Termodinámica y Mecánica Estadística II

mecánica estadística : propiedades macroscópicas a partir de física microscópica

manipular grandes números de partículas $\rightarrow$ probabilidades

Permutación : arreglo de N objetos diferentes en un orden definido $= N!$

Combinación $\boldsymbol{C_R^N}$: selección de R objetos sin importar el orden

$$\hookrightarrow \quad C_R^N = \frac{N!}{(N-R)!\,R!} \equiv \binom{N}{R}$$

Probabilidad = expectativa sobre el resultado de un experimento o “evento”

$\hookrightarrow$ resultado A con $P(A)$: N experimentos idénticos $\rightarrow$ $N\,P(A)$ con resultado A

espacio muestral : conjunto S con todos los resultados posibles de *ese* experimento

A y B eventos *independientes* si y sólo si $P(A \cap B) = P(A)\,P(B)$

OJO : $P(A)$ involucra $\left[A + \text{ *cualquier evento* } B\right]$ ... lo mismo para B

Variables aleatorias o estocásticas

$\rightarrow$ su valor se determina como resultado de un experimento

variable estocástica X puede tomar diferentes valores x_i $\big($resultados posibles $\{x_i\}\big)$

X **no** tiene un valor prefijado $\rightarrow$ para determinarlo es necesario el "experimento"

$\hookrightarrow$ a lo sumo predecimos el resultado menos probable , o comportamientos "promedio"

Variables estocásticas discretas

X puede tomar un conjunto numerable de valores $\{x_1, x_2, \ldots\}$

$\rightarrow$ probabilidad $f(x_i)$ para cada x_i

distribución de probabilidades ≥ 0 y cumple condición de normalización $\sum_{x_i} f(x_i) = 1$

$f(x_i)$: toda la información posible sobre X

Variables estocásticas discretas

momentos n-ésimos : $$\langle X^n \rangle = \sum_i x_i^n\, f(x_i)$$

primer momento $\langle X \rangle$ $\rightarrow$ *valor esperado* (*valor medio*)

segundo momento $\rightarrow$ **varianza de $\boldsymbol{X}$** :

$$\mathrm{var}(X) = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \quad \left(= \left\langle (X - \langle X \rangle)^2 \right\rangle \right)$$ (ejercicio)

$\hookrightarrow$ *desviación estándar* $\sigma_X = \sqrt{\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2} \quad \left(= \sqrt{\left\langle (X - \langle X \rangle)^2 \right\rangle} \right)$

("ancho" de la distribución)

Variables estocásticas continuas

X puede tomar valores continuos $\rightarrow$ distribución $f_X(x)$ debe ser continua a trozos

$$P(a \leq X \leq b) = \int_a^b \mathrm{d}x\ f_X(x)$$ (área bajo la curva $f_X(x)$)

densidad de probabilidad debe cumplir $f_X(x) \geq 0$ y $\int \mathrm{d}x\ f_X(x) = 1$

Variables estocásticas continuas

$\rightarrow$ n -ésimo momento : $$\langle X^n \rangle = \int \mathrm{d}x\ x^n\, f_X(x)$$

...

todos los momentos $\langle X^n \rangle$ $\Leftrightarrow$ conocimiento *completo* de $f_X(x)$

función característica $\big(\langle X^n \rangle$ pequeño para n grande$\big)$

$$\phi_X(k) \equiv \left\langle e^{ikX} \right\rangle = \int \mathrm{d}x\ e^{ikx} f_X(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n \langle X^n \rangle}{n!} \qquad \langle X^n \rangle = \frac{1}{i^n} \frac{\mathrm{d}^n \phi_X(k)}{\mathrm{d}k^n}\bigg|_{k=0}$$

$$\hookrightarrow \quad f_X(x) = \frac{1}{2\pi} \int \mathrm{d}k\ e^{-ikx}\, \phi_X(k)$$

$Y = g(X)$ (otra variable estocástica) $\rightarrow$ necesitamos $f_Y(y)$:

$$f_Y(y) = \int \mathrm{d}x\ \delta\big(y - g(x)\big)\, f_X(x)$$ (ejercicio)

Varias variables : Probabilidades conjuntas

X e Y variables estocásticas sobre un espacio muestral S ,

$X(S) = \{x_1, x_2, \ldots\}$, $Y(S) = \{y_1, y_2, \ldots\}$ $\rightarrow$ "espacio de probabilidades"

$$X(S) \times Y(S) = \{(x_1, y_1), (x_1, y_2), ..., (x_2, y_1), (x_2, y_2), ..., (x_i, y_j), \ldots\} :$$

c/par ordenado (x_i, y_j) $\leftrightarrow$ *probabilidad conjunta* $f(x_i, y_j) = P(X = x_i, Y = y_j)$

vale para variables continuas

distribución para **una** de las variables integrando :

$$f_X(x) = \int \mathrm{d}y \; f(x,y)$$

$\rightarrow$ debe cumplirse $f(x,y) \geq 0$ y $\displaystyle\int\int \mathrm{d}x \; \mathrm{d}y \; f(x,y) = 1$

