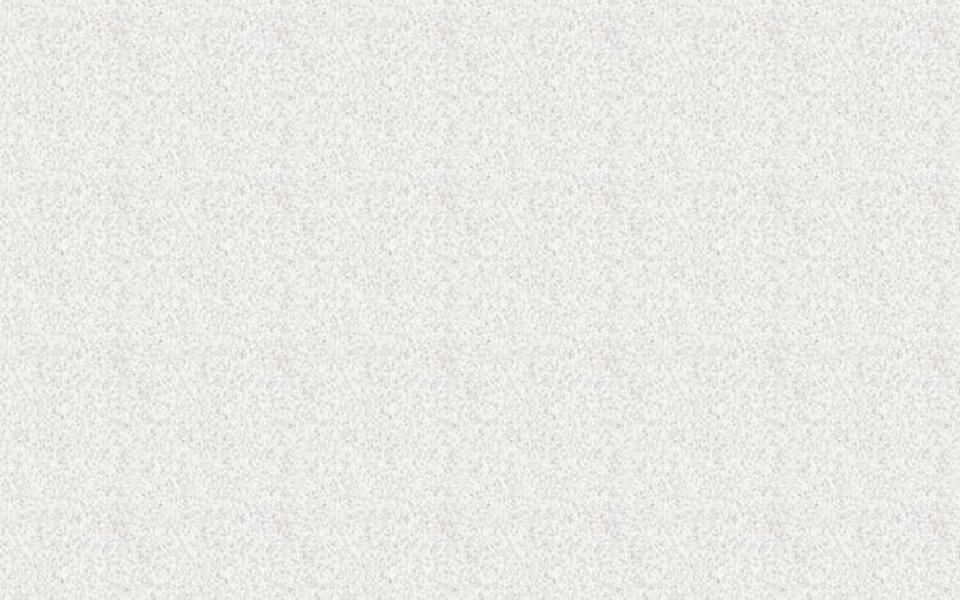
Define la función de distribución de velocidades f(t), pero ahora variable con el tiempo

Teorema H:

Define una función H dependiente de f que, para una distribución inicial arbitraria, sólo puede disminuir hasta un mínimo, momento en el cual la distribución se convierte en la distribución de equilibrio de Maxwell y de allí en adelante se mantiene.

$$\Delta H = -\Delta S$$

Interpretación original de Boltzmann de su teorema H:



Interpretación original de Boltzmann de su teorema H:

Tenemos $f(t_0) \rightarrow \text{calculo } f(t)$ para cualquier t (igual que en mecánica clásica, con $x(t_0)$, saco x(t))

Interpretación original de Boltzmann de su teorema H:

Tenemos $f(t_0) \rightarrow \text{calculo } f(t)$ para cualquier t (igual que en mecánica clásica, con $x(t_0)$, saco x(t))

Pero... en la demostración del Teorema H, las consideraciones estadísticas ingresan desde su inicio.

Interpretación original de Boltzmann de su teorema H:

Tenemos $f(t_0) \rightarrow \text{calculo } f(t)$ para cualquier t (igual que en mecánica clásica, con $x(t_0)$, saco x(t))

Pero... en la demostración del Teorema H, las consideraciones estadísticas ingresan desde su inicio.

La función f es una distribución de *grano grueso*: un mismo valor de f en t_0 es compatible con un número infinito de micro-estados mecánicos, esto es, condiciones iniciales mecánicas diferentes que dan lugar a diferentes evoluciones mecánicas del sistema.

Interpretación original de Boltzmann de su teorema H:

Tenemos $f(t_0) \rightarrow \text{calculo } f(t)$ para cualquier t (igual que en mecánica clásica, con $x(t_0)$, saco x(t))

Pero... en la demostración del Teorema H, las consideraciones estadísticas ingresan desde su inicio.

La función f es una distribución de *grano grueso*: un mismo valor de f en t_0 es compatible con un número infinito de micro-estados mecánicos, esto es, condiciones iniciales mecánicas diferentes que dan lugar a diferentes evoluciones mecánicas del sistema.



La evolución f(t) "resume" evoluciones mecánicas completamente diferentes

CONTENIDO

- ➤ El programa de Boltzmann
- > Las críticas a Boltzmann
- > La formulación de Gibbs

Si la función H (y la entropía) es una función de las posiciones y velocidades de las partículas de un sistema, y si tal función aumenta a lo largo de una evolución mecánica particular, entonces al invertir el sentido de las velocidades de todas las partículas componentes, las colisiones que se producen en sentido inverso "remontan" la evolución original y el sistema vuelve a su estado inicial; de este modo, la función H también aumenta con la consecuente disminución de la entropía, hasta alcanzar ambas funciones nuevamente su valor inicial.

