

La primera formulació de la mecànica estadística de l'equilibri

Miquel Montero Torralbo i Jordi Solé Ollé *

Introducció

Tot i que s'acostuma a identificar les formulacions de la mecànica estadística de l'equilibri configurades per Josiah Willard Gibbs i, independentment, per Albert Einstein, les consideracions presentades recentment per L. Navarro justifiquen, al nostre parer, la necessitat de revisar aquest supòsit.

Quan es tracta la qüestió de l'origen de la mecànica estadística des d'un punt de vista històric, s'ha de fer esment de forma obligatòria de la persona i l'obra de Gibbs, donat l'importantíssim paper representat per ell i el seu llibre de 1902 en l'establiment de l'esmentada teoria.

En canvi, l'aportació d'Einstein és sovint oblidada per molts autors (per exemple, Balian, R., *Du microscopique au macroscopique*, 1982), mentre que d'altres tot just en fan esment com a camí alternatiu, totalment independent, però essencialment equivalent al seguit per Gibbs (Pathria, R. K., *Statistical mechanics*, 1986).

No coneixem la veritable raó d'aquesta infravaloració del treball d'Einstein sobre aquest tema, però ens proposem donar arguments suficients per posar en dubte aquesta suposada equivalència.

Diferències en la forma

Abans de començar l'estudi de les obres de tots dos autors ja hi ha una diferència que no es pot deixar de constatar. Mentre que el pensament de Gibbs es troba recollit en tot un llibre, el punt de vista d'Einstein l'hem de buscar en tres articles publicats entre 1902 i 1904 per la prestigiosa revista *Annalen der Physik*. Es fa difícil creure *a priori* que dues feines d'extensió tan dispar puguin, no ja ser equivalents, sinó simplement tractar un nombre semblant de qüestions. Aquesta llargària desigual, d'altra banda, reflecteix fidelment una de les diferències de fons que, segons la nostra opinió, condiciona més el desenvolupament dels treballs de cadascun dels científics.

Gibbs publicà el seu llibre poc temps abans de la seva mort, ja sexagenari; mentre que Einstein, en aquella època tenia poc més de vint anys. Així l'obra del primer fa la sensació de ser autocontinguda, fruit d'una feina sistemàtica i d'un procés de maduració; en una

paraula, sembla estar acabada. L'obra d'Einstein és, en canvi, totalment diferent. El fet que hi hagi tres articles, i no pas un, tipifica la imatge d'un Einstein, lògicament, ansiós de fer-se sentir; però, igualment, implica un tractament més directe, i de vegades més obscur, del tema en qüestió.

Diferències en els objectius

El primer que analitzarem són les possibles motivacions, això és, les causes primeres, que induïren tots dos autors a interessar-se en l'estudi estadístic de la mecànica.

L'existència d'unes lleis totalment empíriques, com les de la termodinàmica, aparentment deslligades de la resta del coneixement científic de l'època, havien d'incomodar per força aquells físics interessats en els fonaments de la ciència, i especialment si es tenia en compte l'èxit obtingut per les lleis de la mecànica newtoniana. D'aquesta manera, trobar un nexa entre aquesta i la termodinàmica motivà, segons el nostre parer, tant Gibbs com Einstein. Per recolzar aquest argument, transcriurem tot just els títols de les obres: Gibbs posa al seu llibre el nom de *Principis elementals de mecànica estadística desenvolupats amb especial referència als fonaments racionals de la termodinàmica*, i Einstein titula els seus articles: *Teoria cinètica de l'equilibri tèrmic i la segona llei de la termodinàmica*, *Una teoria dels fonaments de la termodinàmica* i *Sobre la teoria molecular general de la calor*, respectivament. Semblen evidents les referències constants a la termodinàmica.

Ara bé, en el cas d'Einstein, aquesta motivació esdevé l'objectiu primordial dels seus treballs, tal com ell mateix reconeix en el seu article de 1902:

“[...] la ciència de la mecànica fins ara no ha pogut produir uns fonaments adequats per a la teoria general de la calor [...], les lleis de l'equilibri tèrmic i la segona llei de la termodinàmica, fent servir solament les equacions de la mecànica i el càlcul probabilístic [...]. El propòsit de les consideracions següents és cloure aquest forat.”

