

## A HIPÓTESE ESTATÍSTICA DO TEOREMA-H

Penha Maria Cardoso Dias

Instituto de Física - Universidade Federal do Rio de Janeiro e Centro de Lógica, Epistemologia e História da Ciência  
Universidade Estadual de Campinas

This paper is about the history of the *Particular Theory of Heat*. This name was coined by Rudolf Julius Emmanuel Clausius to designate that part of the theory of heat that makes suppositions on the kind of motion heat is. The theory introduced statistical concepts in the description of molecular motion. I review a few of the most important achievements of that history. The first two are due to Clausius himself: the introduction of probabilities to calculate the equation of perfect gases (1857), and the introduction of the concept of "irregular motion" to explain the slow rate of diffusion of gases (1858). The third is James Clerk Maxwell's introduction of the *distribution of velocities* for perfect gases in thermal equilibrium (1860). The fourth is the identification of the statistical hypothesis of Ludwig Boltzmann's H-Theorem (the "hypothesis on the number of collisions"), in the course of a debate in the weekly journal *Nature*, between 1894 and 1895. Underlying the "irregularity" of the molecular motion and the H-Theorem's hypothesis, there is a proposition introduced by Maxwell in 1860. The proposition contains a statistical hypothesis that endows 'irregularity' and the "hypothesis on the number of collisions" with a geometrical interpretation.

**Keywords:** H-Theorem; statistical hypothesis; history of physics.

## 1. INTRODUÇÃO

Este artigo foi-me pedido pela revista Química Nova, da Sociedade Brasileira de Química, por ocasião do volume comemorativo dos 150 anos do nascimento de Ludwig Eduard Boltzmann. Não falarei de como Boltzmann veio a desenvolver a teoria estatística da entropia e da Segunda Lei da Termodinâmica; essa história foi analisada, maravilhosamente, por um antigo aluno de Lászlo Tisza, tornando historiador da Física, Martin J. Klein, em seu artigo de 1973<sup>1</sup>. Vou-me deter em outro tópico da contribuição de Boltzmann, a saber, de como o Teorema-H insere-se no contexto da introdução de idéias estatísticas em uma descrição outrora inteiramente mecânica do universo. Embora o caráter estatístico do teorema fosse conhecido, a identificação de sua hipótese estatística e sua interpretação surgiram em consequência de um debate, na revista semanal *Nature*, iniciado no final de 1894 e que se prolongou por grande parte de 1895. Essa interpretação tem de ser lida em conjunto com os artigos de Rudolf Julius Emmanuel Clausius, de 1857<sup>2</sup> e 1858<sup>3</sup>, e o artigo de 1860, de James Clerk Maxwell<sup>4</sup>. Desses trabalhos resultou a hoje chamada *Teoria Cinética dos Gases*. Perdoem-me, pois, o editor e os leitores, se Boltzmann pairar sobre esse artigo, como uma promessa que parece nunca se manifestar. Com altivez e cavalheirismo, Ludwig Boltzmann sai de cena, cedendo o palco à *primadonna*—a hipótese estatística de seu Teorema-H.

## 2. O TEOREMA-H

Na ingenuidade de seus 22 anos de idade, Ludwig Eduard Boltzmann propôs-se a tarefa de descobrir "aquela lei da Mecânica que corresponde à Segunda Lei da Termodinâmica"<sup>1</sup>. O resultado surgiu em 1872, com o Teorema-H<sup>5</sup>. Basicamente, quando surgiu, o teorema parecia dizer que existe uma integral,  $H$  (o negativo da entropia), de uma certa função da posição e da velocidade de uma molécula, que "sempre" decresce com o tempo. A palavra "sempre" pode não ter sido escrita por Boltzmann, mas a falta de maiores qualificações quanto ao conteúdo do teorema e a falta de uma referência explícita de que a palavra "sempre" não pode ser

inserida em sua formulação tornaram o teorema um alvo de críticas<sup>1</sup>. Pelos próximos 25 anos de sua vida, Boltzmann iria retornar várias vezes ao teorema, desenvolvendo, com a lucidez que só a maturidade pode conferir, a *interpretação estatística da entropia*<sup>1</sup>; em resumo, é "mais provável" que os estados percorridos na evolução temporal, microscópica do sistema sejam tais que  $H$  decresça<sup>6,7</sup>.

Foram três as ocasiões em que Boltzmann teve de rever, publicamente, seu teorema. A primeira, em 1877, para responder a uma crítica de J. J. Loschmidt, chamada de "*paradoxo da reversibilidade*"; a resposta levou-o a inventar a expressão combinatorial da entropia, a famosa  $S = \ln(\text{número de estados microscópicos acessíveis})$ <sup>1,6,7,8</sup>. A segunda, em 1894, foi uma ressurreição da crítica de Loschmidt, nas páginas da revista semanal *Nature*, em resposta a uma súplica de um físico escocês, Edward Parnall Culverwell — "Alguém poderia dizer-me o que o Teorema-H prova?"<sup>18,9</sup>; essa crítica levou à identificação da hipótese estatística necessária à demonstração do Teorema-H<sup>1,9</sup>. A terceira, em 1896, para responder a uma crítica de Ernst Zermelo, chamada "*paradoxo da recorrência*"<sup>6,7,8</sup>; a resposta de Boltzmann<sup>6,7,8</sup> foi mais uma oportunidade para tornar a afirmar o caráter estatístico do Teorema-H.

## 3. AS TEORIAS GERAL E PARTICULAR DO CALOR

3.1 Pode ser dito, sem muita simplificação da história, que a Segunda Lei da Termodinâmica foi estabelecida por Rudolf Julius Emmanuel Clausius, em 1850<sup>10</sup>. A lei foi, inicialmente, expressa por Clausius no decurso da demonstração de um teorema proposto por Nicolas Léonard Sadi Carnot, em 1824<sup>11,12</sup>.

Carnot estudava as máquinas térmicas, em particular a máquina a vapor, que existia em seu tempo. Ele queria calcular a eficiência de uma máquina ideal e enunciou um teorema, segundo o qual a eficiência independia da substância, isto é, se a máquina era a vapor, ar ou outro agente qualquer. Entretanto, Carnot trabalhou no contexto da teoria do *calórico*, embora haja evidências textuais de que ele duvidava da teoria<sup>13,14</sup>. A implicação é que calor deveria ser tratado como

uma substância e, portanto, não poderia aparecer ou desaparecer por ele mesmo. Assim sendo, Carnot enunciou um princípio<sup>15,16</sup> — o *Princípio de Carnot* — segundo o qual o funcionamento de uma máquina térmica consiste em tirar uma quantidade de calor (calórico) de uma fonte quente e jogar na fonte fria uma igual quantidade de calor (calórico); no decurso desse processo, o vapor realiza trabalho mecânico, pois se expande, empurrando um êmbolo.

Porém, William Thompson notou que a conservação do calor era inconsistente com os experimentos de James Prescott Joule sobre a interconversão de trabalho e calor: Se calor é trabalho, então não pode ser todo ele transferido; portanto, o teorema de Carnot não poderia estar correto<sup>12,17</sup>. Coube a Clausius corrigir o teorema; ele notou que não haveria contradição entre Carnot e Joule, desde que parte do calor fosse transformada em trabalho e parte, transferida à fonte fria<sup>12,17</sup>. Entretanto, para provar o teorema, foi necessário fazer uma hipótese: *Calor flui, espontaneamente, dos corpos mais quentes para os mais frios*<sup>12,17</sup>. Em 1854 coube, também, a Clausius a descoberta da expressão matemática da lei<sup>17,18,19</sup>.

