

Mechanika statystyczna

Krzysztof Golec–Biernat
Instytut Fizyki Jądrowej PAN

(16 czerwca 2024)

Wersja robocza nie do dystrybucji

Kraków
2022-23

Spis treści

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Zespół kanoniczny | 5 |
| 1.1 | Rozkład Boltzmannna | 5 |
| 1.2 | Średnia energia | 8 |
| 1.3 | Entropia Gibbsa | 8 |
| 2 | Termodynamika równowagowa | 10 |
| 2.1 | Entropia a energia | 10 |
| 2.2 | Pierwsza zasada termodynamiki | 11 |
| 2.3 | Równanie stanu | 12 |
| 2.4 | Energia swobodna | 12 |
| 3 | Druga zasada termodynamiki | 14 |
| 3.1 | Entropia względna | 14 |
| 3.2 | Druga zasada dla rozkładu kanonicznego | 15 |
| 3.3 | Druga zasada dla rozkładu mikrokanonicznego | 16 |
| 4 | Zastosowania | 17 |
| 4.1 | dS jako różniczka zupełna | 17 |
| 4.2 | Zmiany entropii | 18 |
| 4.3 | Przykłady procesów termodynamicznych | 20 |
| 4.4 | Liczba cząstek jako parametr zewnętrzny | 21 |
| 4.5 | Zmiana entropii i energii | 22 |
| 5 | Wielki zespół kanoniczny | 24 |
| 5.1 | Rozkład Boltzmannna | 24 |
| 5.2 | Średnia energia, liczba cząstek w układzie | 26 |
| 5.3 | Średnia entropia układu | 27 |
| 5.4 | Termodynamika układu cząstek | 27 |
| 5.5 | Potencjał Ω | 29 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 6 | Gazy doskonałe | 30 |
| 6.1 | Cząstki nierozróżnialne | 30 |
| 6.2 | Wielka funkcja rozdziału | 31 |
| 6.3 | Funkcje termodynamiczne gazu doskonałego | 32 |
| 6.4 | Potencjał Ω | 34 |
| 7 | Statystyki kwantowe | 36 |
| 7.1 | Fermiony i bozony | 36 |
| 7.2 | Funkcje termodynamiczne | 37 |
| 7.3 | Rozkład Fermiego-Diraca | 38 |
| 7.4 | Rozkład Bosego-Einsteina | 38 |
| 7.5 | Fluktuacja liczby cząstek | 39 |
| 7.6 | Równanie stanu | 41 |
| A | Uwagi na temat entropii | 43 |
| A.1 | Entropia rozkładu dyskretnego | 43 |
| A.2 | Pewna nierówność | 44 |
| A.3 | Entropia rozkładu ciągłego | 44 |

Rozdział 1

Zespół kanoniczny

1.1 Rozkład Boltzmannna

Rozważmy n układów o tej samej objętości V oraz tej samej liczbie N takich samych cząstek. Połączmy te układy tak by mogły wymieniać między sobą energię w ten sposób, że całkowita energia całego układu E pozostaje stała. Układy te nie mogą wymieniać między sobą cząstek, a więc liczba N pozostaje stała dla każdego układu. Układ całkowity nazywamy **zespołem Gibbsa**.

Chcemy odpowiedzieć na pytanie jaki jest rozkład energii pomiędzy układami z zespołu Gibbsa po osiągnięciu równowagi, gdy przestają wymieniać energię między sobą. W tym celu oznaczmy przez q stany, w których mogą znajdować się układy, a przez E_q ich energie w takich stanach. Załóżmy, że mamy n_q układów znajdujących się w stanie q . Zachodzi więc relacja

$$\sum_q n_q = n = \text{const} \quad (1.1)$$

Ponadto, zachowanie całkowitej energii układów E prowadzi do drugiej relacji

$$\sum_q n_q E_q = E = \text{const} \quad (1.2)$$

Potraktujmy układ Gibbsa jako **zespół mikrokanoniczny**. Makrostanem dla tego zespołu jako ciąg

$$(n_1, n_2, \dots, n_q, \dots) \quad (1.3)$$

określający ile układów zespołu Gibbsa n_q jest w stanach poszczególnych q . Chcemy odpowiedzieć na pytanie ile wynosi liczba **mikrostanów** Γ dla danego makrostanu (1.3), tzn. ile wynosi liczba różnych przyporządkowań n układów zespołu Gibbsa do

stanów q ? Ponieważ **układy są rozróżnialne**, liczba ta wynosi

$$\Gamma = \binom{n}{n_1} \binom{n-n_1}{n_2} \binom{n-n_1-n_2}{n_3} \dots \quad (1.4)$$

Korzystając ze wzoru

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad (1.5)$$

otrzymujemy

$$\Gamma = \frac{n!}{n_1! n_2! n_3! \dots} = \frac{n!}{\prod_q n_q!} \quad (1.6)$$

Podkreślmy, że występujący tu iloczyn jest iloczynem po stanach q , a nie po wartościach energii. Może więc istnieć wiele stanów q o tej samej energii E_q .

Zakładamy, że w tak określonym zespole prawdopodobieństwo wystąpienia każdego mikrostanu jest **takie same**. Stąd wartość entropii Boltzmana zespołu dla danego makrostanu (1.3)

$$S = \ln \Gamma = \ln \left(\frac{n!}{\prod_q n_q!} \right) \quad (1.7)$$

gdzie przyjęliśmy układ jednostek, w którym stała Boltzmana $k = 1$. Korzystając z własności logarytmu otrzymujemy

$$S = \ln n! - \sum_q \ln n_q! \quad (1.8)$$

Zakładając, że $X = n, n_q \gg 1$, wykorzystamy wzór Stirlinga

$$\ln X! \approx X \ln X - X \quad (1.9)$$

co prowadzi do entropii

$$S = (n \ln n - n) - \sum_q (n_q \ln n_q - n_q) \quad (1.10)$$

Stosując więź (1.1) dostajemy

$$S = n \ln n - \sum_q n_q \ln n_q \quad (1.11)$$

Maksymalizując S przy zachowaniu więzów (1.1) i (1.2) otrzymamy najbardziej prawdopodobny rozkład układów w zespole Gibbsa. Uwzględnianie więzów następuje przez wprowadzenie czynników Lagrange'a, α i β ,

$$S = n \ln n - \sum_q n_q \ln n_q - \alpha \sum_q n_q - \beta \sum_q n_q E_q \quad (1.12)$$

