

8. FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN

- 8.1. Función de distribución de velocidades
- 8.2. Función de distribución de energías
- 8.3. Principio de equipartición de la energía
- 8.4. Verificación experimental de la ley de distribución

Al estudiar la Teoría cinética del gas perfecto hemos supuesto que las moléculas del gas podían tener velocidades diferentes, pero no hemos establecido cuántas de dichas moléculas tienen determinada velocidad (tanto en magnitud como en dirección), ya que su conocimiento no era necesario, puesto que hemos deducido que el número de choques contra una superficie y la presión ejercida por un gas sobre la misma, dependen solamente de la velocidad media de sus moléculas y de la media del cuadrado de sus velocidades, respectivamente, y son independientes de cómo se encuentren distribuidas dichas velocidades.

Para conocer las propiedades de una muestra macroscópica de un gas a partir de las velocidades de las moléculas que lo constituyen, no es necesario conocer cuál es la velocidad de cada una de sus moléculas, sino como se encuentran distribuidas esas velocidades (inferencia estadística). Vamos a tratar de establecer a lo largo de este tema, cómo se encuentran distribuidas las velocidades de las moléculas del gas y, conocidas esas distribuciones, determinaremos cómo se encuentran distribuidos los diversos tipos de energía para, finalmente, establecer el principio de equipartición de la energía.

Pues bien, describir cuantitativamente el hecho de que las moléculas de un gas se mueven con velocidades diferentes, es decir, deducir la expresión de dn_u en función de u es un mero ejercicio matemático de estadística. De ahí que para llevar a cabo este estudio sea necesario conocer algunas ideas básicas de Teoría de la probabilidad, desarrolladas en la materia *Técnicas experimentales II*, que se recogen de forma muy escueta, y sólo aquello de interés para el desarrollo de este tema, en el **Apéndice 1**.

8.1 Función de distribución de velocidades

Las hipótesis sobre las que se fundamenta la teoría cinética de los gases perfectos son, como ya se ha indicado en el tema anterior, las relativas a la constitución del gas perfecto, las relativas al estado dinámico del sistema y, por último, las hipótesis estadísticas (caos molecular en el equilibrio, isotropía de las velocidades, uniformidad en la distribución de las velocidades e independencia entre los valores de las componentes de los vectores velocidad). Las hipótesis relativas al estado dinámico y las hipótesis estadísticas caracterizan a escala microscópica el estado de equilibrio termodinámico del gas.

Teniendo en cuenta dichas hipótesis, hemos definido también el *valor medio del cuadrado de las velocidades* mediante la expresión

$$\overline{u^2} = \frac{V}{N} \int_0^\infty u^2 dn_u \quad (1)$$

en dónde dn_u representa el número de moléculas por unidad de volumen con velocidades cuyos módulos están comprendidos entre u y $u+du$.

De las hipótesis ya citadas en las que se fundamenta la teoría cinética de los gases perfectos, hemos visto que se concluye

- la distribución de velocidades es independiente del elemento de volumen que se considere e independiente del tiempo
- la probabilidad de que una de las componentes de la velocidad de las partículas tenga un valor determinado es independiente del valor que tengan las otras componentes

Con frecuencia, para ésta u otras aplicaciones, se hace necesario conocer la expresión de dn_u en función de u , o lo que es lo mismo, vamos a tratar de determinar qué fracción de moléculas tienen una velocidad de dirección y magnitud especificada, lo que se conoce como *ley de Maxwell de la distribución de velocidades*, que es lo que vamos a deducir a continuación.

Cuando la variable aleatoria objeto de estudio puede tomar valores continuos, como sucede con los valores que pueden tomar las componentes de la velocidad de una partícula del gas, se define la *densidad de probabilidad*, $f(u_x)$, como la probabilidad de encontrar un valor de la variable, en nuestro caso u_x , comprendido entre u_x y $u_x + du_x$, y por unidad de intervalo, mediante la expresión

$$\frac{dN_{u_x}}{N} = f(u_x) du_x \quad (2)$$

en dónde N representa el número total de moléculas de gas y el cociente dN_{u_x}/N representa la fracción de moléculas cuya componente x de sus respectivas velocidades está comprendida entre u_x y $u_x + du_x$. Conviene aclarar aquí que no tiene sentido indicar la probabilidad de que una molécula tenga un valor concreto, u , de la velocidad, pues esta probabilidad es nula porque cada molécula puede poseer un número ∞ de velocidades, incluso en un intervalo pequeño de u , por ser ésta una variable continua.

Procediendo de forma análoga para las componentes y y z de la velocidad de cada partícula

$$\frac{dN_{u_y}}{N} = f(u_y) du_y \quad (3)$$

$$\frac{dN_{u_z}}{N} = f(u_z) du_z \quad (4)$$

Como hemos admitido que la probabilidad de que una de las componentes de la velocidad de las partículas tenga un valor determinado es *independiente* del valor que tengan las otras componentes, la probabilidad de que una molécula tenga una velocidad comprendida entre $\vec{u}(u_x, u_y, u_z)$ y $\vec{u} + d\vec{u}(u_x + du_x, u_y + du_y, u_z + du_z)$ será el producto de las tres probabilidades

$$\frac{dN_{\vec{u}}}{N} = \frac{dN_{u_x, u_y, u_z}}{N} = f(\vec{u}) du_x du_y du_z = f(u_x) f(u_y) f(u_z) du_x du_y du_z \quad (5)$$

La densidad de probabilidad, $f(\vec{u})$, nos indica el número de partículas que *en promedio* tienen velocidades comprendidas entre $\vec{u}(u_x, u_y, u_z)$ y $\vec{u} + d\vec{u}(u_x + du_x, u_y + du_y, u_z + du_z)$ por unidad de "volumen" en el *espacio de velocidades* expresado en coordenadas cartesianas. Pero teniendo en cuenta que hemos admitido que todas las direcciones de las velocidades moleculares son igualmente probables, podemos introducir una función probabilidad que dependa sólo del módulo de la velocidad, $f(u)$, de tal forma que $f(u) du_x du_y du_z$ represente la probabilidad de que la velocidad de las partículas esté comprendida en el intervalo entre \vec{u} y $\vec{u} + d\vec{u}$, con lo cual

$$\frac{1}{du_x du_y du_z} \frac{dN_{u_x, u_y, u_z}}{N} = f(u) = f\left(\sqrt{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2}\right) = f(u_x) f(u_y) f(u_z) \quad (6)$$

Si derivamos el penúltimo término de esta igualdad (6) respecto a u_x resulta

$$\frac{\partial f(u)}{\partial u_x} = \frac{df(u)}{du} \frac{du}{du_x} = \frac{u_x}{u} \frac{df(u)}{du}$$

y si derivamos ahora el último término de la igualdad, resulta

$$\frac{\partial f(u)}{\partial u_x} = f(u_y) f(u_z) \frac{df(u_x)}{du_x}$$

igualando ahora las dos expresiones anteriores, obtenemos

$$\frac{u_x}{u} \frac{df(u)}{du} = f(u_y) f(u_z) \frac{df(u_x)}{du_x} \quad (7)$$

Si dividimos ahora ambos miembros de esta expresión por $f(u) = f(u_x) f(u_y) f(u_z)$, resulta

$$\frac{u_x}{u} \frac{1}{f(u)} \frac{df(u)}{du} = \frac{1}{f(u_x)} \frac{df(u_x)}{du_x} \quad (8)$$

y de forma análoga para las derivadas respecto a las otras dos componentes de la velocidad

$$\frac{u_y}{u} \frac{1}{f(u)} \frac{df(u)}{du} = \frac{1}{f(u_y)} \frac{df(u_y)}{du_y} \quad (9)$$

$$\frac{u_z}{u} \frac{1}{f(u)} \frac{df(u)}{du} = \frac{1}{f(u_z)} \frac{df(u_z)}{du_z} \quad (10)$$

de dónde es inmediato concluir

$$\frac{1}{u_x} \frac{1}{f(u_x)} \frac{df(u_x)}{du_x} = \frac{1}{u_y} \frac{1}{f(u_y)} \frac{df(u_y)}{du_y} = \frac{1}{u_z} \frac{1}{f(u_z)} \frac{df(u_z)}{du_z} = cte \quad (11)$$