3.2 As contribuições de Clausius não terminam aqui. Ele entendeu que a lei de Joule e a lei de Carnot-Clausius descreviam o que ele denominou *Teoria Geral do Calor*; isto é, a teoria do calor, levando em consideração que calor é movimento molecular, portanto, que calor e trabalho podem ser convertidos um no outro, mas sem procurar descrever que tipo de movimento é o calor. Só em 1857, ele publicou seu primeiro artigo no que ele denominou *Teoria Particular do Calor*, em que o movimento molecular associado ao calor era especificado; esse artigo teve o sintomático e poético título de “A natureza do movimento a que chamamos calor” — havia poesia na ciência daqueles tempos!

No artigo de 1857, Clausius retomou uma idéia antiga, segundo a qual as moléculas de um gás movem-se linearmente, até que colidam com outra molécula ou com as paredes do recipiente. Entretanto, a idéia foi criticada por um químico belga, Christoph D. Buys-Ballot<sup>8</sup>. Segundo Buys-Ballot, se o modelo cinético fosse verdadeiro, então a difusão de gases seria muito rápida (talvez, porque a difusão se daria com velocidade molecular); porém, argumenta Buys-Ballot, as evidências empíricas indicam o contrário: Quando um frasco de perfume é aberto em um canto de uma sala, algum tempo decorre, antes que o odor seja sentido no canto oposto; portanto, a difusão é lenta. Essa crítica deve ter angustiado Clausius, pois sua resposta veio rápida, apenas três números após do *Annalen der Physik und Chemie*, em 1858. Segundo Clausius, as moléculas de um gás não vão diretamente de um canto ao canto oposto de uma sala; pelo contrário, elas se chocam, entre si e com as paredes, de modo que a trajetória de uma molécula é uma trajetória quebrada, formada por vários segmentos retilíneos. Posto isso, Clausius põe-se a provar que *existe um comprimento, l* — chamado *livre-percurso-médio* — entre duas colisões sucessivas de uma molécula, tal tal que uma fração pequena do número total de moléculas (o número decai com  $e^{-1}$ ) percorre uma distância igual ao livre-percurso-médio sem se chocar; uma fração menor (o número decai com  $e^{-2}$ ) percorre uma distância igual a duas vezes o livre-percurso-médio sem se chocar; uma fração muito menor (o número decai com  $e^{-3}$ ) percorre uma distância igual a três vezes o livre-percurso-médio sem se chocar; até que, finalmente, uma fração (exponencialmente) pequena do número total de moléculas (o número decai com  $e^{-n}$ , onde  $n \rightarrow \infty$ ) consegue chegar ao canto oposto da sala sem choques.

3.3 A Mão Divina, certamente, é generosa ao recompensar aqueles Seus filhos que sabem cultivar o dom a eles concedido, pois o artigo de Clausius sobre o livre-percurso-médio foi lido por Seu outro filho dileto, James Clerk Maxwell.

Maxwell entendeu que fenômenos de transporte, como transmissão de calor (transporte de energia), viscosidade (transporte de momentum) e difusão (transporte de matéria), deveriam depender do livre-percurso-médio<sup>20</sup>; portanto, uma teoria desses processos deveria fornecer estimativas do livre-percurso-médio e de outras grandezas moleculares, antes mesmo que a existência de átomos e moléculas fosse definitivamente aceita pela Física<sup>20</sup>. Assim sendo, Maxwell publicou, em 1860, uma teoria de fenômenos de transporte, seu primeiro artigo sobre a *Teoria Particular do Calor*. A “entré” foi triunfal! Nesse artigo, Maxwell introduziu, na Proposição IV, a lei estatística de erros, como sendo a lei de distribuição de velocidades das moléculas de um gás perfeito, que hoje leva o nome de *distribuição de Maxwell*.

#### 4. A ESTATÍSTICA DAS COLISÕES MOLECULARES

4.1 Clausius foi, de fato o primeiro a introduzir estatísticas na Teoria do Calor<sup>20</sup>. Em seu artigo de 1857<sup>8,20</sup>, ele demonstra a lei dos gases perfeitos a partir do movimento molecular. Pressão é momentum transmitido à parede do recipiente por unidade de área e por unidade de tempo, devido às colisões das moléculas com a parede. Algumas hipóteses estatísticas foram feitas por Clausius nesse cálculo<sup>20</sup>:

- (i) Clausius atribuiu às moléculas a mesma grandeza de velocidade, igual à velocidade média.
- (ii) Ele supôs que as moléculas estivessem distribuídas, ao longo das direções do espaço em torno do ponto de colisão com a parede (hemisfério), de acordo com a lei  $N \times \frac{2\pi \sin\theta}{2\pi}$ , onde  $N$  é o número total de moléculas no gás. Essa é, de fato, a única hipótese compatível com a isotropia da pressão<sup>21</sup>.

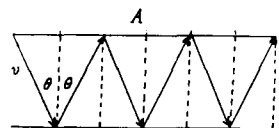


Figura 1. A lei dos gases perfeitos: Uma molécula de massa  $m$  aproxima-se da parede, de área  $A$ , movendo-se com velocidade  $v$  ao longo de uma direção que faz ângulo  $\theta$  com a normal. As colisões são elásticas, de modo que, em cada colisão da molécula com a parede, os ângulos de incidência e de reflexão são iguais entre si e, iguais a  $\theta$ ; o módulo da velocidade permanece constante. Supõe-se que a espessura,  $h$ , do recipiente seja pequena, de modo que o número de colisões com essa face seja irrelevante. Colisões entre moléculas são desprezadas, de modo que cada molécula move-se em linha reta até colidir com a parede. O resultado é que a molécula se move em zig-zag entre as duas paredes opostas do recipiente.

4.2 A situação do artigo de 1858 seria, quando menos, crítica. Clausius supôs, aparentemente sem explicações, que colisões moleculares são eventos estatísticos<sup>21</sup>. Ora, que, no decurso de seus movimentos, duas moléculas se choquem, é, aparentemente, uma questão de dinâmica e não, de estatística<sup>20,21</sup>. A única qualificação de Clausius, a respeito da dinâmica molecular, é que o movimento seja “irregular”. Mas ele não define a natureza da “irregularidade”, sua caracterização e sua origem<sup>21</sup>.

O cálculo do livre-percurso-médio está no apêndice 2<sup>8,20</sup>. Nesse cálculo, Clausius faz várias hipóteses estatísticas; duas merecem comentários (figura 2):

- (i) **Independência estatística das colisões:**<sup>a</sup> A probabilidade de uma colisão ao atravessar uma camada é estatisticamente independente da molécula ter ou não colidido em camadas anteriores. Ora, uma colisão anterior poderia ter colocado a molécula justamente no caminho de outra colisão ou, ao contrário, tê-la tirado de uma rota de colisão.