Un cop més, això ens configura la imatge d'un Einstein amb un pragmatisme en concordança amb la seva edat. En un llenguatge que podríem titllar de poètic, davant la necessitat de travessar un riu, Einstein no fa més que saltar-lo; en canvi Gibbs, el que fa és construir tot un pont per poder-hi accedir d'una banda a l'altra.

* Miquel Montero Torralbo (Barcelona, 1970) i Jordi Solé Ollé (Tarragona, 1970) són estudiants de segon cicle de la llicenciatura de Física, especialitat de Física Teòrica

Conceptes bàsics de la mecànica estadística

La mecànica estadística és la branca de la ciència que té per finalitat obtenir conclusions genèriques del comportament dels sistemes complexos, a partir del coneixement de les lleis que regulen les interaccions entre els seus elements constitutius; i del càlcul probabilístic.

Amb “conclusions genèriques” volem dir el següent: Imaginem que se’ns proposa endevinar el nombre de cares que sortiran en llançar cinc monedes consecutivament. En aquest cas, no ens interessa conèixer què surt a cada moneda. Si pronostiquem que sortiran només dues cares, encertarem tant si aquestes corresponen a les dues primeres monedes, com si corresponen a les dues darreres. Aquest és un cas on el coneixement complet de l’estat del sistema no és una condició necessària per tenir la informació que ens és d’utilitat (el nombre total de cares o creus).

Un altre exemple del mateix tipus, però més físic, és un gas. Normalment, quan hom estudia una substància gasosa, la caracteritza per una sèrie de paràmetres, com ara el volum, la pressió, la temperatura o el nombre de partícules que la constitueixen. Per conèixer el valor d’aquestes dades, és clar que no ens plantejarem ni solucionarem les equacions del moviment de totes les partícules. I és que, aquesta tasca podria representar solucionar aproximadament 10^{24} equacions diferencials acoblades, i ens subministraria moltíssima més informació que la que necessitem. És en aquest tipus de problemes on la mecànica estadística és més útil, ja que ens proporciona precisament aquesta mena de resultats globals.

Tornem al nostre primer exemple. Les lleis de la combinatòria ens indiquen que, en llançar cinc monedes, podem obtenir trenta-dos (2^5) resultats, tots ells intrínsecament diferents. En el llenguatge mecànic-estadístic diríem que, aquest sistema, té trenta-dos *microestats* possibles.

Ara bé, nosaltres agrupàvem els microestats que tenen una certa característica en comú: el nombre total de cares i creus. D’això, en mecànica estadística, se’n diu *macroestat*. Així, al macroestat “dues cares i tres creus” li correspondrien deu microestats diferents.

Parlem, ara, del paper del càlcul probabilístic en el marc de la mecànica estadística. Hem vist que, tot i que els diferents microestats que el sistema pot arribar a assolir no són exactament idèntics, poden, alguns o tots ells, compartir una mateixa qualitat que, pel que fa als nostres interessos, els converteixi en quasi equivalents. I diem quasi, perquè la mecànica estadística assigna una probabilitat a cadascun dels microestats que configuren el mateix macroestat. Les probabilitats concretes que la teoria ha d’assignar depenen, en cada cas, del problema específic tractat. Per exemple, en el cas de les cinc monedes (si no estan trucades) tots els microestats que representen un mateix macroestat, són equiprobables.

Aquestes diferents distribucions de probabilitat hom les anomena *collectivitats*. Les d’interès físic tenen fins i tot nom propi: Així, la *collectivitat microcanònica* es caracteritza perquè tots els microestats considerats tenen la mateixa energia i són equiprobables (no és difícil establir un paral·lelisme entre aquesta collectivitat i l’exemple de les monedes); la *collectivitat canònica*, pròpia dels problemes en què la temperatura del sistema està fixada des de l’exterior, i que assigna a cada microestat la probabilitat, $P \propto e^{-\epsilon/kT}$, (on ϵ és l’energia del microestat, k , la constant de Boltzmann i T , la temperatura absoluta); i la *collectivitat grancanònica*, característica dels problemes en què el sistema intercanvia partícules constitutives amb el medi.

