

La relación de Boltzmann

por Gustavo Lira, Ing. Civil.

No obstante la importancia que tiene en la Física teórica la relación de Boltzmann, su demostración no se ha generalizado; los textos, aun los prestigiosos, la dan en forma incompleta, remitiéndose, en la parte suprimida a otras obras que son muy especiales. Con el objeto de salvar este vacío, damos a continuación una demostración completa de la célebre relación, adaptada al Curso de Física General de la Universidad.

1.—La relación de Boltzmann constituye una interpretación estadística del concepto termodinámico de entropía; es al mismo tiempo una expresión del segundo principio de la Termodinámica. Este principio (el más fecundo de la filosofía natural, según la expresión de Nernst), aplicado a la entropía de un sistema aislado, establece que esa entropía aumenta constantemente. En efecto, en un sistema, las transformaciones pueden ser de dos clases: reversibles o irreversibles. Las primeras exigen condiciones teóricas que no pueden realizarse y ellas tienen precisamente la propiedad de conservar la entropía; las otras, que son las únicas transformaciones posibles, aumentan la entropía. Por tanto, los sistemas aislados (entre ellos el Universo, tomado en conjunto) marchan en un sentido determinado, que es el que corresponde a un aumento de su entropía, de modo que alcanzado el mayor valor posible de ella, las transformaciones cesarán de producirse, lo que sería una especie de muerte de tal sistema aislado.

Boltzmann ha establecido entonces que este sentido de la marcha de los sistemas aislados, es también el sentido hacia una probabilidad cada vez mayor: así el Universo debe pasar continuamente de un estado menos probable a uno más probable, nunca en sentido contrario.

Si se designa por Φ la entropía de un sistema, por Z su *probabilidad termodinámica*, la relación de Boltzmann es

$$\Phi = K \text{Log } Z + C \quad (1)$$

en donde K y C son constantes. Pero la constante C es característica de cada sistema, de modo que si se hace la diferencial de (1) dentro de un sistema determinado, resulta

$$\delta\Phi = K\delta(\text{Log } Z) \quad (2)$$

En cambio K es una constante universal (llamada constante de Boltzmann), es decir, es la misma para todos los sistemas, y vale precisamente

$$K = \frac{R}{(N)} \quad (3)$$

en donde R es la constante universal de los gases:

$$R = 82,5 \text{ p}_n = 8,3136 \times 10^7 \quad \text{CGS}$$

y (N) es el número de Avogadro (número de moléculas contenidas en la molécula-gramo de un gas cualquiera):

$$(N) = 6,064 \times 10^{23} \quad (\text{Millikan})$$

Con esto la constante de Boltzmann vale

$$K = 1,3708 \times 10^{-16}$$

2.—En la relación de Boltzmann entra lo que se llama la probabilidad termodinámica, que es algo diferente de la probabilidad matemática. Esta última, como se sabe, es la relación entre los casos posibles de un suceso o arreglo, y el número total de casos. Su valor numérico puede variar entonces entre *cero* y *uno*. Es por tanto, siempre, un número pequeño.

La probabilidad termodinámica, introducida por Boltzmann, es un concepto estadístico aplicable al sistema corpuscular que constituye la materia, formada por un número enorme de moléculas que se mueven continuamente. Por ejemplo, si se trata de una masa gaseosa, compuesta de N moléculas, su estado en un instante estará determinado por la posición de todas estas moléculas y por el estado de movimiento de cada una de ellas. Se llama *compleción* del sistema gaseoso considerado, tal configuración determinada, y se llama probabilidad termodinámica del sistema, el número de compleciones que puede presentar el gas, conservando la misma distribución de la energía total (cinética y potencial). Se ve entonces que la probabilidad termodinámica corresponde al numerador (casos posibles) de la fracción que es la medida de una probabilidad matemática. Su valor será siempre muy elevado, salvo para sistemas moleculares muy simples, que podríamos concebir pero que no existen o no podemos experimentar en la Naturaleza.

3.—Para la demostración de la relación de Boltzmann sirve de base el siguiente cálculo del número de compleciones de un sistema. Supóngase que se desea distribuir N bolitas diferentes (que se individualizasen, por ejemplo, por su diferente color) en q cajas diferentes, con la condición de que

en la caja $N.^\circ 1$ se guarden n_1 bolitas,
 » » 2 » n_2 »
 » » 3 » n_3 »

etc., hasta la caja $N.^\circ q$, que debe guardar n_q bolitas,

Naturalmente debe verificarse la relación

$$N = n_1 + n_2 + n_3 \dots + n_q$$

El número de maneras como esta distribución puede realizarse daría las complejiones posibles del sistema.