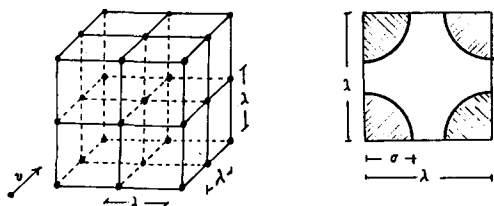


Figura 2. O problema de Clausius:

(a) As moléculas são estacionárias, exceto uma, que se move entre elas. Os centros das moléculas estacionárias estão sobre planos dispostos paralelamente; além disso, esses centros formam os vértices de cubos de lado  $\lambda$ , igual à distância média intermolecular. A molécula selecionada move-se entre as outras, em uma trajetória perpendicular aos planos. O problema de Clausius é calcular a distância que uma molécula pode percorrer, em média, antes de colidir com outra molécula, isto é, o livre-percurso-médio; então é preciso calcular a probabilidade de que a molécula singular sofra uma colisão ao atravessar uma camada formada pelos planos paralelos, de espessura  $x$ ; (b) Área ocupada pelas moléculas situadas nos vértices do quadrado de lado  $\lambda$ .

(ii) **Hipótese sobre o número de colisões:** Os cálculos no apêndice 2 mostram que essa hipótese pode ser formulada:



Figura 3. O cilindro de colisão: Uma molécula sofre colisão com outra, após percorrer uma distância  $\delta$ , se essa distância for a altura de um cilindro reto, cuja base é o grande círculo, de diâmetro  $\sigma$ , da outra molécula.

$$\text{probabilidade de colisão ao percorrer distância } \delta \ll \lambda = \frac{\pi \sigma^2 \delta}{\lambda^3}$$

$$= \frac{\text{volume do cilindro de colisão}}{\text{volume do espaço}}$$

O resultado numérico faz referência, somente, à grandeza do volume do cilindro de colisão; não menciona que o cilindro tem de estar apoiado sobre outra molécula. Portanto, qualquer cilindro de mesmo volume, não importa sua posição no espaço, seria igualmente bom para avaliar a probabilidade de colisão: A probabilidade de que uma molécula colida ao atravessar uma distância  $d$  é a mesma para todas as distâncias de comprimento  $d$ , não importando se, ao término da distância, exista ou não outra molécula. Esse resultado é uma versão simplificada da *hipótese estatística do Teorema-H*: A probabilidade de colisão entre duas moléculas é estatisticamente independente de suas direções de movimento; em geral, de suas velocidades<sup>7</sup>.

4.3 Em 1860, Maxwell introduz a Proposição IV, criticando Clausius por ter atribuído a todas as moléculas a mesma grandeza (módulo) de velocidade, igual à média dos módulos das velocidades. O argumento de Maxwell é que as moléculas estão constantemente colidindo e mudando sua velocidade, em módulo e direção. E tira, daí, uma conclusão surpreendente<sup>4</sup>:

...assim, após um certo tempo, a *vis-viva* [energia cinética] estará dividida entre as partículas de acordo com alguma lei regular, o número médio de partículas cujas velocidades estejam entre certos limites sendo determinável, embora a velocidade de cada partícula mude a cada colisão.

A “lei regular” é a seguinte:

$$f(v) = (\text{constante}) v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}},$$

onde

$$f(v) = \text{número de moléculas com (módulo de) velocidade entre } v \text{ e } v + dv$$

ou

$$f(v_j) = (\text{constante}) e^{-\frac{mv_j^2}{2kT}}, \quad j = x, y, z \text{ (gaussiana),}$$

onde

$$f(v_j) = \text{número de moléculas com (módulo de) velocidade ao longo da direção } j \text{ entre } v_j \text{ e } v_j + dv_j.$$

Passados 15 anos, Maxwell mantém sua argumentação de 1860, pois a repete em uma de suas melhores palestras, apresentada na *Chemical Society*, em 18 de Fevereiro de 1875<sup>22</sup>:

Clausius, em suas investigações iniciais, pelo menos, não tentou determinar se as velocidades de todas as moléculas do mesmo gás seriam iguais ou se haveria, se desiguais, uma lei segundo a qual elas estariam distribuídas.

Mesmo que as leis da Mecânica digam que a hipótese de Clausius só pode ser verdadeira “sob condições que, raramente, são satisfeitas”<sup>23</sup>, a alternativa oferecida por Maxwell—“se desiguais, haveria uma lei segundo a qual elas estariam distribuídas”—não é óbvia: Por que haveria de ter uma lei e, se tiver, por que haveria de ser essa lei *estatística*?

## 5. AFINAL, POR QUE ‘PROBABILIDADES’?

5.1 É reconhecido que Clausius desejava, apenas, tornar “regular” um movimento, de outra forma “irregular” e se referia ao formalismo como “simplificação”. Esse uso consistia em atribuir ao indivíduo a propriedade média da população<sup>24,25</sup>. É tal uso que o induz a supor que as moléculas se movessem com a média das velocidades<sup>b</sup>. Esse era um uso comum, na época<sup>24-27</sup>.

Entretanto, ‘probabilidade’ foi introduzida, no artigo de 1858, de um modo diferente<sup>21</sup>: Clausius não pode eliminar a “irregularidade” do movimento, pois é ela que responde pela vagarosidade da difusão. Mostrei<sup>21</sup> que Clausius, no entanto, só iria definir “irregularidade” em 1862<sup>28</sup>, baseado na Proposição II do artigo de Maxwell, de 1860.

5.2 Evidências biográficas mostram que Maxwell, desde cedo, instruiu-se em ‘probabilidades’<sup>29</sup>. É aceito, hoje, que Maxwell se inspirou na “lei dos erros” (gaussiana), com a leitura de Alexandre Herschel, pois sua demonstração da lei é idêntica à de Herschel<sup>18</sup>. Não é, pois, de se admirar que ele tivesse sido o primeiro a entender as implicações do uso do formalismo do cálculo de probabilidade para a interpretação da teoria molecular do calor, a *Teoria Particular*.

Durante a década de 70, Maxwell proferiu várias conferências sobre a *Teoria Particular*. Essas palestras contêm o melhor de seu pensamento sobre a natureza da teoria. Alguns pontos são relevantes:

(1) Tão cedo quanto 1867, Maxwell argumentava que a Segunda Lei da Termodinâmica é estatística<sup>30</sup>. Seus argumentos têm várias origens:

(i) Segundo Klein<sup>30</sup>, Maxwell fez de sua distribuição o ponto central de seu pensamento: As velocidades, dentro de um gás, podem assumir um contínuo de valores.

O *Demônio de Maxwell* foi criado para ilustrar essas flutuações de velocidade; sua função é tornar macroscópica uma flutuação já existente.

