

La distribución de Maxwell-Boltzmann y más

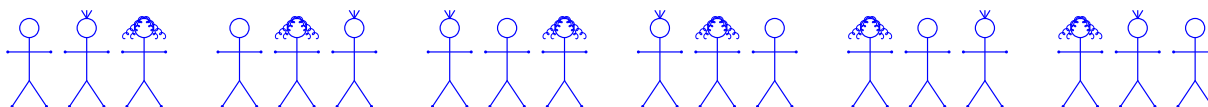
FERNANDO CHAMIZO LORENTE

Resumen

Una breve exposición sobre la estadística y la distribución de Maxwell-Boltzmann en las líneas habituales pero minimizando los conocimientos previos que se reducen a un contacto muy somero con la combinatoria y el cálculo.

1. Combinatoria muy básica con monedas, dados y partículas

Todo lo que necesitas saber de combinatoria es que N personas se pueden ordenar exactamente de $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N$ formas distintas, el llamado *factorial* de N . El caso $N = 3$ es así:



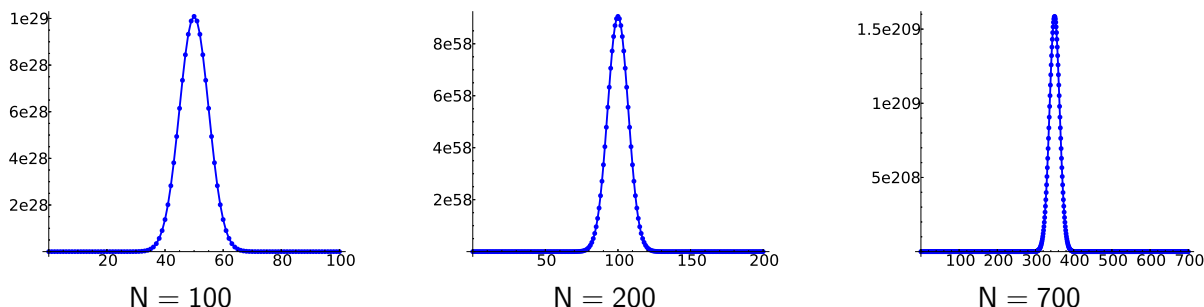
¿Que no sabes ni siquiera por qué se cumple eso? Es muy fácil, para escoger al primero hay N posibilidades, por cada una de ellas, hay $N - 1$ formas de escoger al segundo, porque el primero ya ha sido elegido, y así sucesivamente.

Imagina que tienes N monedas y las pintas un número para distinguirlas, las lanzas al aire y guardas las que tienen cara en el bote C y las que tienen cruz en el bote X . ¿Cuántas habrá en cada bote? La respuesta honesta es *no lo sé* pero nadie va de luto matemático riguroso todo el tiempo y posiblemente la respuesta más común sea *más o menos $N/2$ cuando N es grande*. Vamos a dejar aparcada esta cuestión para tratar otro problema de combinatoria. ¿Cuántas configuraciones dan lugar a exactamente 4 monedas en el bote C ? Intentemos hacer lo mismo que antes: Hay N posibilidades para escoger la primera moneda para el bote C , $N - 1$ para la segunda, $N - 2$ para la tercera y $N - 3$ para la cuarta. Pero esto cuenta de más porque escoger las monedas 2, 3, 5 y 7 es lo mismo que escoger las monedas 3, 2, 7 y 5. Hemos contado de más tantas veces como reordenaciones haya de 4 números pero eso sabemos que son $4!$ y se concluye que el resultado es $N(N - 1)(N - 2)(N - 3)/4!$. El cálculo análogo si exigimos que haya n monedas en el bote C conduce al número combinatorio

$$(1) \quad \frac{N(N - 1)(N - 2) \dots (N - (n - 1))}{n!} = \frac{N!}{(N - n)! n!} = \binom{N}{n}.$$

Con que sepas un poco de combinatoria te sonará que éstas son las *combinaciones* de N elementos tomados de n en n . Se utiliza el convenio $0! = 1$ para que (1) siga funcionando incluso con $n = 0$.

Para N fijado grande, del orden de las centenas, la gráfica de $f(n) = \binom{N}{n}$ con $0 \leq n \leq N$ tiene la pinta que se ve en las siguientes figuras, donde se han unido los puntos para que se vean mejor. Parece claro que los números combinatorios más grandes son los que están por el medio y que el fenómeno se exagera según crece N . Esto da sentido combinatorio a que, prácticamente siempre, si tiramos muchas monedas tengamos cerca de $N/2$ en el bote C .