La mecànica estadística fa servir aquestes eines de la següent manera: La quantitat numèrica específica, que assigna la teoria a cada variable del sistema, és la mitjana ponderada dels diferents valors que pren l’esmentada variable per a cada microestat.

Aquesta no és, però, una teoria totalment acabada i justificada, ja que, com la majoria de les disciplines que pertanyen a les ciències naturals, pateix una certa manca de fonamentació. Sense anar més lluny, més amunt hem dit que els resultats s’obtenen promitjant per als microestats de la collectivitat adient. Per poder assegurar, però, que aquests resultats coincideixen amb els que hom troba en fer un experiment, s’han de donar més arguments.

Un dels intents més seriosos, i gairebé reeixit, d’avançar en aquest sentit és l’anomenada *teoria ergòdica*, la qual intenta, a grans trets, demostrar la igualtat entre els promitjos obtinguts amb la collectivitat microcanònica i els promitjos temporals, allò que suposadament s’obté en fer mesures en els sistemes reals. I ho aconsegueix, sempre i quan el sistema compleixi una condició suplementària, la condició d’*ergodicitat*. Sense entrar en detalls, aquesta condició implica que el sistema només ha de tenir una constant del moviment, l’energia. Tanmateix, aquesta teoria demostra també que la condició d’ergodicitat és una condició necessària i suficient. Existeixen, però, sistemes no ergòdics per als quals la mecànica estadística prediu els resultats correctament (el gas ideal n’és un bon exemple). Així doncs, encara resta feina a fer, tant en aquesta, com en altres direccions.

En efecte, en la seva obra, Gibbs es proposa l'ambiciosa tasca de tipificar una branca de la física que tot just comença a perfilar-se, la mecànica estadística. És a dir, tracta d'estudiar el comportament de sistemes que no poden ser representats satisfactòriament per un únic punt dintre del seu propi espai de les fases, sinó que més aviat necessiten un conjunt d'aquests; és a dir, tenen una certa extensió en fase. Entre els sistemes on aquesta mena de tractament s'ha d'aplicar hi ha els termodinàmics, encara que, com el mateix Gibbs indica en el prefaci de la seva obra, no seran els únics:

“Però encara que, des del punt de vista històric, la mecànica estadística deu el seu origen a investigacions en la termodinàmica, es mostra eminentment valuosa com a desenvolupament independent, donada l'elegància i simplicitat dels seus principis, i perquè ens proporciona nous resultats i col·loca les velles veritats sota una nova llum en qüestions força allunyades de la termodinàmica.”

El conjunt de punts a l'espai de les fases, allò que l'autor anomena *ensemble* (collectivitat), dependrà, en bona mesura, de les característiques del sistema i, sobretot, de la natura del que l'envolta. Sobre els criteris de com escollir la collectivitat més adequada en cada cas, en parlarem amb més extensió en el proper apartat.

Diferències en el contingut i els mètodes. El problema de les collectivitats

Dos treballs d'extensió tan desigual i d'objectius marcadament diferenciats han de seguir forçosament camins diferents.

Intentarem de centrar-nos en la discrepància més notòria, manifestament i àmpliament reconeguda, en el desenvolupament conceptual de la teoria per part de cada autor, allò que anomenarem *el problema de les collectivitats*.

Un examen dels textos esmentats revela de seguida una diferència que, si més no, resulta curiosa: mentre que Einstein parteix d'allò que avui en dia anomenem la *collectivitat microcanònica*, Gibbs dóna un paper preponderant en els seus raonaments a la *collectivitat canònica*.

Possiblement no acostumem a donar importància a aquest detall perquè la majoria dels textos que tracten d'aquesta branca de la física reconeixen, implícitament o explícita, la independència entre els resultats i la collectivitat emprada en els càlculs (F. Mandl, *Física estadística*, 1979), com a mínim en l'anomenat límit termodinàmic, en el qual es considera que el sistema té un nombre infinit de “partícules constituents” que omplen un volum també infinit, encara que amb una densitat finita.

Però, tot i que aquesta independència dels resultats es dóna en els casos d'interès físic, no es coneix cap de-

mostració d'aquesta equivalència que sigui vàlida per a un sistema qualsevol.