Las ecuaciones diferenciales anteriores son fácilmente integrables. En efecto, si designamos a la constante que figura en el último miembro por $-2B$, igualando y separando variables, obtenemos

$$\frac{df(u_x)}{f(u_x)} = -2B u_x du_x$$

Si integramos esta expresión, nos conduce a

$$\ln f(u_x) = -B u_x^2 + cte = -B u_x^2 + \ln A \quad \Rightarrow \quad f(u_x) = A e^{-B u_x^2} \quad (12)$$

siendo A otra constante. Al sustituir la última igualdad en la ecuación (2), obtenemos la fracción de moléculas cuya componente x de sus respectivas velocidades está comprendida entre u_x y $u_x + du_x$, es decir, dN_{u_x}/N

$$\frac{dN_{u_x}}{N} = A e^{-B u_x^2} du_x \quad (13)$$

que es **ley de distribución de velocidades vectoriales para la componente x** .

De forma análoga se procedería con las otras dos componentes de la velocidad,

$$f(u_y) = A e^{-B u_y^2} \quad \frac{dN_{u_y}}{N} = A e^{-B u_y^2} du_y$$

$$f(u_z) = A e^{-B u_z^2} \quad \frac{dN_{u_z}}{N} = A e^{-B u_z^2} du_z$$

Teniendo esto en cuenta, al sustituir en la ecuación (6) las ecuaciones (12) para la densidad de probabilidad de *cada* componente de la velocidad, se obtiene el número relativo de partículas $dN_{u_x, u_y, u_z}/N$ que *en promedio* tienen un vector velocidad comprendido entre \vec{u} y $\vec{u} + d\vec{u}$

$$\frac{dN_{u_x, u_y, u_z}}{N} = A^3 e^{-B u_x^2} e^{-B u_y^2} e^{-B u_z^2} du_x du_y du_z = A^3 e^{-B u^2} du_x du_y du_z \quad (14)$$

esta última expresión es conocida como **ley de Maxwell de la distribución de velocidades vectoriales**. Esta ley indica que, dado que B *debe* ser positiva (o de lo contrario se obtendría una probabilidad ∞ para velocidades muy grandes), la distribución de velocidades es de tipo gaussiano.

Un análisis intuitivo sencillo, basado en que el número de colisiones que sufre cada molécula es muy elevado, hace que este resultado sea previsible. En efecto, el fenómeno descrito puede ser considerado como la conclusión de una muestra de un gran número de pruebas (las colisiones). Si nos interesamos por la variable aleatoria velocidad \vec{u} de una molécula y por su valor después de un gran número de colisiones de la misma naturaleza, la teoría de probabilidades nos demuestra que la ley de probabilidades obtenida es una ley de Gauss, que depende sólo del número de pruebas.

Como, debido a la hipótesis de caos molecular, el valor medio de una componente de la velocidad según un eje cualquiera es nula, la función de probabilidad es una gaussiana centrada como se muestra en la figura 1.

Debe prestarse especial atención a las magnitudes que se representan en los ejes de estas gráficas en cada caso particular.

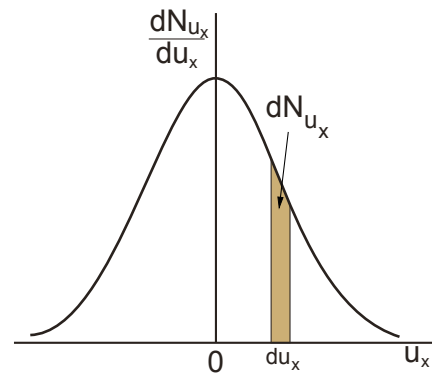


Fig. 1: Distribución componente x de la velocidad

Las constantes A y B están ligadas entre sí por la *condición de normalización*, que representa la probabilidad de un suceso cierto, es decir, la unidad

$$\int_0^{+\infty} \frac{dN_{u_x, u_y, u_z}}{N} = 1 \quad \Rightarrow \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A^3 e^{-B u^2} du_x du_y du_z = 1 \quad (15)$$

Dicha relación entre las constantes A y B es fácil de establecer si se conoce el valor de la integral (ver tabla **Apéndice 2**)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Bu_x^2} du_x = \sqrt{\frac{\pi}{B}} \quad (16)$$

y de esta forma se obtiene, según la ecuación (15)

$$1 = A^3 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Bu_x^2} du_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Bu_y^2} du_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Bu_z^2} du_z = A^3 \left(\frac{\pi}{B}\right)^{3/2} \quad (17)$$

de dónde

$$A = \sqrt{\frac{B}{\pi}} \quad (18)$$

Debemos indicar aquí, tal como ya hicimos constar con anterioridad, que los límites de las integrales en las ecuaciones anteriores deben ser forzosamente finitos, pero que pueden ser reemplazados por límites infinitos debido a que la función de Gauss se amortigua muy rápidamente al separarse del valor nulo de la variable.

Con frecuencia, la ley de distribución de velocidades vectoriales expresada en términos de las componentes de los vectores velocidad no tiene interés y conviene expresar dicha ley en términos del módulo de la velocidad, que es lo que vamos a hacer a continuación. Así, supongamos que deseamos conocer el número de moléculas cuyo módulo de la velocidad está comprendido entre u y $u + du$, incluyendo *todas* las direcciones del espacio.

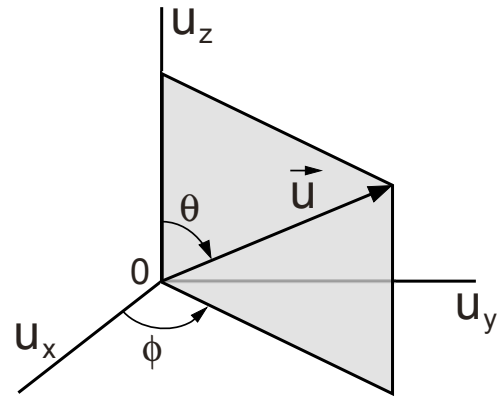


Fig. 2: Espacio de velocidades

Como la densidad de probabilidad $f(u)$ no depende más que del módulo de la velocidad, parece natural trabajar en coordenadas esféricas, u, θ, ϕ , en el *espacio de velocidades*. Así, teniendo en cuenta la ecuación (14), podemos pues escribir

$$\frac{dN_{u_x, u_y, u_z}}{N} = A^3 e^{-Bu^2} du_x du_y du_z = A^3 e^{-Bu^2} u^2 \sin \theta du d\theta d\phi = \frac{dN_{u, \theta, \phi}}{N} \quad (19)$$

y si integramos ahora en θ y ϕ , se obtiene

$$\int_{\theta} \int_{\phi} A^3 e^{-Bu^2} u^2 \sin \theta du d\theta d\phi = A^3 e^{-Bu^2} 4\pi u^2 du \quad (20)$$

La cantidad

$$f(u) = A^3 e^{-Bu^2} 4\pi u^2 \quad \text{tal que} \quad \int_u f(u) du = 1 \quad (21)$$

representa la *densidad de probabilidad para el módulo de la velocidad*. Podemos escribir esta densidad, teniendo en cuenta la ecuación (18), en la forma

$$f(u) = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi u^2 e^{-Bu^2} \quad (22)$$

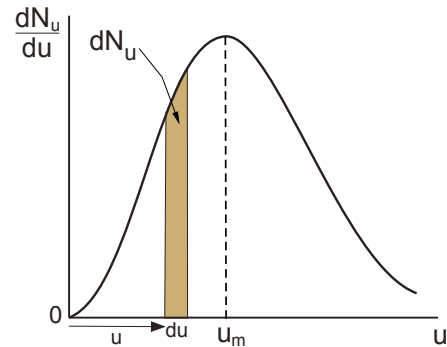


Fig. 3: Distribución de velocidades escalares

En la figura 3 se representa gráficamente dN_u/du . Esta curva presenta un máximo en u_m y decrece exponencialmente con u^2 .