Para calcular ese número consideremos que la primera caja debe contener n_1 de las N bolitas totales. Esta primera caja proporcionará entonces tantos casos posibles z_1 de la distribución pedida como combinaciones pueden hacerse con N cosas de n_1 en n_1 , o sea

$$z_1 = C_N^{n_1} = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-n_1+1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n_1}$$

Consideremos uno de estos z_1 arreglos posibles. En la primera caja hay n_1 bolitas; luego quedan $(N-n_1)$ bolitas para arreglarlas en la segunda caja, de n_2 en n_2 . O sea, que cada arreglo de la primera caja va a dar lugar a z_2 arreglos de la segunda caja siendo

$$z_2 = C_{N-n_1}^{n_2} = \frac{(N-n_1)(N-n_1-1)(N-n_1-2)\dots(N-n_1-n_2+1)}{n_2!}$$

Como así, cada arreglo de la primera caja da lugar a z_2 arreglos de la segunda, los z_1 arreglos posibles de la primera caja dan lugar, cuando entra la segunda caja, a $z_1 z_2$ arreglos en total.

$$z_1 z_2 = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-n_1-n_2+1)}{n_1! n_2!}$$

Si se agrega la tercera caja, el número total de arreglos valdrá, análogamente

$$z_1 z_2 z_3 = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-n_1-n_2-n_3+1)}{n_1! n_2! n_3!}$$

y así sucesivamente. Al final, al llegar a los arreglos posibles en la última caja, quedarán $N-n_1-n_2-n_3-\dots-n_{q-1}=n_q$ bolitas para ser arregladas de n_q en n_q , lo que da $z_q = 1$ arreglos, que escribiríamos para simetría

$$z_q = \frac{(N-n_1-n_2-\dots-n_{q-1})(\dots)\dots 3 \cdot 2 \cdot 1}{n_q!}$$

Luego, el número total Z de arreglos posibles vale

$$Z = z_1 z_2 z_3 \dots z_q = \frac{N(N-1)(N-2)\dots 3 \cdot 2 \cdot 1}{n_1! n_2! n_3! \dots n_q!}$$

o sea

$$Z = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_q!} \quad (4)$$

que será el número de maneras como podrían guardarse las N bolitas en las condiciones señaladas.

Formas de distribución	n_1	n_2	Z
I.....	0	10	1
II.....	1	9	10
III.....	2	8	45
IV.....	3	7	120
V.....	4	6	210
VI.....	5	5	252
VII.....	6	4	210
VIII.....	7	3	120
IX.....	8	2	45
X.....	9	1	10
XI.....	10	0	1
Suma.....			1024

Por ejemplo, supongamos $N=10$ bolitas, $q=2$ cajas. Aplicando la fórmula (4) se puede calcular la tabla adjunta, que da el número Z de modos como puede realizarse cada una de las 11 formas de distribución de las 10 bolitas en dos cajas. Así, si se quieren colocar 3 bolitas en la primera caja y 7 en la segunda, esto puede hacerse según la tabla de 120 modos diferentes. Diríamos entonces que la probabilidad de cualquiera de estos modos o compleciones es 120.

Para poner de manifiesto que estos números Z son medidas de probabilidades, puede imaginarse que el ejemplo numérico propuesto corresponda a una oficina de correos que tiene $q=2$ buzones para recibir correspondencia y que vienen $N=10$ personas a depositar una carta cada una. La probabilidad de que las 10 personas depositen las 10 cartas en el mismo buzón $N.^\circ 2$ es muy pequeña: está medida por la cifra 1. Raro sería todavía que una sola persona eligiese el buzón $N.^\circ 1$ y las 9 restantes depositasen en el buzón $N.^\circ 2$. (probabilidad 10). Muchísimo más probable es, en cambio, que las personas ocupen igualmente ambos buzones (probabilidad 252). Se ve que estas probabilidades quedan expresadas por números elevados, contrariamente con lo que ocurre con los valores de una probabilidad matemática. Ello es porque representan los casos posibles. Para tener la probabilidad matemática habría que dividirlos por el número total de casos, que vale q^n , o sea

