

A construção de uma teoria de ensembles: antecedentes em Maxwell e Boltzmann

(The construction of a theory of ensemble: precedents in Maxwell and Boltzmann)

Cássio C. Laranjeiras¹ José R.N. Chiappin²

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil

²Departamento de Filosofia, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil

Recebido em 1/8/2007; Revisado em 14/11/2007; Aceito em 19/11/2007

O objetivo deste artigo é investigar no trabalho de James C. Maxwell (1831-79) e Ludwig Boltzmann (1844-1906) as bases da construção daquilo que modernamente, após Willard Gibbs (1839-1903), ficou conhecido como uma *teoria de ensembles*, uma abordagem metodológica que alimentou a busca por uma fundamentação estatística para as leis da termodinâmica.

Palavras-chave: mecânica estatística, Ludwig Boltzmann, James Clerk Maxwell, heurística.

The purpose of this paper is to research the bases of the construction in James C. Maxwell (1831-79) and Ludwig Boltzmann's (1844-1906) work of what is now known as *the theory of ensembles*, after Willard Gibbs (1839-1903). It is a methodological perspective that stimulated the search for a statistical ground for the laws of thermodynamics.

Keywords: statistical mechanics, Ludwig Boltzmann, James Clerk Maxwell, heuristics.

1. Introdução

Em 1901 a mecânica estatística recebeu uma formulação abrangente através dos *Princípios Elementares em Mecânica Estatística* de Willard Gibbs (1839-1903). Logo no prefácio do seu trabalho, Gibbs cita Clausius, Maxwell e Boltzmann como os fundadores deste campo, cuja origem se deve ao esforço de dedução das leis da termodinâmica a partir de princípios da mecânica. Um dos aspectos mais característicos da *abordagem de Gibbs*, desenvolvida ao final de uma carreira essencialmente dedicada à termodinâmica, é o que pode ser chamado de sua atitude pragmática em relação à *mecânica estatística*, que *ele vai conceber de maneira autônoma e, portanto, independente de toda e quaisquer hipóteses relacionadas a estrutura da matéria*² [1].

No século XIX as investigações naquilo que hoje conhecemos como mecânica estatística operavam principalmente com modelos ajustados à noção de estrutura da matéria, sendo as moléculas consideradas como indivíduos no sentido estatístico. Maxwell e Boltzmann perceberam um segundo ponto de vista e que Gibbs soube explorar, ainda que abrindo mão de hipóteses

concernentes à constituição da matéria. É na percepção desse segundo ponto de vista que vamos identificar as bases da construção daquilo que modernamente, após Gibbs, ficou conhecido como uma *teoria de ensembles*, uma abordagem que alimentou a busca por uma fundamentação estatística para as leis gerais da termodinâmica [2].

Nesta abordagem, o estado dinâmico de um dado sistema S , $S_i (i = 1, 2, 3 \dots)$, caracterizado pelas coordenadas generalizadas q_i e momentos generalizados p_i , é representado por um ponto $G(q_i, p_i)$ no espaço de fase de $6N$ dimensões, onde N é o número total de partículas que compõem o sistema S . A evolução do estado dinâmico no tempo é representada por uma trajetória de G no espaço de fase, governada pelas equações canônicas do movimento do sistema e pela natureza dos vínculos que atuam sobre ele. A solução dessas equações como função do tempo nos permitiria a determinação de todas as grandezas termodinâmicas (observáveis do sistema), $f(q_i, p_i)$.

No equilíbrio, todos os observáveis termodinâmicos são independentes do tempo e, portanto, em princípio, estas quantidades deveriam ser calculadas como médias

¹E-mail: cassio@unb.br. ²E-mail: chiappin@usp.br.

²Esta atitude pragmática de Gibbs em relação a mecânica estatística está na raiz mesma da preferência dos opositores de Boltzmann, em particular Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), pela abordagem de Gibbs.

temporais tomadas ao longo da trajetória de $G(q_i, p_i)$ no espaço de fase, ou seja

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(q_i(t), p_i(t)) dt, \quad (1)$$

onde a dependência temporal de $f(q_i(t), p_i(t))$ é dada pelas equações de movimento. No entanto o cálculo da média temporal ao longo da trajetória de fase exigiria a solução completa das equações de movimento, o que inviabiliza a tarefa.

Foi com o objetivo de desenvolver um formalismo mais apropriado para o cálculo das grandezas termodinâmicas que surgiram os chamados *ensembles estatísticos*. Ao invés de trabalharmos com um único sistema (o sistema a ser estudado) considera-se, juntamente com ele, uma infinidade de cópias fictícias, réplicas do sistema real, portanto, um *ensemble* de sistemas similares em sua natureza (macroestado), mas que diferem entre si nos valores particulares que seus parâmetros (coordenadas de posição e momento) assumem num dado instante (microestado). Agora, a dependência temporal da trajetória de G no espaço de fase não tem mais importância. A cada ponto deste espaço, (q_i, p_i) , identificado com uma cópia do sistema real em um certo microestado, é atribuído um peso probabilístico, dado pela função $\rho(q_i, p_i)$ (função densidade de probabilidade), que representa a probabilidade de que o microestado que ele representa seja atingido pelo sistema. Desta forma, *um ensemble estatístico é constituído pelo conjunto dos estados microscópicos aos quais se associam determinados pesos probabilísticos*. Assim, as grandezas termodinâmicas, $f(q_i, p_i)$, seriam representadas por seus valores médios ($\langle f \rangle$) em um dado macroestado, para o qual cada microestado contribuiria com um peso correspondente, $\rho(q_i, p_i)$. Essa é a chamada média no *ensemble* de uma dada grandeza, que pode ser escrita como

$$\langle f \rangle = \int f(q_i, p_i) \rho(q_i, p_i) d^{3N} q d^{3N} p. \quad (2)$$

Um aspecto fundamental da teoria de *ensemble* é a afirmação de que todas as grandezas termodinâmicas podem ser interpretadas como médias de suas correspondentes funções $f(q_i, p_i)$, médias tomadas sobre o espaço de fase³.

Ao longo deste artigo investigaremos no trabalho de James C. Maxwell (1831-79) e Ludwig Boltzmann (1844-1906) as bases dessa construção.

³A fundamentação lógica para esta interpretação caracteriza o chamado problema ergódico, cuja origem remonta a Maxwell e Boltzmann e cuja solução completa ainda se encontra em aberto.