Si la función H (y la entropía) es una función de las posiciones y velocidades de las partículas de un sistema, y si tal función aumenta a lo largo de una evolución mecánica particular, entonces al invertir el sentido de las velocidades de todas las partículas componentes, las colisiones que se producen en sentido inverso "remontan" la evolución original y el sistema vuelve a su estado inicial; de este modo, la función H también aumenta con la consecuente disminución de la entropía, hasta alcanzar ambas funciones nuevamente su valor inicial.



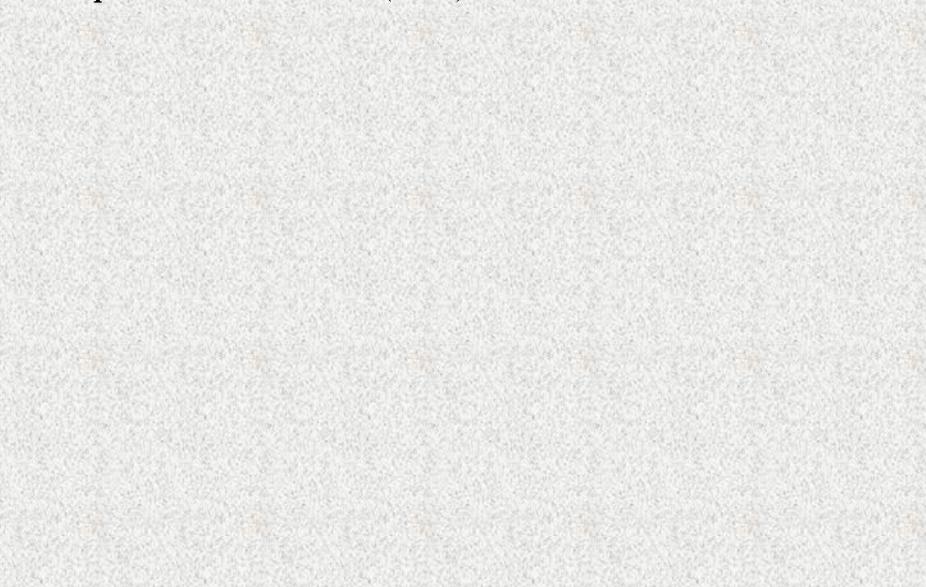
Por cada evolución mecánicamente posible que conduce al equilibrio hay otra, igualmente posible, que conduce en sentido contrario y, por tanto, es incompatible con el Segundo Principio.

Si la función H (y la entropía) es una función de las posiciones y velocidades de las partículas de un sistema, y si tal función aumenta a lo largo de una evolución mecánica particular, entonces al invertir el sentido de las velocidades de todas las partículas componentes, las colisiones que se producen en sentido inverso "remontan" la evolución original y el sistema vuelve a su estado inicial; de este modo, la función H también aumenta con la consecuente disminución de la entropía, hasta alcanzar ambas funciones nuevamente su valor inicial.



Por cada evolución mecánicamente posible que conduce al equilibrio hay otra, igualmente posible, que conduce en sentido contrario y, por tanto, es incompatible con el Segundo Principio.

Paradoja de Loschmidt



"El teorema de Loschmidt sólo nos enseña a reconocer estados iniciales que, al cabo de un tiempo determinado t_1 , conducen a un estado no uniforme. Sin embargo, no prueba que no haya infinitamente más condiciones iniciales que, al cabo del mismo intervalo t_1 conducirían a una distribución uniforme"

"El teorema de Loschmidt sólo nos enseña a reconocer estados iniciales que, al cabo de un tiempo determinado t_1 , conducen a un estado no uniforme. Sin embargo, no prueba que no haya infinitamente más condiciones iniciales que, al cabo del mismo intervalo t_1 conducirían a una distribución uniforme"

• Estados iniciales = micro-estados mecánicos La primera oración es V, pero la segunda es F

"El teorema de Loschmidt sólo nos enseña a reconocer estados iniciales que, al cabo de un tiempo determinado t_1 , conducen a un estado no uniforme. Sin embargo, no prueba que no haya infinitamente más condiciones iniciales que, al cabo del mismo intervalo t_1 conducirían a una distribución uniforme"

- Estados iniciales = micro-estados mecánicos La primera oración es V, pero la segunda es F
- Estados iniciales = macro-estados definidos por f(t)
 La segunda oración es V, pero no responde la paradoja de Loschmidt