1024 para el ejemplo numérico desarrollado. Como este denominador es el mismo para todos los casos, se ve que el número Z de complejiones determinado, es proporcional a la probabilidad matemática. Del mismo modo, la probabilidad termodinámica del estado de un sistema molecular será proporcional a su probabilidad matemática pues se tendría

$$z = \frac{Z}{S}$$

Siendo S una constante. De aquí sale

$$\delta (\text{Log } z) = \delta (\text{Log } Z)$$

lo que muestra que en la relación de Boltzman escrita en la forma diferencial (2), Z puede representar indistintamente el número de complejiones del sistema molecular o la probabilidad matemática de una de estas complejiones.

4.—Como se dijo, la Termodinámica establece que en un sistema aislado se alcanza el equilibrio cuando la entropía Φ llega al mayor valor compatible con la energía total del sistema. Ahora, esa energía puede repartirse entre los elementos del sistema según diversos arreglos o formas, y a su turno, cada uno de estos arreglos o formas, puede realizarse de un número diferente de modos o complejiones. Cuando el sistema adopta una complejión que pertenece a un determinado arreglo o forma de repartición, su probabilidad termodinámica está medida por el número de complejiones que admite dicho determinado arreglo.

Haciendo una analogía con el ejemplo del párrafo 3, diríamos que las 10 cartas representan la energía total del sistema termodinámico; los dos buzones, los elementos del sistema entre los cuales debe repartirse la energía; los arreglos o formas de repartición de la energía serían las 11 posibles combinaciones de valores de n_1 y n_2 que dan una suma igual a 10. Si en un cierto día se depositaron, por ejemplo, 3 cartas en el primer buzón y 7 en el segundo, el sistema habría presentado una complejión perteneciente a la forma IV de repartición, la cual puede realizarse de 120 modos diferentes. Diríamos entonces que el sistema tuvo ese día una complejión de probabilidad 120.

Ahora bien, la idea de Boltzmann es que los sistemas aislados tienden a tomar una complejión que pertenezca a aquella forma de repartición de la energía que puede realizarse de un mayor número de modos, o sea que tienden a tomar una complejión de máxima probabilidad termodinámica. Y como esta tendencia a un valor máximo es también la tendencia de la entropía, postuló que entre la entropía y la probabilidad termodinámica debe existir una relación directa.

$$\Phi = f(Z)$$

postulado que es exacto, porque se puede encontrar esta función de relación, que es la misma para todos los sistemas aislados: es la relación de Boltzmann.

En particular, la relación de Boltzmann expresa que cuando la entropía de un sistema ha alcanzado su máximo valor, la complejión que adopta el sistema es de

aquellas de máxima probabilidad, es decir, pertenece al grupo de formas posibles de repartición de la energía, que tiene el número máximo de maneras de realizarse. Es entonces un estado de *equilibrio* del sistema en el sentido de que él ya no puede tomar otras complejiones sino siempre alguna que pertenezca al mismo grupo de mayor probabilidad.

Sin embargo, esta consecuencia no debe tomarse sino con un significado también de probabilidad. o sea, en un *sentido estadístico*. En realidad, el sistema puede *fluctuar* alrededor de la complejión de equilibrio o de máxima probabilidad, y tomar momentáneamente una complejión de menor probabilidad, pero este hecho será tanto más raro cuanto menos probable sea esta nueva complejión (*).

5.—Para demostrar la relación de Boltzmann, imaginemos un sistema aislado: (1) *en un estado cualquiera* de entropía Φ_1 , y probabilidad termodinámica Z_1 . Según el postulado de Boltzmann

$$\Phi_1 = f(Z_1)$$

Para otro sistema aislado (2), también en un estado cualquiera de entropía Φ_2 y probabilidad Z_2 se tendrá análogamente

$$\Phi = f(Z_2)$$

Si se juntan los dos sistemas, el nuevo sistema, que llamaremos sistema (3) será también aislado, y valdrá para él la misma relación entre su entropía Φ y su probabilidad Z

$$\Phi = f(Z)$$

Pero como la entropía es una suma integral, en el momento de constituirse el sistema (3) se tendrá que la entropía de este sistema resultante es la suma de las entropías de los sistemas componentes:

