6.8.12. ϵ_0, ϵ_1, $(\epsilon_1 > \epsilon_0)$ → niveles de energía. (no degenerados)

Si n_0 es la cantidad de partículas en el estado ϵ_0 y n_1 es la cantidad de partículas en el estado ϵ_1.

$$E_T = n_0 \epsilon_0 + n_1 \epsilon_1$$
$$N = n_0 + n_1$$

a). El número de micro-estados o configuraciones posibles es la cantidad de formas de permutar las N partículas, teniendo en cuenta que una de ellas se repite n_0 veces y la otra se repite n_1 veces. Este cuenta todas las maneras de asignar partículas a los niveles de energía considerando que las partículas son distinguibles. Por lo tanto, el orden importa.

Por lo tanto, se puede considerar el sistema como una agrupación con N elementos, en el que un elemento se repite n_0 veces y el otro se repite n_1 veces y $N = n_0 + n_1$.

Por lo que, para calcular el número de permutaciones tomando en cuenta los elementos repetidos, se usa la fórmula para permutaciones con repetición, la cual se basa en el principio multiplicativo:

$$P^{n}_{n_1, n_2, \ldots n_j} = \frac{n!}{n_1! \, n_2! \cdots n_j!}$$

$$\Omega(N, n_0, n_1) = P^{N}_{n_0, n_1} = \frac{N!}{n_0! \, n_1!}$$

b). $S(N, n_0) = k_B \ln(\Omega)$, $\ln(N!) \approx N\ln(N) - N$

$$S(N, n_0, n_1) = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln\left(\frac{N!}{n_0! \, n_1!}\right)$$
$$= k_B\left(\ln(N!) - \ln(n_0!) - \ln(n_1!)\right)$$
$$= k_B\left\{[N\ln(N) - N] - [n_0 \ln(n_0) - n_0] - [n_1 \ln(n_1) - n_1]\right\}$$

$$= K_B\{N\ln(N) - N - n_0\ln(n_0) - n_1\ln(n_1) + (n_0+n_1)\}$$

$$= K_B\left[N\ln(N) - N + N - \sum_{i=0}^{1} n_i\ln(n_i)\right]$$

$$\boxed{S(N,n_0,n_1) = K_B\left[N\ln(N) - \sum_{i=0}^{1} n_i\ln(n_i)\right]}$$

c). $x = \dfrac{n_1}{N} = \dfrac{n_1(\epsilon_1-\epsilon_0)}{N(\epsilon_1-\epsilon_0)} = \dfrac{(n_1\epsilon_1+n_0\epsilon_0) - n_0\epsilon_0 - n_1\epsilon_0}{N(\epsilon_1-\epsilon_0)}$

$$x = \frac{E_T - \epsilon_0(n_1+n_0)}{N(\epsilon_1-\epsilon_0)} \longrightarrow x = \frac{E_T - N\epsilon_0}{N(\epsilon_1-\epsilon_0)}$$

$x = \dfrac{n_1}{N} \rightarrow n_1 = Nx \;,\; n_0 = N - n_1$

$S(N,n_0,n_1) = k_B\left[N\ln(N) - \sum_{i=0}^{1} n_i\ln(n_i)\right]$

$= k_B\left[N\ln(N) - n_1\ln(n_1) - n_0\ln(n_0)\right]$

Reemplazar: $n_1 = Nx$ y $n_0 = N - n_1$

$= k_B\left[N\ln(N) - Nx\ln(Nx) - (N-n_1)\ln(N-n_1)\right]$

$= -k_B N\left[x\ln(Nx) - \ln(N) + \left(\frac{N-n_1}{N}\right)\ln(N-n_1)\right]$

$\dfrac{N-n_1}{N} = 1 - \dfrac{n_1}{N} = 1 - x$

$= -k_B N\left[x(\ln(N)+\ln(x)) - \ln(N) + (1-x)\ln(N-n_1)\right]$

$= -k_B N\left[x\ln(x) + x\ln(N) - \ln(N) + (1-x)\ln(N-n_1)\right]$

$= -k_B N\left[x\ln(x) + \ln(N)(x-1) + (1-x)\ln(N-n_1)\right]$

$= -k_B N\left[x\ln(x) + (1-x)\ln(N-n_1) - (1-x)\ln(N)\right]$

$= -k_B N\left[x\ln(x) + (1-x)\left[\ln(N-n_1) - \ln(N)\right]\right]$

$1 - x = \dfrac{N-n_1}{N}$

$\ln(1-x) = \ln\left(\dfrac{N-n_1}{N}\right) = \ln(N-n_1) - \ln(N)$

$= -k_B N\left[x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)\right]$

por lo tanto,

$$S(N,x) = -K_B N\left[x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)\right]$$

Con

$$x = \frac{n_1}{N} = \frac{E_T - N\varepsilon_0}{N(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}$$

d). gráfica hecha en colab

e). Recall:

① $S(N,x) = -K_B N\left[x\ln(x) + (1-x)\ln(1-x)\right]$

$$x = \frac{E - N\varepsilon_0}{N(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)} = \frac{E - N\varepsilon_0}{N\Delta E} = \frac{E}{N\Delta E} - \frac{N\varepsilon_0}{N\Delta E}$$

② $x = \dfrac{E}{N\Delta E} - \dfrac{\varepsilon_0}{\Delta E}$

③ $\dfrac{1}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial E}\right)_N = \left(\dfrac{\partial S}{\partial x}\right)_N \left(\dfrac{\partial x}{\partial E}\right)_N$

- $\dfrac{\partial S}{\partial x} = -K_B N\left\{\left[\ln(x) + \dfrac{x}{x}\right] + \left[(-1)\ln(1-x) - \dfrac{1-x}{1-x}\right]\right\}$

$$= -K_B N\left\{\left[\ln(x) \cancel{+1}\right] + \left[\ln\left(\frac{1}{1-x}\right) \cancel{-1}\right]\right\}$$

$$= -K_B N\left\{\ln(x) + \ln\left(\frac{1}{1-x}\right)\right]$$

$$\frac{\partial S}{\partial x} = -K_B N \ln\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

- $\dfrac{\partial x}{\partial E} = \dfrac{1}{N\Delta E} - 0 = \dfrac{1}{N\Delta E}$

$\hookrightarrow \dfrac{1}{T} = -\dfrac{K_B N \ln\left(\frac{x}{1-x}\right)}{N\Delta E} \rightarrow \dfrac{\Delta E}{T K_B} = \ln\left(\dfrac{1-x}{x}\right)$

$\hookrightarrow e^{\frac{\Delta E}{K_B T}} = \dfrac{1}{x} - 1 \rightarrow \dfrac{1}{x} = e^{\frac{\Delta E}{K_B T}} + 1 \rightarrow x = \dfrac{1}{e^{\Delta E/K_B T} + 1}$ ▨

$\hookrightarrow \chi(T) = \dfrac{1}{e^{\frac{\Delta E}{K_B T}} + 1}$, $\Delta E = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$

f). $\lim\limits_{T \to \infty} \dfrac{1}{e^{\frac{\Delta E}{K_B T}} + 1} = \dfrac{1}{e^0 + 1} = \underline{\underline{\dfrac{1}{2}}}$

Cuando $T \to \infty$, $\chi \to 1/2$

$\lim\limits_{T \to 0} \dfrac{1}{e^{\frac{\Delta E}{K_B T}} + 1} = \underline{\underline{0}}$ } cuando $T \to 0$, $\chi \to 0$.

Como cuando $T \to \infty$, $\chi \to \frac{1}{2}$, entonces la siguiente igualdad es cierta.

$$\underline{\lim_{T \to \infty}} S(N, \chi) = \lim_{\chi \to 1/2} S(N, \chi)$$

$$\lim_{x \to 1/2} S(N, X) = \lim_{x \to 1/2} \left(-K_B N \left[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x) \right]\right)$$

$$= -K_B N \left\{ \tfrac{1}{2} \ln(\tfrac{1}{2}) + (1 - \tfrac{1}{2}) \ln(1 - \tfrac{1}{2}) \right\}$$

$$= -K_B N \left\{ \tfrac{1}{2} \ln(\tfrac{1}{2}) + \tfrac{1}{2} \ln(\tfrac{1}{2}) \right\} = -K_B N \left(\ln(\tfrac{1}{2}) \right)$$

$$\hookrightarrow = K_B N \ln(2) \; \blacksquare$$

$$\underline{\lim_{T \to \infty}} S(T) = K_B N \ln(2)$$

---

g). $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_F}{V_0}\right) = N K_B \ln\left(\frac{V_F}{V_0}\right) \rightarrow$ Cambio de entropía para un gas al expandirse. (este caso)

$\left.\begin{matrix} V_0 = V \\ V_F = 2V \end{matrix}\right\}$ $\Delta S = N K_B \ln\left(\frac{2V}{V}\right) = N K_B \ln(2)$

$\Delta S = K_B N \ln(2)$

Se puede observar que el cambio de entropía en este caso es exactamente igual a la Entropía en el caso anterior (matemáticamente). Esto se puede deber a que en el caso de la expansión isotérmica las partículas ganan acceso al doble de volumen en el espacio. esta proporción de $V_F/V_0 = 2$ es la que introduce el factor de $\ln(2)$.

Por el otro lado, en el caso de la temperatura infinita, ambos niveles de energía son igualmente probables, por lo que la accesibilidad relativa también aumenta y añade un factor de $\ln(2)$ a la fórmula.

En ambos sistemas se ve reflejado un incremento en la accesibilidad a nuevos microestados.