¿Qué pasaría si hiciéramos un experimento similar con N dados y los guardamos en los botes con etiquetas 1, 2, ..., 6 según su puntuación. La pregunta ahora es cuántas configuraciones tendrán exactamente n_1, n_2, \dots, n_6 dados respectivamente en los botes. Por supuesto, suponemos $n_1 + \dots + n_6 = N$, en otro caso la respuesta es *ninguna*. Esto parece mucho más difícil, pero en realidad no lo es. Si metiéramos todos los dados de los botes 2, ..., 6 en un superbote, sabemos que la respuesta es $\binom{N}{n_1}$. Después podemos ver cómo repartir los $n_2 + \dots + n_6$ dados que hay en el superbote de manera que le toquen n_2 al bote 2 y así sucesivamente. De cada problema parcial conocemos la solución (1) y sólo hay que cambiar los valores de N y n consecuentemente. De esta forma, se obtiene

$$(2) \quad \binom{N}{n_1} \binom{n_2 + \dots + n_6}{n_2} \binom{n_3 + \dots + n_6}{n_3} \dots \binom{n_5 + n_6}{n_5} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_6!}.$$

La igualdad no es difícil, ¿lo compruebas? Por cierto, esto es lo que se llama *permutaciones con repetición*. Como quizá estés imaginando, estos números son más grandes cuando todos los n_i son próximos a $N/6$. Una representación gráfica está fuera de lugar si no has comprado las gafas de 6 dimensiones, últimamente están de oferta y te regalan un gamusino con ellas.

Vamos ahora con el ejemplo que nos interesa. Piensa las partículas que conforman un gas. En condiciones normales, 22.4 litros de un gas ideal están formados por unas $6.022 \cdot 10^{23}$ partículas constituyentes, lo que se llama la *constante de Avogadro*. Este número es tan obscuramente gigantesco que nos tenemos que olvidar de la mecánica individual de cada una de ellas y hacer *mecánica estadística*.

Las partículas pueden tener energías $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$ ¡Alto ahí! ¿Por qué un conjunto discreto? Uno puede argumentarlo diciendo que es una situación prototípica desde el punto de vista de la física cuántica o simplemente pensar que se discretiza la energía a mano. Lo pensemos como lo pensemos,

no se ven a simple vista en nuestro macromundo saltos claros en las energías, por tanto una buena representación ideal es que el conjunto de energías aproxima de alguna forma al intervalo $[0, \infty)$. La idea de discretizar las energías procede de L. Boltzmann, que parece que era gran entusiasta de ella [Gal16, §9]. En el original [SM15], después de hacerlo escribe “Esta hipótesis no corresponde a ningún modelo mecánico realista pero es más fácil de manejar matemáticamente”.

Llamemos n_i al número de partículas que tienen energía ϵ_i , por así decirlo, las que están en el bote i de las energías. El número de configuraciones cuando se fijan estos n_i viene dado por una fórmula como (2) pero cambiando 6 por el número de cajas que en principio podría ser muy grande o infinito. Si el gas está aislado, va a estar fijado el número de partículas N y la suma de las energías U , llamada *energía interna* total. En resumen, hay todas estas posibilidades para que se distribuyan las partículas en los niveles de energía:

$$(3) \quad \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad \text{con} \quad \begin{cases} N = \sum_i n_i, \\ U = \sum_i n_i \epsilon_i. \end{cases}$$

Si averiguamos cuándo este cociente de factoriales es grande, podremos decir como antes estadísticamente cuántas partículas habrá en cada nivel de energía. Si las cosas fueran como en el caso de monedas o dados, en todos ellos habría la misma proporción pero el hecho de que U deba permanecer constante introduce un sesgo. Si $\epsilon_i > U$ necesariamente $n_i = 0$, cuanto mayor sea ϵ_i más penaliza que n_i sea grande. Aunque pensamos que hay infinitos posibles niveles de energía, en la práctica los n_i son cero a partir de cierto índice.

Como disculpa tardía para los expertos que habrán arruinado sus galas rasgándose las vestiduras, las hipótesis anteriores son las que corresponden a un *gas perfecto*, también llamado *gas ideal*. Por definición es el formado por partículas puntuales (sus moléculas) que no interactúan salvo que chocan elásticamente como bolas de billar y como en el título de [Max60], toda su energía es *energía cinética*. El apellido “ideal” indica que los gases reales pueden no ajustarse del todo a este modelo. A este respecto, las reacciones químicas pueden hacer que se absorba o se emita energía y que el número de moléculas varíe. Un modelo revisado incluye lo que se llama el *potencial químico* [GW01] [SS90], algo así como el término que falta para que el balance de energía esté equilibrado.

2. Aproximaciones

Vuelve a los tiempos del instituto y calcula el valor $x > 0$ para el que se alcanza el máximo de $f(x) = x^{11}e^{-2x}$. Muy fácil, ¿verdad? Se deriva, se iguala a cero y sale $x = 11/2$. No hace falta siquiera comprobar que es máximo si el problema está bien propuesto, ya que sólo ha salido un valor.

Ahora calcula el término máximo de la sucesión $a_n = n^{11}e^{-2n}$. Te prohibieron hace tiempo derivar en los enteros y si no lo hicieron, por supuesto que no existe un término $a_{11/2}$. No obstante, si la sucesión es tranquila, sin grandes oscilaciones, como nuestra a_n , es de esperar que la verdad no diste demasiado del inexistente valor $a_{11/2}$ representado por $f(11/2)$ y que el máximo sea a_5 o a_6 . Un

cálculo prueba que a_6 es algo mayor que a_5 , dando el máximo de la sucesión, además $a_6 \approx f(11/2)$ con un error menor que un 5%.