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$$

Por otro lado, el sistema (1) al entrar a formar parte de (3) posee una de las Z_1 complejiones compatibles con la repartición de su energía, y el sistema (2) posee una de las Z_2 complejiones compatibles con la repartición de la suya. Como cualquiera de las Z_1 complejiones posibles de (1) puede combinarse con cualquiera de las Z_2 complejiones posibles de (2) habrá para el sistema resultante. $Z_1 Z_2$ complejiones posibles, o sea que ese producto será la probabilidad termodinámica de (3); luego

$$Z = Z_1 Z_2$$

(*) No debe olvidarse que toda relación de probabilidades como es la de Boltzmann, no implica una obligación de cumplirse. Un suceso extraordinariamente probable, bien puede no ocurrir, como también puede suceder lo menos probable («lo más impensado»).

y por tanto

$$f(Z_1) + f(Z_2) = f(Z_1, Z_2)$$

Esta relación debe cumplirse para todos los valores de Z_1 y Z_2 .

Supongamos entonces que Z_1 permanezca constante y que Z_2 varíe

Derivando

$$f'(Z_2) = Z_1 f'(Z_1, Z_2)$$

Derivemos esta ecuación en la suposición de Z_2 constante y Z_1 variable

$$0 = Z_1 Z_2 f''(Z_1, Z_2) + f'(Z_1, Z_2)$$

lo que puede escribirse

$$Z f''(Z) + f'(Z) = 0$$

o sea:

$$\frac{f''(Z)}{f'(Z)} + \frac{1}{Z} = 0$$

Integrando:

$$\text{Log } \{f'(Z)\} + \text{Log } Z = \text{Log } K$$

(siendo K una constante)

$$Z f'(Z) = K$$

o bien

$$f'(Z) = \frac{K}{Z}$$

Integrando nuevamente, y llamando C otra constante

$$f(Z) = K \text{Log } Z + C$$

Luego

$$\Phi = K \text{Log } Z + C$$

que es la relación de Boltzmann.

Mostremos ahora que las constantes K y C tienen características distintas, pues K es universal (la misma para todos los sistemas) y en cambio C es particular de cada sistema. Supongamos para esto que ambas constantes sean particulares de cada sistema, y por lo tanto distintas de un sistema a otro. Tendríamos para los sistemas (1) y (2) componentes, y para el sistema (3) resultante

$$\Phi_1 = K_1 \text{Log } Z_1 + C_1$$

$$\Phi_2 = K_2 \text{Log } Z_2 + C_2$$

$$\Phi = K_3 \text{Log } Z_3 + C_3$$

Como se tiene

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$$

y
$$Z_3 = Z_1 Z_2$$

resulta:

$$K_3 \text{Log } Z_1 + K_3 \text{Log } Z_2 + C_3 = K_1 \text{Log } Z_1 + K_2 \text{Log } Z_2 + C_1 + C_2$$

Esta relación debe ser válida cualesquiera que sean las probabilidades Z_1 y Z_2 de los sistemas (1) y (2) en el momento de juntarse. Luego ella constituye una identidad y por tanto deben cumplirse simultáneamente las relaciones

$$K_3 \text{Log } Z_1 = K_1 \text{Log } Z_1$$

$$K_3 \text{Log } Z_2 = K_2 \text{Log } Z_2$$

$$C_3 = C_1 + C_2$$

De las dos primeras igualdades resulta:

$$K_1 = K_2 = K_3$$

lo que muestra que la constante K tiene el mismo valor para los tres sistemas, y (como los sistemas (1) y (2) eran independientes y arbitrarios), también para todos los sistemas. En cambio la última igualdad muestra que C_3 es distinta de C_1 y de C_2 , o sea que la constante C es particular de cada sistema (*).

6.—Demostrado que K debe ser una constante universal, su determinación podrá hacerse aplicando la fórmula (1) a cualquier sistema. Naturalmente conven-
drá elegir el sistema más simple posible, termodinámicamente considerado. Tal ejemplo de sistema simple lo presenta un gas monoatómico. En efecto, en los gases monoatómicos, el valor 1,666 que tiene la razón entre los calores específicos a presión constante y a volumen constante, permite demostrar que la energía calorífica que se les entrega se transforma íntegramente en energía cinética de translación de sus moléculas. Esto indica que sólo muy pocas moléculas de estos gases tienen movimientos de rotación, o que la energía cinética de estas rotaciones es despreciable frente a la energía de translación, ó ambas cosas a la vez, a más de que la energía potencial es también despreciable, cosa esta última que es común a todos los gases, por la pequeñez de sus fuerzas de cohesión. Entonces, en la determinación de las complejiones termodinámicas de un gas monoatómico, no deben intervenir las posiciones de las moléculas sino exclusivamente la repartición de las velocidades de trans-

