- Supondremos sistemas aislados. En caso de $\vec{F}_{ext}$, el análisis puede presentar dificultades. La prueba de a)+b) se basa en el TEOREMA **H** de BOLTZMANN.

- Sea $\quad H \equiv \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{v} \; f(\vec{r},\vec{v};t) \ln f(\vec{r},\vec{v};t)$

El teorema H afirma que $\forall t, \; \frac{dH(t)}{dt} \leq 0$

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + \vec{v}\cdot\nabla H$$

- Comprobemoslo. Derivamos $H(t)$:

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{v} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \ln f + \frac{\partial f}{\partial t} \right)$$

$$\int d^3\vec{r} \int d^3\vec{v} \, \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{d}{dt} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{v} \, f = \frac{d}{dt} N = 0$$

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{v} \, \frac{\partial f}{\partial t} \ln f$$

- Escribamos $\quad \frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{flujo} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col}.$

- El término de flujo da contribución nula:

$$\int d^3\vec{r} \int d^3\vec{v} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{flujo} \ln f = -\int d^3\vec{r} \int d^3\vec{v} \; \vec{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \ln f$$

$$= -\int d^3\vec{r} \int d^3\vec{v} \; \frac{\partial}{\partial \vec{r}}\cdot\left[\vec{v}\,(f\ln f - f)\right] = -\int d^3\vec{v} \int_S d\vec{S}\cdot\vec{v}\,(f\ln f - f) = 0 \, ,$$

ya que por ser un sistema cerrado el flujo a través de S de cualquier propiedad es nulo. O bien $\vec{v}$ es idénticamente cero en las fronteras del sistema.

- En la evolución de un sistema aislado inhomogéneo en la EB, el término de flujo no altera el valor de $H(t)$.

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{v} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{col.} \ln f$$

$$= \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{v} \int d^3\vec{v}_1 \int d\Omega \; \sigma(\Omega) \; |\vec{v}-\vec{v}_1| \; (f_1' f' - f_1 f) \ln f$$

- Escribamos esta expresión en tres formas equivalentes:

i) $\left.\begin{array}{l} \vec{v} \to \vec{v}_1 \\ \vec{v}_1 \to \vec{v} \end{array}\right\}$ $\displaystyle \frac{dH}{dt} = \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{v} \int d^3\vec{v}_1 \int d\Omega \; \sigma(\Omega) \; |\vec{v}_1-\vec{v}| \; (f' f_1' - f f_1) \ln f_1$

ii) $\left.\begin{array}{l} \vec{v} \to \vec{v}' \\ \vec{v}_1 \to \vec{v}_1' \end{array}\right\}$ $\begin{array}{l} |\vec{V}| = |\vec{V}'| \\ \sigma(\vec{V} \to \vec{V}') = \sigma(\vec{V}' \to \vec{V}) \\ d^3\vec{v}_1 \, d^3\vec{v} = d^3\vec{v}_1' \, d^3\vec{v}' \end{array}$

$$\frac{dH}{dt} = - \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{v} \int d^3\vec{v}_1 \int d\Omega \; \sigma(\Omega) \; |\vec{v}_1-\vec{v}| \; (f_1' f' - f_1 f) \ln f'$$

iii) $\left.\begin{array}{l} \vec{v} \to \vec{v}_1' \\ \vec{v}_1 \to \vec{v}' \end{array}\right\}$ $\displaystyle \frac{dH}{dt} = - \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{v} \int d^3\vec{v}_1 \int d\Omega \; \sigma(\Omega) \; |\vec{v}_1-\vec{v}| \; (f_1' f' - f_1 f) \ln f_1'$

- Sumando las 4 identidades:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{v} \int d^3\vec{v}_1 \int d\Omega \; \sigma(\Omega) \; |\vec{v}_1-\vec{v}| \; (f_1' f' - f_1 f) \ln \frac{f f_1}{f' f_1'}$$

- $\sigma(\Omega) \geq 0$, $|\vec{v}_1 - \vec{v}| \geq 0$, $f \geq 0 \Rightarrow (f_1' f' - f_1 f) \ln \dfrac{f f_1}{f' f_1'} \leq 0$

- Entonces se concluye $\boxed{\dfrac{dH}{dt} \leq 0}$

- Veamos las consecuencias del teorema H. La evolución de un sistema que obedece la EB es tal que la cantidad $H(t)$ disminuye de un modo monótono. Como $\mathcal{H}$ depende de t a través de f, es claro que en el equilibrio $\frac{dH}{dt}=0$

Condición NECESARIA de equilibrio : $\frac{dH}{dt} = 0 \Rightarrow f_1' f' - f_1 f = 0$

Cond. Necesaria y Suficiente : $\frac{dH}{dt}=0$ y $\frac{\partial f}{\partial \vec{r}}=0$

Veamos que estas condiciones nos llevan unívocamente a la distribución de M-B.