- (ii) Maxwell faz uma distinção entre *leis dinâmicas e leis estatísticas*. A distinção é uma contribuição de Maxwell à interpretação de 'probabilidades': Maxwell associa 'probabilidade' a 'incerteza', o que não era usual na época<sup>26</sup>. Porter<sup>26,27</sup> faz uma análise histórico-social de como Maxwell veio a adotar esse ponto de vista. Um exemplo dessa distinção é a Segunda Lei da Termodinâmica, que tem "a natureza de uma probabilidade forte, a qual não é uma certeza absoluta"<sup>31</sup>. Conseqüentemente, é o ponto epistemológico, ela não pode ser demonstrada por nenhum argumento *puramente mecânico*, "não importa quão aparentemente satisfatório"<sup>31</sup>.
- (2) Em sua palestra de 1875, na *Chemical Society*, aqui citada, anteriormente, Maxwell estabelece sua definição da natureza "irregular" do "movimento chamado calor"<sup>22</sup>:

A peculiaridade do movimento chamado calor é que ele é perfeitamente irregular; vale dizer que a direção e grandeza da velocidade de uma molécula, em um dado instante de tempo, não podem ser expressas como dependendo da posição presente da molécula e do tempo.

Mais adiante, no texto, Maxwell dá uma interpretação da origem da irregularidade<sup>22</sup>:

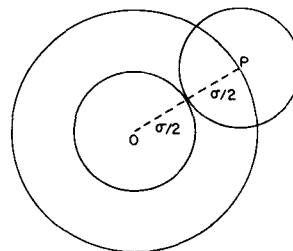
Qualquer coisa que pode introduzir regularidade no movimento da agitação e dispor as moléculas em ordem e método em suas evoluções, pode controlar ou mesmo reverter aquela tendência à difusão de matéria, movimento e energia, que é um dos mais invariáveis fenômenos da natureza, e à qual [William] Thomson deu o nome de dissipação de energia.

5.3 Em um trabalho<sup>21</sup> defendendo a opinião que Maxwell propôs a distribuição de velocidades como um meio de compatibilizar a *Teoria Particular* com a *Teoria Geral*: Essa pede a existência de uma energia cinética bem definida (a energia interna); aquela proclama os mais variados valores para as velocidades, como resultado da dinâmica das colisões. A contradição estando criada, a alternativa de Maxwell foi relaxar o vínculo da energia cinética, que deixa de ser exata para tornar-se estatística.

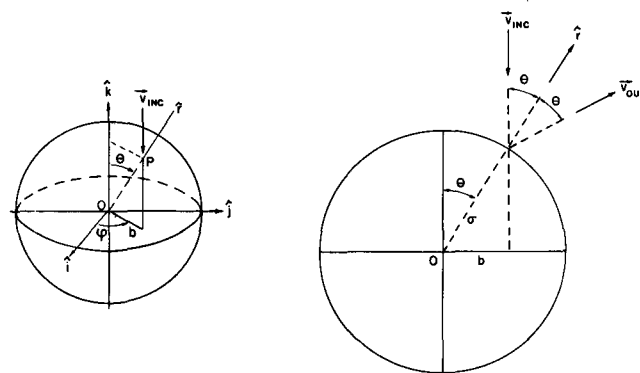
Mais difícil é a caracterização da origem e natureza da "irregularidade" do movimento. Maxwell, como indicam as duas citações acima, e Clausius, em 1862, como mencionado anteriormente<sup>21</sup>, basearam suas opiniões na hipótese estatística que aparece em uma proposição do artigo de Maxwell, de 1860-a Proposição II. Essa hipótese foi identificada por Samuel Hawksley Burbury como sendo a hipótese estatística do Teorema-H—a *hipótese sobre o número de colisões*—ou, em alemão, "*Stosszahlansatz*", como é, presunçosamente, chamada na literatura da área.

## 6. A HIPÓTESE SOBRE O NÚMERO DE COLISÕES (STOSSZAHLANSATZ)

6.1 Essencial ao modelo proposto por Clausius, em 1857, é que as moléculas estejam sempre colidindo. Ainda mais, colisão é o mecanismo que leva à difusão de matéria, momentum e energia, dos quais resultam, respectivamente, quando o equilíbrio é atingido, homogeneidade, pressão isotrópica e temperatura uniforme. Assim sendo, Maxwell começa o artigo de 1860, demonstrando várias proposições sobre a colisão elástica de esferas<sup>20</sup>, "para deduzir as leis do movimento de sistemas de partículas agindo uma sobre as outras somente por impacto". A primeira e terceira são a solução da colisão, respectivamente, no referencial do centro de massa e em um referencial qualquer. Figura 4 e figuras 5a e 5b



**Figura 4. A esfera de colisão:** Uma molécula esférica colide com outra, também esférica, se o centro de uma das moléculas se encontrar sobre a esfera de colisão da outra. Essa é uma esfera concêntrica com uma das moléculas e de raio igual à soma do raio das duas moléculas.



**Figura 5. Colisão elástica de duas esferas:** (a) Duas moléculas esféricas, iguais, de diâmetro  $\sigma$  colidem. A figura mostra a esfera de colisão, de raio  $\sigma$ . O centro de uma das moléculas está no centro da esfera e o da outra, em P, de coordenadas  $r = \sigma$ ,  $\theta$  e  $\varphi$ ;  $\vec{r}$  é o raio vetor. Seja  $v_{inc}$  a velocidade relativa, de incidência e  $\theta$ , seu ângulo com a normal à esfera em P,  $\hat{r}(\varphi, \theta)$ ; as variáveis  $\theta$  e  $\varphi$  são chamadas variáveis de colisão. (b) Por causa da conservação do momento angular, as velocidades relativas inicial e final estão num mesmo plano, definido pela variável  $\varphi$ ; por causa da conservação do momentum linear e da energia, o resultado da colisão é, apenas, desviar a velocidade relativa inicial, mantendo seu módulo, para uma direção que faz com a normal o mesmo ângulo inicial,  $\theta$ , mas outro lado de  $\hat{r}$ . O comprimento,  $b = \sigma \sin \theta$ , da perpendicular à velocidade relativa de aproximação, traçada do centro da esfera, é chamado de parâmetro de impacto; é a distância de uma molécula à direção do movimento (relativo) com que a outra se aproxima.

ilustram uma colisão elástica entre duas esferas idênticas e os parâmetros matemáticos envolvidos no problema.

A Proposição II propõe o cálculo da probabilidade de que o ângulo de espalhamento da velocidade relativa, após a colisão, esteja entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$ . Para prová-la, Maxwell faz a seguinte *hipótese estatística*, posteriormente chamada de *Condição-A* por Burbury<sup>4</sup>:

*Toda posição [do parâmetro de impacto, b] é igualmente provável.*

Dessa hipótese, segue-se, imediatamente, que:

Condição-A: probabilidade de que  $b \leq$  parâmetro de impacto  $\leq b + db$

$$= \frac{\text{elemento de área em torno de } b}{\text{área do grande círculo}}$$

ou

$$= \frac{2\pi b db}{\pi \sigma^2} = \frac{2\pi (\sigma \sin \theta) (\sigma \cos \theta d\theta)}{\pi \sigma^2} = \frac{2\pi \sigma^2 \sin(2\theta) d(2\theta)}{4\pi \sigma^2} =$$

$$= \frac{\text{área elemental da esfera de colisão}}{\text{área total da esfera de colisão}}$$

O ângulo  $2q$  é o ângulo de espalhamento, isto é, o ângulo entre as direções relativas do movimento, inicial e final. Pelo resultado, a probabilidade de que a velocidade relativa final caia em uma área da esfera de colisão depende só do tamanho dessa área, não importando onde esteja localizada sobre a esfera; logo *todas as direções de espalhamento são igualmente prováveis*.