Probabilidades conjuntas

covarianza de X e Y :

$$\mathrm{cov}(X,Y) = \int\!\!\int \mathrm{d}x\;\mathrm{d}y\;\big(x - \langle X\rangle\big)\,\big(y - \langle Y\rangle\big)\;f(x,y)$$

$$= \int\!\!\int \mathrm{d}x\;\mathrm{d}y\;\;xy\,f(x,y)\;-\;\langle X\rangle\langle Y\rangle$$

$$= \langle X\,Y\rangle - \langle X\rangle\langle Y\rangle$$ (ejercicio)

correlación de X e Y : $\mathrm{cor}(X,Y) = \dfrac{\mathrm{cov}(X,Y)}{\sigma_X\,\sigma_Y}$ (adimensional)

- $\triangleright$ $\mathrm{cor}(X,Y) = \mathrm{cor}(Y,X)$ (ejercicio)
- $\triangleright$ $-1 \leq \mathrm{cor}(X,Y) \leq 1$
- $\triangleright$ $\mathrm{cor}(X,X) = 1\,; \qquad \mathrm{cor}(X,-X) = -1$ (ejercicio)
- $\triangleright$ $\mathrm{cor}(aX+b, cY+d) = \mathrm{cor}(X,Y)$ (siempre que $a, c \neq 0$) (ejercicio)

$\rightarrow$ variables con idéntica distribución de probabilidad pueden tener **diferentes correlaciones**

Probabilidades conjuntas

X e Y independientes : (ejercicio**s**)

- $\triangleright$ $f(x,y) = f_X(x)\, f_Y(y)$
- $\triangleright$ $\langle X\, Y\rangle = \langle X\rangle\langle Y\rangle$
- $\triangleright$ $\mathrm{var}(X+Y) = \mathrm{var}(X) + \mathrm{var}(Y)$
- $\triangleright$ $\mathrm{cov}(X,Y) = 0$

OJO : $\mathrm{cov}(X,Y) = 0 \quad \not\Rightarrow \quad X$ e Y independientes

contamos con $f(x,y)$ y la relación $Z = g(X,Y)$

$$\Rightarrow \quad f_Z(z) = \int\!\!\int \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \delta\big(z - g(x,y)\big)\, f(x,y)$$ (ejercicio)

X e Y independientes : $$f_Z(z) = \int\!\!\int \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \delta\big(z - g(x,y)\big)\, f_X(x)\, f_Y(y)$$

$$\hookrightarrow \qquad \phi_Z(k) = \int\!\!\int \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ e^{i\,k\,g(x,y)}\, f_X(x)\, f_Y(y)$$

en particular, cuando $g(x,y) = x + y \quad \rightarrow \quad \phi_Z(k) = \phi_X(k)\ \phi_Y(k)$ (ejercicio)

Distribución binomial

experimentos con sólo dos resultados posibles , con probabilidades p y q $\quad \big(p+q=1\big)$

N experimentos $\quad \rightarrow \quad$ n_1 y n_2 resultados $\big(n_1+n_2=N\big)$

n_1 experimentos con el primer resultado <u>en un orden determinado</u> $\quad \rightarrow \quad$ probabilidad $p^{n_1}\, q^{n_2}$

si <u>no</u> interesa el orden , la probabilidad para *cualquier* combinación $\big(n_1, n_2\big)$ es

distribución binomial $\qquad P_N(n_1) = \begin{pmatrix} N \\ n_1 \end{pmatrix} p^{n_1}\, q^{n_2}$

distribución normalizada :

$$\sum_{n_1=0}^{N} P_N(n_1) = \sum_{n_1=0}^{N} \begin{pmatrix} N \\ n_1 \end{pmatrix} p^{n_1}\, q^{N-n_1} = (p+q)^N = 1$$

$$\langle n_1 \rangle = \sum_{n_1=0}^{N} n_1 \begin{pmatrix} N \\ n_1 \end{pmatrix} p^{n_1}\, q^{N-n_1} = p\, \frac{\partial}{\partial p} \left[\sum_{n_1=0}^{N} P_N(n_1) \right]$$

$$[\ \ ] = (p+q)^N \quad \Rightarrow \quad \langle n_1 \rangle = p\, N$$

(ejercicio)

Distribución binomial

también puede mostrarse $\langle n_1^2 \rangle = (N\,p)^2 + N\,p\,q$ (ejercicio)

$$\big(\langle n_1 \rangle = p\,N\big) \qquad \hookrightarrow \qquad \sigma_N = \sqrt{N\,p\,q}$$

desviación estándar relativa: $$\frac{\sigma_N}{\langle n_1 \rangle} = \sqrt{\frac{q}{p}}\,\sqrt{\frac{1}{N}}$$

$\dfrac{\sigma_N}{\langle n_1 \rangle}$ chico : cualquier resultado n_1 es muy próximo a $\langle n_1 \rangle = p\,N$

$\hookrightarrow$ a medida que N crece , $\dfrac{n_1}{N} \simeq \dfrac{\langle n_1 \rangle}{N} = p$