Wariując po liczbie układów n_q otrzymujemy

$$\delta S = - \sum_q \delta n_q (\ln n_q + 1 + \alpha + \beta E_q) = 0 \quad (1.13)$$

Traktując wariacje δn_q jako niezależne, otrzymujemy

$$\ln n_q + 1 + \alpha + \beta E_q = 0 \quad (1.14)$$

co prowadzi do

$$n_q = e^{-(\alpha+1)} e^{-\beta E_q} \quad (1.15)$$

Wiąż (1.1) pozwala wyznaczyć pierwszy czynnik w iloczynie,

$$\sum_q n_q = e^{-(\alpha+1)} \sum_q e^{-\beta E_q} = n \quad (1.16)$$

co daje

$$e^{-(\alpha+1)} \equiv \frac{n}{\sum_q e^{-\beta E_q}} \quad (1.17)$$

Podstawiając ten wynik do (1.15) otrzymujemy

$$n_q = \frac{n}{Z} e^{-\beta E_q} \quad (1.18)$$

gdzie stała Z nazywana jest funkcją rozdziału

$$\boxed{Z = \sum_q e^{-\beta E_q}} \quad (1.19)$$

Wielkość

$$p_q = \frac{n_q}{n} \quad (1.20)$$

to prawdopodobieństwo, że układ znajduje się w stanie q dla najbardziej prawdopodobnego rozkładu układów w zespole Gibbsa.

Otrzymujemy więc rozkład prawdopodobieństwa Boltzmanna

$$\boxed{p_q = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_q}} \quad (1.21)$$

który jest unormowany do jedynki

$$\sum_q p_q = 1 \quad (1.22)$$

W sumowaniu po stanach q w funkcji rozdziału (1.19) nie jest uwzględniany wiąz dla energii (1.2). Służy on natomiast do wyznaczenia czynnika Lagrange'a β w rozkładzie Boltzmanna.

1.2 Średnia energia

Po podzieleniu przez n obu stron (1.2),

$$E = \sum_q n_q E_q, \quad (1.23)$$

otrzymujemy wyrażenie na **średnią energię układu** w zespole Gibbsa

$$\boxed{U \equiv \frac{E}{n} = \sum_q p_q E_q} \quad (1.24)$$

U jest wielkością zadaną dla zespole Gibbsa, gdyż ustalone są stała energia zespole E oraz stała liczba n układów w zespole.

Podstawiając za p_q rozkład Boltzmanna dostajemy

$$U = \frac{1}{Z} \sum_q E_q e^{-\beta E_q} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_q e^{-\beta E_q} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (1.25)$$

i ostatecznie

$$\boxed{U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}} \quad (1.26)$$

Obliczając funkcje rozdziału $Z = Z(\beta)$ i korzystając z powyższego wzoru otrzymujemy relację funkcyjną $U = U(\beta)$, skąd po jej odwróceniu dostajemy

$$\beta = \beta(U) \quad (1.27)$$

Czynnik Lagrange'a β jest więc funkcją średniej energii układu w zespole Gibbsa.

1.3 Entropia Gibbsa

Podstawiając $n_q = p_q n$ do wzoru (1.11) na entropię zespole Gibbsa,

$$S = n \ln n - \sum_q n_q \ln n_q, \quad (1.28)$$

dostaniemy

$$\begin{aligned} S &= n \ln n - \sum_q p_q n (\ln p_q + \ln n) \\ &= n \ln n \left(1 - \sum_q p_q\right) - n \sum_q p_q \ln p_q \end{aligned} \quad (1.29)$$

Korzystając z warunku unormowania prawdopodobieństwa do jedynki otrzymamy

$$S = -n \sum_q p_q \ln p_q \quad (1.30)$$

Stąd **średnia entropia układu** w zespole nazywana **entropią Gibbsa**

$$\boxed{\bar{S} \equiv \frac{S}{n} = - \sum_q p_q \ln p_q} \quad (1.31)$$

Rozkład prawdopodobieństwa w powyższym wzorze jest rozkładem Boltzmann (1.21), jakkolwiek można przyjąć, że powyższy wzór definiuje entropię S dowolnego rozkładu prawdopodobieństwa p_q .

Ze wzoru Boltzmann (1.21) wynika

$$\ln p_q = -(\beta E_q + \ln Z) \quad (1.32)$$

i po podstawieniu do (1.31), otrzymujemy

$$\begin{aligned} \bar{S} &= \sum_q p_q (\beta E_q + \ln Z) \\ &= \beta \sum_q p_q E_q + \left(\sum_q p_q \right) \ln Z \end{aligned}$$

Wykorzystując warunek unormowania prawdopodobieństwa do jedynki, dostajemy

$$\bar{S} = \beta U + \ln Z \quad (1.33)$$

Stąd z (1.26) wynika

$$\bar{S} = -\beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \ln Z \quad (1.34)$$

co ostatecznie prowadzi do wzoru

$$\boxed{\bar{S} = \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z} \quad (1.35)$$

Podkreślmy, że wynik ten wyprowadziliśmy wykorzystując rozkład Boltzmann (1.32).

Rozdział 2

Termodynamika równowagowa

2.1 Entropia a energia

Załóżmy, że układ termodynamiczny może znajdować się w stanach q z prawdopodobieństwem p_q danym wzorem Boltzmanna

$$p_q = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_q}, \quad Z = \sum_q e^{-\beta E_q} \quad (2.1)$$