6.2 Em 25 de Outubro de 1894, Culverwell escreveu uma carta para a revista semanal, *Nature*, pedindo que alguém lhe explicasse o significado do Teorema-H. A súplica de Culverwell foi gerada pela publicação, em 1893, da segunda edição do livro de Henry William Watson, *A Treatise on the Kinetic Theory of Gases*<sup>18</sup>. Segundo Culverwell, a demonstração do teorema, dada por Watson, parecia ser inteiramente mecânica. Por essa época, não havia dúvida da natureza estatística do teorema<sup>19</sup>; Culverwell pedia, então, a identificação de sua hipótese estatística. Seguiu-se um debate envolvendo Culverwell, Burbury, Watson, George Hartley Bryan, Joseph Larmor e, é claro, Boltzmann<sup>c</sup>. Desse debate emerge, também, uma interpretação geométrica para a *Condição-A* e para a *Stosszahlansatz*<sup>9</sup>.

6.3 No apêndice 3, o Teorema-H é enunciado, bem como são listados alguns passos de sua demonstração; a intenção não é a prova detalhada, mas estabelecer algum contexto para aqueles leitores que não estejam inteiramente familiarizados com o Teorema-H. Para prová-lo, é preciso fazer a seguinte hipótese, a *Stosszahlansatz*: O número de pares de moléculas com velocidades entre  $\vec{v}_1$  e  $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1$ ,  $\vec{v}_2$  e  $\vec{v}_2 + d\vec{v}_2$  —  $F(\vec{v}_1, \vec{v}_2) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2$  — que estão prestes a colidir (probabilidade de colisão) é, simplesmente, o produto do número de moléculas entre  $\vec{v}_1$  e  $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1$  pelo número entre  $\vec{v}_2$  e  $\vec{v}_2 + d\vec{v}_2$ , isto é,

$$F(\vec{v}_1, \vec{v}_2) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = f(\vec{v}_1) d\vec{v}_1 \times f(\vec{v}_2) d\vec{v}_2;$$

em outras palavras, os estados de velocidades de duas moléculas prestes a colidir são estatisticamente independentes. Ora, como já comentado, isso parece estranho, pois as moléculas só colidem, se uma estiver no cilindro de colisão da outra.

6.4 Para ilustrar que o teorema deveria ter uma hipótese estatística, Culverwell recordou o paradoxo de Loschmidt<sup>6,7</sup>. Segundo Loschmidt, não pode haver uma *H* “sempre” decrescente. As leis do movimento das moléculas de um gás são reversíveis no tempo, portanto, revertendo as velocidades de todas as moléculas, elas retornam à configuração inicial (mas com velocidades em sentido contrário); é claro que, se, no movimento direto, *H* sempre decresce, então *H* sempre cresce, no movimento revertido.

A grande estrela do debate foi Burbury; coube a ele a resposta a Culverwell e a interpretação da hipótese estatística do Teorema-H. A participação do próprio Boltzmann foi rápida, mais moral do que elucidativa da questão em causa.

Burbury argumenta que o teorema depende de uma certa *Condição-A* — que nada mais é senão a hipótese estatística da Proposição II, de Maxwell, a aleatoriedade do parâmetro de impacto ou, se se preferir, as *variáveis de colisão*,  $\theta$  e  $\varphi$ , são, também, aleatórias, portanto, indeterminadas, *antes da colisão*. Segundo ele, após a colisão, elas ficam determinadas, portanto a *Condição-A* não vale mais. Assim sendo, ao reverter velocidades, as coordenadas de colisão desse movimento são todas conhecidas. Deixando de valer uma de suas hipóteses, o próprio teorema deixa de valer; portanto, não seria legítimo supor que *H* crescesse, ao reverter velocidades.

Embora Burbury tivesse identificado a hipótese correta, Culverwell (29 de Novembro de 1894) não se sentiu satisfeito com a resposta; com razão, ele diz que a hipótese não é geral e que parece supor que o sistema já tenha alcançado algum estado médio. Bryan (5 de Dezembro de 1894) tenta explicar a resposta de Burbury; Bryan diz que aprendeu com Burbury que o movimento direto é *impredizível*, significando que:

$$\begin{aligned} &\text{número de moléculas que passam de estados em } d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 \\ &\text{a estados em } d\vec{v}'_1 d\vec{v}'_2 \text{ por colisão} = f_1 f_2 d\vec{v}_1 d\vec{v}_2; \end{aligned}$$

revertendo velocidades, o movimento é *predizível*, significando que:

$$\begin{aligned} &\text{número de moléculas que passam de estados em } d(-\vec{v}'_1) d(-\vec{v}'_2) \\ &\text{para estados em } d(-\vec{v}_1) d(-\vec{v}_2) \neq f'_1 f'_2 d\vec{v}'_1 d\vec{v}'_2. \end{aligned}$$

Ora, parece que a *Condição-A* transformou-se na factorização da probabilidade conjunta dos estados de velocidade antes da colisão, a *Stosszahlansatz*. Burbury, em uma carta de 31 de janeiro de 1895, chama a factorização de *Condição-A*, substituindo, assim, uma hipótese pela outra, sem notificar a seus leitores de que ele o está fazendo e, pior, sem demonstrar que há alguma equivalência entre as duas hipóteses. O ponto atrás do problema é que Bryan não explica por que ‘imprevisibilidade’ é definida pela factorização da distribuição (independência estatística).

6.5 Burbury baseou-se no Proposição II, de Maxwell, para fazer uma equivalência entre a *Condição-A* e a *Stosszahlansatz*, dando um sentido a ‘imprevisibilidade’. O que se segue, é uma paráfrase da argumentação de Burbury e Bryan<sup>9</sup>.

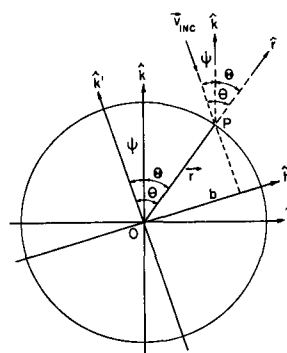


Figura 6. Geometria da *Condição-A*: Há um grupo de rotações que deixa invariante o plano de colisão (coordenada  $\varphi$ ), a variável  $\theta$ , mas não a direção da velocidade relativa de aproximação,  $\vec{v}_{inc}$ .

Notação:

$\vec{v}_{inc}$  = velocidade relativa de incidência;

$\vec{v}_{out}$  = velocidade relativa de reflexão;

$\theta$  = ângulo de  $\vec{v}_{inc}$  com  $\hat{r}$ ;

$\psi$  = ângulo de  $\vec{v}_{inc}$  com a direção “absoluta” no espaço;

$\Theta$  = ângulo de  $\hat{r}$  com a direção “absoluta” no espaço.

O argumento de Burbury é que girando os eixos  $\hat{k}$  e  $\hat{h}$ , no plano de colisão, de um ângulo  $\psi$ , em torno de um eixo perpendicular ao plano de colisão, o eixo  $\hat{k}$  torna-se  $\hat{k}'$ , paralelo a  $\vec{v}_{inc}$  (figura 6):

$\Psi$  vai em 0;

$\Theta$  vai em  $\theta = \Psi + \Theta$ ;

$x$  vai em  $x' = \sigma \cos \varphi \sin (\Theta + \Psi)$ ;

y vai em  $y' = \sigma \sin \varphi \sin (\Theta + \Psi)$ ;  
z vai em  $z' = \sigma \cos (\Theta + \Psi)$ ;  
b vai em  $b = dx'dy'$  (fica invariante).