(*) El único valor universal de C compatible con la tercera igualdad sería $C = 0$, pero esto significaría que para la probabilidad termodinámica 1, todos los sistemas tendrían una entropía nula, lo que es inaceptable.

lación, entre esas moléculas. En un estado del gas monoatómico, la probabilidad termodinámica está por lo tanto, medida por el número de maneras como las velocidades de translación se pueden distribuir entre esas moléculas, conservando invariable la energía total.

Ahora bien, la distribución de esas velocidades, está determinada por la fórmula conocida de Maxwell:

$$dn = 4\pi A e^{-Bu^2} u^2 du \quad (5)$$

en donde dn indica el número de moléculas cuya velocidad está comprendida entre u y $u + du$.

Para calcular de aquí la probabilidad termodinámica Z , recurramos a la representación del estado de agitación molecular del gas en el llamado *espacio generalizado*.

Consideremos un volumen v del gas monoatómico, a la temperatura absoluta θ , y sea N su número de moléculas, y m la masa de cada una de ellas. Estas N moléculas tendrán velocidades de translación muy distintas de una molécula a otra, desde valores muy pequeños, que tienden a cero, hasta velocidades muy elevadas, que teóricamente tienden al infinito. Si $u_1, u_2, u_3, \dots, u_N$ son las velocidades de las N moléculas, la velocidad del cuadrado medio, definida por la fórmula

$$V = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_N^2}{N}}$$

está relacionada con la temperatura absoluto θ por la fórmula conocida de la teoría cinética

$$V = \sqrt{\frac{3 R \theta}{(m)}} \quad (6)$$

en donde R es la constante universal de los gases, y (m) es la masa molecular del gas considerado. La energía cinética total del gas valdrá entonces

$$E_c = \frac{1}{2} N m V^2 = \frac{3 R N m \theta}{2(m)}$$

y como

$$(m) = (N) m$$

$$E_c = \frac{3 R N \theta}{(N)} \quad (7)$$

en donde (N) es el número de Avogadro.

Imaginemos ahora que por el origen 0 de un sistema de coordenadas rectangulares se tracen vectores iguales y paralelos a las velocidades de las N moléculas,

y que en los extremos de esos vectores se coloquen pequeñas esferitas. En el espacio alrededor de 0, y teóricamente hasta el infinito, quedarán entonces ubicadas N esferitas (que llamaremos *puntos de velocidad*), una por cada molécula. Este espacio es el espacio generalizado del gas: no es el espacio real que ocupa el gas, desde luego, porque cualquiera que sea el volumen (finito) del gas, su espacio generalizado es siempre infinito. Ahora bien, dado el enorme número N de moléculas que hay, y la inexistencia de una dirección privilegiada de sus velocidades (que es la característica estadística del caos molecular de cualquier gas) se comprende que estos puntos quedarán distribuidos en el espacio generalizado según una ley que nada tendrá que ver con alguna dirección determinada respecto de los tres ejes coordenadas. Entonces, si haciendo centro en 0 se trazan dos esferas de radio u y $u + du$, la cáscara esférica que queda así delimitada contendrá, uniformemente repartidos en ella, los dn puntos de velocidad que corresponden a las dn moléculas de la fórmula de Maxwell,

$$dn = 4 \pi A e^{-B u^2} u^2 du$$

en la cual como se ve, el factor $4 \pi u^2 du$ es el volumen de la cáscara esférica, que llamaremos en adelante dw .

$$dw = 4 \pi u^2 du$$

y el factor

$$\delta = A e^{-B u^2}$$

es lo que se podría llamar la *densidad* de los puntos de velocidad en la cáscara considerada.