Średnia energia układu $U = \overline{E}$ jest dana wzorem

$$U = \sum_q p_q E_q \quad (2.2)$$

natomiast średnia entropia $S \equiv \overline{S}$ jest dana wzorem Gibbsa

$$S = - \sum_q p_q \ln p_q \quad (2.3)$$

Obliczmy zmianę energii

$$dU = \sum_q (E_q dp_q + p_q dE_q) \quad (2.4)$$

Podobnie dla zmiany entropii mamy

$$dS = - \sum_q (\ln p_q + 1) dp_q \quad (2.5)$$

Korzystając z warunku stałości unormowania prawdopodobieństwa,

$$\sum_q dp_q = 0 \quad (2.6)$$

otrzymujemy wzór prawdziwy dla dowolnego rozkładu prawdopodobieństwa

$$dS = - \sum_q \ln p_q dp_q \quad (2.7)$$

Podstawiając wzór dla rozkład Boltzmana,

$$\ln p_q = -(\beta E_q + \ln Z), \quad (2.8)$$

znajdujemy

$$dS = \sum_q (\beta E_q + \ln Z) dp_q = \beta \sum_q E_q dp_q \quad (2.9)$$

gdzie ponownie wykorzystaliśmy warunek (2.6). Tak więc

$$\sum_q E_q dp_q = T dS \quad (2.10)$$

gdzie zdefiniowaliśmy temperaturę układu

$$T = \frac{1}{\beta} \quad (2.11)$$

Po podstawieniu do (2.4) otrzymujemy

$$dU = T dS + \sum_q p_q dE_q \quad (2.12)$$

2.2 Pierwsza zasada termodynamiki

Zakładając, że energie stanów są funkcją objętości układu,

$$E_q = E_q(V) \quad (2.13)$$

drugi człon we wzorze (2.12) możemy zapisać w postaci

$$\sum_q p_q dE_q = \left(\sum_q p_q \frac{dE_q}{dV} \right) dV \quad (2.14)$$

Definiując ciśnienie parcjalne stanu q ,

$$P_q = - \frac{dE_q}{dV}, \quad (2.15)$$

Definiując średnie ciśnienie w układzie

$$P = \sum_q p_q P_q = - \sum_q p_q \frac{dE_q}{dV} \quad (2.16)$$

otrzymujemy

$$\sum_q p_q dE_q = - \left(\sum_q p_q P_q \right) dV \equiv -P dV \quad (2.17)$$

Po podstawieniu do (2.12) otrzymujemy **pierwszą zasadę termodynamiki**

$$\boxed{dU = TdS - PdV} \quad (2.18)$$

Traktując S i V jako zmienne niezależne otrzymujemy energię jako funkcję tych zmiennych:

$$U = U(S, V) \quad (2.19)$$

Ponieważ U jest różniczką zupełną, otrzymujemy

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (2.20)$$

2.3 Równanie stanu

Średnie ciśnienie w układzie zdefiniowane wzorem (2.16),

$$P = - \sum_q p_q \frac{dE_q}{dV} \quad (2.21)$$

jest funkcją temperatury oraz objętości, gdyż

$$p_q = p_q(T, V), \quad E_q = E_q(V) \quad (2.22)$$

Stąd w ogólności otrzymujemy równanie stanu

$$\boxed{P = P(T, V)} \quad (2.23)$$

2.4 Energia swobodna

Zwykle w eksperymentach mamy do czynienia z temperaturą T i objętością V jako kontrolowanymi parametrami. Dlatego wygodnie jest wprowadzić pojęcie energii swobodnej F , zdefiniowanej wzorem

$$F = U - TS \quad (2.24)$$

Licząc różniczkę F otrzymujemy

$$dF = dU - SdT - TdS, \quad (2.25)$$

co po wykorzystaniu (2.18) daje pierwszą zasadę termodynamiki w postaci

$$\boxed{dF = -SdT - PdV} \quad (2.26)$$

Traktując T i V jako zmienne niezależne, energia swobodna jest funkcją tych zmiennych

$$F = F(T, V) \quad (2.27)$$

Ponieważ F jest różniczką zupełną, dostajemy

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (2.28)$$

Znajomość energii swobodnej pozwala więc obliczyć entropię:

$$S = S(T, V) \quad (2.29)$$

oraz znaleźć równanie stanu układu:

$$P = P(T, V) \quad (2.30)$$

Rozdział 3

Druga zasada termodynamiki

3.1 Entropia względna

Rozważmy dwa dyskretne i unormowane rozkłady prawdopodobieństwa p_q oraz r_q , określonej na tej samej przestrzeni stanów q . Dla obu rozkładów zachodzi

$$0 < p_q, r_q \leq 1 \quad (3.1)$$

oraz

$$\sum_q p_q = \sum_q r_q = 1 \quad (3.2)$$

Entropia względna rozkładu r_q względem rozkładu p_q jest zdefiniowana jako

$$S(r||p) = \sum_q r_q \ln(r_q/p_q) \quad (3.3)$$

Pokażemy, że

$$S(r||p) \geq 0 \quad (3.4)$$

Oba rozkłady spełniają warunki dla relacji (A.6) z Dodatku A,

$$y \ln(y/x) \geq (y-x), \quad x > 0 \quad y \geq 0, \quad (3.5)$$

Stąd

$$r_q \ln(r_q/p_q) \geq (r_q - p_q) \quad (3.6)$$

tak więc

$$S(r||p) = \sum_q r_q \ln(r_q/p_q) \geq \sum_q (r_q - p_q) = \sum_q r_q - \sum_q p_q = 1 - 1 = 0 \quad (3.7)$$

Drugą własnością entropii względnej jest stwierdzenie, że

$$S(r||p) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \forall q; r_q \neq 0, \quad r_q = p_q \quad (3.8)$$

Rzeczywiście, z warunku $S(r||p) = 0$ wynika przy założeniu, że $r_q \neq 0$:

$$\sum_q r_q \ln(r_q/p_q) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \forall q, \ln(r_q/p_q) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \forall q, r_q = p_q \quad (3.9)$$

3.2 Druga zasada dla rozkładu kanonicznego

Policzmy energię swobodną (2.24) dla rozkładu Boltzmanna (2.1). Podstawiając wyrażenia (2.2) i (2.3), otrzymujemy:

$$F = \sum_q p_q (E_q + T \ln p_q) \equiv F_B \quad (3.10)$$

Z (2.1) wynika

$$\ln p_q = -\frac{E_q}{T} - \ln Z, \quad (3.11)$$

co po podstawieniu do (3.10) daje

$$\boxed{F_B = -T \ln Z} \quad (3.12)$$

Pokażemy, że energia swobodna F dla układu termodynamicznego w stanie równowagi przyjmuje minimalną dla rozkładu Boltzmanna: $F = F_B$. W tym celu koncentrujemy się na jednym układzie z zespołu Gibbsa, który pozostaje w kontakcie termicznym z pozostałymi układami (otoczeniem), które mają temperaturę T . Niech r_q będzie dowolnym rozkładem prawdopodobieństwa występowania wybranego układu w stanie q . Definiujemy średnią energię i entropię Gibbsa dla tego rozkładu:

$$U_r = \sum_q r_q E_q, \quad S_r = -\sum_q r_q \ln r_q \quad (3.13)$$

co prowadzi do następującej energii swobodnej:

$$F_r = U_r - T S_r = \sum_q r_q (E_q + T \ln r_q) \quad (3.14)$$

Policzmy entropię względną rozkładu r_q względem rozkładu Boltzmanna p_q ,

$$S(r||p) = \sum_q r_q \ln(r_q/p_q) = \sum_q r_q \ln r_q - \sum_q r_q \ln p_q \quad (3.15)$$