Em outras palavras, existe um grupo de transformações que deixa invariante  $j$ ,  $q$ , áreas no grande círculo perpendicular a  $\vec{v}_{inc}$ , mas varia a direção da velocidade relativa de aproximação, no espaço "absoluto": Para os mesmos  $j$  e  $q$ , a direção da velocidade com a qual uma molécula se aproxima da outra pode ser qualquer no espaço, já que o ângulo de rotação,  $Y$ , é qualquer um. Por outro lado, dado  $Y$ , as outras variáveis,  $j$  e  $q$ , são indefinidas. Existe, pois, uma independência (geométrica) entre dois conjuntos de variáveis: De um lado,  $Y$ ; de outro  $j$  e  $q$ . Portanto, é plausível supor que  $Y$  seja estatisticamente independente do conjunto  $j$  e  $q$ . Ora, isso é o que a *Condição-A* parece dizer: *Condição-A* fornece a distribuição conjunta de  $j$  e  $q$ ; pela *Condição-A*, essa distribuição é  $\frac{h db d\varphi}{\pi^2}$ , um número independente de  $Y$ ; conversamente, independência estatística entre o conjunto ( $j$ ,  $q$ ) e  $Y$  implica que a distribuição conjunta de  $j$  e  $q$  não pode ser afetada pela ocorrência de um valor para  $y$ , logo é dada pela *Condição-A*, sua distribuição *a-priori* (isto é, a distribuição que se atribui, quando não há condições sobre as variáveis).

Se a velocidade relativa for conhecida, é suficiente que se dê a velocidade "absoluta" de uma das moléculas,  $\vec{v}_1$ , para que se conheça a velocidade "absoluta",  $\vec{v}_2$ , da outra:

$$\vec{v}_1 = \vec{V}_{centro\ da\ massa} + \frac{\vec{v}_{INC}}{2}$$

$$\vec{v}_2 = \vec{V}_{centro\ de\ massa} - \frac{\vec{v}_{INC}}{2}$$

Porém, se a velocidade relativa, antes da colisão, for indefinida, também o é o problema mecânico da colisão, pois nesse caso, conhecimento de  $\vec{v}_1$  é insuficiente para fixar  $\vec{v}_2$ . Pelo raciocínio anterior, a *Condição-A* parece dizer que as velocidades de duas moléculas,  $\vec{v}_1$  e  $\vec{v}_2$ , são inteiramente independentes, mecanicamente, mesmo que elas estejam indo colidir. Talvez, por causa disso, devemos supor que sejam estatisticamente independentes (hipótese sobre o número de colisões).

O problema está, justamente no significado de 'independência estatística'. É uma vontade dos físicos que esse conceito reflita alguma propriedade física. Mas 'probabilidade' e 'propriedade física' pertencem a áreas diferentes do conhecimento e, *a-priori*, não precisam ter alguma equivalência: Em outras palavras, um conceito como 'independência estatística' não necessariamente é passível de interpretação física; mas, quando usado em Física, é melhor que o seja. Para citar um exemplo do uso de propriedades mecânicas para justificar a escolha de uma probabilidade, o esforço da chamada *Teoria Ergódica*—que nasceu com Boltzmann, Maxwell, Josiah Willard Gibbs, Henri Poincaré e, depois, von Neumann—foi para provar que a trajetória de um sistema termodinâmico, na superfície de energia constante, no espaço de fase, percorre áreas iguais em tempos iguais, de modo que iguais áreas podem ser ditas terem a mesma probabilidade de ocorrência; a distribuição de probabilidade obtida é o *ensemble microcanônico*, que ficaria, assim, justificado.

## APÊNDICE 1: A LEI DOS GASES PERFEITOS

A notação segue a figura 1.

momentum transmitido em cada colisão de uma molécula que se aproxima pela direção  $\theta = 2mv\cos\theta$ ;

momentum transmitido por uma molécula aproximando pela direção  $\theta =$   
tempo X área

$$= (2mv\cos\theta) \times \frac{\text{número de colisões}}{\text{tempo X área}};$$

$$\frac{\text{número de colisões}}{\text{tempo}} = \frac{v \cos\theta}{2h} = \frac{1}{\text{tempo entre duas colisões sucessivas da molécula}};$$

$$\frac{\text{número de colisões}}{\text{tempo X área}} = \frac{v \cos\theta}{2(h \times A)} = \frac{v \cos\theta}{2 \times V}, \quad h \times A = V = \text{volume};$$

$$\frac{\text{momentum transmitido por uma molécula aproximando pela direção } \theta}{\text{tempo X área}} = \frac{2mv^2 \cos^2 \theta}{2 \times V};$$

número de moléculas que se movem entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta = \eta(\theta) d\theta$ .

Lei dos gases perfeitos:

$$PV = \frac{mv^2}{2} \int_0^{\pi} 2\cos^2\theta \times \eta(\theta) d\theta, \quad P = \text{pressão}$$

Hipótese:

$$\eta(\theta) d\theta = N \times \left( \frac{2\pi \sin\theta d\theta}{2\pi} \right)$$

(Todas as direções de movimento são igualmente prováveis).

Logo:

$$PV = 2N \frac{mv^2}{2} \int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta;$$

integrando:

$$PV = \frac{2}{3} \times \left( \frac{N m v^2}{2} \right) \equiv \text{constante} \times T,$$

onde que supõe que:

temperatura absoluta,  $T =$  energia cinética média.

## APÊNDICE 2: O NÚMERO DE COLISÕES EM UMA DISTÂNCIA PERCORRIDA

O problema de Clausius está definido na figura 2. Ele deseja calcular o livre-percurso-médio. É claro que, na situação em que só uma molécula se move, o livre percurso médio da molécula que se move será menor do que no caso real, em que todas as moléculas se movem; como o objetivo é responder a Buys-Ballot, se esse caso for suficiente, *a-fortiori* será suficiente a situação real.

Notação:

$\lambda =$  distância média intermolecular

$\sigma =$  diâmetro molecular

$a =$  probabilidade de atravessar distância  $l$  sem colidir

$\alpha \equiv -\ln a$  (definição); logo:  $a = e^{-\alpha}$

$W(x) =$  probabilidade de atravessar distância  $x$  sem colidir.