"El teorema de Loschmidt sólo nos enseña a reconocer estados iniciales que, al cabo de un tiempo determinado t_1 , conducen a un estado no uniforme. Sin embargo, no prueba que no haya infinitamente más condiciones iniciales que, al cabo del mismo intervalo t_1 conducirían a una distribución uniforme"

- Estados iniciales = micro-estados mecánicos La primera oración es V, pero la segunda es F
- Estados iniciales = macro-estados definidos por f(t)

 La segunda oración es V, pero no responde la paradoja de Loschmidt

Boltzmann todavía confunde micro-estados con macro-estados

Las críticas a Boltzmann

Congreso de la British Association for the Advancement of Science, Oxford 1894 (recopilado en cartas a Nature)

Congreso de la British Association for the Advancement of Science, Oxford 1894 (recopilado en cartas a Nature)

• Culverwell reinventa la paradoja de Loschmidt con el fin de preguntar cómo algo como el Teorema H podía derivarse únicamente de la mecánica; su carta finalizaba con el ruego de que "alguien me diga exactamente qué prueba el teorema H"

Congreso de la British Association for the Advancement of Science, Oxford 1894 (recopilado en cartas a Nature)

- Culverwell reinventa la paradoja de Loschmidt con el fin de preguntar cómo algo como el Teorema H podía derivarse únicamente de la mecánica; su carta finalizaba con el ruego de que "alguien me diga exactamente qué prueba el teorema H"
- Burbury destaca el papel esencial para la demostración del teorema H que cumple lo que llama "*Condición A*": la hipótesis según la cual todas las coordenadas moleculares son completamente independientes, es decir, no correlacionadas.

"si, tras calcular de antemano la trayectoria de cada molécula, elegimos deliberadamente una distribución inicial idónea, violando así deliberadamente las leyes de la probabilidad, entonces podemos producir regularidades duraderas de no equilibrio o construir una distribución casi molecularmente desordenada que, al cabo de un tiempo, se convierta en molecularmente ordenada. [...] Por consiguiente, establecemos ahora explícitamente el supuesto de que el movimiento sea molecularmente desordenado y siga siéndolo en todos los instantes futuros"

"si, tras calcular de antemano la trayectoria de cada molécula, elegimos deliberadamente una distribución inicial idónea, <u>violando así</u> <u>deliberadamente las leyes de la probabilidad</u>, entonces podemos producir regularidades duraderas de no equilibrio o construir una distribución casi molecularmente desordenada que, al cabo de un tiempo, se convierta en molecularmente ordenada. [...] Por consiguiente, establecemos ahora explícitamente el supuesto de que el movimiento sea molecularmente desordenado y siga siéndolo en todos los instantes futuros"

"si, tras calcular de antemano la trayectoria de cada molécula, elegimos deliberadamente una distribución inicial idónea, <u>violando así</u> <u>deliberadamente las leyes de la probabilidad</u>, entonces podemos producir regularidades duraderas de no equilibrio o construir una distribución casi molecularmente desordenada que, al cabo de un tiempo, se convierta en molecularmente ordenada. [...] Por consiguiente, establecemos ahora explícitamente el supuesto de que el movimiento sea <u>molecularmente</u> <u>desordenado</u> y siga siéndolo en todos los instantes futuros"

Hay que desterrar de antemano todas los microestados que "violan las leyes de la probabilidad" y conducen a violaciones del Teorema H.

"si, tras calcular de antemano la trayectoria de cada molécula, elegimos deliberadamente una distribución inicial idónea, <u>violando así</u> <u>deliberadamente las leyes de la probabilidad</u>, entonces podemos producir regularidades duraderas de no equilibrio o construir una distribución casi molecularmente desordenada que, al cabo de un tiempo, se convierta en molecularmente ordenada. [...] Por consiguiente, establecemos ahora explícitamente el supuesto de que el movimiento sea <u>molecularmente</u> <u>desordenado</u> y siga siéndolo en todos los instantes futuros"

Hay que desterrar de antemano todas los microestados que "violan las leyes de la probabilidad" y conducen a violaciones del Teorema H.

No alcanza que sean improbables, sino que es necesario que jamás ocurran, ni inicialmente ni a medida que avanza el movimiento

"si, tras calcular de antemano la trayectoria de cada molécula, elegimos deliberadamente una distribución inicial idónea, <u>violando así</u> <u>deliberadamente las leyes de la probabilidad</u>, entonces podemos producir regularidades duraderas de no equilibrio o construir una distribución casi molecularmente desordenada que, al cabo de un tiempo, se convierta en molecularmente ordenada. [...] Por consiguiente, establecemos ahora explícitamente el supuesto de que el movimiento sea <u>molecularmente</u> <u>desordenado</u> y siga siéndolo en todos los instantes futuros"

Hay que desterrar de antemano todas los microestados que "violan las leyes de la probabilidad" y conducen a violaciones del Teorema H.