Podstawiając wzór na entropię S_r oraz wykorzystując (3.11), dostaniemy

$$S(r||p) = -S_r + \sum_q r_q (\ln Z + E_q/T) = -S_r + \ln Z + \frac{U_r}{T} \quad (3.16)$$

co prowadzi po wykorzystaniu definicji F_r oraz (3.12) do relacji

$$S(r||p) = \frac{F_r - F_B}{T} \geq 0 \quad (3.17)$$

Tak więc, dla każdego rozkładu prawdopodobieństwa r_q mamy

$$\boxed{F_r \geq F_B} \quad (3.18)$$

Energia swobodna dla rozkładu Boltzmanna F_B jest minimalną wartością energii swobodnej dla układu w staniu równowagowym. Jest to sformułowanie drugiej zasady termodynamiki dla układów pozostających w kontakcie cieplnym z otoczeniem o temperaturze T .

3.3 Druga zasada dla rozkładu mikrokanonicznego

Rozważmy na koniec rozkład jednostajny dla układu o N stanach,

$$p_q = \frac{1}{N}, \quad (3.19)$$

Odpowiada to sytuacji, w której wszystkie układy zespołu Gibbsa są izolowane od siebie. Energia każdego z nich jest taka sama i nie zmienia się w czasie. Taki układ zespołów Gibbsa nazywamy układem **mikrokanonicznym**.

Wtedy entropia względna rozkładu r_q względem rozkładu jednorodnego p_q to:

$$S(r||p) = \sum_q r_q \ln(r_q/p_q) = \sum_q r_q \ln r_q + \sum_q r_q \ln N = -S_r + \ln N \quad (3.20)$$

Wielkość

$$S_B = \ln N \quad (3.21)$$

to entropia Boltzmanna układu mikrokanonicznego, dla którego wszystkie mikrostan są równie prawdopodobne. Tak więc

$$S(r||p) = S_B - S_r \geq 0 \quad (3.22)$$

Otrzymujemy więc drugą zasadę termodynamiki w formie: dla każdego rozkładu r_q

$$\boxed{S_B \geq S_r} \quad (3.23)$$

Entropia Boltzmanna S_B jest więc maksymalną wartością entropii, do której dąży układ izolowany osiągając stan równowagi termodynamicznej.

Rozdział 4

Zastosowania

4.1 dS jako różniczka zupełna

Pokażemy explicite, że

$$dS = - \sum_q \ln p_q dp_q \quad (4.1)$$

jest różniczka zupełną dla dowolnego rozkładu prawdopodobieństwa $p_q = p_q(T, V)$.
Policzmy różniczkę

$$dp_q = \frac{\partial p_q}{\partial T} dT + \frac{\partial p_q}{\partial V} dV \quad (4.2)$$

Po podstawieniu do (4.1) dostajemy

$$dS = - \sum_q \left[\ln p_q \left(\frac{\partial p_q}{\partial T} \right) \right] dT - \sum_q \left[\ln p_q \left(\frac{\partial p_q}{\partial V} \right) \right] dV \quad (4.3)$$

Warunek różniczki wymaga by dla każdego stanu q zachodziło

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\ln p_q \left(\frac{\partial p_q}{\partial T} \right) \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln p_q \left(\frac{\partial p_q}{\partial V} \right) \right) \quad (4.4)$$

Wykonując różniczkowania otrzymujemy

$$\frac{1}{p_q} \left(\frac{\partial p_q}{\partial V} \right) \left(\frac{\partial p_q}{\partial T} \right) + \ln p_q \left(\frac{\partial^2 p_q}{\partial V \partial T} \right) = \frac{1}{p_q} \left(\frac{\partial p_q}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial p_q}{\partial V} \right) + \ln p_q \left(\frac{\partial^2 p_q}{\partial T \partial V} \right)$$

co zachodzi przy założeniu, że rozkład prawdopodobieństwa jest klasy C^2 , gdy drugie pochodne są przemienne. Podobnie można pokazać, że dU jest różniczką zupełną.

Ważną konsekwencją tego, że średnia entropia i energia są różniczkami zupełnymi jest wzór wiążący średnią energię układu z równaniem stanu. Aby go wyprowadzić załóżmy, że $U = U(T, V)$. Podstawiając

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV \quad (4.5)$$

do pierwszej zasady termodynamiki zapisanej w formie

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \quad (4.6)$$

otrzymamy

$$dS = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} + P \right) dV \quad (4.7)$$

Warunek różniczki zupełnej to

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + P \right) \right] \quad (4.8)$$

Po wykonaniu pochodnych otrzymujemy poszukiwany związek

$$\boxed{\frac{\partial U}{\partial V} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) - P} \quad (4.9)$$

Jako przykład rozważmy równanie stanu dla gazu doskonałego

$$P = \frac{RT}{V} \quad (4.10)$$

Stąd licząc prawą stronę (4.9) dostajemy

$$\frac{\partial U}{\partial V} = T \frac{R}{V} - \frac{RT}{V} = 0, \quad (4.11)$$

co oznacza, że średnia energia gazu doskonałego nie zależy od objętości i jest funkcją jedynie temperatury,

$$U = U(T) \quad (4.12)$$

4.2 Zmiany entropii

Policzmy zmianę entropii, łącząc wzory (4.1) i (4.2),

$$dS = - \sum_q \ln p_q \left(\frac{\partial p_q}{\partial T} dT + \frac{\partial p_q}{\partial V} dV \right) \quad (4.13)$$