Al haber integrado la ecuación (19) en θ y ϕ , teniendo en cuenta la ec. (18), se obtiene

$$\frac{dN_u}{N} = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi u^2 e^{-Bu^2} du \quad (23)$$

expresión que representa la fracción de moléculas con velocidades cuyo módulo está comprendido entre u y $u+du$, o **ley de distribución de las velocidades escalares**.

Debemos indicar aquí que esta ley no depende del "volumen" en el espacio de velocidades, sino del intervalo de módulos de velocidad du , a diferencia de la ley de distribución de velocidades vectoriales, ec.(14).

Vamos a evaluar ahora el parámetro B y, consecuentemente, también evaluamos el parámetro A . Para ello, hacemos uso de la interpretación cinética de la temperatura, estudiada en el tema anterior, ecuaciones (7.16 y 7.17)

$$\overline{u^2} = \frac{3k_B T}{m} = \frac{3RT}{M} \quad (24)$$

siendo m la masa de cada molécula de gas, $k_B = R/N_A$ la constante de Boltzmann y M la masa molecular del gas.

Pero por otra parte, también hemos introducido la *media de los cuadrados de la velocidad* mediante la expresión (7.13)

$$\overline{u^2} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} u^2 dN_u \quad (25)$$

Si despejamos dN_u de la ecuación (23) y lo sustituimos en la ecuación (25) obtenemos

$$\overline{u^2} = 4\pi \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} u^4 e^{-Bu^2} du \quad (26)$$

Para evaluar ahora la integral de la expresión anterior hacemos uso del **Apéndice 1**

$$\int_0^{\infty} u^4 e^{-Bu^2} du = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{B^5}}$$

y así, al llevar este resultado a (24) nos conduce a

$$B = \frac{m}{2k_B T} \quad (27)$$

ecuación que pone de manifiesto la dependencia del parámetro B con la inversa de la temperatura absoluta, T , del gas.

En la figura 4 se representa la distribución de velocidades escalares para distintas temperaturas. Pues bien, aún cuando el área bajo las curvas representadas tiene el mismo valor, N , los máximos de dichas curvas, que se corresponden con las *velocidades más probables*, decrecen con la temperatura. Es decir, al aumentar la temperatura se observa un ensanchamiento de la función de distribución, aumentando la probabilidad de encontrar moléculas con valores altos del módulo de la velocidad y el máximo (el módulo más probable) se desplaza hacia valores mayores.

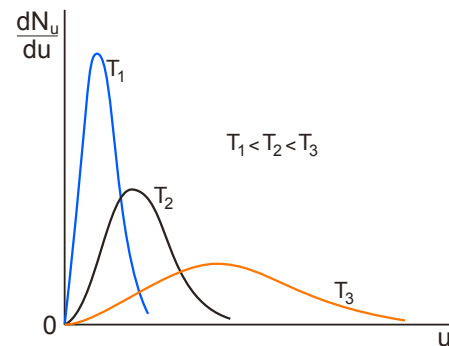


Fig. 4: Distribución de velocidades escalares para distintas T

El efecto de la masa sobre la distribución de velocidades es el inverso al de la temperatura; un aumento de la masa molecular se traduce en un estrechamiento de la función de distribución y un desplazamiento del máximo hacia valores más pequeños, es decir, aumenta la probabilidad de encontrar moléculas con un valor pequeño del módulo de la velocidad.

Ahora, al tener en cuenta la relación (18) obtenemos

$$A = \sqrt{\frac{B}{\pi}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \quad (28)$$

Debemos recalcar aquí, que las funciones de distribución de la velocidad que hemos deducido, se basan en dos hipótesis: el tratamiento clásico de la traslación y el hecho de que nuestro sistema debe de encontrarse en equilibrio termodinámico.

Podemos ahora calcular las tres **velocidades características** de un gas, esto es, la *velocidad media* \bar{u} , la *velocidad cuadrática media* $\sqrt{\overline{u^2}}$, que notaremos por u_{cm} (la notación más ampliamente empleada para esta velocidad es $\langle u \rangle$), y la *velocidad más probable*, que corresponde al máximo de la función de distribución de velocidades escalares, dado por la condición $d(N_u/du)/du = 0$, y que notaremos por u_m .

Comenzaremos por la **velocidad media**, definida mediante la expresión

$$\bar{u} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} u dN_u = \left(\frac{B}{\pi}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^{\infty} u^3 e^{-Bu^2} du \quad (29)$$

y del **Apéndice 2**, con $n=3$ y $a=B$ resulta

$$\bar{u} = \frac{2}{\sqrt{\pi B}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (30)$$

Por lo tanto, la velocidad media de una muestra de gas es tanto mayor cuanto mayor sea la temperatura y cuanto menor sea la masa de las moléculas. Como ejemplos, y para saber el orden de magnitud de estas velocidades, a 298K la velocidad media de las moléculas de helio es 1256 m/s, la del nitrógeno es 475 m/s y la del dióxido de carbono es 379 m/s.

Calculamos ahora la **velocidad cuadrática media** teniendo en cuenta la ecuación (24)

$$u_{cm} = \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3}{2B}} \quad (31)$$

en dónde, para la última igualdad hemos tenido en cuenta la ecuación (27).

Finalmente, calculamos la **velocidad más probable**, u_m , empleando la condición $d(N_u/du)/du = 0$

a partir de la ecuación (23)

$$\frac{d}{du} \left(\frac{dN_u}{du} \right) = \frac{d}{du} \left[\left(\frac{B}{\pi} \right)^{3/2} N 4\pi u^2 e^{-Bu^2} \right] = 0 \quad (32)$$

y al realizar dicha derivada, teniendo en cuenta la ecuación (27), se obtiene

$$u_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{1}{B}} \quad (33)$$

De las ecuaciones (30, 31 y 33) es inmediato obtener las relaciones

$$\frac{\bar{u}}{\sqrt{\frac{8}{\pi}}} = \frac{u_{cm}}{\sqrt{3}} = \frac{u_m}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (34)$$

o, aproximadamente,

$$u_{cm} = 1,085 \bar{u} = 1,224 u_m$$

Como ejemplo, indicar que la velocidad más probable a 298K para el oxígeno es 94 m/s, la velocidad media es 444 m/s y la velocidad cuadrática media es 482 m/s y siempre en este orden creciente para otro gas cualquiera.

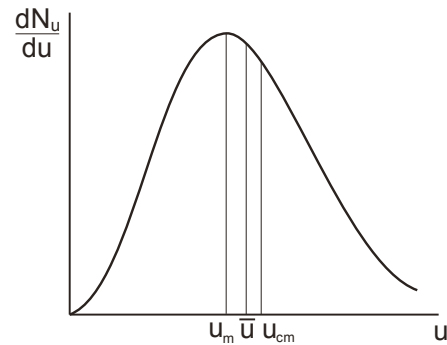


Fig. 5: Posición relativa de u_m , \bar{u} , u_{cm}

Como aplicación de lo visto hasta aquí en este apartado, vamos a calcular en primer lugar el número de moléculas dN_{u_x} que tienen una componente de la velocidad comprendida entre 0 y un valor u_{x0} . Para ello, integramos la función de distribución apropiada entre los límites adecuados. Teniendo en cuenta las ecuaciones (13) y (18) resulta

$$N_{0 \rightarrow u_{x0}} = \int_0^{u_{x0}} dN_{u_x} = N \sqrt{\frac{B}{\pi}} \int_0^{u_{x0}} e^{-Bu_x^2} du_x \quad (35)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (33), sustituyendo tenemos

$$N_{0 \rightarrow u_{x0}} = \frac{N}{u_m} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \int_0^{u_{x0}} e^{-\left(\frac{u_x}{u_m}\right)^2} du_x \quad (36)$$

y si ahora llamamos $\frac{u_x}{u_m} = x \Rightarrow du_x = u_m dx$ podemos escribir

$$N_{0 \rightarrow u_{x0}} = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_0^{u_{x0}} e^{-x^2} dx \quad (37)$$