No alcanza que sean improbables, sino que es necesario que jamás ocurran, ni inicialmente ni a medida que avanza el movimiento

Hipótesis del desorden molecular

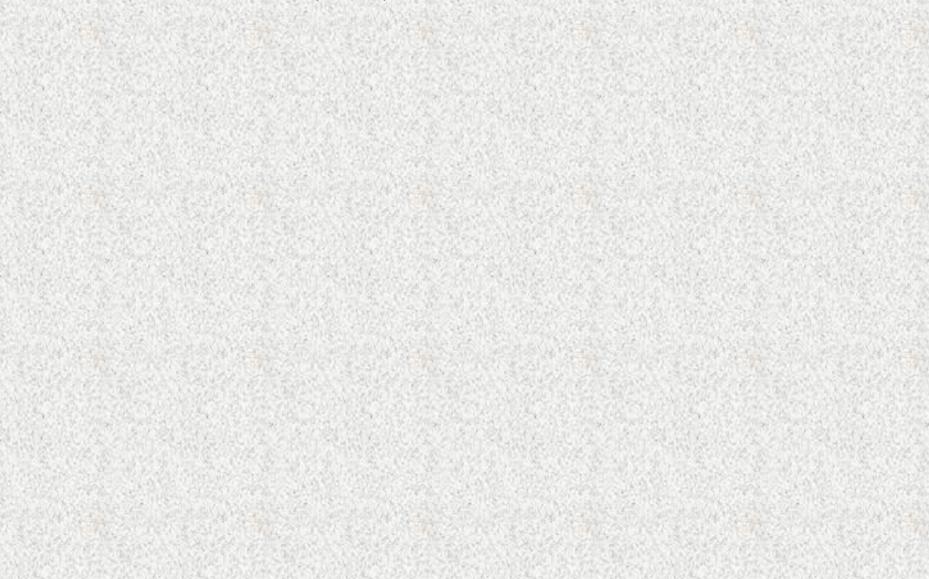
"si, tras calcular de antemano la trayectoria de cada molécula, elegimos deliberadamente una distribución inicial idónea, <u>violando así</u> <u>deliberadamente las leyes de la probabilidad</u>, entonces podemos producir regularidades duraderas de no equilibrio o construir una distribución casi molecularmente desordenada que, al cabo de un tiempo, se convierta en molecularmente ordenada. [...] Por consiguiente, establecemos ahora explícitamente el supuesto de que el movimiento sea <u>molecularmente</u> <u>desordenado</u> y siga siéndolo en todos los instantes futuros"

Hay que desterrar de antemano todas los microestados que "violan las leyes de la probabilidad" y conducen a violaciones del Teorema H.

No alcanza que sean improbables, sino que es necesario que jamás ocurran, ni inicialmente ni a medida que avanza el movimiento

Hipótesis del desorden molecular (sin justificación mecánica)

La crítica de Zermelo (1885)



Las críticas a Boltzmann

La crítica de Zermelo (1885)

• Teorema de Recurrencia de Poincaré de 1873: Luego de un tiempo suficientemente largo, un sistema mecánico de energía finita y confinado en un volumen finito retorna indefinidamente cerca del estado mecánico inicial, es decir, se comporta cuasi-periódicamente (recurre al estado mecánico inicial).

Las críticas a Boltzmann

La crítica de Zermelo (1885)

• Teorema de Recurrencia de Poincaré de 1873: Luego de un tiempo suficientemente largo, un sistema mecánico de energía finita y confinado en un volumen finito retorna indefinidamente cerca del estado mecánico inicial, es decir, se comporta cuasi-periódicamente (recurre al estado mecánico inicial).

Por lo tanto, es imposible definir una función de las posiciones y los momentos de las partículas que sea monótonamente creciente con el tiempo.

La crítica de Zermelo (1885)

• Teorema de Recurrencia de Poincaré de 1873: Luego de un tiempo suficientemente largo, un sistema mecánico de energía finita y confinado en un volumen finito retorna indefinidamente cerca del estado mecánico inicial, es decir, se comporta cuasi-periódicamente (recurre al estado mecánico inicial).

Por lo tanto, es imposible definir una función de las posiciones y los momentos de las partículas que sea monótonamente creciente con el tiempo.