Si $f(\vec{v}) f(\vec{v}_1)$ es <u>invariante</u> en el proceso de colisión :

$$f(\vec{v}) f(\vec{v}_1) = \varphi\left[m(v_x+v_{1,x}),\ m(v_y+v_{1,y}),\ m(v_z+v_{1,z}),\ \frac{1}{2}m(v^2+v_1^2)\right]$$

$\ln\varphi$ debe ser suma de dos términos, uno función de $\vec{v}$ y otro $\vec{v}_1$

$$\ln f(\vec{v}) + \ln f(\vec{v}_1) = \ln\varphi \Rightarrow \ln\varphi = a\,m(v_x+v_{1,x}) + b\,m(v_y+v_{1,y}) + c\,m(v_z+v_{1,z}) - \beta\,\frac{1}{2}m(v^2+v_1^2) + 2d$$

$$\ln f(\vec{v}) = a m v_x + b m v_y + c m v_z - \frac{1}{2}\beta m v^2 + d$$

$$\equiv -\frac{1}{2}\beta m\left\{(v_x-\alpha_x)^2 + (v_y-\alpha_y)^2 + (v_z-\alpha_z)^2\right\} + \ln A$$

$$f(\vec{v}) = A\exp\left[-\frac{1}{2}\beta m(\vec{v}-\vec{\alpha})^2\right] \quad ; \quad \vec{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$$

i) $n = \int d\vec{v}\, f(\vec{v}) \Rightarrow A = n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2}$

ii) $\vec{u} = \frac{1}{n}\int d\vec{v}\,\vec{v}\, f(\vec{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2}\int d\vec{v}\,\vec{v}\exp\left[-\frac{1}{2}\beta m(\vec{v}-\vec{\alpha})^2\right]$

$$= \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2}\vec{\alpha}\left(\frac{2\pi}{\beta m}\right)^{3/2} = \vec{\alpha}$$

iii) Se puede ver que

$$\frac{m}{2}\langle(\vec{v}-\vec{u})^2\rangle = \frac{3}{2\beta} \longrightarrow \beta = 1/k_BT$$

De este modo, la única función que anula el término de colisión de la EB es:

$$f(\vec{v}) = n\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m}{2k_BT}(\vec{v}-\vec{u})^2\right]$$

- $n, \vec{u}, T$ pueden depender de $\vec{x}$: FD de eq. local
- Para ser la sol. estacionaria: $\nabla f = 0 \Rightarrow f^{M-B}(\vec{v})$ $\begin{cases} n \equiv cte \\ T \equiv cte \\ \vec{u} = 0 \end{cases}$

- El comportamiento de $H(t)$ sugiere establecer relación entre esta cantidad y la entropía del sistema. El 2º Ppo de la Termodinámica establece que la entropía de un sistema aislado aumenta en todo proceso irreversible alcanzando un valor estacionario máximo en el equilibrio. Si

$$S(t) = -k_B\,\mathcal{H}(t) + S_0$$

donde $S_0 \equiv cte$, $\frac{dS(t)}{dt} = -k_B\frac{d\mathcal{H}}{dt} \geq 0$

- El flujo libre de partículas (en ausencia de colisiones) representa una evolución reversible puesto que no hay aumento de entropía. La irreversibilidad está asociada a la existencia de colisiones. ("Stosszahlansatz")

- Si queremos probar que todo sistema que obedezca la EB, cualquiera que sea su distribución inicial, acaba alcanzando un estado de equilibrio representado por f^{MB} hemos de probar que $\mathcal{H}(t)$ está acotada inferiormente. Además esta cota veremos que corresponde al valor de $\mathcal{H}(t)$ en el eq. maxwelliano.

- Se puede probar $\quad x \ln x \geq x - 1 \quad$ para $\forall x \geq 0$

Si $x = \dfrac{f}{f^{MB}} \Rightarrow f \ln f \geq f \ln f^{MB} + f - f^{MB}$

e integrando respecto de $\vec{r}$ y $\vec{v}$:

$$H(t) \geq \int d\vec{r} \int d\vec{v} \; f \ln f^{MB}$$

$$\int d\vec{r} \int d\vec{v} \; f \ln f^{MB} = \int d\vec{r} \int d\vec{v} \; f \left[\ln n + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right) - \frac{m v^2}{2 k_B T} \right]$$
$$= \int d\vec{r} \int d\vec{v} \; f^{MB} \ln f^{MB}$$

ya que el número de partículas y la energía cinética media no varían durante la evolución. Entonces,

$$\boxed{\mathcal{H}(t) \geq \int d\vec{r} \int d\vec{v} \; f^{MB} \ln f^{MB} = \mathcal{H}^{MB}}$$