⁴Este fato é reconhecido por Gibbs que, no prefácio de sua monografia rende importante tributo à Boltzmann, sublinhando o fato de que este último foi o primeiro a considerar explicitamente a distribuição de fase de um grande número de sistemas, assim como a estudar a evolução desta distribuição através do teorema de Liouville, conforme a Ref. [5, p. viii].

2. Maxwell e a noção de *ensemble*

Em 1879 Maxwell introduziu a noção de *ensemble*, uma idéia já utilizada por Boltzmann em 1871 [3], em um artigo intitulado *On Boltzmann's Theorem on the Average Distribution of Energy in a System of Material Points* [4], ao fazer considerações gerais sobre o equilíbrio térmico.⁴ Neste momento o interesse de Maxwell estava voltado para o desenvolvimento de um novo método de cálculo da distribuição da energia em um dado sistema em equilíbrio (equipartição da energia).

Boltzmann já havia se debruçado sobre o problema na 3ª seção do seu artigo de 1868 (*Estudos Sobre o Equilíbrio das Forças vivas entre os Pontos Materiais em Movimento*) [6], apresentando como condição de sua dedução restrições que lançavam dúvidas sobre a generalidade da solução. Na dedução de Boltzmann, proposta para o caso em que as moléculas interagem unicamente por colisão, no estado de equilíbrio a equipartição da energia tem lugar, o que significa que a energia cinética disponível será distribuída igualmente entre os graus de liberdade do movimento. Assim, no caso de moléculas pontuais, que possuem unicamente movimento translacional, as componentes x , y e z das velocidades de todas elas terão, no equilíbrio, a mesma proporção da energia cinética total disponível.

Maxwell reconhecia a generalidade da solução de Boltzmann, não encontrando, portanto, razões para o uso da restrição relacionada a interação entre as moléculas. Desta forma ele propôs um método de cálculo para o equilíbrio onde a equipartição da energia resultante pode ser obtida de maneira independente de qualquer afirmação sobre os detalhes da interação entre as moléculas, sendo válido até mesmo no caso de interação de longo alcance por meio de um potencial. Preocupado com a existência de possíveis dúvidas em torno da generalidade da solução de Boltzmann para o problema da equipartição da energia em um sistema em equilíbrio, ele diz:

Seu método de tratamento [método de Boltzmann] é engenhoso, e, até onde eu posso ver, satisfatório, mas eu penso que um problema de tal importância primária em ciência molecular [equipartição da energia] deveria ser escrutinado e examinado por todos os lados, de modo que tantas pessoas quanto possível possam ser capazes de seguir a demonstração, e saber sobre que afirmações ela repousa. Isto é mais especialmente necessário quando as afirmações dizem respeito ao grau de irregularidade esperado no movimento de um sistema cujo

movimento não está completamente conhecido. [4, p. 713]

Na 3ª seção do seu artigo de 1868, sob o título *Solução Geral do Problema do Equilíbrio das Forças Vivas*, Boltzmann colocava como condição da dedução do teorema da equipartição da energia a interação por colisão entre as moléculas que constituem o sistema. Maxwell não encontrava razões que justificassem essa limitação. Ele afirmou:

No teorema de Boltzmann, que temos agora sob consideração, não existe tal limitação. Os pontos materiais podem atuar uns sobre os outros a todas as distâncias, e segundo qualquer lei que seja consistente com a conservação da energia, e eles podem também sofrerem a ação de forças externas ao sistema desde que estas últimas sejam consistentes com aquela lei. [4, p. 714]

Maxwell argumenta que uma prova direta do teorema da equipartição da energia exigiria a adoção de uma hipótese, cuja validade geral ele não reconhecia. Ele diz:

A única afirmação que é necessária para uma prova direta [do teorema da equipartição] é que o sistema, se deixado livre em seu estado atual de movimento, cedo ou tarde passará através de cada fase que é consistente com a equação de energia. Agora é evidente que existem casos nos quais isto não acontece. O movimento de um sistema que não está sob a ação de forças externas possui seis equações além da equação da energia, de modo que o sistema não pode passar através daquelas fases que, embora satisfaçam a equação da energia, não satisfazem estas seis equações. Novamente, pode ser que existam leis de força particulares, como por exemplo, aquela segundo a qual a interação entre duas partículas é proporcional a distância entre elas, para as quais o movimento total volta sobre si mesmo após um tempo finito. Em tais casos um valor particular de uma variável corresponde ao valor particular de cada uma das outras variáveis, de modo que as fases formadas pelo conjunto de valores das variáveis que não correspondem não possa ocorrer, embora elas possam satisfazer as diversas equações gerais. Mas se nós supomos que as partículas materiais, ou algumas delas, ocasionalmente encontrem um

obstáculo fixado tal como os lados de um recipiente que as contém, então, para formas especiais da superfície deste obstáculo, cada choque introduzirá um distúrbio no movimento do sistema, de modo que ele passará de um caminho não perturbado para outro. Os dois caminhos devem satisfazer as equações da energia, e eles devem se cruzar na fase para a qual as condições do choque com o obstáculo fixado são satisfeitas, mas eles não estão sujeitos as equações do momento. É difícil em um caso de tal extrema complexidade chegar minuciosamente a uma condição satisfatória, mas nós podemos com considerável confiança afirmar que exceto para formas particulares da superfície do obstáculo fixo, o sistema cedo ou tarde, após um número suficientes de choques, passará através de cada fase consistente com a equação da energia. [4, p. 170-171]

Esta pode ser considerada sua afirmação mais explícita acerca da hipótese ergódica.⁵ De suas palavras pode-se depreender, em consonância com as afirmações de Brush [7, p. 170-171], que Maxwell propôs a hipótese ergódica unicamente para sistemas mecânicos interagindo com sua vizinhança, ao invés de sistemas mecânicos não perturbados. Ele não exige que esta interação seja de natureza aleatória em nível microscópico. Se as paredes do recipiente são rígidas, sua ação sobre as moléculas é completamente determinística, tendo como efeito golpear o sistema de uma órbita para a outra sobre a superfície de energia.⁶

Maxwell estava portanto diante do seguinte problema:

Desenvolver um método de cálculo do teorema da equipartição da energia que fosse completamente independente de qualquer afirmação acerca da natureza da interação entre as moléculas.