Per tot això sembla que la identificació d'ambdós tractaments és, si més no, dubtosa. El cert és que aquesta no és més que la primera, i potser la més evident, de les diferències conceptuals que distingeixen totes dues aproximacions, encara que, segons creiem, no és la més important.

El veritable element discriminador no és el fet que els dos autors fonamentin les seves afirmacions partint de collectivitats diferents, sinó que Gibbs és l'únic que fa ús del terme *collectivitat*; la via seguida per Einstein, per contra, es troba íntimament lligada al concepte de *conjunt de rèpliques*.

Aquesta no és una divergència purament sintàctica, sinó realment semàntica. Fem molt èmfasi en aquest fet atès que la tendència actual de visualitzar una collectivitat com una col·lecció de sistemes, pot dificultar la distinció entre tots dos conceptes. En primer lloc, Gibbs tracta les collectivitats com a densitats de probabilitat dins de l'espai de les fases, és a dir, en el seu aspecte més matemàtic, amb la qual cosa evita la necessitat de justificar, com ha de fer Einstein, l'ús de molts sistemes per explicar el comportament d'un de sol; i propicia una abstracció més profunda del problema.

Així, si adoptem la mentalitat de Gibbs, no ens cal donar arguments en favor de la utilització de collectivitats en estudiar els sistemes, sinó, en tot cas, de la tria d'una collectivitat específica.

En segon lloc, el conjunt de *rèpliques* d'Einstein fa referència a un conjunt de sistemes *idèntics* o *gairebé idèntics*. En concret a sistemes regits per la mateixa hamiltoniana que, com a molt, difereixen infinitesimalment pel que fa a l'energia.

És a dir, Gibbs usa conceptes molt més abstractes que no pas Einstein. No volem donar a entendre amb això que el treball d'aquest sigui només una particularització del de Gibbs.

Aquest fet queda nítidament reflectit en el *modus operandi* einsteinià. Com acabem de dir, Einstein tracta amb un conjunt de sistemes que difereixen molt poc en la seva energia. La probabilitat que un sistema escollit a l'atzar tingui una energia determinada serà el nombre de rèpliques amb aquesta energia dividit pel nombre total de sistemes considerats. Tot seguit, usant només el teorema de Liouville de la mecànica clàssica i la hipòtesi que l'energia és l'única constant del moviment del sistema (allò que avui en dia reconeixeríem com una condició d'ergodicitat) demostra que aquesta probabilitat ha de ser constant. O dit en termes actuals, Einstein demostra que per a un sistema mecànic clàssic, en què l'energia acostuma a estar definida amb un grau alt de precisió, la collectivitat natural és la microcanònica.

I és que sembla, certament, que una manera vàlida d'estudiar un sistema mecànic amb una energia donada

és considerar tots aquells estats del sistema que tinguin aquesta energia; ja que no serà contradictori amb les hipòtesis establertes que el sistema, al llarg de la seva evolució temporal, assolixi tots els estats compatibles en tenir precisament l'energia esmentada. En ser precisament l'energia l'única constant del moviment, no hi ha cap altre mètode per discriminar *a priori* entre dos estats isoenergètics.

Totalment contraposat a aquest tractament constructivista del problema trobem el mètode seguit per Gibbs, el qual usa tots els avantatges matemàtics que comporta la identificació de col·lectivitat i densitat de probabilitat en l'espai de les fases. Literalment, Gibbs es planteja sobretot un problema probabilístic. És cert que ha de considerar la física del problema a l'hora de construir l'espai de les fases i el hamiltonià, però, un cop ha delimitat el terreny de joc, es pot deslliurar, en bona mesura, de la seva procedència.