Para resolver este tipo de integrales, bien se desarrolla e^{-x^2} en serie de potencias y se integra luego cada uno de los términos resultantes, o bien se utiliza la denominada *función error*, definida como

$$F_{err}(x) = erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx \quad (38)$$

(la notación $erf(x)$ es la más ampliamente empleada). Esta integral aparece tabulada en el **Apéndice 3** en dónde podemos ver que para $x=1$, es decir cuando $u_x = u_m$, toma el valor $F_{err} = 0,8427$. La ecuación (37) toma entonces la forma

$$N_{0 \rightarrow u_{x0}} = \frac{N}{2} F_{err}(x) = 0,42135 N \quad (39)$$

El número de moléculas con componente x de la velocidad positivo, es decir, comprendido entre 0 e ∞ es, evidentemente $N/2$. Por lo tanto el número de moléculas con velocidades cuya componente x es mayor que un valor arbitrario u_x vendrá dado por

$$N_{0 \rightarrow \infty} = \frac{N}{2} [1 - F_{err}(x)]$$

Un segundo ejemplo, correspondería al cálculo del número de moléculas con velocidades cuyo módulo esté comprendido entre 0 y u . Así, teniendo en cuenta la ecuación (23) resulta

$$N_{0 \rightarrow u} = N \left(\frac{B}{\pi} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^u u^2 e^{-Bu^2} du \quad (40)$$

haciendo ahora el cambio de variable $u/u_m = x \Rightarrow du = u_m dx$, teniendo en cuenta (33), y realizando operaciones resulta

$$N_{0 \rightarrow u} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_0^x x^2 e^{-x^2} dx \quad (41)$$

para realizar la integral de esta expresión debemos hacerlo por partes,

$$a = x \quad db = xe^{-x^2} dx$$

lo que nos conduce a

$$\int_0^x x^2 e^{-x^2} dx = -\frac{x}{2} e^{-x^2} + \frac{1}{2} \int_0^x e^{-x^2} dx$$

y al llevar este resultado a la ecuación (41), introduciendo la función error, resulta

$$N_{0 \rightarrow u} = N \left\{ F_{err}(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2} \right\} \quad (42)$$

8.2 Función de distribución de energías

Vamos a obtener en este apartado una expresión que nos permita calcular el número de moléculas con energías cinéticas de traslación comprendidas en un intervalo dado, conocida la ley de distribución de velocidades escalares desarrollada en el apartado anterior.

La energía cinética de traslación de una molécula de masa m que se mueve con velocidad \vec{u} es

$$E = \frac{1}{2} m u^2 \quad u = \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

Si diferenciamos la expresión de la energía se obtiene

$$dE = \sqrt{2mE} du$$

por lo tanto

$$du = (2mE)^{-1/2} dE$$

Si sustituimos en la ecuación (23) las expresiones anteriores para u y du en función de E , obtenemos

$$\frac{dN_E}{dE} = N \left(\frac{B}{\pi} \right)^{3/2} 4\pi \frac{1}{\sqrt{2mE}} \frac{2E}{m} e^{-B(2E/m)}$$

operando y teniendo en cuenta (27), resulta

$$\frac{dN_E}{dE} = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \sqrt{E} e^{-E/k_B T} \quad \Rightarrow \quad \frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \sqrt{E} e^{-E/k_B T} dE \quad (43)$$

La última ecuación es la expresión de la **ley de distribución de la energía de traslación** y

representa el número de moléculas cuya energía cinética de traslación está comprendida entre E y $E + dE$. Una propiedad interesante de esta función es que no depende de la masa de las moléculas que componen el gas y por lo tanto es *válida para cualquier gas*. La fracción de moléculas con energías cinéticas comprendidas en un determinado intervalo es la misma para dos gases que se encuentren a la misma temperatura.

En la figura 6 se representa dN_E/dE frente al cociente $E/k_B T$. La curva obtenida pasa por $(0, 0)$, presenta un máximo y decrece al aumentar E debido al factor exponencial.

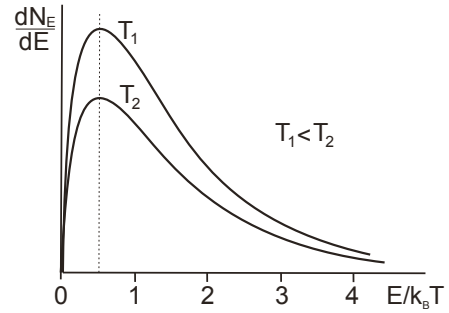


Fig. 6: Distribución de la energía de traslación

Cuando aumenta la temperatura, la función se ensancha y su máximo se desplaza a valores mayores de dN_E/dE , con lo que la fracción de moléculas que alcanzan un determinado umbral energético aumenta al aumentar la temperatura.

La energía *más probable*, E_m , es la que corresponde al máximo de dicha función de distribución

$$\frac{d}{d(E/k_B T)} \left(\frac{dN_E}{dE} \right) = k_B T \frac{d}{dE} \left(\frac{dN_E}{dE} \right) = 0$$

resultando

$$E_m = \frac{1}{2} k_B T \tag{44}$$

de dónde es inmediato deducir que en la representación anterior el máximo de la curva está situado en $\frac{E_m}{k_B T} = \frac{1}{2}$. Nótese además que la energía más probable no coincide con la energía correspondiente a la velocidad más probable, E_{u_m} , que viene dada por

$$E_{u_m} = \frac{1}{2} m u_m^2 = \frac{1}{2} m \frac{2k_B T}{m} = k_B T = 2E_m \tag{45}$$

Finalmente, vamos a calcular la *energía de traslación media* molecular, \bar{E} , que viene dada por

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \int_0^\infty E dN_E = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T)^{-3/2} \int_0^\infty E^{3/2} e^{-E/k_B T} dE \tag{46}$$

si hacemos ahora el cambio de variable $E = x^2 \Rightarrow dE = 2x dx$ se obtiene

$$\int_0^{\infty} E^{3/2} e^{-E/k_B T} dE = 2 \int_0^{\infty} x^4 e^{-x^2/k_B T} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} (k_B T)^{5/2}$$

en dónde el valor de la última integral se ha obtenido del **Apéndice 2**, con $n = 4$, $a = 1/k_B T$. Llevando esta última expresión a (45) se obtiene

$$\bar{E} = \frac{3}{2} k_B T \quad (47)$$

8.3 Principio de equipartición de la energía

Teniendo en cuenta la ecuación (47) y el valor medio del cuadrado de la velocidad, ecuación (24), se obtiene la expresión

$$\bar{E} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \bar{u}^2 \quad (48)$$

Vamos a ver a continuación, cuál es la energía cinética media de traslación asociada a la componente x de la velocidad

$$\bar{E}_x = \frac{1}{N} \int \frac{1}{2} m u_x^2 dN_{u_x} = \frac{1}{2} m \bar{u}_x^2 \quad (49)$$

Además, teniendo en cuenta la ecuación (13), sabemos que

$$\bar{u}_x^2 = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} u_x^2 dN_{u_x} = \sqrt{\frac{B}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} u_x^2 e^{-B u_x^2} du_x \quad (50)$$

Para calcular la integral de la expresión anterior, hacemos uso del **Apéndice 2**, con $n=2$ y $a=B$, resultando

$$\bar{u}_x^2 = \frac{1}{2B} = \frac{k_B T}{m} \quad (51)$$

con lo que finalmente podemos expresar

$$\bar{E}_x = \frac{1}{2} k_B T = \frac{1}{3} \bar{E} \quad (52)$$

Procediendo de forma análoga con las otras dos componentes de la velocidad obtenemos

$$\bar{E}_x = \bar{E}_y = \bar{E}_z = \frac{1}{2} k_B T = \frac{1}{3} \bar{E} \quad (53)$$

Se conoce como *grado de libertad* a cada una de las variables independientes que es necesario especificar para determinar la energía de una molécula. En nuestro modelo del gas ideal, las moléculas tienen tres grados de libertad, uno por cada componente de su velocidad de traslación. Además, teniendo en cuenta las ecuaciones (52) y (53), la energía cinética traslacional está igualmente dividida para cada uno de dichos grados de libertad, ec. (51), o lo que es igual, cada grado de libertad contribuye a la energía cinética con $(1/2)k_B T$ por lo que existe *equipartición de la energía*.