Wykorzystując relację wynikającą ze wzory Boltzmanna (2.1)

$$\ln p_q = -(E_q/T + \ln Z) \quad (4.14)$$

oraz

$$\frac{\partial p_q}{\partial T} = \frac{p_q}{T^2} (E_q - U) \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial p_q}{\partial V} = \frac{p_q}{T} (P_q - P), \quad (4.16)$$

gdzie

$$U = \sum_q p_q E_q, \quad P = \sum_q p_q P_q \quad (4.17)$$

dostajemy

$$dS = \sum_q p_q (E_q/T + \ln Z) \left\{ (E_q - U) \frac{dT}{T^2} + (P_q - P) \frac{dV}{T} \right\} \quad (4.18)$$

Człon proporcjonalny do $\ln Z$ wynosi zero, gdyż

$$\begin{aligned} \sum_q p_q (E_q - U) &= \sum_q p_q E_q - U \sum_q p_q = U - U = 0 \\ \sum_q p_q (P_q - P) &= \sum_q p_q P_q - P \sum_q p_q = P - P = 0 \end{aligned} \quad (4.19)$$

Pozostaje więc do policzenia

$$dS = \left(\sum_q p_q E_q (E_q - U) \right) \frac{dT}{T^3} + \left(\sum_q p_q E_q (P_q - P) \right) \frac{dV}{T^2} \quad (4.20)$$

Wyrażenie w pierwszym nawiasie to dyspersja rozkładu energii

$$\begin{aligned} \sigma^2(E) &\equiv \sum_q p_q (E_q - U)^2 \\ &= \sum_q p_q E_q^2 - U^2 \\ &= \sum_q p_q E_q (E_q - U), \end{aligned} \quad (4.21)$$

gdzie w drugiej linijce wykorzystaliśmy definicję U . Wyrażenie w drugim nawiasie to kowariancję energii i ciśnienia, gdyż zachodzi

$$\begin{aligned} \text{cov}(E, P) &\equiv \sum_q p_q (E_q - U) (P_q - P) \\ &= \sum_q p_q E_q P_q - U P \\ &= \sum_q p_q E_q (P_q - P) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Stąd ostatecznie otrzymujemy

$$\boxed{dS = \frac{\sigma^2(E)}{T^3} dT + \frac{\text{cov}(E, P)}{T^2} dV} \quad (4.23)$$

Dla procesów w stałej objętości zmiana entropii układu jest proporcjonalna do dyspersji energii dla rozkładu Boltzmann'a i odwrotnie proporcjonalna do trzeciej potęgi temperatury. Oznacza to, że im większe są fluktuacje wartości energii stanów wokół wartości średniej tym większa jest zmiana entropii układu. Natomiast ze wzrostem temperatury zmiany entropii maleją przy jednostkowej zmianie temperatury.

4.3 Przykłady procesów termodynamicznych

Podstawiając (4.23) do pierwszej zasady termodynamiki

$$dU = TdS - PdV \quad (4.24)$$

otrzymujemy

$$\boxed{dU = \frac{\sigma^2(E)}{T^2} dT + \left(\frac{\text{cov}(E, P)}{T} - P \right) dV} \quad (4.25)$$

Rozpatrzmy kilka procesów termodynamicznych.

1. Dla procesów o stałej objętości, $V = \text{const}$, położenia poziomów energetycznych nie ulegają zmianie, gdyż $E_q = E_q(V)$. Zmieniają się natomiast prawdopodobieństwa ich obsadzeń ze względu na zmianę temperatury. W konsekwencji zmiana średniej energii to

$$dU = \frac{\sigma^2(E)}{T^2} dT \quad (4.26)$$

Stąd wzór na pojemność cieplną układu przy stałej objętości

$$\boxed{C_V = \left(\frac{DQ}{dT} \right)_V = \frac{dU}{dT} = \frac{\sigma^2(E)}{T^2}} \quad (4.27)$$

C_V jest więc proporcjonalna do dyspersji energii. Jest ona zawsze dodatnia

$$C_V > 0 \quad (4.28)$$

gdyż z definicji (4.21) dyspersja $\sigma^2(E) > 0$.

2. Dla procesów izotermicznych, $T = const$, ze zmianą objętości zmienia się położenie poziomów energetycznych wraz z prawdopodobieństwami ich obsadzeń. Zmiana średniej energii w takim przypadku to

$$dU = \left(\frac{\text{cov}(E, P)}{T} - P \right) dV \quad (4.29)$$

3. Dla procesu adiabatycznego zmiana entropii wynosi zero:

$$dS = - \sum_q \ln p_q dp_q = 0 \quad (4.30)$$

co oznacza, że $dp_q = 0$ dla każdego stanu q . Jedyny sposób realizacji tego procesu to przesunięcie każdego poziomu energii o tę samą wartość $dE_q = \Delta$. Prawdopodobieństwa Boltzmana nie ulegają wtedy zmianie, gdyż

$$p_q^\Delta = \frac{e^{-\beta(E_q+\Delta)}}{\sum_q e^{-\beta(E_q+\Delta)}} = \frac{e^{-\beta E_q}}{\sum_q e^{-\beta E_q}} = p_q$$

Zmiana energii wewnętrznej wynikając z przesunięcia energii poziomów wynosi

$$dU = \sum_q p_q \Delta = \Delta$$

4.4 Liczba cząstek jako parametr zewnętrzny

Założmy, że każdy układ w zespole Gibbsa ma tę samą liczbę cząstek N , od której zależy energia stanu q układu

$$E_q = E_q(V, N) \quad (4.30)$$

Całkowita liczba cząstek w zespole Gibbsa to

$$N_{Gibbs} = nN \quad (4.31)$$

Są więc one równo rozdzielone na układy w zespole. Przy takim postawieniu problemu, N jest zewnętrznym parametrem układu w zespole Gibbsa, podobnie jak objętość V , który nie podlega fluktuacjom statystycznym.