Això el porta a considerar lícit qualsevol desenvolupament que no sigui físicament incongruent. Per corroborar-ho, res millor que unes línies del mateix Gibbs, quan *justifica* la introducció de la densitat de probabilitat, P , corresponent a la col·lectivitat canònica:

“La distribució representada per

$$\eta = \log P = \frac{\psi - \epsilon}{\theta}$$

o

$$P = \exp \frac{\psi - \epsilon}{\theta}$$

on θ i ψ són constants, i θ positiva, sembla representar el cas més simple que podem concebre, ja que té la propietat que, quan el sistema consisteix en parts amb energies separades, les lleis de la distribució en fase de les parts separades són de la mateixa natura, -una propietat que simplifica enormement la discussió, i és el fonament de relacions extremadament importants per a la termodinàmica. La situació no es fa menys simple a causa del divisor θ , (una quantitat de les mateixes dimensions que ϵ) sinó a l'inrevés, perquè fa la distribució independent de les unitats emprades.” (ϵ representa l'energia del sistema.)

Això és gairebé una declaració de principis en la qual l'autor reconeix sense embuts que l'elecció de l'exponencial com a densitat de probabilitat (*distribució de fase*, en el text) s'ha fet per motius de simplicitat en el tractament de sistemes constituïts per parts diferenciades.

A més, com que es demana que una densitat de probabilitat sigui normalitzable, la tria d'una exponencial negativa (respecte a la variable ϵ) es mostra molt encertada per a aquest propòsit. Hem posat èmfasi en la paraula negativa, ja que aquesta és la raó, i no una altra, d'imposar la positivitat de la misteriosa θ (car l'energia

sempre es pot escollir arbitràriament positiva); constant que, d'altra banda, apareix per tal d'adimensionalitzar l'argument de l'exponencial. La segona constant també és introduïda per motius de normalització, ja que garantirà que, en integrar la densitat de probabilitat en tot l'espai de les fases, s'obtingui com a resultat la unitat.

Gibbs determina, *a posteriori*, el valor “real” (és a dir, identifica la contrapartida física) de totes dues constants¹, de manera que els seus resultats siguin consistents amb les lleis de la termodinàmica; i és aquest precisament el camí que hem de seguir per copsar la validesa del seu raonament, la comparació final amb les lleis empíriques de la termodinàmica.

Així, no ens hem d'estranyar d'aquesta certa manca de justificació física en la construcció de la seva mecànica estadística, ja que no parteix d'hipòtesis físiques, les quals provocarien a la llarga una pèrdua de generalitat en el seu tractament dels sistemes mecànico-estadístics. L'afany rigorista de Gibbs l'allunya, en certa mesura, de les veritats familiars de la realitat física, però també l'allibera de les seves restriccions. Aquest enfocament del problema li permet triar, per exemple, la col·lectivitat que més s'apropi als seus propòsits.

És a dir, intenta que els resultats predits per la seva teoria s'atansin al més possible a aquells que es troben de forma experimental i, com ell mateix confessa, tampoc no s'amoïna quan no ho aconsegueix:

“És ben conegut que, mentre la teoria assignaria al gas (diatòmic) sis graus de llibertat per molècula, en els nostres experiments sobre calor específica no en podem donar compte de més de cinc.[...] Dificultats d'aquest ordre han dissuadit l'autor d'intentar explicar els misteris de la natura i l'han forçat a contentar-se amb l'objectiu més modest de deduir alguna de les proposicions més òbvies, relatives a la branca estadística de la mecànica.”²

Hem vist fins ara que, a diferència de Gibbs, Einstein en el seu raonament original només usa de conceptes mecànics. És evident que si el model einsteinià vol aplicar-se a sistemes termodinàmics ha d'incloure la temperatura. I és a partir d'aquí que el seu desenvolupament deixa de ser simple i elegant, per transformar-se en una mena de joc de mans intrínsecament correcte, per bé que intel·lectualment insatisfactori.

Aquest fet, però, no ens ha de fer perdre de vista l'aspecte més important: la temperatura, segons Ein-

¹En el llenguatge actual ψ correspondria, evidentment, a l'energia lliure de Helmholtz i θ seria la constant de Boltzmann multiplicada per la temperatura absoluta.