Zermelo: "por tanto, en semejante sistema son imposibles los procesos irreversibles, porque ninguna función continua univaluada de las variables de estado, como es la entropía, puede aumentar continuamente; si hay un incremento finito, tiene que haber un decremento correspondiente al recurrir al estado inicial"

La crítica de Zermelo (1885)

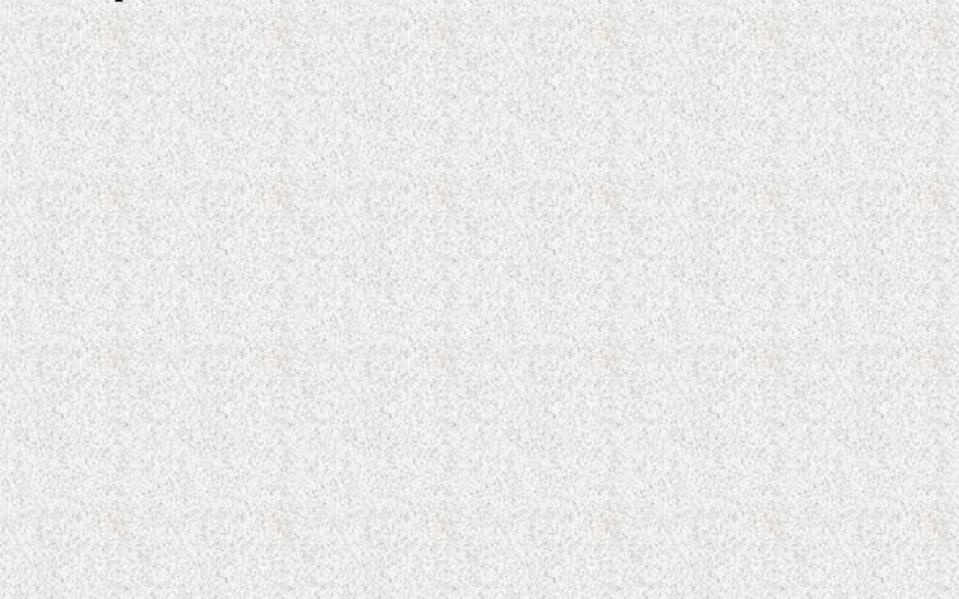
• Teorema de Recurrencia de Poincaré de 1873: Luego de un tiempo suficientemente largo, un sistema mecánico de energía finita y confinado en un volumen finito retorna indefinidamente cerca del estado mecánico inicial, es decir, se comporta cuasi-periódicamente (recurre al estado mecánico inicial).

Por lo tanto, es imposible definir una función de las posiciones y los momentos de las partículas que sea monótonamente creciente con el tiempo.

Zermelo: "por tanto, en semejante sistema son imposibles los procesos irreversibles, porque ninguna función continua univaluada de las variables de estado, como es la entropía, puede aumentar continuamente; si hay un incremento finito, tiene que haber un decremento correspondiente al recurrir al estado inicial"

Paradoja de la Recurrencia

La respuesta de los boltzmannianos



Las críticas a Boltzmann

La respuesta de los boltzmannianos

El teorema de Poincaré es correcto, y lo que dice Zermelo es cierto, pero...

Las críticas a Boltzmann

La respuesta de los boltzmannianos

El teorema de Poincaré es correcto, y lo que dice Zermelo es cierto, pero...

Para que las partículas que conforman 1 litro de gas vuelvan a su micro-estado mecánico inicial, hay que esperar un tiempo que es muchas veces la edad del unverso.

CONTENIDO

- > El programa de Boltzmann
- Las críticas a Boltzmann
- > La formulación de Gibbs

Gibbs: Elementary Principles of Statistical Mechanics (1902)

Gibbs: Elementary Principles of Statistical Mechanics (1902)

Gibbs abandona el intento de describir la evolución de los microestados de un sistema; en su lugar, concentra su atención en el comportamiento de lo que denomina "ensemble representativo" del sistema

Gibbs: Elementary Principles of Statistical Mechanics (1902)

Gibbs abandona el intento de describir la evolución de los microestados de un sistema; en su lugar, concentra su atención en el comportamiento de lo que denomina "ensemble representativo" del sistema