(i) **Independência estatística das colisões:** A probabilidade de a molécula sofrer uma colisão ao atravessar uma camada de espessura  $l$  é independente de ter havido ou não colisão na camada anterior. Com essa hipótese,

$$W = a \times a \times \dots \times a = a^x \equiv e^{-\alpha x}$$

(ii) **Hipótese sobre o número de colisões:** Suponha que a

distância a ser atravessada seja da ordem de  $\lambda \ll 1$ . Então, a camada é fina, quase colapsando em um plano, e a probabilidade de atravessá-la é a probabilidade de atravessar o plano. Parte do plano é coberta pelos grandes círculos das moléculas nos vértices do quadrado de lado  $\lambda$  (figura 2b). Clausius fez a seguinte hipótese sobre a probabilidade de colisões:

$$\text{probabilidade de colidir ao percorrer uma distância } \lambda = \frac{\text{área ocupada pelas 4 moléculas no vértice do quadrado de face } \lambda}{\text{área do quadrado}} = \frac{\pi \sigma^2}{\lambda^2}$$

(iii) Suponha que a distância a ser atravessada seja  $\delta \ll 1$ . Clausius supôs que:

$$\text{probabilidade de colisão em } \delta \ll 1 = \left( \frac{\pi \sigma^2}{\lambda^2} \right) \times \left( \frac{\delta}{\lambda} \right) = \frac{\pi \sigma^2 \delta}{\lambda^3}$$

As hipóteses (i), (ii) e (iii), juntas, implicam, em primeira ordem, isto é,  $\delta \ll 1$ :

$$\text{probabilidade de colisão em } \delta \ll 1 = 1 - W(\delta) \approx \alpha \delta = \frac{\pi \sigma^2 \delta}{\lambda^3}$$

Logo:

$$\alpha = \left( \frac{\pi \sigma^2}{\lambda^3} \right), \quad W(x) = \alpha e^{-x\alpha} \text{ (distribuição normalizada);}$$

$$l \equiv \langle x \rangle = \int_0^{\infty} \alpha x e^{-x\alpha} dx = \frac{1}{\alpha} = \frac{\lambda^3}{\pi \sigma^2}$$

As hipóteses (i) e (ii) foram comentadas no corpo principal do artigo. A hipótese (iii) é estritamente verdadeira, só se colisão em uma das  $\frac{\delta}{\lambda}$  camadas de espessura  $\lambda$ , contidas em  $\delta$ , exclui colisão em outra dessas camadas; em outras palavras, se colisões nessas camadas forem eventos mutuamente exclusivos<sup>d</sup>. Talvez, dentro de uma espessura  $\delta$ , da ordem de grandeza do livre-percurso-médio (que é o limite da aproximação de primeira ordem), colisão em uma das  $\frac{\delta}{\lambda}$  camadas previne colisão em outra dessas camadas (só há uma colisão dentro do livre-percurso-médio).

### APÊNDICE 3: O FORMALISMO DO TEOREMA-H

O Teorema-H prova que:

$$H = \int f(\vec{v}) \ln f(\vec{v}) d\vec{v}$$

é tal que

$$\frac{dH}{dt} \leq 0;$$

onde:  $t$  = tempo  $H = -S$ ,  $S$  = entropia.

Notação do Teorema-H (figura 3)<sup>7</sup>:

- (1)  $f(\vec{v}) d\vec{v}$  = probabilidade de que uma molécula tenha velocidade entre  $\vec{v}$  e  $\vec{v} + d\vec{v}$   $\equiv$  número de moléculas com velocidade entre  $\vec{v}$  e  $\vec{v} + d\vec{v}$ ;
- (2)  $F(\vec{v}_1, \vec{v}_2) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2$  = número de pares de moléculas com velocidades entre  $\vec{v}_1$  e  $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1$ ,  $\vec{v}_2$  e  $\vec{v}_2 + d\vec{v}_2$ ;
- (3)  $|\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \equiv v_{INC}$  = módulo da velocidade relativa da aproximação;
- (4) altura do cilindro (reto) de colisão para colisão no tempo  $\delta t = v_{INC} \delta t$ ;

$$(5) \text{ volume do cilindro de colisão} = [2\pi b db] [v_{INC} \delta t] = [2\pi \sigma^2$$

$$\sin \theta \cos \theta d\theta] [v_{INC} \delta t] = \left( \frac{\sigma^2}{4} \right) [2\pi \sin(2\theta) d(2\theta) d\theta] [v_{INC} \delta t]$$

$$= \left( \frac{\sigma^2}{4} \right) v_{INC} d\Omega \delta t;$$

(6)  $d\Omega \equiv 2\pi \sin(2\theta) d(2\theta) d\theta$  = ângulo sólido de espalhamento em torno da direção da velocidade relativa de aproximação;

(7) número de moléculas indo colidir em  $\delta t \equiv$  número de moléculas no cilindro de colisão =  $F(\vec{v}_1, \vec{v}_2) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 \left( \frac{\sigma^2}{4} \right) v_{INC} d\Omega \delta t$

Com essa notação:

número de moléculas que deixam os estados  $\vec{v}_1$  e  $\vec{v}_2$ , na unidade de tempo,

$$\text{por causa de uma colisão} = F(\vec{v}_1, \vec{v}_2) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 \left( \frac{\sigma^2}{4} \right) \int v_{INC} d\Omega;$$

nº de moléculas que ocupam os estados  $\vec{v}_1$  e  $\vec{v}_2$ , na unidade de tempo,

$$\text{por causa de uma colisão} = F(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2) d\vec{v}'_1 d\vec{v}'_2 \left( \frac{\sigma^2}{4} \right) \int v'_{INC} d\Omega.$$

Das propriedades das colisões elásticas resulta que:

$$d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = d\vec{v}'_1 d\vec{v}'_2, \quad v_{INC} = v'_{INC}$$

Logo:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\sigma^2}{4} \right) \iint d\Omega d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 v_{INC} [F(\vec{v}_1, \vec{v}_2) - F(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2)].$$

Ora,

$$\frac{dH}{dt} = \int (\ln f + 1) \frac{\partial f}{\partial t} d\vec{v}_1$$

Usando o resultado acima para  $\frac{\partial f}{\partial t}$ , é possível mostrar que  $\frac{dH}{dt} \leq 0$ , desde que se assuma que, antes de uma colisão, as velocidades sejam estatisticamente independentes:

$$F(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = f(\vec{v}_1) \times f(\vec{v}_2).$$

### NOTAS

a. Se A e B são dois eventos estatisticamente independentes, então a probabilidade da ocorrência conjunta (conjunção) de A e B é

$$\text{probabilidade de A e B} = \text{probabilidade de A} \times \text{probabilidade de B}$$

b. Um aspecto curioso é que Clausius não lidava, com desenvoltura, com o cálculo de probabilidades, talvez, por causa de sua interpretação desse cálculo. Um exemplo clássico do uso de probabilidade por Clausius é comentado por Truesdell. Segundo Clausius, a igualdade dos ângulos de incidência e de reflexão, na colisão elástica de uma molécula com a parede, não precisava ser exata, mas poderia valer na média, isto é, colisões seriam "elásticas na média". Criticando Clausius, Truesdell nota que, devido ao grande número de colisões, a dissipação de energia tende a ser acumulativa e é difícil entender como energia possa ser conservada na média.

c. Esse debate foi por mim analisado, em grande detalhe<sup>9</sup>. Um debate realizado por cartas a uma revista semanal não poderia, é claro, deixar de ser sucinto. É muito provável que tenha existido troca de correspondência entre os envolvidos, que não foi publicada na revista, juntamente com as cartas a ela endereçadas. Assim sendo a leitura das cartas não é uma tarefa fácil. Meu artigo tem, entre seus méritos, caso existam, um destrinchamento da discussão.

