Termodinàmica Estadística 1: Recordatori de teoria combinatòria

1.1. El nombre t de formes de triar un objecte d'una col·lecció de N objectes diferents (nombre d'individualitats) és t = N.

Imaginem una col·lecció d'objectes (A, B, ..., N). Podem triar qualsevol d'ells; hi ha, per tant, N tries possibles.

1.2. El nombre t de formes de triar dos objectes d'una col·lecció de N objectes diferents (nombre de parelles possibles, si considerem la parella AB diferent de la BA) és t = N (N-1).

Imaginem una col·lecció d'objectes (A, B, ..., N). Podem triar el primer entre qualsevol dels N objectes. Hi ha, per tant, N possibles tries per al primer objecte. Feta la primera tria ens queden (N-1) objectes. Podem triar el segon entre qualsevol dels (N-1) objectes que ens queden.
Per a cadascuna de les N tries del primer objecte hi ha, per tant, (N-1) tries del segon. El nombre total de tries (de parelles possibles) és, llavors, t = N·(N-1).
Adonem-nos que considerem la parella AB diferent de la BA.

1.3. El nombre t de formes de triar tres objectes d'una col·lecció de N objectes diferents (nombre de ternes ordenades possibles) és t = N (N-1)(N-2).

El nombre de possibles parelles és N(N-1). Per a cada parella podem triar el tercer objecte que ens falta per fer la terna entre els (N-2) objectes no utilitzats, cosa que ens dóna un total de N(N-1)(N-2) ternes.

1.4. El nombre t de formes de triar N_i objectes d'una col·lecció de N objectes diferents (nombre de grups ordenats de N_i elements) és t = N (N-1)(N-2)... ($N-N_i+1$).

Per inducció dels anteriors.

1.5. El nombre t de formes de triar N objectes d'una col·lecció de N objectes diferents (permutacions de N elements) és t = N!

Per inducció dels anteriors:
Hi ha N maneres de triar el 1er objecte. Per cadascuna,
Hi ha (N-1) maneres de triar el 2n objecte. Per cadascuna,
Hi ha (N-2) maneres de triar el 3r objecte. Per cadascuna,
Hi ha (N-3) maneres de triar el 4rt objecte. Per cadascuna,
...
Hi ha ($N-N_i$) maneres de triar el (N_i+1)-èsim objecte. Per cadascuna,
...
Hi ha (N-(N-1) = 1 manera de triar el N-èsim objecte.

En total: t = N· (N-1) · (N-2) ·...·3·2·1= N!

2.1. El nombre t de parelles d'objectes que podem formar a partir d'una col·lecció de N objectes diferents (nombre de parelles possibles sense considerar l'ordenació d'aquestes, és a dir, si considerem que AB és igual que BA) és $t = \binom{N}{2}$.

El nombre de parelles XY ordenades és N·(N-1). Si ara considerem que XY és igual que YX, la meitat de parelles són iguals a l'altra meitat (l'ocurrència de parelles XX no és possible, atès que els N elements d'on triem les parelles són diferents), aleshores: $t = \frac{N(N-1)}{2} = \frac{N!}{2!(N-2)!} = \binom{N}{2}$.

Adonem-nos que podem reinterpretar la formació de parelles si considerem que disposem els objectes en una caixa doble:

AB	CDEFGHIJKLMN

A la primera caixa del dibuix anterior tenim la parella AB. Per tenir una altra parella a la primera caixa hem de fer una permutació. Però no totes les permutacions són efectives, així una permutació que no intercanvia elements de la primera i la segon caixa ens deixa la mateixa parella en la primera caixa.

Anomenem t al nombre de permutacions efectives que originen parelles distintes. Per cadascuna de les t permutacions efectives hi ha 2! permutacions a la primera caixa, i per cadascuna d'aquestes hi ha (N-2)! a la segona que no són efectives. Aleshores, el nombre total de permutacions (efectives i no efectives) serà t·2!·(N-2)! Com sabem que aquest nombre és N!, concloem que $t = \frac{N!}{2!(N-2)!} = \binom{N}{2}$.

2.2. El nombre t de maneres de triar N_i objectes, sense importar l'ordenació que tenen, a partir d'una col·lecció de N objectes diferents és $t = \binom{N}{N_i}$.

El nombre de ternes XYZ ordenades és N·(N-1)·(N-2). Si ara considerem que hi ha 3! ordenacions diferents per a cada terna d'objectes, concloem que: $t = \frac{N(N-1)(N-2)}{3!} = \frac{N!}{3!(N-3)!} = \binom{N}{3}$.

El nombre de grups de N_i objectes ordenats és N·(N-1)·(N-2) ... (N-N_i+1). Si ara considerem que hi ha N_i! ordenacions diferents per a cada grup d'objectes, concloem que: $t = \frac{N(N-1)...(N-N_i+1)}{N_i!} = \frac{N!}{N_i!(N-N_i)!} = \binom{N}{N_i}$.