Por otra parte sabemos que las moléculas no son, en realidad, puntos geométricos, sino que tienen tamaño finito, con lo cual poseen momento de inercia, por lo que pueden tener además energía cinética de rotación. Por ejemplo, si admitimos que la molécula es esférica, podemos expresar la energía de la molécula como la energía cinética de traslación de su centro, más la energía cinética de rotación en torno al mismo

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (54)$$

en dónde I representa el momento de inercia de la molécula respecto a su centro. Así, se incrementa en uno los grados de libertad de la molécula.

Si el gas está formado por moléculas diatómicas rígidas (HCl , O_2 , N_2), podría rotar en torno a los dos ejes principales perpendiculares al eje de la molécula, admitiendo que el momento de inercia de la molécula en torno a su eje de revolución es despreciable. Habría entonces que añadir dos grados de libertad más, dos términos cuadráticos más en ω , correspondientes a las energías cinéticas de rotación respecto de dichos ejes.

Si el gas está formado por moléculas diatómicas no rígidas, cuya distancia intermolecular no permanece constante, sino que pueden oscilar a lo largo de su eje, aparecen dos términos cuadráticos suplementarios, correspondientes a una energía cinética de vibración y a una energía potencial de oscilación, aumentando en otros dos los grados de libertad, por lo que serán, en principio, más de tres grados de libertad.

Si una molécula posee, en general, f grados de libertad y si la energía asociada a cada grado de libertad es una *forma cuadrática* de la variable que se requiere para especificar dicho grado de libertad, el valor medio de la energía correspondiente a cada uno de dichos grados

de libertad es $(1/2)k_B T$, con lo cual podemos expresar

$$\bar{E} = \frac{f}{2} k_B T \quad (55)$$

lo que se conoce como **principio de equipartición de la energía** y cuya demostración detallada se hace en Mecánica estadística.

Si identificamos la energía total del gas con su energía interna

$$U = N\bar{E} = \frac{f}{2} Nk_B T = \frac{f}{2} nRT \quad (56)$$

resulta que para el gas ideal se verifica

$$c_v = \frac{du}{dT} = \frac{f}{2} R \quad (57)$$

expresión que nos proporciona el valor de la capacidad calorífica molar a volumen constante de un gas ideal en función de los grados de libertad de sus moléculas y que se conoce como *teoría clásica de los calores específicos*.

8.4 Verificación experimental de la ley de distribución

Se ha tratado de verificar experimentalmente la ley de distribución de velocidades de Maxwell utilizando haces moleculares (o chorros atómicos). Vamos a analizar en este apartado cómo llevar a cabo esta verificación experimental.

Un *haz molecular* es un haz colimado (constituido por partículas con trayectorias paralelas) formado por partículas neutras y que por lo tanto no pueden acelerarse ni cambiar su dirección como consecuencia de la acción de algún campo eléctrico o magnético externo, como sucedería si se tratase de partículas cargadas. Los haces moleculares pueden producirse permitiendo escapar a las moléculas por aberturas pequeñas realizadas en un recipiente y hacia regiones con presión muy baja.

Una serie de diafragmas interpuestos en la dirección del haz molecular, permite reducirlo a una pequeña sección recta y como además es habitual trabajar con átomos metálicos, el recipiente suele ser un horno.

Si tenemos en cuenta que el número de moléculas con velocidades comprendidas entre u y $u + du$ que chocan contra una superficie por unidad de área y unidad de tiempo, formando con la misma ángulos comprendidos en los intervalos θ y $\theta + d\theta$ y ϕ y $\phi + d\phi$, viene dado por [ver ecuación (7.8)]

$$\frac{dN_{u,\theta,\phi}^{col}}{dA dt} = \frac{u dn_u}{4\pi} \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi \quad (58)$$

con lo que el número de total de choques por unidad de área y unidad de tiempo, también conocido como **frecuencia de colisión**, realizados por moléculas con cualquier velocidad y cualquier dirección será

$$\frac{dN^{col}}{dA dt} = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty u dn_u \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \quad (59)$$

y dado que la velocidad media viene dada por

$$\bar{u} = \frac{1}{n} \int_0^\infty u dn_u = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (60)$$

en dónde $n = N/V$ es el número de moléculas por unidad de volumen, con lo cual la *frecuencia de colisión* resulta

$$\frac{dN^{col}}{dA dt} = \frac{n\bar{u}}{4} \quad (61)$$

Para hacernos una idea del valor de la frecuencia de colisión, calculamos el número de colisiones por unidad de tiempo y unidad de área para el oxígeno, a 298K y 1 atm de presión, resultando ser de $2,7 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, es decir, del orden del número de Avogadro colisiones por segundo sobre cada centímetro cuadrado.

Si en lugar de la superficie contra la que chocan, existiese un pequeño orificio o ranura en la pared del recipiente que contiene al gas, la expresión anterior nos daría el número de moléculas que, por unidad de área y unidad de tiempo, escapan por dicho orificio y que notaremos por n_e . A este fenómeno se le conoce como **efusión**. Por lo tanto, teniendo en cuenta la expresión anterior, resulta

$$n_e = \frac{dN^{esc}}{dA dt} = \frac{n\bar{u}}{4} \quad \Rightarrow \quad \frac{n_e}{n} = \frac{\bar{u}}{4} \quad (62)$$

Esta expresión es válida siempre que el orificio practicado sea lo suficientemente pequeño como para que escapen pocas moléculas por unidad de tiempo, condición necesaria para que en el interior se mantenga la distribución de velocidades de equilibrio. Por otra parte, que el orificio sea pequeño evita que se produzcan caídas apreciables de presión que provoquen flujos macroscópicos de gas hacia el exterior. Además, las paredes del recipiente han de ser suficientemente delgadas a fin de reducir en lo posible las colisiones con los cantos del orificio, lo que podría provocar la reentrada de algunas moléculas.

La efusión tiene varias aplicaciones de interés, tales como la separación de isótopos de determinados elementos, dado que \bar{u} depende de \sqrt{m} , o la determinación de las presiones de vapor de líquidos y de sólidos, mediante lo que se conoce como *método de Knudsen*, particularmente de aquellas sustancias cuya presión de vapor es baja. La sustancia objeto de estudio se encierra en un recipiente, cuya temperatura se puede controlar, provisto de un pequeño orificio por dónde tiene lugar la efusión. La presión en el interior del recipiente es la de equilibrio del sólido (o líquido) y su vapor. Esta presión se determina midiendo la pérdida de peso de la muestra contenida en el recipiente.

Pues bien, la verificación experimental de la ley de distribución de velocidades se fundamenta en el estudio de los citados haces moleculares.

La primera medida directa de la distribución de los módulos de las velocidades se debe a O. Stern (1926). Vamos a analizar una modificación de dicha técnica, debida a Zartman y Ko (1930). Se deja escapar un haz molecular (o chorro atómico) a través de una ranura practicada en la pared de un horno que contiene un vapor metálico (cadmio, potasio, vapor de plata,...), tal como se muestra en la figura 7.