d. Se  $A$  e  $B$  são dois eventos mutuamente exclusivos, isto é, não podem ocorrer simultaneamente (pois são contraditórios), então a probabilidade da ocorrência disjunta (disjunção) de  $A$  e  $B$  é

probabilidade de  $A$  ou  $B$  = probabilidade de  $A$  + probabilidade de  $B$

## REFERÊNCIAS

- Klein, M. J.; "The Development of Boltzmann's Statistical Ideas". em E. G. D. Cohen e W. Thirring (editores) *The Boltzmann Equation: Theory and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, (1973), pp. 53-105.
- Clausius, R. J. E.; "The Nature of the Motion We Call Heat", *Annalen der Physik*, (1857), **100**. Versão em Inglês em *Philosophical Magazine*, **14**, 108-127, republicada na ref. 8, vol. 1, pp. 111-134.
- Clausius, R. E. J.; "On the mean lengths of the paths described by the separate molecules of gaseous bodies", *Annalen der Physik*, (1858), **105**, 239-258. Versão em Inglês por F. Guthrie em *Philosophical Magazine*, (1859), **17**, 81-91, republicada na ref. 8 vol. 1, pp. 135-147.
- Maxwell, J. C.; "Illustrations of the Dynamical Theory of Gases", *Philosophical Magazine*, (1860), **19**, pp. 19-32, **20**, pp. 21-37. Republicado na ref. 32, vol. 1, pp. 377-409. Republicado em parte na ref. 8, vol. 1, pp. 148-178.
- Boltzmann, L.; "Further studies on the thermal equilibrium of gas molecules", (1872). Versão em Inglês na ref. 8, vol. 2, pp. 88-175.
- Ehrenfest, P. e T. "The Conceptual Foundations of Statistical Mechanics", em *Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften*, (1912), Teubner, Leipzig. Versão em Inglês por M. J. Moravcsik, (1959), Dover, New York.
- Thompson, C. J.; *Mathematical Statistical Mechanics*, (1972), Macmillan, New York.
- Brush, S. G.; (editor) *Kinetic Theory*, (1965, 1966, 1972), 3 vols., Pergamon Press, Oxford.
- Dias, P. M. C.; "Will Someone Tell Me What The H-Theorem Proves? (A Study of Burbury's Condition-A and Maxwell's Proposition-II)", *Archive for History of Exact Sciences*, (1994), **46**, 341-366.
- Clausius, R. J. E.; "On the Motive Power of Fire and the Theory of Heat, Which are Deduced from It", *Annalen der Physik*, (1850), **79**, 368, 500. Versão em Inglês por W. F. Magie (1899) em *Philosophical Magazine* (1851), **2**, 1, 102, republicada na ref. 13, pp. 107-152.
- Carnot, S.; *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu et Sur les Machines propres a Développer cette Puissance*, (1824), Bachelier, Paris. Versão em Inglês por R. H. Thurston (1890), republicada na ref. 13, pp. 1-59. Também na ref. 14, pp. 55-179.
- Klein, M. J.; "Carnot's Contribution to Thermodynamics", *Physics Today*, (1974), **27**, 23-28.
- Mendoza, E.; (editor) *Reflections on the Motive Power of Fire by Sadi Carnot and other Papers on the Second Law of Thermodynamics by E. Clapeyron and R. Clausius*, (1960), Dover, New York.
- Fox, R. *Sadi Carnot: Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu. Edition critique avec introduction et commentaire, augmenté de documents d'archives et de divers manuscrits de Carnot, par Robert Fox*, (1978), Vrin, Paris. Versão em Inglês e edição por R. Fox, *Reflections on the Motive Power of Fire (A critical edition with the Surviving Scientific Manuscripts)*, (1986), Manchester University Press, Lilian Barber Press Inc, New York.
- Dias, P. M. C.; "Sadi Carnot: Pré-História e Histórias", *Revista da USP*, (1990), **7**, 61-78.
- Dias, P. M. C.; "A Path from Watt's Engine to the Principle of Heat Transfer", em *Logic and Philosophy of Science in Uppsala*, Prawitz, D. e Westerstahl, D. (editores), (1994), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 425-435.
- Harman, P. M.; *Energy, Force and Matter: The Conceptual Development of Nineteenth-Century Physics*, (1982), Cambridge University Press, Cambridge.
- Brush, S. G.; *The Kind of Motion We Call Heat*, 2 vols., North-Holland, Amsterdam.
- Dias, P. M. C.; "Sadi Carnot: O Prometeu Moderno", na ref.33, (1994), vol.1, *Reflexões sobre a Potência Motriz do Fogo, de Sadi Carnot*.
- Truesdell, C. A.; "Early Kinetic Theory of Gases", *Archive for History of Exact Sciences*, (1975), **15**, 1-16.
- Dias, P. M. C.; "Clausius and Maxwell: The Statistics of Molecular Collisions (1857-1862)", *Annals of Science*, (1994), **51**, 249-261.
- Maxwell, J. C.; "On the Dynamical Evidence of the Molecular Constitution of Bodies", (1875). Republicado na ref. 32, vol. 2, pp. 418-438.
- Maxwell, J. C.; "Atom", (1875). Republicado na ref. 32, vol. 2, pp. 445-484.
- Schneider, I. "Clausius' erst Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung im Rahmen der atmosphärischen Lichtsreuung", *Archive for History of Exact Sciences*, (1974), **14**, 143-158.
- Schneider, I. "Rudolph Clausius' Beitrag zur Einführung Wahrscheinlichkeitstheoretischer Methoden in die Physik der Gase nach 1856", *Archive for History of Exact Sciences*, (1974), **14**, 237-261.
- Porter, T.; *A Statistical Description of Gases: Maxwell's Social Physics*, Ph.D. Thesis, (1980), Princeton.
- Porter, T.; "A Statistical Survey of Gases: Maxwell's Social Physics", *Historical Studies in the Physical Sciences*, (1981), **12**, 79-116.
- Clausius, R. E. J.; "On the Conduction of Heat by Gases", *Annalen der Physik*, (1862), **115**, 1. Versão em Inglês por G. C. Foster em *Philosophical Magazine*, (1862), **23**, pp. 417-435, 512-534.
- Everitt, C. W.; *James Clerk Maxwell: Physicist and Natural Philosopher*, (1974), New York.
- Klein, M. J.; "Maxwell, His Demon, and the Second Law of Thermodynamics", *American Scientist*, (1970), **58**, 84-97.
- Maxwell, J. C.; "Tait's Thermodynamics", (1878). Republicado na ref. 32, vol.2, pp. 660-671.
- Niven, W. D. (editor); *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell*, (1890), 2 vols, Cambridge University Press; republicado por Dover, New York, 1961.
- Moreira, I. C. (editor); *Clássicos da Ciência*, 6 vols, (1994), Editora da UFRJ, a sair em breve.
- Clausius, R. J. E.; "On Another Form of the Second Principle of the Mechanical Theory of Heat", Which are Deduced from It", *Annalen der Physik*, (1854), **93**, 481-506. Versão em Inglês por W. F. Magie em *Philosophical Magazine*, (1899), **12**, p. 81, (1856). Versão em francês por F. Folie em R. J. E. Clausius (1868), *Théorie Mécanique de la Chaleur*, 2 vols., Eugene Lacroix, Paris, vol. 1.