Prawdopodobieństwa Boltzmana to

$$p_q = \frac{1}{Z} e^{-E_q(V, N)/T} \quad (4.32)$$

gdzie czynnik normalizacyjny

$$Z = Z(T, V, N) = \sum_q e^{-E_q(V, N)/T} \quad (4.33)$$

Pierwsza zasada termodynamiki (2.12) przyjmuje teraz postać

$$dU = TdS + \sum_q p_q \left(\frac{\partial E_q}{\partial V} dV + \frac{\partial E_q}{\partial N} dN \right) \quad (4.34)$$

gdzie zmiana dN oznacza, że w każdym układzie zespołu dokonaliśmy takiej samej zmiany liczby cząstek N . Definiując średnie ciśnienie

$$P = P(T, V, N) = - \sum_q p_q \left(\frac{\partial E_q}{\partial V} \right)_N \quad (4.35)$$

oraz średni potencjał chemiczny

$$\mu = \mu(T, V, N) = \sum_q p_q \left(\frac{\partial E_q}{\partial N} \right)_V \quad (4.36)$$

otrzymujemy ostatecznie pierwszą zasadę termodynamiki w postaci

$$\boxed{dU = TdS - p dV + \mu dN} \quad (4.37)$$

Ponieważ dU jest różniczką zupełną to

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V} \quad (4.38)$$

Potencjał chemiczny to zmiana średniej energii przy jednostkowej zmianie liczby cząstek w ustalonej temperaturze i objętości układu.

4.5 Zmiana entropii i energii

Aby obliczyć zmianę entropii

$$dS = - \sum_q \ln p_q \left\{ \frac{\partial p_q}{\partial T} dT + \frac{\partial p_q}{\partial V} dV + \frac{\partial p_q}{\partial N} dN \right\} \quad (4.39)$$

musimy dodatkowo policzyć

$$\frac{\partial p_q}{\partial N} = - \frac{p_q}{T} (\mu_q - \mu) \quad (4.40)$$

gdzie

$$\mu_q = \left(\frac{\partial E_q}{\partial N} \right)_V \quad (4.41)$$

to parcjalny potencjał chemiczny. Stąd entropia (4.23) otrzymuje dodatkowy człon

$$dS = \dots - \frac{1}{T} \sum_q p_q (E_q/T + \ln Z) (\mu_q - \mu) dN \quad (4.42)$$

Wyrażenie proporcjonalne do $\ln Z$ znika, gdyż

$$\sum_q p_q (\mu_q - \mu) = \sum_q p_q \mu_q - \mu \sum_q p_q = \mu - \mu = 0 \quad (4.43)$$

i stąd

$$dS = \dots - \left(\sum_q p_q E_q (\mu_q - \mu) \right) \frac{dN}{T^2} \quad (4.44)$$

Wyrażenie w nawiasie to to funkcja kowariancji energii i potencjału chemicznego, gdyż

$$\begin{aligned} \text{cov}(E, \mu) &\equiv \sum_q p_q (\mu_q - \mu) (E_q - U) = \sum_q \mu_q E_q \mu_q - \mu U \\ &= \sum_q p_q E_q (\mu_q - \mu) \end{aligned} \quad (4.45)$$

Stąd ostatecznie po dodaniu brakujących członów

$$\boxed{dS = \sigma^2(E) \frac{dT}{T^3} + \text{cov}(E, P) \frac{dV}{T^2} - \text{cov}(E, \mu) \frac{dN}{T^2}} \quad (4.46)$$

Wykorzystując (4.37), znajdujemy

$$\boxed{dU = \frac{\sigma^2(E)}{T^2} dT + \left(\frac{\text{cov}(E, P)}{T} - P \right) dV - \left(\frac{\text{cov}(E, \mu)}{T} - \mu \right) dN} \quad (4.47)$$

Rozdział 5

Wielki zespół kanoniczny

5.1 Rozkład Boltzmanna

Rozważmy zespół Gibbsa n układów. Każdy z nich może znajdować się w stanie q o określonej energii E_q oraz liczbie cząstek N_q :

$$q \leftrightarrow (E_q, N_q) \quad (5.1)$$

Załóżmy, że mamy n_q układów znajdujących się w stanie q . Zachodzi więc relacja

$$\sum_q n_q = n = \text{const} \quad (5.2)$$

Zespół Gibbsa traktowany jako całość ma stałą energię E oraz liczbę cząstek N . Stąd dwie następne relacje:

$$\sum_q n_q E_q = E = \text{const} \quad (5.3)$$

oraz

$$\sum_q n_q N_q = N = \text{const} \quad (5.4)$$

Porównując ten wzór ze wzorem dla stałej liczby cząstek w każdym układzie zespołu Gibbsa (4.31), zauważamy różnicę polegającą na statystycznym charakterze obsadzenia stanów q , determinowanym przez liczbę układów n_q w zespole Gibbsa dla konfiguracji maksymalizującej entropię Boltzmanna zespołu. Taka wersja zespołu Gibbsa nazywa się **wielkim zespołem kanonicznym**.

Tak, jak w przypadku stałej liczby cząstek, makrostanem zespołu Gibbsa jest ciąg

$$(n_1, n_2, \dots, n_q, \dots) \quad (5.5)$$

określający ile układów n_q jest w stanach q . Liczba mikrostanów Γ dla danego makrostanu (5.5) to

$$\Gamma = \binom{n}{n_1} \binom{n-n_1}{n_2} \binom{n-n_1-n_2}{n_3} \dots = \frac{n!}{\prod_q n_q!} \quad (5.6)$$

co prowadzi do takiej samej wartości entropii Boltzmana zespołu Gibbsa jak dla stałej liczby cząstek

$$S = \ln \Gamma = \ln \left(\frac{n!}{\prod_q n_q!} \right) = \ln n! - \sum_q \ln n_q! \quad (5.7)$$

gdzie przyjęliśmy układ jednostek, w którym stała Boltzmana $k = 1$.

Maksymalizując S przy zachowaniu więzów (5.2)-(5.4) otrzymamy najbardziej prawdopodobny rozkład układów w zespole. Ze wzoru Stirlinga dla $X = n, n_q \gg 1$

$$\ln X! \approx X \ln X - X \quad (5.8)$$

dostajemy po wykorzystaniu więzu (1.1)

$$S = (n \ln n - n) - \sum_q (n_q \ln n_q - n_q) = n \ln n - \sum_q n_q \ln n_q \quad (5.9)$$

Wprowadzając czynniki Lagrange'a: α, β, μ , odpowiadające więzom, maksymalizujemy wielkość

$$S = n \ln n - \sum_q n_q \ln n_q - \alpha \sum_q n_q - \beta \sum_q n_q E_q + \beta \mu \sum_q n_q N_q \quad (5.10)$$

Jeżeli w zespole Gibbsa zachodzą procesy, które nie zachowują liczby cząstek, więz (5.4) nie jest spełniony co formalnie oznacza, że czynnik Lagrange'a $\mu = 0$.