Fuera del horno se ha hecho el vacío. Un diafragma con una ranura B igual a la anterior, permite obtener un haz estrecho de moléculas, o haz molecular. A continuación hay dos discos paralelos, con ranuras radiales C y D, que se hacen girar conjuntamente a una velocidad angular ω . La distancia entre los discos C y D, notada por L , es igual a la distancia que recorrerían los átomos de gas en un intervalo de tiempo t , $L = ut$.

Retrasando las ranuras C y D un ángulo $\omega t = \omega L/u$, se seleccionan sólo los átomos que poseen una velocidad u , si bien como las ranuras no son infinitamente finas, serán seleccionados de esta manera los átomos cuyas velocidades están comprendidas entre u y $u + du$, es decir, se obtiene un haz molecular colimado. El detector es un cilindro que gira, aproximadamente a 6000 r.p.m., alrededor de un eje perpendicular al haz. Si el cilindro detector está en reposo, el haz entra al cilindro a través de la ranura S e incide sobre un espejo curvo G. Las partículas se adhieren a la placa y su número puede determinarse midiendo el área de la "mancha" con un microfotómetro. Si ahora se hace girar el cilindro detector, las moléculas pueden penetrar sólo durante el instante en que S está frente al haz. Cuanto más lentas se muevan las moléculas, incidirán más hacia la izquierda respecto al punto de incidencia que cuando el cilindro está en reposo. La distribución de partículas sobre el espejo, funciona como un "espectro de velocidades" del haz molecular.

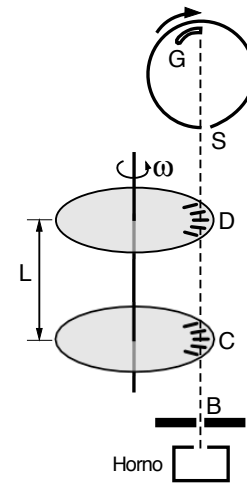


Fig. 7: Experimento de Zartman y Ko

La precisión de este experimento fue mejorada notablemente con posterioridad por I. Estermann, O.C. Simpson y O. Stern (1947). La técnica, basada en la misma idea, analiza la caída libre de un haz molecular de cesio, bajo la acción del campo gravitatorio terrestre.

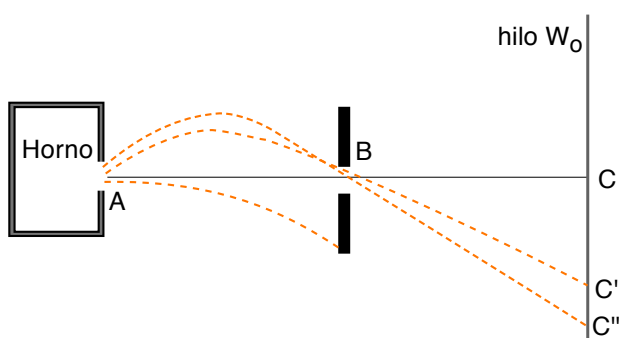


Fig. 8: Experimento de Estermann

El horno contiene cesio líquido en equilibrio con su vapor saturado a elevada temperatura, mientras que en el exterior del mismo se ha hecho el vacío. En el horno se ha practicado una fina ranura horizontal A. Otra fina ranura B, practicada en una pantalla metálica vertical y situada en el mismo plano horizontal que A, permite definir el haz molecular.

Los átomos del haz que logran atravesar A y B, describiendo una trayectoria parabólica bajo la acción del campo gravitatorio terrestre, inciden en C sobre un hilo de wolframio incandescente, situado paralelo a las ranuras, que sirve de detector (se ionizan, re-evaporan y colectan en un cilindro metálico llevado a un potencial negativo conveniente con respecto al alambre y que rodea a éste) y que se puede desplazar verticalmente. Al desplazar el detector a C', C'',... se

miden partículas con menores velocidades. Las distancias AB y BC son iguales entre sí. La medida de la corriente iónica en función de la altura reproduce con toda precisión el espectro de velocidades de Maxwell.

Apéndice 1: Algunas nociones de la Teoría de la probabilidad

La probabilidad es la medida cuantitativa de la posibilidad, y su empleo nos va a permitir expresar numéricamente el resultado de un experimento con cierto grado de confianza en la validez de la conclusión, bien debido a la información del pasado o bien debido al análisis de cómo se ha llevado a cabo el experimento.

Una experiencia (o experimento) es hacer u observar algo que sucede bajo ciertas condiciones. Si la experiencia no es repetible, en lo que al resultado se refiere, porque las condiciones en las que se realiza no son totalmente controlables, decimos que se trata de una experiencia *al azar* o experiencia *aleatoria*. Por el contrario, a aquella experiencia en que hay relación entre causa y efecto, se le denomina *determinista*. Por ejemplo, el lanzamiento de una moneda o de un dado al aire es una experiencia aleatoria, cuyo resultado no se puede prever.

A la realización de cada experiencia se le denomina *prueba*, y cada prueba nos proporciona un *resultado* (o suceso elemental). Al conjunto de todos los resultados obtenidos se le denomina *espacio muestral*. Por lo tanto con cada prueba obtenemos un elemento (resultado o suceso elemental), y sólo uno, del espacio muestral.

Si n_i es el número de veces que se obtiene un resultado (respuesta o suceso) determinado x_i y N es el número total de pruebas, *todas ellas igualmente posibles*, se define la *frecuencia relativa* de dicho resultado por $\frac{n_i}{N}$, y la **probabilidad**¹ de tal resultado (respuesta o suceso) como

$$P(X = x_i) = p(x_i) = p_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N}$$

Se define la *función de distribución* de la variable aleatoria discreta, $F(x)$, a la probabilidad de que X tome valores menores o iguales a x

$$F(x) = P(X \leq x) = \sum_{x_i \leq x} P(X = x_i) = \sum_{x_i \leq x} p_i$$

Las respuestas de un mismo suceso se denominan *mutuamente excluyentes* si la aparición de una excluye la aparición de las otras. La probabilidad total (suceso compuesto) del conjunto de respuestas mutuamente excluyentes es la suma de las probabilidades individuales. Por ejemplo,

¹ Conocida como *definición de Laplace*

al lanzar la moneda, la cara y la cruz son mutuamente excluyentes y ambos resultados tienen la misma probabilidad. La seguridad de que siempre que se realice una prueba se obtenga una de las soluciones posibles, viene garantizada por la **condición de normalización**

$$\sum_i p_i = 1$$

Dos sucesos son estadísticamente independientes si la realización de uno de ellos no influye en el otro. La probabilidad *compuesta* de un conjunto de sucesos estadísticamente independientes es igual al producto de las probabilidades individuales. Por ejemplo, lanzar dos monedas a la vez implica dos sucesos estadísticamente independientes puesto que no se condicionan entre sí; por lo tanto, la probabilidad de sacar cruz en las dos monedas tiradas simultáneamente vale $0,5 \times 0,5 = 0,25$.

Si a cada una de las respuestas de una experiencia le corresponde un valor numérico x_i (x_1, x_2, \dots, x_n) la variable representativa de ese conjunto de números se llamará *variable aleatoria* y la representaremos por X . Una variable aleatoria que sólo puede tomar determinados valores se conoce como *variable aleatoria discontinua* (o discreta) y si, por el contrario, puede tomar cualquier valor de su intervalo se conoce como *variable aleatoria continua*. Como ejemplo de variable discreta tenemos el lanzamiento de un dado y como ejemplo de variable continua una magnitud física, tal como la masa, tiempo, volumen, velocidad de una partícula... Al conjunto de valores que toma una variable estadística junto con sus probabilidades, se le denomina **distribución de probabilidad**. Así pues, la distribución de probabilidad de una variable aleatoria es una función que asigna a cada valor posible de dicha variable, una probabilidad, $P(X)$, que en el caso de una variable discreta será una función escalonada.