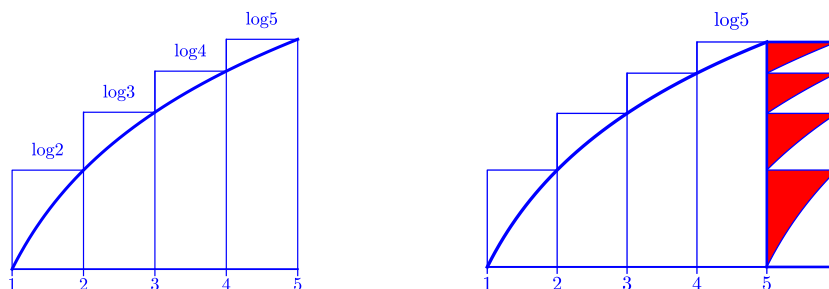
La moraleja de este ejemplo es que los problemas de máximos y mínimos con enteros pueden ser muy complicados pero a menudo logramos buenas aproximaciones fingiendo que los enteros son reales. En nuestra situación de mecánica estadística tratamos con factoriales y el problema central es saber cómo aproximar $n!$ por una función decente que tenga derivada sencilla. Psicológicamente es un poco más simple tratar con $\log n!$ porque todos creemos que sumar es más fácil que multiplicar y así tomamos como punto de partida

$$(4) \quad \log n! = \log 2 + \log 3 + \cdots + \log n.$$

Pensemos que cada $\log j$ en la suma es el área del rectángulo de base $[j-1, j]$ y altura $\log j$. Según se ilustra en la primera de las siguientes figuras, la suma de estas áreas se parece al área bajo la gráfica de $y = \log x$, nuestro libro de cálculo favorito [Spi84] lo llamaría una suma superior de Riemann. El área bajo la gráfica es $\int_1^n \log x \, dx = n \log n - n + 1$. Según veremos enseguida, el 1 es irrelevante porque es mucho menor que el error cometido y entonces tomamos como aproximación básica

$$(5) \quad \log n! \approx n \log n - n$$

El segundo miembro es $f(n)$ con $f(x) = x \log x - x$ que tiene derivada sencilla $f'(x) = \log x$, lo cual no es un milagro porque estamos derivando una integral. El resto de esta sección es para los que sientan alguna inquietud por la pregunta: ¿Es verdaderamente (5) una buena aproximación?



Si ponemos unos encima de otros los trozos de rectangulitos no cubiertos por el área bajo la gráfica, veremos (como en la figura de la derecha) que ocupan algo menos que la mitad de un rectángulo de base 1 y altura $\log n$, por tanto el error absoluto en (5) es menor que $1 + \frac{1}{2} \log n$ y parecido a esta cantidad. Si n es grande, como anticipábamos, el 1 tiene contribución poco importante. Con este argumento deducimos que el error relativo en (5) tiende a cero cuando $n \rightarrow \infty$ y que considerando

$$(6) \quad \log n! \approx (n + 1/2) \log n - n$$

reducimos el error absoluto. Si (6) es mejor aproximación, ¿por qué no la preferimos frente a (5)? En los textos actuales (que yo he visto) no se explica este punto pero sí en el original [SM15]. Los

cálculos se vuelven más complicados y además (5) empalma bien con el caso $n = 0$, en el límite, mientras que (6) explota. ¿Tiene (6) error absoluto pequeño? Con la ayuda de un ordenador vemos que el resultado de las diferencias entre $\log(1000!)$, $\log(10000!)$, $\log(100000!)$ y sus aproximaciones mejoradas es, redondeando a seis decimales, 0.919022, 0.918947, 0.918939. Parece que esto se acerca a una constante. ¿Cuál es? Una muy rara, $\log \sqrt{2\pi}$ que da lugar a la *fórmula de Stirling*

$$(7) \quad \left(n + \frac{1}{2}\right) \log n - n + \log \sqrt{2\pi}$$

que aproxima $\log n!$ con error absoluto que tiende a cero cuando $n \rightarrow \infty$. Lo raro de la constante ya avisa de que no es muy sencillo deducir este resultado. La prueba más simple y breve que conozco es [Mic08]. Para rizar el rizo es posible añadir más términos para que el error tienda más rápido a cero [Spi84] pero todo esto es puro lujo para nosotros que nos conformamos con (5).

3. La estadística de Maxwell-Boltzmann

Recordemos que nuestro problema para estudiar la distribución de partículas de un gas en niveles de energía era hallar cuándo se alcanza el máximo de la expresión con factoriales en (3) con N y U fijados. Da igual considerar esta expresión que su logaritmo a la hora de ver dónde se alcanza el máximo, porque el logaritmo es creciente.