Wariując po liczbie układów n_q otrzymujemy

$$\delta S = - \sum_q \delta n_q [\ln n_q + 1 + \alpha + \beta(E_q - \mu N_q)] = 0 \quad (5.11)$$

Traktując wariacje δn_q jako niezależne otrzymujemy

$$\ln n_q + 1 + \alpha + \beta(E_q - \mu N_q) = 0 \quad (5.12)$$

co prowadzi do

$$n_q = e^{-(\alpha+1)} e^{-\beta(E_q - \mu N_q)} \quad (5.13)$$

Wiąz (5.2) pozwala wyznaczyć pierwszy czynnik w iloczynie,

$$\sum_q n_q = e^{-(\alpha+1)} \sum_q e^{-\beta(E_q - \mu N_q)} = n \quad (5.14)$$

co daje

$$e^{-(\alpha+1)} \equiv \frac{n}{\sum_q e^{-\beta(E_q - \mu N_q)}} \quad (5.15)$$

Tak więc otrzymujemy unormowany do jedynki rozkład Boltzmanna

$$p_q \equiv \frac{n_q}{n} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_q - \mu N_q)} \quad (5.16)$$

gdzie **wielka funkcja rozdziału**

$$\Xi = \Xi(\beta, \mu) = \sum_q e^{-\beta(E_q - \mu N_q)} \quad (5.17)$$

5.2 Średnia energia, liczba cząstek w układzie

Czynniki Lagrange'a β i μ można wyliczyć na podstawie więzów (5.3) i (5.4). Dzieląc obie strony w tych równaniach przez liczbę układów w zespole Gibbsa n dostajemy

$$\sum_q p_q E_q = \frac{E}{n} \equiv U \quad (5.18)$$

$$\sum_q p_q N_q = \frac{N}{n} \equiv \bar{N} \quad (5.19)$$

gdzie U i \bar{N} to średnia energia i liczba cząstek przypadająca na jeden układ zespołu Gibbsa. Po podstawieniu rozkładu (5.16) dostajemy:

$$U = \frac{1}{\Xi} \sum_q e^{-\beta(E_q - \mu N_q)} E_q \quad (5.20)$$

$$\bar{N} = \frac{1}{\Xi} \sum_q e^{-\beta(E_q - \mu N_q)} N_q \quad (5.21)$$

Policzmy

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \beta} &= -\frac{1}{\Xi} \sum_q e^{-\beta(E_q - \mu N_q)} (E_q - \mu N_q) = -U + \mu \bar{N} \\ \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} &= \frac{\beta}{\Xi} \sum_q e^{-\beta(E_q - \mu N_q)} N_q = \beta \bar{N} \end{aligned} \quad (5.22)$$

Stąd średnia liczba cząstek

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \quad (5.23)$$

oraz średnia energię

$$\boxed{U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \bar{N}} \quad (5.24)$$

Otrzymujemy w ten sposób relacje funkcyjne $U = U(\beta, \mu)$ oraz $\bar{N} = \bar{N}(\beta, \mu)$, skąd po ich odwróceniu dostaniemy

$$\beta = \beta(U, \bar{N}), \quad \mu = \mu(U, \bar{N}) \quad (5.25)$$

Na powyższe zależności możemy popatrzeć inaczej. Traktując β i μ jako zadane parametry rozkładu Boltzmana otrzymujemy średnią energię i liczbę cząstek układu poprzez równania (5.24).

5.3 Średnia entropia układu

Podstawmy rozkład prawdopodobieństwa Boltzmana (5.16) w formie

$$\ln p_q = -(\beta(E_q - \mu N_q) + \ln \Xi) \quad (5.26)$$

do wyrażenia na entropię Gibbsa

$$S = -\sum_q p_q \ln p_q = \sum_q p_q (\beta(E_q - \mu N_q) + \ln \Xi) \quad (5.27)$$

Wykorzystując definicję U i \bar{N} oraz warunek unormowania p_q do jedynki, dostajemy

$$S = \beta(U - \mu \bar{N}) + \ln \Xi \quad (5.28)$$

Podstawiając (5.24) znajdujemy

$$S = -\beta \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \ln \Xi \quad (5.29)$$

i ostatecznie otrzymujemy

$$\boxed{S = \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta}\right) \ln \Xi} \quad (5.30)$$

5.4 Termodynamika układu cząstek

Policzmy różniczki

$$dU = \sum_q (E_q dp_q + p_q dE_q) \quad (5.31)$$

$$d\bar{N} = \sum_q (N_q dp_q + p_q dN_q) \quad (5.32)$$

$$dS = -\sum_q \ln p_q dp_q \quad (5.33)$$

Podstawiając logarytm rozkładu Boltzmanna (5.26) do dS , otrzymujemy

$$dS = \sum_q p_q (\beta(E_q - \mu N_q) + \ln \Xi) , \quad (5.34)$$

Korzystając z warunku unormowania p_q do jedności, znajdujemy

$$TdS = \sum_q E_q dp_q - \mu \sum_q N_q dp_q \quad (5.35)$$

gdzie wprowadziliśmy temperaturę $T = 1/\beta$.