²El temps ha acabat per donar la raó a Gibbs en aquest aspecte. La disparitat que hi havia entre els càlculs teòrics i els resultats experimentals, pel que fa als graus de llibertat d'una molècula diatòmica, no era deguda, efectivament, a cap deficiència del model estadístic, sinó a les hipòtesis emprades per la mecànica clàssica. No va ser fins a l'aparició de la mecànica quàntica que es va entendre la causa d'aquest problema.

stein, sorgeix com una conseqüència de la mateixa teoria. Així doncs, té unes característiques pròpies que fan raonable la seva identificació posterior amb la temperatura termodinàmica. En primer lloc, és realment absoluta, segons ell mateix demostra en el cas que el sistema considerat tingui més de dos graus de llibertat³, a diferència de la presentació de Gibbs, en què la temperatura és positiva per hipòtesi. En segon lloc, Einstein demostra que, perquè dos sistemes en contacte es trobin en equilibri tèrmic, és necessari i suficient que aquesta "temperatura" valgui el mateix en tots dos sistemes; és a dir, deriva el principi zero de la termodinàmica.

Un cop més el mètode einsteinià dona una visió més física del problema que no pas el sistematisme de Gibbs, encara que també és la causa de les seves limitacions.

En el seu camí cap a la temperatura, Einstein considera sistemes dividits en dues parts, una molt més petita que l'altra. Quan estudia el sistema petit arriba a la conclusió que la col·lectivitat més adequada per caracteritzar-lo és precisament la canònica (segons la nomenclatura actual), ja que el subsistema no tindrà ara una energia definida: serà només l'energia total del sistema conjunt la que tindrà un valor constant.

És a dir, el formalisme canònic einsteinià només és aplicable a parts petites de sistemes més grans. Això, que no sembla representar cap problema pràctic, ja que sabem que tot sistema físic macroscòpic està constituït per unes subunitats (molècules, àtoms, partícules elementals...) molt més petites que el mateix sistema en qüestió, impossibilita, però, la seva aplicació a, per exemple, una partícula isolada, si som totalment congruents amb els supòsits que hem fet.

Així, un cop més ens veiem abocats a reconèixer la més gran versatilitat de l'enfocament de Gibbs.

Passem ara a revisar la manera com introdueix la col·lectivitat microcanònica. Aprofita tota la construcció que ha fet fins al moment per derivar aquesta nova col·lectivitat a partir de l'antiga. De manera explícita, considera un sistema canònicament distribuït en un interval d'energies, i disminueix l'amplada d'aquest; obté així una distribució que només depèn de l'energia: la idea no pot ser més simple, ni el resultat més senzill.

Senzillesa que és reconeguda pel mateix Gibbs:

"Des d'un cert punt de vista, la distribució microcanònica podria semblar més simple que la canònica, i ha estat potser més ben estudiada, i considerada com més properament relacionada a les nocions fonamentals de la termodinàmica."

Aleshores, un es podria preguntar perquè no ha pres la via contrària, i més quan enuncia el teorema següent:

"Si un sistema d'un gran nombre de graus de llibertat està microcanònicament distribuït en fase, tota petita part d'aquest pot ser tinguda en compte com a canònicament distribuïda."

La resposta és, en paraules del mateix Gibbs, rotunda:

"[...] analíticament la distribució canònica és molt més manejable que la microcanònica."

Diferències en els resultats

Per tots els arguments exposats fins ara sembla clar que l'element diferenciador no rau en el fet que els resultats formals obtinguts en aplicar totes dues teories siguin o no els mateixos, sinó que els dominis de validesa d'aquests seran diferents, si s'és conseqüent amb les hipòtesis establertes. Fer una anàlisi minuciosa d'aquests dominis queda ben lluny dels objectius d'aquest article, donada la seva complexitat conceptual i matemàtica. Per aquestes raons ens limitarem a fer un esbós genèric del que, segons nosaltres, aconseguen tots dos científics.

Einstein comença la seva formulació de la mecànica estadística d'una manera força intuïtiva però, a mesura que va progressant en la seva argumentació, s'allunya d'aquesta línia i cau en un obscur tripijoc continu, fruit del seu esperit constructivista. Les expressions matemàtiques es fan cada cop més recargolades, la notació esdevé confusa i les explicacions són cada cop més breus i esporàdiques. Una primera lectura dels articles d'Einstein obre més incògnites que no pas en tanca.