Con nuestra aproximación (5) y la idea de que podemos “desdiscretizar” las variables enteras en reales, el problema matemático es calcular el máximo de

$$(8) \quad F(x_1, x_2, x_3, \dots) = N \log N - N - \sum_i (x_i \log x_i - x_i)$$

en $x_i \geq 0$, condicionado a que las cantidades

$$(9) \quad N = \sum_i n_i \quad \text{y} \quad U = \sum_i n_i \epsilon_i$$

están fijadas. Un método es despejar x_1 y x_2 de estas ecuaciones, sustituir en F e imponer que su gradiente en el resto de las variables se anule. Eso es plausible pero rompe la simetría de las variables que adoran los físicos y los matemáticos, por tanto preferimos los *multiplicadores de Lagrange* (si tus conocimientos flaquean, mira cualquier libro de cálculo vectorial [Ste07]). Por cierto, quizá los profesores encuentren interesante [Nun03]). Por tradición, en vez de con los λ_i habituales, se denotan con α y β a los parámetros multiplicadores en nuestro contexto:

$$(10) \quad -\log x_i - \alpha \cdot 1 - \beta \epsilon_i = 0.$$

Entonces $x_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$ y recuperando los nombres iniciales $n_i \leftrightarrow x_i$ e imponiendo $N = \sum_i n_i$, se tiene

$$(11) \quad n_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{donde} \quad Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}.$$

Un matemático del ala dura no escribiría esta igualdad por las aproximaciones y porque n_i debería ser entero mientras que $Ne^{-\beta\epsilon_i}/Z$ raramente lo será. Eso está dentro del tratamiento estadístico, igual que se dice en la prensa, *el tamaño medio de los hogares españoles es 2.52 personas* o cosas parecidas. Los moderados que sigan conmigo tienen ante sí la llamada *estadística de Maxwell-Boltzmann*. La idea a tener en mente es que el número de partículas decae exponencialmente con la energía. La Z en principio es una humilde constante de normalización para que el número total de partículas sea N pero los termodinámicos la dan bastante uso llamándola *función de partición*.

Un momento, ¡no hemos terminado! ¿Qué es eso de dejar uno de los parámetros de los multiplicadores de Lagrange en (11)? Hemos hallado α utilizando la primera condición de (9) y para hallar β necesitaríamos también la segunda. En principio es un número raro, dados N y U es lo que resuelve

$$(12) \quad \frac{U}{N} = \frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}}.$$

Sí, matemáticamente es raro pero tiene un importante significado físico que por ahora dejaremos velado por el misterio.

Como nota histórica, los razonamientos combinatorios que nos han llevado a (11) y que prácticamente están en todas las exposiciones básicas de mecánica estadística [GW01] [Mor15] [Kak07], son los mismos que aparecen en el trabajo original de Boltzmann de 1877 [SM15].

4. La distribución de Maxwell-Boltzmann

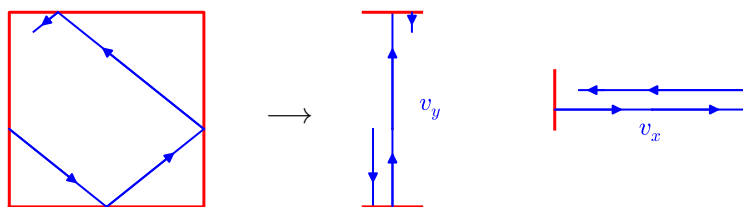
La física cuántica dice muchísimas cosas extrañas, una de ellas es que una partícula que rebota entre dos paredes a distancia d siempre tiene un momento lineal que es múltiplo entero de $\pi\hbar/d$ [Cha15] [Mor15] con \hbar la constante de Planck normalizada, una cantidad tan sumamente pequeña (cerca de 10^{-34} en el Sistema Internacional) que sólo se observan discretizaciones análogas a nivel atómico. Nuestro libro de bachillerato decía que el momento lineal era la masa por la velocidad, por tanto la velocidad es también múltiplos enteros de algo. Según la estadística de Maxwell-Boltzmann y usando que la energía cinética es $\frac{1}{2}mv^2$, corroborado también por nuestro libro, se sigue que la probabilidad de que en un sistema de estas partículas de masa m una de ellas tenga velocidad entre v_0 y $v_0 + \Delta$ es, para $\Delta > 0$ pequeño,

$$(13) \quad \text{Prob}(v_0 < \text{vel.} < v_0 + \Delta) \approx K\Delta e^{-\frac{1}{2}\beta mv_0^2}$$

donde K es una constante de normalización para que la probabilidad total sea uno. Aquí hay una observación interesante desde el punto de vista histórico. Con (11) parece que lo natural es discretizar las energías como múltiplos de algo. Debido a que $d(\frac{1}{2}\beta mv_0^2) = \beta mv_0 dv_0$, eso habría llevado a la fórmula incorrecta $K'\Delta v_0 e^{-\frac{1}{2}\beta mv_0^2}$ en lugar de (13). Pues bien, Boltzmann escribe esa fórmula en el original [SM15, (29)] a continuación dice que la fórmula no da la distribución correcta y sin

más explicaciones escribe: “Para obtener la distribución de estado correcta debemos establecer la distribución inicial de papeletas en nuestra urna [el símil combinatorio que usa Boltzmann en su argumento] de forma diferente. [(...)] Ahora supongamos que las tres coordenadas de la velocidad se escriben en papeletas en la urna, en vez de las energías cinéticas”.