É justamente com vistas a resolução deste problema que Maxwell nos apresenta o instrumento heurístico a ser adotado, momento em que a noção daquilo que viria a ser conhecido como *ensemble* é sugerida. Vejamos as palavras de Maxwell:

Eu penso que, ao invés de considerar um sistema de partículas materiais, é conveniente considerar um grande número de sistemas similares uns aos outros em todos os aspectos, exceto nas circunstâncias iniciais do movimento, que se supõe variar de

⁵A hipótese ergódica considera que um sistema mecânico, se deixado livre de perturbações, passará através de cada ponto do espaço de fase estando sobre uma superfície de energia. Em outras palavras, as posições e velocidades de todas as massas pontuais (representando os átomos) eventualmente tomarão cada valor possível consistente com a dada energia total do sistema

⁶Brush chama-nos a atenção de que a versão da hipótese ergódica usualmente atribuída a Maxwell e a Boltzmann vai além daquilo que suas palavras nos permitem depreender.

sistema para sistema, sendo a energia total a mesma para todos. Na investigação estatística do movimento, nós concentramos nossa atenção no número destes sistemas que num dado tempo estão em fase de maneira que as variáveis que o definem sejam encontradas dentro de dados limites. [4, p. 715]

O *ensemble* aqui apresentado por Maxwell estabelece a condição de constância da energia, o que o caracteriza, numa linguagem posteriormente adotada por Gibbs, como *ensemble* microcanônico.

Seu ponto de partida é o estabelecimento das condições do sistema a ser analisado:

Eu iniciarei com o caso no qual supõe-se que o sistema esteja contido dentro de um recipiente fixo, e depois considerarei o caso de um sistema livre, ou de um sistema contido em um recipiente girando uniformemente sobre um eixo que se move uniformemente em linha reta. [4, p. 715]

A estratégia adotada por Maxwell na investigação do movimento, sob a base da noção de *ensemble*, é a seguinte:

1. Utilização da noção de *ensemble* na representação do sistema a ser estudado;

2. Especificação dinâmica do movimento;

Maxwell supõe o sistema material como sendo aquele de tipo mais geral, tendo sua configuração determinada por n variáveis $q_1, q_2 \dots q_n$ e seu movimento determinado pelos momentos correspondente $p_1, p_2 \dots p_n$. Assim, o estado do sistema em qualquer instante fica completamente definido se nós conhecemos os valores destas $2n$ variáveis para aquele instante. A energia potencial do sistema (V) é definida como uma função das variáveis que definem a configuração do mesmo, a saber, $q_1, q_2 \dots q_n$, e a energia cinética, expressa em termos dos $q's$ e $p's$, é representada por T . Assim, a energia total, representada por

$$E = V + T \quad (3)$$

é uma constante durante todo o movimento do sistema. As equações de movimento para este sistema são portanto

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_r}{\partial t} &= \frac{dE}{dp_r} \\ \frac{\partial p_r}{\partial t} &= -\frac{dE}{dq_r}, \end{aligned} \quad (4)$$

onde q_r e p_r são a coordenada e o momento correspondentes.

⁷Por brevidade Maxwell escreve $ds = dq_1 \dots dq_n$ para o produto das diferenciais das coordenadas, e $d\sigma = dp_1 \dots dp_n$ para o produto das diferenciais do momento.

3. Definição da ação do sistema durante o movimento;

A “ação” (A) do sistema durante o movimento é definida por Maxwell como duas vezes a integral no tempo da energia cinética, tomada do início ao fim do movimento, ou seja

$$A = \int 2T dt, \quad (5)$$

e expressa em função das coordenadas iniciais ($q'_1 \dots q'_n$) e finais ($q_1 \dots q_n$) e da energia total (E).

Ele nos mostra ainda que se t' e t são respectivamente os valores do tempo no início e no fim do movimento,

$$\frac{dA}{dE} = t - t'. \quad (6)$$

Ao longo de sua investigação, Maxwell pretende comparar o produto das diferenciais das coordenadas e momentos no início do movimento ($ds'd\sigma'dt'$) com o correspondente produto no fim do movimento ($dsd\sigma dt$).⁷

4. Especificação estatística do sistema;

Na especificação estatística do sistema Maxwell adota uma definição mais ampla de fase. Até então ele vinha falando de uma fase (p, q) supondo-a definida pelos valores das n coordenadas e n momentos. Agora ele nos diz que o sistema está numa dada fase ($a_1 b$) sempre que os valores das coordenadas são tais que q_1 está entre b_1 e $b_1 + db_1$, q_2 entre b_2 e $b_2 + db_2$, e assim por diante; Também p_2 entre a_2 e $a_2 + da_2$, e assim por diante. Os limites da primeira componente do momento, p_1 , não estão especificados porque os valores de p_1 não são independentes das outras variáveis, sendo dados em termos de E e das outras $2n - 1$ variáveis, em virtude da equação da energia. As quantidades a, b são do mesmo tipo que p e q respectivamente, com a diferença de que elas não variam com o movimento do sistema. Vê-se, portanto, que no método estatístico, adotado por Maxwell, o sistema não é seguido durante seu movimento. Toda atenção é fixada sobre uma fase particular, averiguando-se se o sistema está ou não naquela fase, e também quando ele entra e quando sai da mesma. Trata-se, portanto, de saber acerca da probabilidade de um dado sistema ser encontrado numa determinada fase. Contraopondo-se, então, a uma determinada concepção de probabilidade expressa por Boltzmann, Maxwell estabelece as condições para sua utilização do conceito de probabilidade. Ele nos diz:

Boltzmann define a probabilidade de um sistema ser encontrado na fase ($a_1 b$) como a razão entre o tempo durante o qual ele está na fase e o tempo total do movimento, supondo-se este último muito grande. Eu prefiro supor que existem muitos sistemas cujas propriedades são as mesmas e que cada um destes está posto em movimento

com um conjunto diferente de valores para as n coordenadas e $n-1$ momentos, os valores da energia total E sendo os mesmos em todos, e considerar o número destes sistemas que, num dado instante, estão na fase $(a_1 b)$. [4, p. 721]