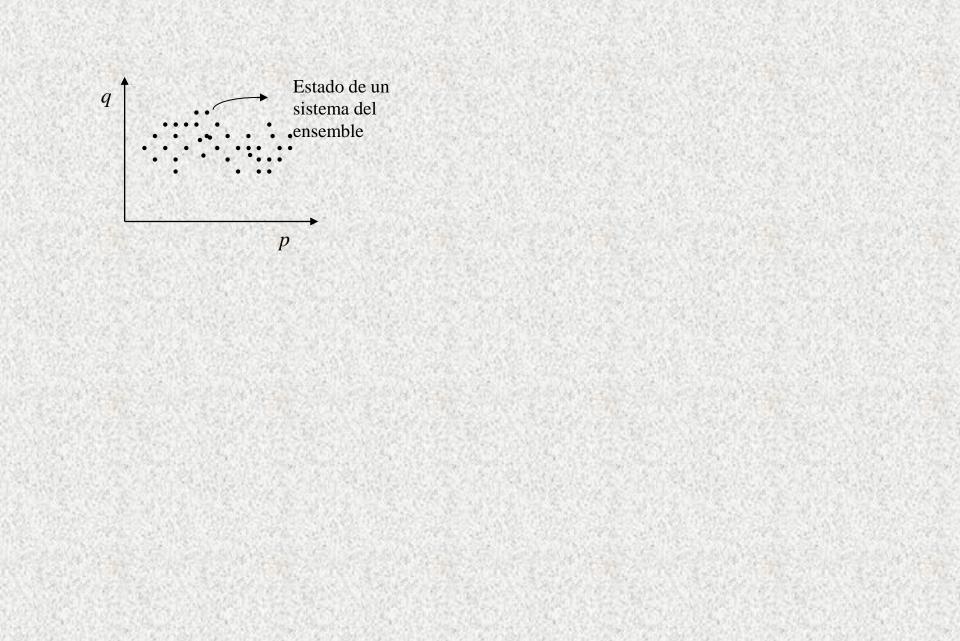
Conjunto de sistemas abstractos, conceptualmente construidos, que se encuentran en microestados diferentes pero siempre compatibles con el conocimiento parcial que se posee del sistema bajo estudio

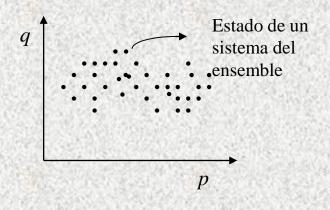
Gibbs: Elementary Principles of Statistical Mechanics (1902)

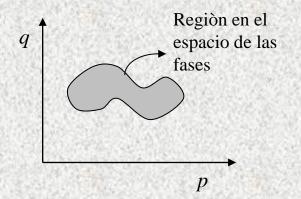
Gibbs abandona el intento de describir la evolución de los microestados de un sistema; en su lugar, concentra su atención en el comportamiento de lo que denomina "ensemble representativo" del sistema

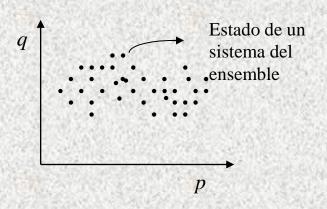
Conjunto de sistemas abstractos, conceptualmente construidos, que se encuentran en microestados diferentes pero siempre compatibles con el conocimiento parcial que se posee del sistema bajo estudio

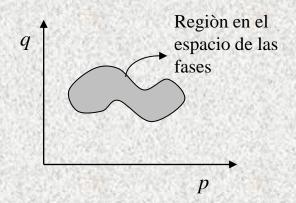
Espacio de las fases: para un sistema de N partículas, el espacio de las fases correspondiente es un espacio de 6N dimensiones, tres por las coordenadas posicionales y tres por las componentes de los momentos cinéticos de cada una de las N partículas.





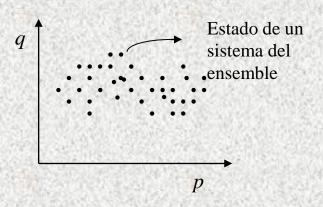


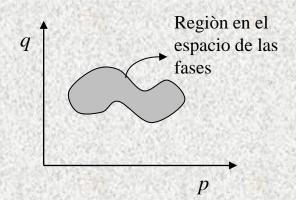




Si el número de sistemas del ensamble es suficientemente alto, la situación del ensamble en cada instante *t* puede especificarse mediante la función de distribución

$$\rho(q_i, p_i)$$





Si el número de sistemas del ensamble es suficientemente alto, la situación del ensamble en cada instante *t* puede especificarse mediante la función de distribución

$$\rho(q_i, p_i)$$

Densidad de probabilidad de que el sistema esté en cada micro-estado

Se define:

- Entropía de Gibbs:
- Equilibrio estadístico:

Se define:

• Entropía de Gibbs:

$$S_G = -k \int_{\Gamma} \rho(q_i, p_i) \log \rho(q_i, p_i) dq_i dp_i$$

• Equilibrio estadístico:

Se define:

• Entropía de Gibbs:

$$S_G = -k \int_{\Gamma} \rho(q_i, p_i) \log \rho(q_i, p_i) dq_i dp_i$$

• Equilibrio estadístico:

$$\rho_{(e)}(q_i, p_i) = cte \quad \text{para } (q_i, p_i) \in \Gamma_A$$

$$\rho_{(e)}(q_i, p_i) = 0 \quad \text{para } (q_i, p_i) \notin \Gamma_A$$

Se define:

$$S_G = -k \int_{\Gamma} \rho(q_i, p_i) \log \rho(q_i, p_i) dq_i dp_i$$

$$\rho_{(e)}(q_i, p_i) = cte$$
 para $(q_i, p_i) \in \Gamma_A$

$$\rho_{(e)}(q_i, p_i) = 0$$
 para $(q_i, p_i) \notin \Gamma_A$

$$\Gamma_A \subset \Gamma \longrightarrow$$

 $\Gamma_A \subset \Gamma$ Región accesible del espacio de las fases, definida por la energía y los vínculos impuestos al sistema bajo estudio

Se define:

• Entropía de Gibbs:

$$S_G = -k \int_{\Gamma} \rho(q_i, p_i) \log \rho(q_i, p_i) dq_i dp_i$$

• Equilibrio estadístico:

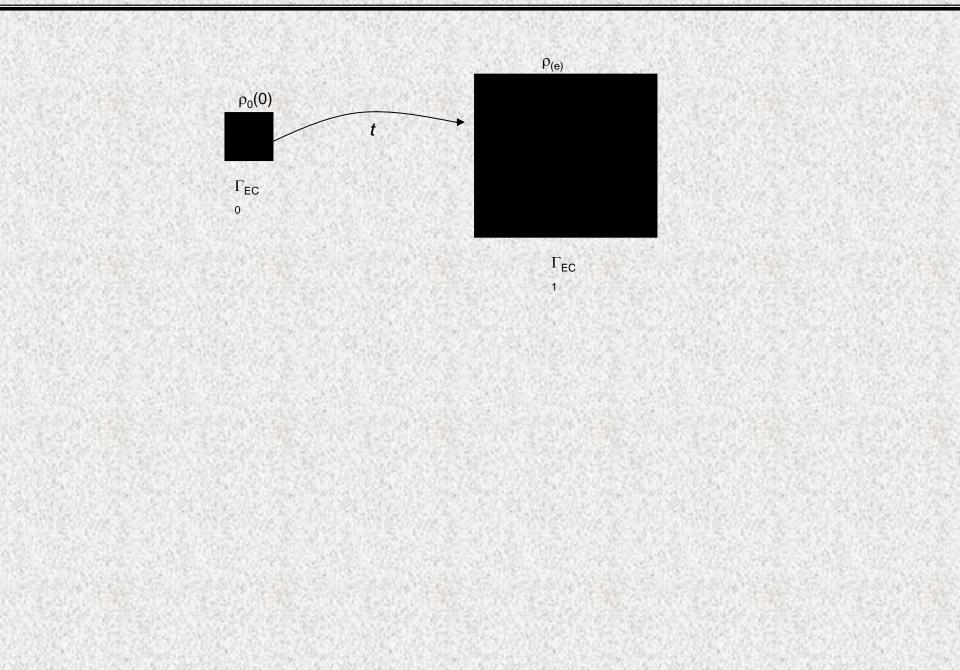
$$\rho_{(e)}(q_i, p_i) = cte \quad \text{para } (q_i, p_i) \in \Gamma_A$$

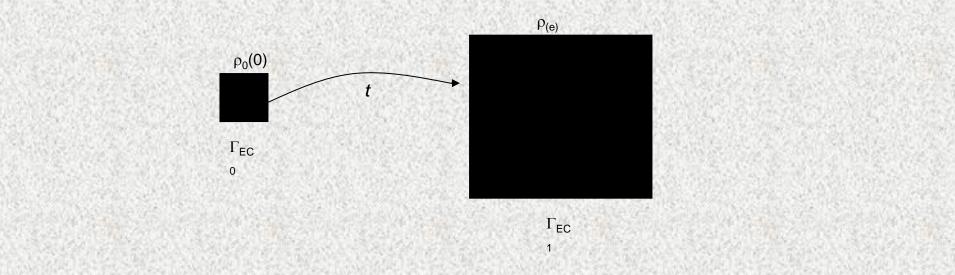
$$\rho_{(e)}(q_i, p_i) = 0 \quad \text{para } (q_i, p_i) \notin \Gamma_A$$

 $\Gamma_A \subset \Gamma$ Región accesible del espacio de las fases, definida por la energía y los vínculos impuestos al sistema bajo estudio