En el cas de Gibbs, ens trobem justament el contrari. En els primers capítols del seu llibre és tan genèric que, més que obligar el lector a dubtar de l'exactitud de la línia de raonaments, el fa qüestionar-se on el porta, ja que troba a faltar la relació entre la teoria i la realitat física. Realitat a la qual el lector es va apropant a mesura que avança i que assoleix el seu moment àlgid en els dos darrers capítols ("Discussió d'analogies termodinàmiques" i "Sistemes compostos per molècules").

No ens hem de deixar enganyar, però, per la impressió que l'única finalitat dels tretze primers capítols és la de preparar el terreny per als dos últims, ja que pel camí, i gràcies a aquesta voluntat d'abstracció, s'han obtingut resultats molt profitosos.

En definitiva, pensem que no hi ha raons suficients per qualificar d'equivalents les formulacions de la mecànica estadística que tots dos científics van establir; les hem de considerar, més aviat, alternatives. Dues maneres conceptualment diferents, i mútuament enriquidores, de tractar un mateix problema de fons.

Agraïment

Agraïm al professor L. Navarro els suggeriments i revisions dels esborranys successius d'aquest treball.

³Curiosament Gibbs també té problemes quan estudia sistemes amb un nombre de graus de llibertat no superior a dos. Seria interessant analitzar les causes d'aquesta coincidència, aparentment anecdòtica.

Bibliografia

- NAVARRO, L., Gibbs, Einstein y la Primera Formulación de la Mecánica Estadística del Equilibrio, *Actas del V Congreso de la Sociedad Española de Historia de las Ciencias y de las Técnicas*, M. Valera i C. López Fernández (eds.), pp. 1830-45, D.M. i P.P.U., (Múrcia i Barcelona, 1991).
- GIBBS, J. W., *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Dover (Nova York, 1960).
- EINSTEIN, A., Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, *Annalen der Physik*, **9**, 417-433 (1902).
- EINSTEIN, A., Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik, *Annalen der Physik*, **11**, 170-87 (1903).
- EINSTEIN, A., Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme, *Annalen der Physik*, **14**, 354-62 (1904).
- LEBOWITZ, J. L. i PENROSE, O., Modern ergodic theory, *Physics Today*, **26**, 23-9 (1973).

6. *Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik; von A. Einstein.*

So gross die Errungenschaften der kinetischen Theorie der Wärme auf dem Gebiet der Gastheorie sind, so ist doch bis jetzt die Mechanik nicht im stande gewesen, eine hinreichende Grundlage für die allgemeine Wärmetheorie zu liefern, weil es bis jetzt das Wärmegleichgewicht und den zweiten Hauptsatz über das Wärmegleichgewicht und die Sätze über die alleiniger Benutzung der mechanischen Gleichungen und der Wahrheitlichkeit der zweiten Hauptsatzes herzuweisen, obwohl Maxwell's und Boltzmann's Theorien diesem Ziele bereits nahe gekommen sind. Dagegen wird sich gleichzeitig eine Erweiterung des zweiten Hauptsatzes ergeben, welche für die Anwendung der Thermodynamik von Wichtigkeit ist. Ferner wird sich der mathematische Ausdruck für die Entropie vom mechanischen Standpunkt aus ergeben.

ELEMENTARY PRINCIPLES OF STATISTICAL MECHANICS
THE RATIONAL FOUNDATION OF THERMODYNAMICS
 DEVELOPED WITH SPECIAL REFERENCE TO THE MECHANICAL THEORY OF THERMODYNAMICS
J. WILLARD GIBBS

§ 1. **Mechanisches Bild für ein physikalisches System.**
 Wir denken uns ein beliebiges mechanisches System darstellbar durch ein mechanisches System, dessen Zustand durch sehr viele Coordinaten p_1, \dots, p_n und die dazu gehörigen Geschwindigkeiten

eindeutig bestimmt sei. Die Energie E derselben bestehe aus zwei Summanden, der potentiellen Energie V und der lebendigen Kraft L . Ersterer sei eine Function der Coordinaten allein, letztere eine quadratische Function der

deren Coefficienten beliebige Function der p sind. Auf die Massen des Systems sollen zweierlei äussere Kräfte wirken.

$$\frac{dp_r}{dt} = P'_r,$$