Distribución gaussiana

(binomial) N grande y p no muy pequeña $\leftrightarrow$ $p\,N$ también grande

aproximación de Stirling $$\boldsymbol{n! \cong \sqrt{2\pi\,n}\left(\frac{n}{e}\right)^{n}}$$

(válida para $n > 10$) en $P_N(n_1) = \begin{pmatrix} N \\ n_1 \end{pmatrix} p^{n_1}\,q^{n_2}$

Distribución binomial $\rightarrow$ gaussiana

N y n_1 muy grandes : $n! \cong \sqrt{2\pi\, n}\left(\frac{n}{e}\right)^n$ (Stirling) en $P_N(n_1) = \begin{pmatrix} N \\ n_1 \end{pmatrix} p^{n_1}\, q^{n_2}$

$$P_N(n_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\, N}} \exp\Big[- n_1 \ln \frac{n_1}{N} - (N - n_1) \ln \frac{N - n_1}{N} \; + \; + n_1 \ln p + (N - n_1) \ln(1 - p) \Big]$$

(ejercicio)

P_N máximo para $n_1 = p\, N = \langle n_1 \rangle$: desarrollando el exponente de P_N alrededor de $\langle n_1 \rangle$

$$P_N(n_1) = P_N\big(\langle n_1 \rangle\big)\, e^{-\frac{\epsilon^2}{2N\,p\,q} + \mathcal{O}(\epsilon^3)} \qquad \epsilon \equiv n_1 - \langle n_1 \rangle$$

N grande $\Leftrightarrow$ ϵ chico : podemos descartar términos de orden superior al segundo

recordando que $N\,p\,q = \sigma_N^2$ ...

$$\boxed{P_N(n_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_N}\, e^{-\frac{(n_1 - \langle n_1 \rangle)^2}{2\,\sigma_N^2}}}$$

distribución gaussiana : determinada con $\langle n_1 \rangle$ y $\langle n_1^2 \rangle$

Distribución binomial $\rightarrow$ distribución de Poisson

en algunos casos (binomial), cuando $N \to \infty,\ p \to 0$, con $p\,N = a\ (\mathrm{cte}) \ll N$

$\rightarrow$ n_1 **no** es grande $\big($próximo a $\langle n_1 \rangle = p\,N \ll N\big)$

$$\frac{N!}{(N-n_1)!} \approx \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{N-n_1}} \frac{\left(\dfrac{N}{e}\right)^N}{\left(\dfrac{N-n_1}{e}\right)^{N-n_1}} = \frac{N^{n_1}\,e^{-n_1}}{\left(1-\dfrac{n_1}{N}\right)^{N-n_1}} \approx \frac{N^{n_1}\,e^{-n_1}}{e^{-n_1}} = N^{n_1}$$

y (ejercicios)

$$(1-p)^{N-n_1}\,(=q^{n_2}) \approx (1-p)^N = \left(1-\frac{a}{N}\right)^N \to e^{-a}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{P_N(n_1) = \frac{a^{n_1}\,e^{-a}}{n_1!}}$$

distribución de Poisson $\rightarrow$ $\displaystyle\sum_{n_1=0}^{\infty} P_N(n_1) = e^a\,e^{-a} = 1$

completamente determinada con $\langle n_1 \rangle = a$

Distribución binomial : Caminata al azar

movimiento unidimensional con pasos de longitud fija ℓ ,

hacia adelante (probabilidad p) o hacia atrás (probabilidad q)

$\longrightarrow$ tomamos $p = q = 1/2$

N grande de pasos : distrib. probabilidades n_1 pasos hacia adelante $\longrightarrow$ gaussiana

$\big(p\,N$ también es grande$\big)$

desplazamiento neto $m \equiv n_1 - n_2$, y como $n_1 + n_2 = N$, $m = 2n_1 - N$

distribución de probabilidades : m sólo puede valer $-N, -N+2, \ldots, N-2, N$

para incluir valores intermedios (también posibles) $\longrightarrow$ agregamos factor $1/2$ “repartiendo”

$\hookrightarrow$ normalización ✓

$$P_N(m) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\,N}}\, e^{-\frac{m^2}{2N}}$$

(ejercicio)

Distribución binomial : Caminata al azar

$$P_N(m) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\, N}}\, e^{-\frac{m^2}{2N}}$$

longitud de paso ℓ $\quad\rightarrow\quad$ desplazamiento neto real : $x = m\ell$

N pasos $\quad\rightarrow\quad \Delta x = \ell\,\Delta m \quad\Rightarrow\quad$ como $P_N(x)\,\Delta x = P_N(m)\,\Delta m = P_N(m)\,\Delta x/\ell$

$$\hookrightarrow \qquad P_N(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N\ell^2}}\, e^{-\frac{x^2}{2N\ell^2}}$$

n pasos por u / tiempo $\quad\rightarrow\quad N = n\,t$

$$\hookrightarrow \qquad \boxed{P(x,t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}$$

coeficiente de difusión $D = n\,\ell^2/2$

Distribución binomial : Caminata al azar