Operando com o conceito de probabilidade acima estabelecido, ele vai buscar expressar o número de sistemas que, num dado tempo t , estão na fase $(a_1 b)(N(a_1, b, t))$, como função do número total de sistemas (N), das coordenadas e momentos com seus limites, e o tempo t , ou seja,

$$N(a_1, b, t) = N f(a_2 \dots a_n, b_1, \dots b_n, t) da_2 \dots da_n db_1 \dots db_n \dots \quad (7)$$

sendo a forma da função f dada por

$$F(a_2 \dots t) = C(b_1)^{-1}. \quad (8)$$

Assim, $N(a_1, b, t)$ pode ser reescrita como

$$N(a_1, b, t) = NC(b_1)^{-1} da_2 \dots db_n. \quad (9)$$

5. Definição de distribuição estacionária;

Maxwell nos diz ainda que se a distribuição dos N sistemas nas diferentes fases é tal que o número em uma dada fase não varia com o tempo, a distribuição é dita ser estacionária. O que ele procura mostrar é que se a distribuição é estacionária, uma certa função das variáveis (C) deve ser constante para todas as fases pertencentes ao mesmo caminho. Ele diz:

Se nós assumimos que a distribuição original é tal que C é constante para todas as fases consistentes com a equação da energia, e zero para todas as fases para as quais aquela equação mostra ser impossível, então a lei de distribuição não irá mudar com o tempo, e C será uma constante absoluta. [4, p. 722]

Como resultado de suas investigações, que de fato estabelece uma solução para o problema da distribuição estacionária, Maxwell pôde chegar a equipartição da energia, estabelecendo que a energia cinética média correspondente a qualquer uma das variáveis é a mesma para cada uma das variáveis do sistema.

Portanto, a noção de um *ensemble* de sistemas, uma distribuição de probabilidade sobre possíveis microestados para o sistema, encontra em Maxwell uma importante referência. Com ele a distribuição microcanônica padrão como no mínimo uma distribuição invariante sob a evolução dinâmica, e a identificação dos valores de equilíbrio com as médias na fase das quantidades relativas a esta distribuição de probabilidades aparecem no cenário da discussão. Ao mesmo

tempo Maxwell introduziu o que, nas palavras de Sklar [8, p. 157], se tornou o “problema clássico da teoria de equilíbrio”, a saber o de demonstrar que a distribuição de probabilidade padrão é a única estacionária no tempo.

A próxima seção procura identificar no trabalho de Boltzmann a raiz mesma da utilização dos *ensembles* como recurso heurístico para o cálculo das propriedades de um dado sistema.

3. Boltzmann e o papel heurístico dos *ensembles*

Conforme comentamos no item anterior, Boltzmann já havia utilizado em seu artigo de 1871 (*Algumas Considerações Gerais Sobre o Equilíbrio Térmico*) [3], portanto antes de Maxwell, a noção de *ensemble* como recurso heurístico ao fazer considerações de caráter geral sobre o equilíbrio térmico, buscando assim justificar as propriedades de equilíbrio dos gases. Mais especificamente, o objetivo de Boltzmann era obter uma prova de que o comportamento médio de um gás durante um movimento de duração ilimitada é idêntico ao seu comportamento no equilíbrio térmico, caracterizado pela distribuição de Maxwell-Boltzmann. Nesta direção, Boltzmann realiza o cálculo das médias temporais (que nos dão as probabilidades das diferentes distribuições) de funções que caracterizam as distribuições médias dos estados fazendo uso de um conjunto de sistemas (réplicas do gás estudado) que se movem de uma maneira completamente independente um do outro, de tal forma que todos têm a mesma energia (*ensemble* microcanônico). A estratégia foi calcular valores médios sobre o conjunto de sistemas (média no *ensemble*) igualando-os às médias temporais, que era o que lhe interessava calcular.⁸ Boltzmann achava difícil atribuir comportamento ergódico a um sistema único, o que implicava numa estrita dependência teórica às condições iniciais, razão pela qual ele elege os *ensembles*.

Como ponto de partida, Boltzmann nos propõe a apresentação de um gás composto de muitas moléculas através de um sistema de n pontos materiais:

Tem-se um grande número de sistemas de pontos materiais (da mesma forma que um gás composto de muitas moléculas, cada qual por sua vez um sistema de pontos). O estado de qualquer um desses sistemas de pontos em um dado tempo t é determinado através de n variáveis s_1, s_2, \dots, s_n , acompanhadas pelas equações diferenciais

$$\begin{aligned} \frac{ds_1}{dt} &= S_1, & \frac{ds_2}{dt} &= S_2 & \dots \\ \frac{ds_n}{dt} &= S_n. \end{aligned} \quad (10)$$

⁸Para uma maior discussão acerca da heurística de Boltzmann, ver Ref. [9]

S_1, S_2, \dots, S_n são funções de s_1, s_2, \dots, s_n e talvez também de t . Através dessas equações diferenciais e dos valores iniciais das n variáveis s_1, s_2, \dots, s_n são determinados os valores dessas grandezas num dado tempo. [3, p. 259]

Portanto, da mesma forma que se pode considerar cada uma das n moléculas de um gás como um sistema separado, Boltzmann tomou um número muito grande de sistemas de partículas, estabelecendo como única diferença na analogia a consideração de que

entre os pontos materiais de diferentes sistemas de pontos nunca ocorre uma ação recíproca. De modo que o que na teoria dos gases chamamos de colisões de moléculas, deve ser excluído nesta pesquisa. [3, p. 259-260]

Na seqüência do seu raciocínio ele estabelece de maneira explícita a caracterização de microestados associados a um dado macroestado, completando, juntamente com as duas citações apresentadas anteriormente, aquilo que podemos chamar de sua idéia original da noção de *ensemble*.

O número das variáveis s que determinam o estado, assim como as equações diferenciais (1) [Eq. 10], devem ser iguais para todos os sistemas de pontos (as funções S devem ser as mesmas funções de $t, s_1, s_2 \dots s_n$ para todos os sistemas de pontos). **Mas os valores iniciais das variáveis s em um dado tempo t e, conseqüentemente os estados [o sentido aqui é de microestados], devem em contrapartida ser diferentes para os diferentes sistemas de pontos.** [3, p. 260, grifo nosso]

Portanto, a partir da utilização desse novo recurso heurístico (*ensemble* microcanônico), Boltzmann pôde associar a um dado macroestado (o estado do sistema real) diferentes possíveis microestados (os estados dos diferentes sistemas de pontos), que são diferentes maneiras, de um ponto de vista microscópico, de alcançá-lo.