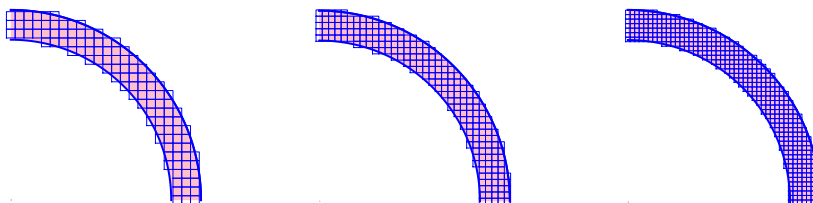
Conectando, con este último comentario de Boltzmann, pensemos ahora en las partículas de un gas metidas en una caja cúbica y rebotando en las paredes. La velocidad de cada partícula está dada por tres coordenadas $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$. El efecto de chocar contra las paredes sólo cambia una de las coordenadas de signo, la que corresponde a la normal de su plano, entonces en cada coordenada se comporta como en el caso de una dimensión.



Esto sugiere que no hay problema en usar (13) en cada coordenada y entonces la probabilidad de que una partícula tenga el extremo de su vector velocidad en un cubito de lado Δ pequeño alrededor de cierto (v_x, v_y, v_z) es aproximadamente

$$(14) \quad K^3 \Delta^3 e^{-\frac{1}{2}\beta m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}.$$

Si $\delta > 0$ es otro número pequeño el volumen de la corona esférica $R < (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} < R + \delta$ está bien aproximado por $4\pi R^2 \delta$, el área de la superficie esférica por el grosor. Consecuentemente si tomamos cubitos de lado Δ mucho menor que δ , cabrán dentro unos $4\pi R^2 \delta / \Delta^3$ con mejor aproximación cuanto menor sea Δ .



En definitiva, la probabilidad de que el módulo de la velocidad, $(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$, esté entre v y $v + \delta$ es $K' \delta v^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2}$. La constante K' debe escogerse para que al sumar las probabilidades de estar en $[0, \delta)$, $[\delta, 2\delta)$, $[2\delta, 3\delta)$, etc. dé uno. Si δ es superpequeño esta suma aproxima la integral y cuando $\delta \rightarrow 0$ se debe tener

$$(15) \quad K' \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} dv = 1.$$

Si preguntas la integral a tu primo ingeniero, la miras en un libro o incluso si la haces tú, se tiene que la probabilidad de que una partícula en un gas tenga una velocidad, en módulo, entre v y $v + \delta$ se aproxima cuando δ es pequeño por

$$(16) \quad \delta \sqrt{\frac{2}{\pi}} (\beta m)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2}.$$

Esto es lo que se llama *distribución de Maxwell-Boltzmann*. Penaliza cuadráticamente las velocidades pequeñas y exponencialmente las grandes. Seguro que algún lector está pensando que hacer cálculos concretos de velocidades con esta fórmula es ciencia ficción. En ella participa la masa m de cada partícula del gas (las suponemos iguales) multiplicada por una constante β determinada por (12). ¿Es realmente posible calcular estos números? Increíble pero cierto. Por ejemplo, para el hidrógeno H_2 las partículas son sus moléculas que tienen masa $3.3448 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ y en condiciones normales $\beta = 2.6516 \cdot 10^{20} \text{ s}^2 \text{ m}^{-2} \text{ kg}^{-1}$. Con estos números en (16), se tiene que las velocidades con mayor probabilidad se concentran alrededor de más o menos un kilómetro y medio por segundo. Menos mal que las moléculas son pequeñas, si no, nos harían bastante pupita.

Terminemos esta sección con un extra para los que sepan algo más que la probabilidad básica o los que desarrollen sarpullidos cuando se encuentran con aproximaciones que no saben transformar en desigualdades. Lo que afirma (13) en el límite $\Delta \rightarrow 0$ es que la velocidad en una dimensión es una variable aleatoria con función de densidad $f(x) = K e^{-\frac{1}{2} \beta m x^2}$, esto es, una *distribución normal* $N(0, \sigma)$ con $\sigma = 1/\sqrt{m\beta}$. Si ahora consideramos la variable aleatoria $X = \sqrt{X_1^2 + X_2^2 + X_3^2}$ con X_i independientes e idénticamente distribuidas según $N(0, \sigma)$, entonces X/σ sigue una distribución χ con tres grados de libertad, cuya función de densidad es $g(x) = \sqrt{2/\pi} x^2 e^{-x^2/2}$ y en consecuencia la de X es $\sigma^{-1} g(x/\sigma)$, que corresponde a la distribución de Maxwell-Boltzmann (16).