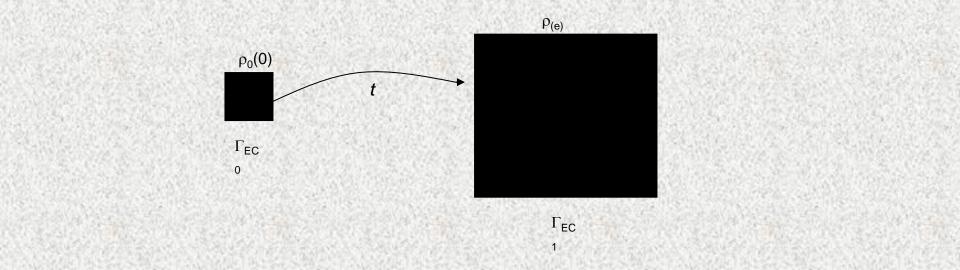
$$S_{G} \xrightarrow{t} S_{G(e)}$$

$$\rho(q_{i}, p_{i}) \xrightarrow{t} \rho_{(e)}(q_{i}, p_{i})$$

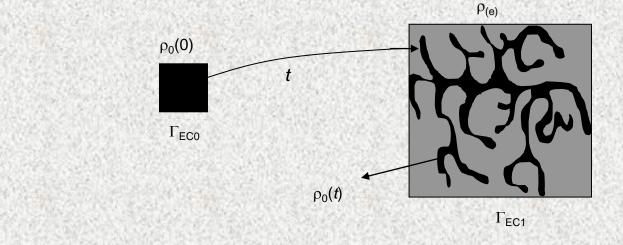




Teorema de Liouville: constancia de la medida en el espacio de las fases

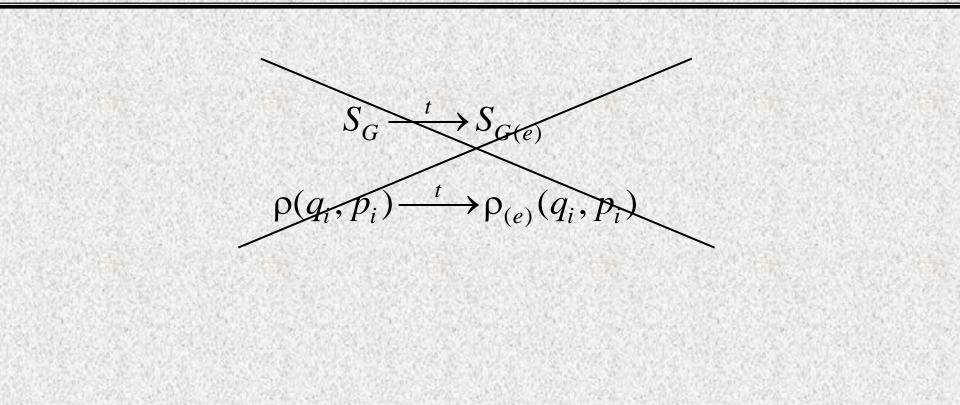


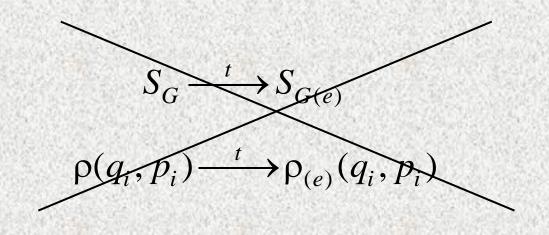
Teorema de Liouville: constancia de la medida en el espacio de las fases



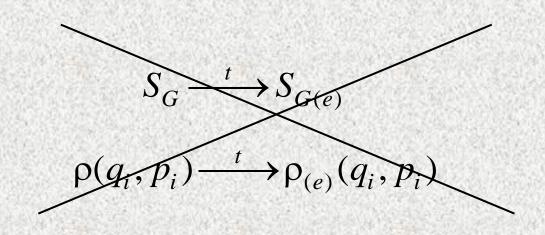
$$S_G \xrightarrow{t} S_{G(e)}$$

$$\rho(q_i, p_i) \xrightarrow{t} \rho_{(e)}(q_i, p_i)$$





La entropía de Gibbs S_G es constante en el tiempo



La entropía de Gibbs S_G es constante en el tiempo



 S_G no puede representar la entropía termodinámica

El problema de la irreversibilidad temporal: segunda parte

Muchas gracias!!

Seminario mensual

Grupo de filosofía de las ciencias de Buenos Aires Buenos Aires, 1° de Septiembre de 2021