Si la variable aleatoria es continua, hay infinitos valores posibles de la variable y entre cada dos valores se podrían definir infinitos valores. En estas condiciones no es posible deducir la probabilidad de un valor puntual (concreto) de la variable, como se puede hacer en el caso de las variables discretas. En este caso, la distribución de probabilidad no se puede representar de forma tabular, ni mediante un gráfico de barras o un histograma; sin embargo, se puede representar analíticamente mediante una función de los valores numéricos de la variable continua. Así, es posible calcular la probabilidad acumulada hasta un cierto valor (denominada función de distribución) y cómo cambia esa probabilidad acumulada en cada punto (densidad de probabilidad), por lo tanto en este caso (variable continua) es conveniente definir de nuevo la probabilidad.

Consideremos una variable aleatoria continua, X , y designemos por $P(x)$ a la probabilidad de que su valor esté comprendido entre $-\infty$ y x la función $P(x)$ será una función continua y creciente, que será cero para $x=-\infty$ y valdrá la unidad para $x=\infty$ (conocidas como *condiciones de Kolmogorov*). En cualquier caso $P(X \leq x)$ se conoce como *función de distribución de probabilidad acumulada*, o simplemente **función de distribución**, de la variable aleatoria continua

$$F(x) = P(X \leq x)$$

Para este tipo de variable, también se define la *función densidad de probabilidad* o simplemente **función densidad**, $f(x)$, de la variable aleatoria continua a la probabilidad de encontrar el valor de X comprendido entre los valores x y $x+dx$, es decir

$$f(x) = \frac{dF(x)}{dx} = \frac{dP(x)}{dx}$$

que describe cómo se distribuye la probabilidad a lo largo del espacio muestral y coincide con la derivada de la función de distribución, dado que la mayor parte de las funciones de densidad que tienen aplicaciones prácticas son continuas. Así, podemos expresar

$$dP(x) = \frac{dN(x)}{N} = f(x) dx \quad \text{y} \quad P(x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx$$

en dónde $dN(x)$ es el número de resultados que tienen valores de X comprendidos en el intervalo $x, x+dx$ y N es el número total de sucesos. Por lo tanto, la función de distribución asigna a cada valor x el área que queda a la izquierda de x bajo la curva de densidad. La probabilidad de que la variable aleatoria X tome un valor comprendido entre a y b viene dada por

$$P(a \leq X \leq b) = \int_a^b f(x) dx$$

La condición de normalización de una distribución continua se expresa en la forma

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1$$

Se define el **valor medio** de una variable aleatoria, ya sea discreta o continua, mediante la relación, respectivamente

$$\langle x \rangle = \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i p_i}{\sum_{i=1}^N p_i} \quad \text{y} \quad \langle x \rangle = \bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx}$$

admitiendo que las integrales que figuran en la segunda expresión están definidas. Este valor nos indica el valor teórico al que tenderían las medias muestrales obtenidas mediante muestras de tamaños muy grandes (tendiendo a infinito).

Cuando la probabilidad está normalizada, los denominadores son la unidad y los valores medios se reducen a los numeradores

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^N x_i p_i \quad \text{y} \quad \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx$$

Se define la **varianza** σ^2 de la muestra como

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)^2 p_i \quad \text{y} \quad \sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 f(x) dx$$

y nos indica cómo se dispersan los elementos de la muestra en torno al valor medio, es decir, cómo se concentra el área bajo la curva de densidad alrededor de la media. A la raíz cuadrada positiva de la varianza se le denomina **desviación estándar** o *desviación cuadrática media* de la muestra.

En el cálculo de probabilidades es imposible evitar el uso de los números combinatorios, donde el concepto de factorial de un número surge de forma natural. El cálculo directo de factoriales es incómodo de utilizar para números pequeños y casi imposible para números grandes. Por eso, siempre se pretende darle una forma más simple y práctica y para ello se utiliza una aproximación debida a Stirling que es la siguiente

$$n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}$$

que para el caso en que n sea muy grande, $n^n \gg \sqrt{n}$, nos conduce a la expresión

$$n! = n^n e^{-n} \quad \Rightarrow \quad \ln n! = n \ln n - n$$

conocida como **aproximación de Stirling**.

De entre las distribuciones de probabilidad más relevantes, vamos a considerar la distribución más importante de todo el campo de la estadística, que es además la más frecuente en experimentos aleatorios: la distribución normal.

Distribución normal o *distribución de Gauss*. Se denomina así a ley de distribución de una variable aleatoria continua con todos sus valores equiprobables, cuya densidad de probabilidad viene dada por

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}}$$

en dónde \bar{x} es el *valor medio* de la variable que en este caso coincide con el más probable por ser una distribución simétrica, σ es la varianza y σ^2 es la desviación cuadrática media. La gráfica de la densidad de probabilidad $f(x)$ (o curva de densidad) se denomina curva normal, también conocida como *campana de Gauss* por la forma que presenta, figura 9, y en ella pueden apreciarse algunas propiedades:

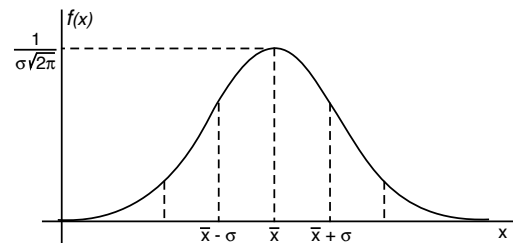
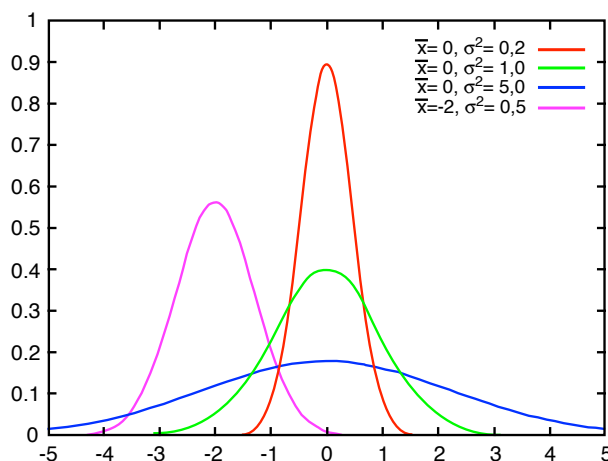


Fig. 9: Curva de Gauss

- el máximo de la curva coincide con la media, por lo tanto el valor medio es el valor más probable
- $f(x)$ es simétrica respecto al punto $x = \langle x \rangle$
- $f(x)$ tiene puntos de inflexión en $x = \langle x \rangle \pm \sigma$
- la curva es asintótica respecto al eje OX
- los intervalos de mayor probabilidad se concentran en torno al valor medio, concretamente



$$P(\bar{x} - \sigma < X < \bar{x} + \sigma) = 0,6827$$

$$P(\bar{x} - \sigma < X < \bar{x} + 2\sigma) = 0,9545$$

$$P(\bar{x} - 3\sigma < X < \bar{x} + 3\sigma) = 0,9973$$

Fig. 10: Distribución normal: influencia del valor medio y la varianza

Para calcular probabilidades en intervalos de valores de la variable, habría que integrar la función de densidad entre los extremos del intervalo. Por desgracia (o por suerte), la función de densidad de la distribución normal no tiene primitiva, es decir, no se puede integrar. Por ello la única solución es referirse a tablas de la función de distribución de la variable (calculadas por integración numérica.) Estas tablas tendrían que ser de triple entrada (\bar{x} , σ , valor) y el asunto tendría una complejidad enorme. Afortunadamente, cualquiera que sea la variable aleatoria *normal*, X , se puede establecer una correspondencia de sus valores con los de otra variable con distribución normal, valor medio 0, $\langle x \rangle = 0$, y desviación estándar 1, $\sigma = 1$, a la que se llama *variable normal tipificada* y se representa por Z . Haciendo el cambio de variable

$$Z = \frac{x - \bar{x}}{\sigma}$$

se obtiene (de forma no obvia) la siguiente expresión, conocida como *ley de Gauss*

$$f(Z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{Z^2}{2}}$$

La función de distribución de la variable normal tipificada está tabulada y, simplemente, consultando en las tablas se pueden calcular probabilidades en cualquier intervalo que nos interese.