5. La ecuación de los gases perfectos

La presión de un gas es una cantidad escalar que indica la fuerza por unidad de área que ejerce perpendicularmente sobre las paredes del recipiente que lo contiene. En realidad, el recipiente es prescindible, se puede pensar en la presión del gas sujetándose a sí mismo pero no lo haremos aquí.

Supongamos que el gas está metido en una caja cúbica de lado L . Ya habíamos visto que podíamos separar las tres componentes de la velocidad. Consideremos todas las partículas que tienen velocidades v_x cuyo valor absoluto es aproximadamente una cantidad fijada $v_0 > 0$. Cada una de esas partículas golpea v_0/L veces por segundo una de las dos caras perpendiculares al eje X . ¿Está claro? (espacio/tiempo)/espacio=1/tiempo. En cada choque la velocidad varía en $2v_0$ pasando de $+v_0$ a $-v_0$ o viceversa. En un segundo la suma de las variaciones de la velocidad es $2v_0/(v_0/L) = 2v_0^2/L$ para cada partícula. Esto funciona como una aceleración. Si sumamos sobre todos los valores posibles de v_x , digamos v_{xi} y hay N_i partículas con cada velocidad, se tiene que la fuerza normal total sobre

las caras perpendiculares al eje X es

$$(17) \quad F_X = Nm \frac{2\overline{v_x^2}}{L} \quad \text{donde} \quad \overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_i N_i v_{xi}^2.$$

Es decir, $\overline{v_x^2}$ es el promedio de v_x^2 . Las fuerzas sobre los otros dos pares de caras son similares, resultando que la presión es

$$(18) \quad P = \frac{F_X + F_Y + F_Z}{6L^2} = \frac{N}{3L^3} m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{N}{3L^3} m \overline{v^2}$$

donde $V = L^3$ es el volumen y $\overline{v^2}$ es el promedio de v^2 donde, como antes, $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$.

Con (16) podemos calcular $\overline{v^2}$, multiplicando cada velocidad por su probabilidad, una alternativa que no usaremos es emplear (13) con v_x^2, v_y^2, v_z^2 . Al considerar todos los posibles rangos $[j\delta, (j+1)\delta)$ para v , como en el argumento que llevó a (15), se tiene en el límite $\delta \rightarrow 0$ la igualdad

$$(19) \quad \overline{v^2} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (\beta m)^{3/2} \int_0^\infty v^2 \cdot v^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} dv = \frac{3}{\beta m},$$

donde para la integral hemos echado mano del amigo ingeniero o de las otras alternativas. Sustituyendo en (18),

$$(20) \quad PV = N\beta^{-1}.$$

¡Muy bien! Esto nos da una interpretación física de β , la cantidad misteriosa que apareció inicialmente en (11), su inverso es la presión por el volumen medio del que dispone cada partícula.

Ahora recordemos dos cosas que nos decían en el bachillerato: la primera es que un mol de una sustancia siempre contiene el número de Avogadro N_A de moléculas, esto era una definición; la segunda es el hecho experimental de que para los gases (perfectos)

$$(21) \quad PV = nRT$$

donde n es el número de moles, R es una constante y T es la temperatura. Ésta es la *ecuación de los gases perfectos*. Comparando (20) y (21) se tiene

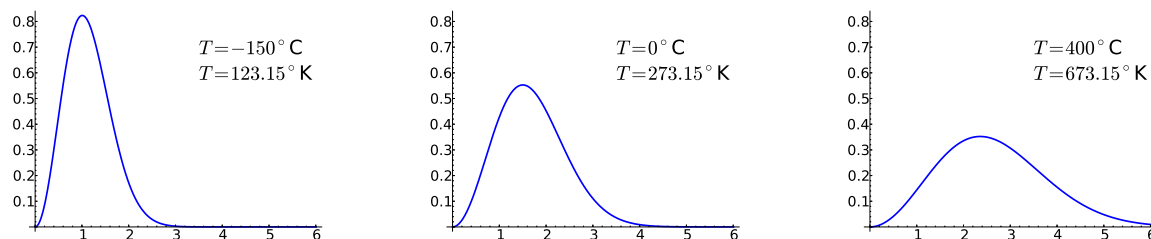
$$(22) \quad N\beta^{-1} = \frac{N}{N_A} RT = Nk_B T,$$

donde $k_B = R/N_A$ es la llamada *constante de Boltzmann*, $1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ en el sistema internacional de unidades. Por tanto

$$(23) \quad \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Así pues, salvo ajustar las unidades, β simplemente es el inverso de la temperatura. ¡Quién lo hubiera dicho al principio!

Volviendo a (11), vemos que si la temperatura es gigantesca, la distribución tiende a ser uniforme. Por otro lado si la temperatura tiende a cero, entonces todas las partículas irán al nivel de energía mínimo. Como es lógico y demuestran estas gráficas de (16) para el hidrógeno, la temperatura en general incrementa la velocidad (aquí expresada en kilómetros por segundo) y la uniformiza.



En breve explicaremos la C de Celsius y la K de Kelvin.