Imaginemos entonces el espacio generalizado infinito que corresponde al gas considerado, dividido en infinitas cáscaras esféricas concéntricas, todas del mismo volumen dw . Ellas contendrán respectivamente dn_1, dn_2, dn_3, \dots puntos de velocidad. El número Z de complejiones del gas será entonces el número de maneras cómo se podrán distribuir los N puntos de velocidad en las infinitas cáscaras, de modo que ellas contengan dn_1, dn_2, dn_3, \dots puntos de velocidad, número que valdrá según la fórmula (4)

$$Z = \frac{N!}{dn_1! dn_2! dn_3! \dots} \quad (8)$$

Y si en la expresión de los dn se da a las constantes A y B los valores que corresponden a las condiciones

$$\int dn = N \quad (\text{conservación de la materia}) \quad (9)$$

$$y \quad \int \frac{1}{2} dn m u^2 = E_c \quad (\text{conservación de la energía}) \quad (9 \text{ bis})$$

el valor de Z que así se calcule será la probabilidad termodinámica del gas considerado (*).

6.—Como en la relación de Boltzmann no interviene Z sino su logaritmo natural, calculemos $\text{Log } Z$; se tendrá, partiendo de (8)

$$\text{Log } Z = \text{Log } (N!) - [\text{Log } (dn_1!) + \text{Log } (dn_2!) + \dots]$$

y diferenciando, como N es constante:

$$\delta (\text{Log } Z) = - \delta [\text{Log } (dn_1!) + \text{Log } (dn_2!) + \dots]$$

Para calcular la suma dentro del paréntesis cuadrado y cuyo término general es $\text{Log } (dn!)$ haremos las siguientes aproximaciones. Aun cuando los elementos dw del espacio generalizado son infinitamente pequeños, consideraremos que el número dn de puntos de velocidad que contiene cada uno es muy grande. El número de elementos de espacio no es infinitamente grande (porque no puede haber moléculas con velocidad infinita) sino *muy grande*; sin embargo, aplicaremos al cálculo del paréntesis cuadrado las fórmulas del cálculo integral. Por último, como se hace siempre en la teoría de Maxwell, el límite superior de las integrales cuya diferencial es dn se tomará igual a infinito, aun cuando como se acaba de anotar, no hay velocidades infinitamente grandes.

Entonces, si dn es un número muy grande, aplicamos al cálculo de $dn!$ la fórmula de Stirling:

$$dn! = \sqrt{2 \pi dn} \left(\frac{dn}{e} \right)^{dn}$$

Por tanto

$$\text{Log } (dn!) = \frac{1}{2} \text{Log } (2 \pi) + \frac{1}{2} \text{Log } (dn) + dn \text{Log } (dn) - (dn)$$

y despreciando $\frac{1}{2} \text{Log } (2 \pi)$ que es un término pequeño:

$$\text{Log } (dn!) = \left(\frac{1}{2} + dn \right) \text{Log } (dn) - (dn)$$

(*) Si todas las moléculas del gas tuvieran la misma velocidad, todos los puntos de velocidad, en el espacio generalizado, se ubicarían en una sola cáscara esférica. El denominador en la ecuación (8) se reduciría a un solo factor que sería precisamente $N!$. Luego, Z valdría 1. La probabilidad termodinámica toma por lo tanto su menor valor 1 para un gas cuyos moléculas se mantuvieran en el estado de mayor ordenación. Este estado *standard* sirve entonces de unidad de medida de la probabilidad de cualquier otro estado. Naturalmente, que todas las moléculas tengan la misma velocidad no significa en modo alguno que la entropía valga cero, lo que prueba que es absurdo el valor cero para la constante C . (Ver nota de pág. 128).

o bien, como $\frac{1}{2}$ es pequeño frente a dn

$$\text{Log}(dn!) = dn [\text{Log}(dn) - 1]$$

en donde, por último se puede despreciar 1 frente a $\text{Log}(dn)$ con lo cual queda finalmente

$$\text{Log}(dn!) = dn \text{Log}(dn)$$

Reemplazando ahora aquí dn por su valor general

$$dn = \delta dw$$

resulta:

$$\text{Log}(dn!) = \delta dw \text{Log} \delta + \delta dw \text{Log}(dw)$$

Entonces, la suma dentro del paréntesis cuadrado, tendrá el valor, escrito en forma de integral

$$[\text{Log}(dn_1!) + \text{Log}(dn_2!) + \dots] = \int \delta \text{Log} \delta dw + \int \delta \text{Log}(dw) dw$$