Em seu artigo de 1872, *Novos Estudos Sobre o Equilíbrio Térmico de Moléculas Gasosas* [10, p. 401], Boltzmann voltou a utilizar a noção de *ensemble* ao tentar encontrar uma relação apropriada entre entropia definida mecanicamente e a 2ª lei da termodinâmica.

A grande vantagem da utilização desta abordagem é que o problema, que antes estava relacionado ao acompanhamento da sucessão temporal de configurações de um dado sistema particular, agora se transferia para a determinação de como o número total de sistemas

estará distribuído entre as várias configurações e velocidades possíveis em qualquer instante de tempo, quando a distribuição tiver sido dada para algum instante inicial. Foi, portanto, com o objetivo de contornar a impossibilidade prática de determinar a evolução temporal de um sistema com muitos graus de liberdade, e nela calcular os valores médios das várias grandezas termodinâmicas, que Boltzmann fez uso do método de *ensembles*. A análise da evolução temporal do sistema é então substituída pela análise de um *ensemble* estatístico de cópias fictícias do sistema real, todas compartilhando a mesma dinâmica, mas distribuídas sobre possíveis valores compatíveis com os vínculos do sistema. Numa passagem de *Gastheorie*, esse objetivo fica claramente explicitado:

O método matematicamente mais completo seria levar em conta as condições iniciais a partir das quais um dado corpo aquecido evolui para um estado térmico particular, que então persiste por um longo tempo. De qualquer modo, uma vez que os valores médios serão sempre os mesmos não importando o estado inicial, nós podemos também obter os mesmos valores médios se nós imaginamos que ao invés de um único corpo aquecido, um número infinito está presente, que são completamente independentes um do outro e, cada um deles tendo a mesma quantidade de calor e as mesmas condições externas, partindo de todas as possíveis condições iniciais. Nós então obtemos os valores médios corretos se nós consideramos, ao invés de um único sistema mecânico, um número infinito de sistemas equivalentes, que partem de diferentes condições iniciais arbitrárias. Agora estes valores médios devem ser os mesmos em todos os tempos, como certamente é o caso se o estado médio do agregado de todos os sistemas permanece estacionário, e o estado que nós consideramos não seria um estado individual singular, mas ao invés disso todos os possíveis estados devem ser incluídos. Estas condições são satisfeitas se nós imaginamos infinitamente muitos sistemas mecânicos, entre os quais existe inicialmente uma distribuição de estados tal como aquela que nós chamamos de ergódica [de energia constante] no §32. Nós dissemos lá que esta distribuição de estado é estacionária, e que ela inclui todos os possíveis estados consistentes com a dada energia cinética. [11, p. 310-311]

Boltzmann retomou o tema dos *ensembles* em 1884⁹ [13], desta vez ao tentar elaborar uma linha de pensamento iniciada por H. von Helmholtz (1821-1894) em

⁹Este artigo é uma versão inicial de Boltzmann conforme a Ref. [12].

1880, com o objetivo de estudar questões fundamentais da relação entre mecânica e termodinâmica, mas apropriadamente representada pela busca por uma analogia mecânica para a 2ª lei [14]. Helmholtz havia introduzido um novo recurso heurístico, o conceito de *sistemas monocíclicos*,¹⁰ uma classe de sistemas mecânicos cujas equações de movimento poderiam ser escritas de uma forma tal que assemelhavam-se à segunda lei da termodinâmica. O ponto de partida de Helmholtz foi considerar um sistema mecânico, descrito pelas equações de movimento de Lagrange, cujas coordenadas generalizadas podiam ser categorizadas em duas classes distintas. As de primeiro tipo, as chamadas cíclicas, não apareciam diretamente na função lagrangiana do sistema e suas derivadas temporais, as velocidades generalizadas, apareciam na expressão da energia cinética e, portanto, nas equações de movimento. Estas velocidades, quando comparadas àquelas das outras classes de coordenadas, tornavam estas últimas desprezíveis. Os sistemas eram chamados de monocíclicos se eles tinham unicamente uma coordenada cíclica independente. Ao definir sistemas deste tipo Helmholtz tinha em mente uma clara analogia com os sistemas termodinâmicos, tais como um recipiente cheio de gás composto de muitas moléculas em rápido movimento. Neste caso as coordenadas moleculares, em qualquer instante de tempo, não tem efeito sobre as propriedades termodinâmicas do gás, embora suas velocidades moleculares determinem a energia cinética molecular, que é proporcional a temperatura. O volume do gás é um parâmetro do sistema que varia numa taxa muito lenta comparado as velocidades moleculares. As duas quantidades cuja interação constituem a essência da termodinâmica são o calor (variações na energia do sistema produzidas pelas mudanças nas velocidades moleculares) e o trabalho (produzido pela lenta variação de parâmetros do sistema como por exemplo o volume).

3.1. A noção de distribuição de probabilidade “estacionária” sobre o espaço de fase: o conceito de *Monode*

Boltzmann havia percebido a importância da introdução do conceito de sistemas monocíclicos proposto por H. von Helmholtz, e foi justamente com o objetivo de refinar aquela analogia mecânica que ele escreveu o seu artigo de 1884, *Über die Eigenschaften monzyklischer und anderer damit verwandter Systeme* [15], agora já reforçado pela leitura do artigo de Maxwell, *On Boltzmann's Theorem on the Average Distribution of Energy in a System of Material Points* [4]. Logo na introdução ele afirma:

A prova mais completa da 2ª lei da teoria do calor [termodinâmica] obviamente con-

sistiria na demonstração da existência de equações para qualquer processo mecânico que são análogas àquelas da teoria do calor. Mas, por um lado esta afirmação não parece ser correta nesta generalidade, e por outro devido a nossa ignorância da natureza dos assim chamados átomos, as condições mecânicas sob as quais o movimento térmico (*Wärmebewegung*) ocorre não podem ser indicadas precisamente, o problema que se coloca é o do estudo de quais casos e em quais pontos as equações da mecânica são análogas àquelas da teoria do calor. Não se trata de construir sistemas mecânicos que são completamente congruentes com corpos aquecidos, mas de encontrar todos os sistemas cujo comportamento é mais ou menos análogo ao de corpos aquecidos. Neste caminho a questão foi primeiramente colocada por Mr. von Helmholtz e eu tenho a intenção adiante de analisar a analogia descoberta por ele entre os sistemas que ele chama de monociclos e os teoremas da teoria mecânica do calor, considerando alguns sistemas intimamente relacionados aos monociclos; mas antes de introduzir teoremas gerais, eu primeiro quero discutir alguns exemplos muito particulares [15].