Al argumento se le puede dar la vuelta para demostrar la ecuación de los gases perfectos (21) partiendo de definiciones termodinámicas adecuadas. ¿Qué es el *calor*? Difícil... se define como un tipo de energía que se transmite, J.P. Joule hizo en 1843 un experimento famoso para demostrar que el calor tiene un equivalente en energía mecánica. ¿Y qué es la *temperatura*? Más difícil... para la termodinámica es una cantidad proporcional a la energía cinética media $\overline{E_c}$ de las moléculas. Es decir, cuando algo está muy caliente es porque sus moléculas se están moviendo muy deprisa. La relación concreta, que se toma en termodinámica es

$$(24) \quad T = \frac{2}{3k_B} \overline{E_c}.$$

En nuestro caso de gases perfectos, $\overline{E_c} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$ y empleando (19) se sigue (23). Ahora basta sustituir en (20) junto con las definiciones $k_B = R/N_A$ y $n = N/N_A$ para deducir la ecuación de los gases perfectos (21). Ya estamos en disposición de desvelar, como los malos magos, cómo hicimos el cálculo de las velocidades de las moléculas de hidrógeno H_2 . Una manera de pesar cada una es considerar (21) y ver que un mol ($n = 1$) en las condiciones llamadas normales de presión y temperatura, ocupa 22.4 litros. Si los pesamos y dividimos por el número de Avogadro, se tiene la masa por molécula. Una alternativa es aproximarla por la de dos protones, que no es difícil de obtener en el laboratorio (¡y menos en internet!) y es despreciable frente a los electrones. Después, con (23) tendremos β y ya podemos averiguar el v que da el máximo de (16).

La relación (24) da sentido a que exista un *cero absoluto* porque $\overline{E_c} \geq 0$, realmente no se puede alcanzar nunca (por mucho empeño que pongan los repetidores) debido a efectos cuánticos. Así $T > 0$ en (24) y entonces la temperatura no está en los grados que marca nuestro termómetro en invierno sino en *grados Kelvin*, introducidos por W. Thomson (más conocido como Lord Kelvin) en 1848.

El paso de grados Kelvin a *grados Celsius*, que son los usados mayoritariamente en todos los países con casi la única excepción de Estados Unidos, sigue la fórmula $C = K - 273.15$, es decir, el cero absoluto, la temperatura mínima, corresponde a -273.15 grados de los habituales.

La fórmula (24) no impone un máximo de temperaturas, incluso cuando se hacen las modificaciones relativistas, a pesar de que la velocidad esté limitada por la de la luz. Si has leído hace poco que la temperatura más grande conseguida por el hombre ha sido $4 \cdot 10^{12}$ grados en el LHC, lo cual es más de cinco órdenes de magnitud mayor que la estimada en el núcleo del Sol y mayor que la de algunas catástrofes cósmicas, quizá debas saber que en el lenguaje usual muchas veces se usan calor y temperatura como sinónimos: algo está caliente si tiene temperatura alta, sin embargo físicamente son muy distintos. Calentar de 16°C a 16.5°C una piscina olímpica cuesta mucha energía y por tanto requiere transmitir mucho calor pero para nosotros el cambio de temperatura es inapreciable y en ambos casos está bastante fría si queremos nadar. Según (24) la temperatura es la energía que le toca a cada partícula en media. Si tienes muy pocas partículas y las haces ir muy deprisa, lo que ocurre en el LHC, su T se dispara pero necesitarías muchas de esas partículas formando átomos y moléculas para que te parezca que tienes ante ti un cuerpo caliente. Por ejemplo, en ciertas capas de la atmósfera hay zonas a más de 2000°C pero los satélites cuando pasan por allí no se ponen coloraditos, son zonas casi vacías de partículas. Un ejemplo más extremo son los *rayos cósmicos* que bombardean la Tierra, mayoritariamente protones, típicamente tienen energías de unos $5 \cdot 10^{-11} \text{J}$, lo que según (24) les asigna una temperatura de $2.4 \cdot 10^{12}$ grados.

6. Probando el teorema central del límite con una mano

Pon la otra a la espalda y lanza dardos a una diana. De esta forma conseguirás una distribución de puntos que estará más o menos concentrada alrededor del centro dependiendo de lo hábil que seas con los dardos.



Si ahora consideramos sólo la primera coordenada, es decir, si proyectamos sobre el eje X , la probabilidad de que se obtenga un valor entre x y $x + \Delta$ con Δ pequeño, será $f(x)\Delta$ para cierta f desconocida que suponemos con derivadas. Lo mismo ocurrirá si proyectamos sobre el eje Y , la probabilidad será $f(y)\Delta$ con la misma f porque no hay diferencia geométrica entre ambos ejes. Si piensas que la gravedad introduce un sesgo, tira los dardos colgado del techo con la diana en el

suelo para evitarlo. También obtendríamos la misma distribución en cualquier eje inclinado que nos inventemos.