En la segunda integral, como se han tomado cáscaras de igual volumen, dw es constante (cuando no desempeña el papel de diferencial) y por tanto $\text{Log}(dw)$ puede salir fuera de la integral. Con esto se tendrá:

$$\int \delta \text{Log}(dw) dw = \text{Log}(dw) \int \delta dw = \text{Log}(dw) \int dn = N \text{Log}(dw)$$

En la primera integral, reemplazando δ por su valor

$$\delta = A e^{-Bu^2}$$

de donde

$$\text{Log} \delta = \text{Log} A - Bu^2$$

resulta:

$$\int \delta \text{Log} \delta dw = \text{Log} A \int \delta dw - B \int u^2 \delta dw = N \text{Log} A - B \int u^2 dn$$

Pero

$$\int u^2 dn = 4 \pi A \int_0^{\infty} e^{-Bu^2} u^4 du$$

y como

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

se tendrá:

$$\int \delta \text{Log } \delta dw = N \text{Log } A - \frac{3}{2} A \sqrt{\frac{\pi^3}{B^3}}$$

Haciendo el reemplazo de todos estos resultados parciales, queda:

$$\left[\text{Log } (dn_1!) + \text{Log } (dn_2!) + \dots \right] = N \text{Log } (dw) + N \text{Log } A - \frac{3}{2} A \sqrt{\frac{\pi^3}{B^3}}$$

Por último, falta calcular A y B , aprovechando las condiciones (9) y (9 bis). La primera es:

$$N = \int dn = 4 \pi A \int_0^{\infty} e^{-Bu^2} u^2 du$$

y como

$$\int_0^{\infty} e^{-Bu^2} u^2 du = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{B^3}}$$

resulta:

$$N = A \sqrt{\frac{\pi^3}{B^3}} \quad (9 \text{ ter})$$

La segunda es, aprovechando además (7)

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} \frac{RN\theta}{(N)} &= \frac{1}{2} m \int u^2 dn = 2 \pi A m \int_0^{\infty} e^{-Bu^2} u^4 du \\ &= \frac{3}{4} A m \sqrt{\frac{\pi^3}{B^5}} \end{aligned}$$

o sea:

$$\frac{RN\theta}{(N)} = \frac{1}{2} A m \sqrt{\frac{\pi^3}{B^5}} \quad (9 \text{ quat})$$

Combinando (9 ter.) con (9 quat.), resulta:

$$1 = N \sqrt{\frac{m^3 (N)^3}{8 \pi^3 R^3 \theta^3}}$$

$$B = \frac{(N) m}{2 R \theta}$$

con lo cual:

$$\left[\text{Log} (dn_1!) + \text{Log} (dn_2!) + \dots \right] = N \text{Log} (dw) + N \text{Log} \left\{ N \sqrt{\frac{m^3 (N)^3}{8 \pi^3 R^3 \theta^3}} \right\} - \frac{3}{2} N$$

Aquí, como N y dw son constantes, al diferenciar se tendrá:

$$\delta \left[\text{Log} (dn_1!) + \text{Log} (dn_2!) + \dots \right] = N \delta \left[\text{Log} \left\{ N \sqrt{\frac{m^3 (N)^3}{8 \pi^3 R^3 \theta^3}} \right\} \right]$$

y por lo tanto

$$\delta (\text{Log } Z) = -N \delta \left[\text{Log} \left\{ N \sqrt{\frac{m^3 (N)^3}{8 \pi^3 R^3 \theta^3}} \right\} \right]$$

Hagamos ahora aparecer en el segundo miembro la densidad ρ del gas. Para esto llamaremos z' la probabilidad termodinámica de un centímetro cúbico del gas. Si se designa entonces por n el número de moléculas contenido en esta unidad de volumen se tendrá, según la fórmula anterior

$$\delta (\text{Log } z') = -n \delta \left[\text{Log} \left\{ n \sqrt{\frac{m^3 (N)^3}{8 \pi^3 R^3 \theta^3}} \right\} \right]$$

La probabilidad Z del volumen v del gas será el producto de las v probabilidades z' iguales de cada unidad de volumen.

Luego:

$$Z = (z')^v$$

y por tanto:

$$\text{Log } Z = v \text{Log } z'$$

Diferenciando:

$$\delta (\text{Log } Z) = v \delta (\text{Log } z') = -n v \delta \left[\text{Log} \left\{ n \sqrt{\frac{m^3 (N)^3}{8 \pi^3 R^3 \theta^3}} \right\} \right]$$