É interessante observar aqui o caráter heurístico que Boltzmann atribui aos sistemas monocíclicos de Helmholtz, percebendo-os como importantes analogias para os corpos aquecidos e não como correspondentes diretos destes últimos. Após discutir alguns exemplos (três) particulares de sistemas monocíclicos, ele chega, mais especificamente através da discussão do terceiro exemplo, a um dos momentos centrais do seu artigo, a saber, quando da introdução da noção de distribuição de probabilidade “estacionária” sobre o espaço de fase de N partículas encerradas em um recipiente de volume V .

Ele chama o conjunto dessas probabilidades de um *monode*, generalizando um conceito análogo ao de sistemas monocíclicos de Helmholtz.

Mas em todos estes casos [casos particulares considerados até agora] $\int qdt$ não tem mais o caráter de uma coordenada, uma vez que o movimento não retorna a si mesmo após um longo tempo. *Eu quero me permitir representar sistemas que são estacionários neste sentido de monocíclico (monodische) ou brevemente de monodes*.¹¹ Eles serão caracterizados pelo fato de que o movimento que tem lugar em cada ponto dele continua

¹⁰Numa linguagem moderna trata-se de sistemas cujo espaço de fase contém unicamente órbitas periódicas, ou ciclos.

¹¹Nota de Boltzmann: O nome “estacionário” foi aplicado pelo Sr. Clausius para qualquer movimento onde as coordenadas e velocidades permanecem sempre encerradas entre limites finitos.

sem mudar, portanto sendo uma função do tempo, desde que as forças externas permaneçam, e também pelo fato de que em nenhum ponto e em nenhuma superfície dele massa ou vis viva ou quaisquer outros agentes estejam entrando ou saindo. [15, p. 130, itálico e negrito meus]

As órbitas de um sistema monocíclico podem ser vistas como dotadas de uma certa distribuição de probabilidade, atribuindo-se a um comprimento de arco uma certa probabilidade proporcional ao tempo gasto sobre ele pelo movimento. Um conjunto de tais comprimentos de arco forma uma coleção de distribuições de probabilidades estacionárias [16, p. 1572].

Embora o conceito de Monode tenha sido apresentado no contexto de um único sistema, Boltzmann também o utilizou no contexto de uma coleção de distribuições estacionárias (réplicas fictícias de um mesmo sistema em equilíbrio) parametrizadas diferentemente segundo a situação do sistema.

3.2. O ensemble de equilíbrio: o conceito de *orthode*

Uma distribuição de probabilidades estacionária, embora seja condição necessária para a representação dos sistemas em equilíbrio térmico, não é condição suficiente, razão pela qual ele vai trabalhar com a hipótese de que entre as possíveis distribuições estacionárias somente algumas podem ser interpretadas como estados de equilíbrio macroscópico. Para Boltzmann os representantes legítimos de um sistema em equilíbrio térmico deveriam obedecer a certas condições, ao se calcular os valores médios das quantidades observáveis em diferentes elementos μ de um *Monode*, a saber:

1. As quantidades definidas em termos puramente mecânicos, tais como a *energia cinética média* ($\langle K \rangle_\mu$), a *energia total média* ($U = \langle K + \phi \rangle_\mu$), o *momento médio* transferido por unidade de tempo e por unidade de área nas colisões com as paredes do recipiente (*pressão*(p)), o *volume médio*(V) ocupado pelo gás e também a *densidade*($\rho = N/V$) deveriam satisfazer a mesma relação que elas satisfariam se fossem quantidades termodinâmicas com o mesmo nome, ou seja

$$\frac{dU + pdV}{T} = dS.^{12}$$

2. A energia cinética ($\langle K \rangle_\mu$) média deve ser identificada com a temperatura absoluta (T).

Cumpridas estas condições o monode em questão se credenciaria como legítimo modelo mecânico da termodinâmica. Foram os monodes deste tipo que Boltzmann denominou de *Orthode*.

Se a vis viva [energia cinética total] faz parte da diferencial dQ [$dQ = TdS$], o trabalho voltado para um aumento imediato do movimento interno, eu irei chamá-los [esses monodes] *Orthoden*. Para todos os othodes nós temos equações que são completamente análogas àquelas da teoria mecânica do calor. [15, p. 130, grifo nosso.]

Uma vez caracterizadas as distribuições de probabilidades capazes de representar um dado sistema em equilíbrio térmico, Boltzmann passa à discussão de dois casos mais gerais (Caso 1 e 2) muito claramente especificados. Trata-se de dois tipos de *orthode*, momento em que são introduzidos os *ensembles* canônico (*holode*) e microcanônico (*ergode*), que serão analisados nas próximas duas subseções.

3.3. Introduzindo o ensemble canônico por meio do conceito de *holode*

Boltzmann inicia o 3º§ do seu artigo caracterizando o sistema a ser estudado através do método de *ensemble*:

Dado um sistema arbitrário, cujo estado seria caracterizado pelas coordenadas arbitrárias p_1, p_2, \dots, p_g ; os momentos correspondentes são r_1, r_2, \dots, r_g .¹³ Nós queremos brevemente chamá-las coordenadas p_g e momentos r_g . Deixemos o sistema ser exposto a forças internas e externas arbitrárias; sendo estas últimas conservativas. Seja Ψ a vis viva [energia cinética], χ a energia potencial do sistema. Portanto, χ é uma função de P_g , Ψ é uma função homogênea de segundo grau de r_g , cujos coeficientes podem também conter p_g . Nós queremos determinar a constante arbitrária que tem que ser adicionada a χ de forma que χ desapareça, por exemplo para uma distância infinita de todas as partículas do sistema ou para qualquer outra posição sobre a qual nenhuma variação é possível. Nós não fazemos afirmações restritivas de que certas coordenadas do sistema estão limitadas para manter certos valores de modo que nós conseqüentemente não podemos caracterizar a mudança de forças exteriores pelo fato de que certos parâmetros que são constantes se as forças exteriores são constantes mudam seus valores lentamente. Ao invés disso, a

¹² dS aqui é uma diferencial exata, sendo S uma função identificada com a entropia.