Podem, com abans, reinterpretar la formació de grups i considerar que disposem els objectes a una caixa doble:

ABCDEF	GHIJKLMN

Anomenem t al nombre de permutacions efectives que originen grups distints a la primera caixa. Per cadascuna de les t permutacions efectives hi ha N_i! permutacions a la primera caixa, i per cadascuna d'elles hi ha (N-N_i)! a la segona que no són efectives. Aleshores, el nombre total de permutacions (efectives i no efectives) serà t· N_i!·(N- N_i)!

Com sabem que aquest nombre és N!, concloem que $t = \dfrac{N!}{\mathrm{N_i}!(N-N_i)!} = \dbinom{N}{N_i}$.

3.1. El nombre t de maneres en que podem distribuir N objectes diferents entre r caixes ordenades (distingibles), de manera que posem N_1 a la primera caixa, N_2 a la segona caixa, ..., N_r a la r-èsima caixa és $t = \dfrac{N!}{\prod_i N_i!}$.

Hi ha N·(N-1)·...·(N-N_1+1) maneres de triar els objectes de la primera caixa. Si una volta dins de la caixa l'ordre no és important, hi ha $\dfrac{N(N-1)...(N-N_1+1)}{N_1!}$ possibilitats.

Per cadascuna d'aquestes hi ha $\dfrac{(N-N_1)(N-N_1-1)...(N-N_1-N_2+1)}{N_2!}$ possibilitats a la segona caixa. I així, successivament, fins a la caixa r on sols hi ha una possibilitat: $\dfrac{(N-N_1-N_2-...-N_r+1)(N-N_1-N_2-...-N_r)...\cdot 2\cdot 1}{N_r!} = 1$.

En total, per tant, $t = \dfrac{N!}{\prod_i N_i!}$.

4.1. El nombre t de maneres en que podem distribuir N objectes idèntics (indistingibles) entre g caixes ordenades (distingibles), sense cap altra restricció (pot haver-hi caixes buides) és: $t = \dfrac{(g+N-1)!}{(g-1)!N!}$.

XXX		XX		XXX	

Canviar objectes de caixa equival a permutar objectes (N) i parets de separació entre les caixes (g-1). Imaginem una distribució (com ara la de la figura). El nombre de permutacions «invisibles» associades a aquesta distribució són (g-1)! permutacions de parets i, per cadascuna d'elles, N! permutacions d'objectes. En total N! (g-1)! Aleshores, el nombre total de permutacions d'objectes més parets de separació (N+g-1)! = t· N! (g-1)!, i aleshores, $t = \dfrac{(g+N-1)!}{(g-1)!N!}$.

5.1. El nombre t de maneres en que podem distribuir N objectes diferents (distingibles) entre g caixes ordenades (distingibles) és: $t = g^N$.

El primer objecte es pot posar en cadascuna de les g caixes. Una vegada posat el primer, per al segon tenim igualment g possibilitats d'ubicació i així successivament, aleshores, t = g·g·g·... (N vegades)= g^N.

6. Teorema de Stirling: ln N! ≈ N lnN –N

Una demostració simple pot ser la següent:

$$\ln N! = \sum_1^N \ln x \approx \int_1^N \ln x \, dx = x \ln x - \int_1^N \frac{x}{\mathrm{x}} dx = [x \ln x - x]_1^N = N \ln N - N + 1 \approx N \ln N - N \, .$$

Es pot demostrar, de fet, que $\sqrt{2\pi}\; N^{N+1/2} e^{-N} < N! < \sqrt{2\pi}\; N^{N+1/2}\; e^{-N+\frac{1}{12N}}$, cosa que vol dir que $N! = \sqrt{2\pi}\; N^{N+1/2}\; e^{-N+\frac{x}{12N}}$ amb $0<x<1$. Com N és gran i x petit, podem aproximar molt raonablement $e^{\frac{x}{12N}} \approx 1$ i calcular (el límit inferior d')aquest logaritme: $\ln N! = N \ln N - N + \ln\sqrt{2\pi N}$.

Si teniu curiositat sobre com calcular *N!* amb precisió podeu mirar, per exemple, G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicist*, Academic Press, Nova York, 1985, pàg. 555 i següents.

La versió menys exacta, $\ln N! \approx N \ln N - N$, és a dir, $N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$, serà l'utilitzada al llarg del curs, per haver demostrat tenir una precisió suficient per als nostres objectius. Fixem-nos que la fórmula anterior aproxima el producte de N números creixents (1·2·3·...·N) pel producte de N números idèntics (N/e)· (N/e)· (N/e)·... (N/e).