No hay ninguna relación entre lo que te desvías en X y en Y , por tanto la probabilidad de que el dardo caiga en un cuadrado de lado Δ alrededor de un punto (x, y) es $f(x)\Delta f(y)\Delta$. Ahora bien, según las consideraciones sobre la simetría del problema, esta probabilidad debe ser radial, sólo puede depender de $x^2 + y^2$, no hay direcciones privilegiadas. Por tanto

$$(25) \quad f(x)f(y) = \phi(x^2 + y^2)$$

y seguimos sin conocer f . Ahora empieza la magia. Tomando $y = 0$ se sigue $\phi(x) = f(\sqrt{x})$, el signo de la raíz da igual porque f debe ser par, y

$$(26) \quad \phi(x)\phi(y) = f(\sqrt{x})f(\sqrt{y}) = \phi(x + y)$$

para $x, y > 0$. Derivando con respecto de y se obtiene $\phi(x)\phi'(y) = \phi'(x + y)$. Tomar límites $y \rightarrow 0^+$ está justificado porque ϕ, ϕ' están bien definidas y $\phi > 0$. Denotando $B = -\phi'(0^+)$ se tiene la cadena de implicaciones

$$(27) \quad -B\phi(x) = \phi'(x) \Rightarrow \frac{\phi'(x)}{\phi(x)} = -B \Rightarrow \log \phi(x) = -Bx + C \Rightarrow \phi(x) = Ae^{-Bx},$$

que recuerda a los cálculos para llegar a (11). Finalmente deducimos

$$(28) \quad f(x) = Ae^{-Bx^2}.$$

Como ya hemos visto por ejemplo en (15), la condición de probabilidad total 1 en el límite, permite hallar A con integrales, en este caso $A = \sqrt{B/\pi}$.

¿No es alucinante? Sin hacer más que matemáticas, hemos determinado el modelo de probabilidad al lanzar a una diana en términos de un parámetro ajustable B . Lo que hemos obtenido es lo que se llama una *distribución normal* $N(0, \sigma)$ con desviación típica $\sigma = 1/\sqrt{2B}$. Así B mide la puntería, B grande indica menos dispersión y por tanto mayor puntería. Ya hablamos de la distribución normal en relación con (13) pero es posible que te saltases ese párrafo.

Esta distribución normal se obtiene también a través del *teorema central del límite* suponiendo que la maldita desviación que nos impide atinar en el centro proviene de una acumulación de errores infinitesimales independientes, así hemos probado este gran teorema de una forma que ningún matemático aceptaría.

¿A qué viene todo esto? La genial idea de usar la simetría radial para deducir la distribución la introdujo J.C. Maxwell en una línea de su trabajo [Max60] de 1860, con tres variables en lugar de dos, para llegar a (13) sin tener (11) ni, por supuesto, apelar a hipótesis cuánticas que no vendrían hasta 50 años más tarde. Un buen ejemplo de un texto original que es más fácil de entender que la explicación que se da actualmente de él.

Referencias

- [Cha15] F. Chamizo. Un poco de física cuántica para chicos listos de primero (del grado de física o matemáticas). <http://www.uam.es/fernando.chamizo/physics/physics.html>, 2015.
- [Gal16] G. Gallavotti. Ergodicity: a historical perspective. Equilibrium and Nonequilibrium. *The European Physical Journal H*, 41(3):181–259, 2016.
- [GW01] A.M. Glazer and J.S. Wark. *Statistical Mechanics: A Survival Guide*. OUP Oxford, 2001.
- [Kak07] S. Kakani. *Modern Physics*. Anshan, 2007.
- [Max60] J. C. Maxwell. V. Illustrations of the dynamical theory of gases. Part I. On the motions and collisions of perfectly elastic spheres. *Philosophical Magazine Series 4*, 19(124):19–32, 1860.
- [Mic08] R. Michel. The $(n + 1)$ th proof of Stirling’s formula. *Amer. Math. Monthly*, 115(9):844–845, 2008.
- [Mor15] J. C. Morrison. *Modern Physics for scientists and engineers*. Academic Press, Boston, second edition, 2015.
- [Nun03] J. Nunemacher. Lagrange multipliers can fail to determine extrema. *College Math. J.*, 34(1):60–62, 2003.
- [SM15] K. Sharp and F. Matschinsky. Translation of Ludwig Boltzmann’s paper “On the relationship between the second fundamental theorem of the mechanical theory of heat and probability calculations regarding the conditions for thermal equilibrium” *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-Naturwissen Classe. Abt. II*, LXXVI 1877, pp 373–435 (Wien. Ber. 1877, 76:373–435). Reprinted in *Wiss. Abhandlungen*, Vol. II, reprint 42, p. 164–223, Barth, Leipzig, 1909. *Entropy*, 17(4):1971–2009, 2015.
- [Spi84] M. Spivak. *Calculus Vol. I, II*. Editorial Reverté, Barcelona, 1984.
- [SS90] D. Stauffer and H. E. Stanley. *From Newton to Mandelbrot: a primer in theoretical physics*. Springer, Berlin, 1990. Translation of: *Theoretische Physik*. Berlin, Springer, 1989.
- [Ste07] J. Stewart. *Calculus*. Cengage Learning, 2007.