¹³É importante observar aqui que Boltzmann, ao contrário da notação moderna, usa p para posição e r para momento.

lenta variação (Veränderlichkeit) das forças exteriores teria que ser levada em conta pelo fato de que χ torna-se lentamente uma outra função das coordenadas p_g , ou pelo fato de que certas constantes que aparecem em χ , que seriam chamadas p_a , estão lentamente mudando. [15, p. 131]

Operando com o método de *ensemble* ele introduz o *ensemble* canônico através da análise do que ele caracteriza como **Caso 1**:

Nós agora imaginamos um grande número N de tais sistemas, um exatamente igual ao outro; cada um dos sistemas sendo completamente independente um do outro. Seja o número de todos estes sistemas, para os quais as coordenadas e momentos estão nos limites p_1 e $p_1 + dp_1$, p_2 e $p_2 + dp_2$, ..., r_g e $r_g + dr_g$ dado por:

$$dN = Ne^{-h(\chi+\Psi)} \frac{\sqrt{\Delta} d\sigma d\tau}{\int \int e^{-h(\chi+\Psi)} \sqrt{\Delta} d\sigma d\tau}, \quad (11)$$

onde

$$d\sigma = \Delta^{-\frac{1}{2}} dp_1 dp_2 \dots dp_g,$$

e

$$d\tau = dr_1 dr_2 \dots dr_g. \quad [15, p. 131-132]$$

As integrais são estendidas sobre todos os valores possíveis de coordenadas e momentos, sendo a totalidade de todos esses sistemas caracterizada como um *holode* (*ensemble* canônico), e cada um dos sistemas chamado um *elemento do holode*.

Ao apresentar a Eq. (11), Boltzmann está nos apresentando sua definição da probabilidade de se encontrar um dado sistema do holode (*ensemble* canônico) numa dada região do espaço de fase.

Na sequência do seu raciocínio ele escreve as expressões para as energias cinética (L) e potencial (Φ) do *holode*, respectivamente

$$L = \frac{Ng}{2h} \quad (12)$$

e

$$\Phi = N \frac{\int \chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma}, \quad (13)$$

sendo $\frac{\int \chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma}$ o valor médio $\bar{\chi}$ de χ .

O trabalho voltado para o aumento imediato do movimento interno ao sistema é escrito como

$$\delta Q = \delta \Phi + \delta L - N \frac{\int \chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma}. \quad (14)$$

e a quantidade de movimento interno que é produzida pelo trabalho externo quando o parâmetro p_a e aumentado de δp_a , é $-P\delta p_a$, onde

$$-P = \frac{N \int \frac{\partial \chi}{\partial p_a} e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma}. \quad (15)$$

Completando sua análise ele nos apresenta outras analogias com a teoria do calor. Fazendo

$$s = \frac{1}{\sqrt{h}} \left(\int e^{-h\chi} d\sigma \right)^{\frac{1}{g}} e^{\frac{h\bar{\chi}}{g}} = \sqrt{\frac{2L}{Ng}} \left(\int e^{-h\chi} d\sigma \right)^{\frac{1}{g}} e^{\frac{\Phi}{2L}}, \quad (16)$$

$$q = \frac{2L}{s}, \quad (17)$$

$$K = \Phi + L - 2L \log s, \quad (18)$$

$$H = \Phi - L, \quad (19)$$

ele escreve

$$dQ = 2Ld \log s = qds, \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial K}{\partial p_a} \right)_h = \left(\frac{\partial H}{\partial p_a} \right)_q = -P, \quad (21)$$

e

$$\left(\frac{\partial K}{\partial h} \right) = -2L \log s, \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial} \right) = -s. \quad (23)$$

Fazendo $h = \beta = 1/KT$, onde K é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta, a expressão de Boltzmann (Eq. (11)) pode ser reescrita na forma

$$\mu_{\beta,N}(dpdq) = \frac{dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n}{const.} e^{-\beta(K+\phi)}, \quad (24)$$

correspondendo, assim, à definição moderna de *ensemble* canônico. Desta forma Boltzmann estabeleceu as propriedades essenciais do *ensemble* canônico, mostrando que ele funciona como um modelo mecânico para a termodinâmica.

Renn chama-nos a atenção para o fato de que embora em seu Gastheorie, o único *ensemble* virtual considerado por Boltzmann tenha sido o ergódico, ele introduziu, ainda que no contexto de um sistema físico real, um gás, a expressão matemática do *ensemble* canônico, caracterizado por uma distribuição de probabilidade para os componentes atômicos [17, p. 138]. Ao tratar os gases poliatômicos Boltzmann assume que

Num tempo inicial (que nós novamente chamamos tempo zero) façamos o número de moléculas do primeiro tipo cujos centros de gravidade são encontrados em qualquer paralelepípedo $dP_1 dP_2 dP_3$, para os quais os valores das variáveis $p_1 \dots p_\mu, q_1 \dots q_\mu$ jazem entre os limites P_1 e $P_1 + dP_1 \dots Q_\mu$ e $Q_\mu + dQ_\mu$ e que não estão interagindo com qualquer outra molécula ser

$$A_1 e^{-2hE_1} dP_1 \dots dQ_\mu. \quad [11, \text{Parte II, } \S 37, \text{ p. 315}]$$

De fato, aqui Boltzmann utiliza as coordenadas generalizadas P_1, P_2, \dots, P_μ e momentos generalizados q_1, q_2, \dots, q_μ para representar a posição e o estado de uma molécula e não de um membro de um *ensemble*. h é uma constante que tem o mesmo valor para todos os tipos de moléculas; A_1 uma constante que é diferente para os diferentes tipos de moléculas; e E_1 corresponde ao valor da soma da energia cinética de uma moléculas e das energias potenciais devido as forças externas e intramoleculares que atuam sobre uma molécula num dado instante de tempo.

Embora a expressão tenha sido construída com um significado físico diferente daquele que a noção de *ensemble* nos proporciona, é interessante observar a correspondência, em termos analíticos, da mesma.

Já em 1871 [3] Boltzmann havia apresentado um tratamento analítico semelhante ao considerar um corpo arbitrário em equilíbrio térmico com um gás. Ali, ele nos oferece uma análise quantitativa detalhada do movimento dos átomos deste corpo, pressupondo que a energia de todo o sistema é uma constante do movimento e que as coordenadas e velocidades dos seus constituintes atômicos assumem todos os valores compatíveis com esta restrição.