Resum:
Cal adonar-se que tot el que s'ha desenvolupat en combinatòria deriva formalment tan sols de dos conceptes: que el nombre de permutacions de N objectes diferents és N! i que les maneres de triar un grup ordenat de N_i elements a partir de N objectes diferents és N ·(N-1)·(N-2)·...·($N-N_i+1$). Si hi afegim la fórmula de Stirling, $\ln N! \approx N \ln N - N$, a açò, exhaurim la lliçó.

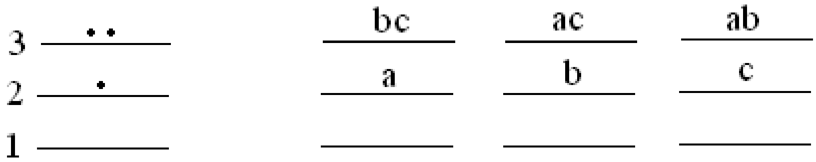
Exercicis

1. Calculeu el nombre de permutacions «visibles» en el conjunt (a, a, a, b, b, c, d, d, d, e, f, g).
Solució: t =12!/(3! 2! 3!)= 6.652.800.

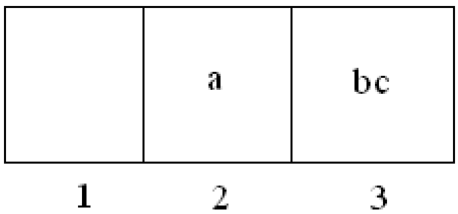
2. Calculeu el nombre de parelles ordenades distintes en el conjunt (a, a, a, b, b, c, d, d, d, e, f, g).
Sol.: Hi ha tres parelles repetides (aa, bb, dd). Sense considerar l'ordenació dins de la parella, hi ha 7·6/2 = 21 parelles d'objectes diferents. Aleshores, el nombre de parelles ordenades distintes és t = 21*2+3 = 45.

3. Calculeu el nombre de ternes ordenades distintes en el conjunt (a, a, a, b, b, c, d, d, d, e, f, g).
Sol.: Hi ha dues ternes d'un únic element (aaa, ddd). Hi ha 7·6·5 = 210 ternes ordenades sense cap element repetit. Sense considerar l'ordenació, hi ha 6 ternes diferents tipus «xxy» per cada parella xx (cadascuna dels quals genera 3 ordenacions diferents. Hi ha, per tant, 6·3 = 18 possibles). Com hi ha 3 parelles repetides en trobem 18·3 = 54.
En total t = 210+54+2 = 266.

4. Considereu un sistema format per tres molècules distingibles (a, b, c) i independents. Cada molècula d'aquestes pot tenir energia 1, 2 o 3 ue (unitat arbitrària d'energia). Si l'energia del sistema és 8 ue, de quantes maneres el sistema pot assolir aquesta energia?
Sol.: L'única manera de sumar 8 és 3+3+2. Aleshores cal que una parella de molècules tinga 6 ue i a la molècula que queda li assignarem 2 ue. El nombre de parelles diferents que podem triar (fixem-nos que no importa l'ordenació en la parella, atès que totes dues tindran 3 ue) és t = 3·2/2=3, amb la qual cosa la solució al problema és 3.



Una altra manera de resoldre-ho és fer el càlcul del nombre de maneres en que podem ordenar les molècules a les caixes 2 i 3, de manera que la caixa 2 tinga una molècula i la 3 en tinga dues, entenem que l'ordenació dins de la caixa és irrellevant. En triar quina molècula va a la caixa 2, hem fixat la parella que va a la caixa 3; aleshores, com hi ha tres molècules, hi ha tres possibles eleccions per a la caixa 2.



5. Comproveu que $\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}...\sum_{p=1}^{n} e^{i+j+k+...+p} = \left(\sum_{p=1}^{n} e^{i}\right)^{K}$, on K és el nombre de sumatoris.

6. Comproveu que $\sum_{i=1}^{n}(f_i + g_i) = \sum_{i=1}^{n} f_i + \sum_{i=1}^{n} g_i$.

7. Calculeu $\sum_{i=1}^{10} 2$.

8. Obteniu el valor numèric de $\dfrac{\ln \prod_i (f_i)^{x_i}}{\sum_i x_i \ln f_i}$.

9. Substitució de sumes per integrals: (a) demostreu que $\sum_{i=0}^{\infty} e^{-ia} = \dfrac{1}{1-e^{-a}}$; (b) aproxima aquesta suma per l'integral $\int_0^{\infty} e^{-xa}dx = \dfrac{1}{a}$; (c) En quines condicions la substitució és raonable?

Sol.: Si desenvolupem en sèrie Taylor $e^{-a} = 1 - a + \frac{1}{2}a^2 - \frac{1}{3!}a^3 + ...$ veiem que en la mesura que $e^{-a} \approx 1 - a$, és a dir que la constant a siga petita, la substitució del sumatori per la integral està justificada.