A veces, es preciso integrar la función anterior entre límites dados, lo que genera la llamada **función error**, $F_{err}(x)$ (también se nota $erf(x)$, por su nombre en inglés, *error function*), asociada con la distribución normal

$$F_{err}(x) = erf(x) = 2 \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$$

Esta integral sólo puede resolverse por cálculo numérico y sus valores se muestran en la tabla del **Apéndice 3**.

Con frecuencia la ley de distribución normal genera el cálculo de integrales del tipo

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = \int_{-\infty}^0 (-x)^n e^{-ax^2} dx + \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$$

cuyo valor depende esencialmente del exponente n . En efecto, si n es impar, los dos sumandos de la expresión anterior son iguales y de signos opuestos, con lo cual se hace nula, mientras

que si n es par los dos sumandos tienen idéntico signo y resulta

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = 2 \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$$

La última integral sólo puede determinarse por cálculo numérico, y sus valores figuran recogidos en la tabla del **Apéndice 2**.

Apéndice 2

$$f(n) = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$$

| n par | f(n) | n impar | f(n) |
|----------|--|------------|------------------|
| 0 | $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ | 1 | $\frac{1}{2a}$ |
| 2 | $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$ | 3 | $\frac{1}{2a^2}$ |
| 4 | $\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$ | 5 | $\frac{1}{a^3}$ |
| 6 | $\frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi}{a^7}}$ | 7 | $\frac{3}{a^4}$ |

Si n es par

$$f(n) = \frac{1}{2} \frac{n-1}{2} \frac{n-3}{2} \cdots \sqrt{\frac{\pi}{a^{n+1}}}$$

Si n es impar

$$f(n) = \frac{1}{2} \left(\frac{n-1}{2} \right)! \frac{1}{a^{\frac{n+1}{2}}}$$

Apéndice 3

$$F_{err}(x) = erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$$

| x | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.08 | 0.09 |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0.00 | 0.00000 | 0.01128 | 0.02256 | 0.03384 | 0.04511 | 0.05637 | 0.06762 | 0.07886 | 0.09008 | 0.10128 |
| 0.10 | 0.11246 | 0.12362 | 0.13476 | 0.14587 | 0.15695 | 0.16800 | 0.17901 | 0.18999 | 0.20094 | 0.21184 |
| 0.20 | 0.22270 | 0.23352 | 0.24430 | 0.25502 | 0.26570 | 0.27633 | 0.28690 | 0.29742 | 0.30788 | 0.31828 |
| 0.30 | 0.32863 | 0.33891 | 0.34913 | 0.35928 | 0.36936 | 0.37938 | 0.38933 | 0.39921 | 0.40901 | 0.41874 |
| 0.40 | 0.42839 | 0.43797 | 0.44747 | 0.45689 | 0.46623 | 0.47548 | 0.48466 | 0.49375 | 0.50275 | 0.51167 |
| 0.50 | 0.52050 | 0.52924 | 0.53790 | 0.54646 | 0.55494 | 0.56332 | 0.57162 | 0.57982 | 0.58792 | 0.59594 |
| 0.60 | 0.60386 | 0.61168 | 0.61941 | 0.62705 | 0.63459 | 0.64203 | 0.64938 | 0.65663 | 0.66378 | 0.67084 |
| 0.70 | 0.67780 | 0.68467 | 0.69143 | 0.69810 | 0.70468 | 0.71116 | 0.71754 | 0.72382 | 0.73001 | 0.73610 |
| 0.80 | 0.74210 | 0.74800 | 0.75381 | 0.75952 | 0.76514 | 0.77067 | 0.77610 | 0.78144 | 0.78669 | 0.79184 |
| 0.90 | 0.79691 | 0.80188 | 0.80677 | 0.81156 | 0.81627 | 0.82089 | 0.82542 | 0.82987 | 0.83423 | 0.83851 |
| 1.00 | 0.84270 | 0.84681 | 0.85084 | 0.85478 | 0.85865 | 0.86244 | 0.86614 | 0.86977 | 0.87333 | 0.87680 |
| 1.10 | 0.88021 | 0.88353 | 0.88679 | 0.88997 | 0.89308 | 0.89612 | 0.89910 | 0.90200 | 0.90484 | 0.90761 |
| 1.20 | 0.91031 | 0.91296 | 0.91553 | 0.91805 | 0.92051 | 0.92290 | 0.92524 | 0.92751 | 0.92973 | 0.93190 |
| 1.30 | 0.93401 | 0.93606 | 0.93807 | 0.94002 | 0.94191 | 0.94376 | 0.94556 | 0.94731 | 0.94902 | 0.95067 |
| 1.40 | 0.95229 | 0.95385 | 0.95538 | 0.95686 | 0.95830 | 0.95970 | 0.96105 | 0.96237 | 0.96365 | 0.96490 |
| 1.50 | 0.96611 | 0.96728 | 0.96841 | 0.96952 | 0.97059 | 0.97162 | 0.97263 | 0.97360 | 0.97455 | 0.97546 |
| 1.60 | 0.97635 | 0.97721 | 0.97804 | 0.97884 | 0.97962 | 0.98038 | 0.98110 | 0.98181 | 0.98249 | 0.98315 |
| 1.70 | 0.98379 | 0.98441 | 0.98500 | 0.98558 | 0.98613 | 0.98667 | 0.98719 | 0.98769 | 0.98817 | 0.98864 |
| 1.80 | 0.98909 | 0.98952 | 0.98994 | 0.99035 | 0.99074 | 0.99111 | 0.99147 | 0.99182 | 0.99216 | 0.99248 |
| 1.90 | 0.99279 | 0.99309 | 0.99338 | 0.99366 | 0.99392 | 0.99418 | 0.99443 | 0.99466 | 0.99489 | 0.99511 |
| 2.00 | 0.99532 | 0.99552 | 0.99572 | 0.99591 | 0.99609 | 0.99626 | 0.99642 | 0.99658 | 0.99673 | 0.99688 |
| 2.10 | 0.99702 | 0.99715 | 0.99728 | 0.99741 | 0.99753 | 0.99764 | 0.99775 | 0.99785 | 0.99795 | 0.99805 |
| 2.20 | 0.99814 | 0.99822 | 0.99831 | 0.99839 | 0.99846 | 0.99854 | 0.99861 | 0.99867 | 0.99874 | 0.99880 |
| 2.30 | 0.99886 | 0.99891 | 0.99897 | 0.99902 | 0.99906 | 0.99911 | 0.99915 | 0.99920 | 0.99924 | 0.99928 |
| 2.40 | 0.99931 | 0.99935 | 0.99938 | 0.99941 | 0.99944 | 0.99947 | 0.99950 | 0.99952 | 0.99955 | 0.99957 |
| 2.50 | 0.99959 | 0.99961 | 0.99963 | 0.99965 | 0.99967 | 0.99969 | 0.99971 | 0.99972 | 0.99974 | 0.99975 |
| 2.60 | 0.99976 | 0.99978 | 0.99979 | 0.99980 | 0.99981 | 0.99982 | 0.99983 | 0.99984 | 0.99985 | 0.99986 |
| 2.70 | 0.99987 | 0.99987 | 0.99988 | 0.99989 | 0.99989 | 0.99990 | 0.99991 | 0.99991 | 0.99992 | 0.99992 |
| 2.80 | 0.99992 | 0.99993 | 0.99993 | 0.99994 | 0.99994 | 0.99994 | 0.99995 | 0.99995 | 0.99995 | 0.99996 |
| 2.90 | 0.99996 | 0.99996 | 0.99996 | 0.99997 | 0.99997 | 0.99997 | 0.99997 | 0.99997 | 0.99997 | 0.99998 |