3.4. Introduzindo o *ensemble microcanônico* por meio do conceito de *Ergode*

O *ensemble* microcanônico nos é apresentado por Boltzmann em seu artigo através da análise de um segundo exemplo (**Caso 2**), para o qual ele demonstra propriedades similares aquelas do *ensemble* canônico.

Monodes que são unicamente restritos pela equação da vis viva, eu chamarei *ergodes* (*Ergoden*), aqueles que além desta equação também são restritos por outras equações, eu chamarei *subergodes* (*Subergoden*). *Ergodes* são definidos pelo fato de que

$$dN = \frac{\frac{N dp_1 dp_2 \dots dp_g dr_1 dr_2 \dots dr_{g-1}}{\frac{\partial \Psi}{\partial r_g}}}{\int \int \dots \frac{dp_1 dp_2 \dots dp_g dr_1 dr_2 \dots dr_{g-1}}{\frac{\partial \Psi}{\partial r_g}}}.$$

Para estes ergodes existe unicamente um φ , que é igual a energia de um sistema, $\chi + \Psi = (\Phi + L)/N$, que é a mesma para todos os sistemas e que permanece constante durante o movimento de cada um dos sistemas. [15, p. 134]

Também aqui, fazendo $d\sigma = \Delta^{1/2} dp_1 dp_2 \dots dp_g$ Boltzmann escreve as expressões para as energias potencial e cinética do *ergoden*, respectivamente como

$$\Phi = N \frac{\int \chi \Psi^{\frac{g}{2}-1} d\sigma}{\int \Psi^{\frac{g}{2}-1} d\sigma}, \quad (25)$$

e

$$L = N \frac{\int \Psi^{\frac{g}{2}} d\sigma}{\int \Psi^{\frac{g}{2}-1} d\sigma}. \quad (26)$$

Analogamente ao exemplo do *holode* (*ensemble* canônico), o trabalho responsável pelo aumento da energia do sistema no *ergode* (*ensemble* microcanônico) é escrito como

$$\delta Q = N \frac{\int \chi \Psi^{\frac{g}{2}-1} d\sigma}{\int \Psi^{\frac{g}{2}-1} d\sigma} = \delta(\Phi + L) = N \frac{\int \delta \chi \Psi^{\frac{g}{2}-1} d\sigma}{\int \Psi^{\frac{g}{2}-1} d\sigma}. \quad (27)$$

Fazendo

$$s = \left(\int \Psi^{\frac{g}{2}} d\sigma \right)^{\frac{1}{g}}, \quad (28)$$

e

$$q = \frac{2L}{s}, \quad (29)$$

δQ pode novamente ser escrito como $\delta Q = qds$.

4. Conclusão

Ao longo desse artigo discutimos o papel representado pelos trabalhos de J.C. Maxwell e Ludwig Boltzmann como antecedentes para a construção daquilo que ficou conhecido, após o trabalho de Willard Gibbs em mecânica estatística, como uma *Teoria de Ensembles*. Os pontos de vista defendidos por Maxwell e Boltzmann na investigação de sistemas em equilíbrio térmico lhes permitiram, particularmente a este último, o estabelecimento de métodos heurísticos para o cálculo das grandezas termodinâmicas de um dado sistema. Neste sentido, a introdução do *Ensemble Canônico* por meio do conceito de *holode* e do *Ensemble Microcanônico* por meio do conceito de *ergode*, ambos considerados por Boltzmann como *ensembles* ortódicos, foram aqui considerados como marcos fundamentais no trabalho de Boltzmann.

Referências

- [1] Y.M. Guttman, *The Concept of Probability in Statistical Physics* (Cambridge University Press, United Kingdom, 1999).
- [2] C.C. Laranjeiras, *O Programa de Pesquisa de Ludwig Boltzmann para a Mecânica Estatística: Uma Reconstituição Racional*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2002.
- [3] L. Boltzmann, in *Wissenschaftliche Abhandlungen von Ludwig Boltzmann*, edited by F. Hasenöhl (Chelsea Publishing Company, Nova Iorque, 1968).
- [4] J.C. Maxwell, in *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell*, edited by W.D. Niven (Dover, Nova Iorque, 1952), v. I.
- [5] J.W. Gibbs, in *The Collected Works of J. Willard Gibbs*, edited by A. Haas (Longmans, Gren and Co., Nova Iorque, 1931).
- [6] L. Boltzmann, in *Wissenschaftliche Abhandlungen von Ludwig Boltzmann*, edited by F. Hasenöhl (Chelsea Publishing Company, Nova Iorque, 1968).
- [7] S.G. Brush, *Archive for History of Exact Sciences* **4**, 145 (1987).
- [8] L. Sklar, *Physics and Chance - Philosophical Issues in The Foundations of Statistical Mechanics* (Cambridge University Press, Nova Iorque, 1993).
- [9] C.C. Laranjeiras and J.R.N. Chiappin, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **28**, 297 (2006).
- [10] L. Boltzmann, in *Wissenschaftliche Abhandlungen von Ludwig Boltzmann*, edited by F. Hasenöhl (Chelsea Publishing Company, Nova Iorque, 1968).
- [11] L. Boltzmann, *Lectures on Gas Theory* (Dover Publications, Nova Iorque, 1995).
- [12] L. Boltzmann, in *Wissenschaftliche Abhandlungen von Ludwig Boltzmann*, edited by F. Hasenöhl (Chelsea Publishing Company, New York, 1968).
- [13] L. Boltzmann, *Mathematischnaturwissenschaftlichen Classe* **90**, 231 (1884). Citado por Renn na Ref. [16].
- [14] H. von Helmholtz, *Berliner Berichte* p. 757 (1884).
- [15] L. Boltzmann, in *Wissenschaftliche Abhandlungen von Ludwig Boltzmann*, edited by F. Hasenöhl (Chelsea Publishing Company, Nova Iorque, 1968).
- [16] G. Gallavotti, *Journal of Statistical Physics* **78**, 1571 (1995).
- [17] J. Renn, in *Einstein Studies*, edited by D.H.J. Stachel (Boston University, Boston, 2000), v. 8, p. 107-157.