Zakładamy, że energia stanu q zależy od parametry zewnętrznego układu jakim jest objętość V : $E_q = E_q(V)$, co prowadzi do relacji

$$dE_q = \frac{dE_q}{dV} dV \quad (5.36)$$

Nie zakładamy natomiast, że liczba cząstek N_q jest funkcją jakiegokolwiek parametru zewnętrznego, pozwalając jej fluktuować zgodnie z rozkładem Boltzmanna prawdopodobieństwa. Tym samym $dN_q = 0$ i stąd

$$d\bar{N} = \sum_q N_q dp_q \quad (5.37)$$

i ze wzoru (5.35) otrzymujemy

$$TdS = \sum_q E_q dp_q - \mu d\bar{N} \quad (5.38)$$

Stąd

$$\sum_q E_q dp_q = TdS + \mu d\bar{N} \quad (5.39)$$

i po podstawieniu do dU dostajemy

$$dU = TdS + \mu d\bar{N} + \sum_q p_q dE_q \quad (5.40)$$

Definiując średnie ciśnienie w układzie

$$P = - \sum_q p_q \frac{dE_q}{dV} \quad (5.41)$$

otrzymujemy pierwsze prawo termodynamiki ze zmienną średnią liczbą cząstek w układzie

$$\boxed{dU = TdS - PdV + \mu d\bar{N}} \quad (5.42)$$

5.5 Potencjał Ω

Potencjał Ω jest zdefiniowany w następujący sposób

$$\Omega = U - TS - \mu \bar{N} \quad (5.43)$$

Po podstawieniu (5.28) dostajemy

$$\boxed{\Omega = -T \ln \Xi} \quad (5.44)$$

Zapiszmy pierwsze prawo termodynamiki (5.42) przy pomocy potencjału Ω ,

$$\boxed{d\Omega = -S dT - P dV - \bar{N} d\mu} \quad (5.45)$$

Stąd wzory

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}, \quad P = -\frac{\partial \Omega}{\partial V}, \quad \bar{N} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (5.46)$$

Ponieważ $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$, dwa ostatnie wyrażenia definiują równania stanu

$$P = P(T, V, \mu), \quad \bar{N} = \bar{N}(T, V, \mu) \quad (5.47)$$

Wynika stąd, że spośród pięciu zmiennych (p, \bar{N}, T, V, μ) jedynie dowolone trzy z nich są niezależne.

Rozdział 6

Gazy doskonałe

6.1 Cząstki nierozróżnialne

Załóżmy, że stan q układu zespołu Gibbsa jest określony przez podanie liczby cząstek N_Q w **stanach jednocząstkowych** Q . Symbolicznie, stan q jest określony przez ciąg liczb

$$q = (N_1, N_2, \dots, N_Q, \dots) \quad (6.1)$$

Tym samym zakładamy, że cząstki są identyczne i **nierozróżnialne**, tzn. nie ma znaczenia, które z nich zajmują poszczególne stany jednocząstkowe.

Przykładowo, dla dwóch stanów jednocząstkowych, $Q = 1, 2$, stan układu q jest określony przez ciąg

$$q = (N_1, N_2) \quad (6.2)$$

gdzie N_1 to liczba cząstek w stanie 1, a N_2 to liczba cząstek w stanie 2. Stąd energia układu w stanie q :

$$E_q = \sum_Q N_Q E_Q = N_1 E_1 + N_2 E_2 \quad (6.3)$$

Całkowita liczba cząstek w stanie q to

$$N_q = \sum_Q N_Q = N_1 + N_2 \quad (6.4)$$

Zwróćmy uwagę, że energia E_q nie jest jednoznacznie funkcją liczby cząstek N_q w stanie q , gdyż ta sama wartość N_q może być otrzymana przy dla różnych ciągów liczb (N_Q), co prowadzących do różnych wartości energii E_q .

Na przykład, dla dwóch stanów jednocząstkowych, $Q = 1, 2$, oraz dwóch cząstek w układzie, $N_q = 2$, mamy następujący rozkład tych cząstek pomiędzy stany jednocząstkowe

$$q = (2, 0), \quad q = (0, 2), \quad q = (1, 1) \quad (6.5)$$

Otrzymujemy więc energie E_q równe

$$E_{(2,0)} = 2E_1, \quad E_{(0,2)} = E_2, \quad E_{(1,1)} = E_1 + E_2 \quad (6.6)$$

podczas gdy liczba cząstek N_q jest cały czas taka sama.

6.2 Wielka funkcja rozdziału

Sumowanie po stanach q układu w wielkiej funkcji rozdziału,

$$\Xi = \sum_q e^{-\beta(E_q - \mu N_q)} \quad (6.7)$$

dla układu cząstek swobodnych polega na sumowaniu po wszystkich możliwych obsadzeniach stanów jednocząstkowych (N_Q) spełniających warunek

$$\sum_Q N_Q = N_q \quad (6.8)$$

z wysumowaniem możliwych wartości liczby cząstek w stanie q , $N_q = 0, 1, 2, \dots$,

$$\sum_q = \sum_{N_q=0}^{\infty} \sum_{(N_Q)'} \quad (6.9)$$

gdzie symbol prime w drugiej sumie oznacza, że dla każdego ciągu liczb (N_Q) spełniony jest warunek (6.8). Tak określona suma jest równoważna niezależnym sumowaniom po liczbie obsadzeń N_Q w zakresie ich dozwolonych wartości,

$$\sum_q = \sum_{(N_Q)} \quad (6.10)$$

Wielka funkcja rozdziału (6.7) przyjmuje więc postać

$$\Xi = \sum_{(N_Q)} e^{-\beta \sum_Q N_Q (E_Q - \mu)} = \sum_{(N_Q)} \prod_Q e^{-\beta N_Q (E_Q - \mu)} \quad (6.11)$$

Ze względu na niezależność sumowań po N_Q możemy zamienić sumowania i mnożenia,

$$\sum_{(N_Q)} \prod_Q = \prod_Q \sum_{N_Q} \quad (6.12)$$

gdyż, na przykład dla $Q = 1, 2$ otrzymujemy

$$\begin{aligned} \sum_{n_1} \sum_{n_2} f(n_1)g(n_2) &= \sum_{n_1} f(n_1) \left(\sum_{n_2} g(n_2) \right) \\ &= \left(\sum_{n_1} f(n_1) \right) \left(\sum_{n_2} g(n_2) \right) \end{aligned} \quad (6.13)$$

Stąd postać wielkiej funkcji rozdziału

$$\Xi = \prod_Q \sum_{N_Q} e^{-\beta N_Q (E_Q - \mu)} \quad (6.14)$$

Wzór ten możemy zapisać w postaci iloczynu funkcji rozdziału dla stanu jednocząstkowego Q ,

$$\Xi = \prod_Q \Xi_Q \quad (6.15)$$

gdzie

$$\boxed{\Xi_Q = \sum_{N_Q} e^{-\beta N_Q (E_Q - \mu)}} \quad (6.16)$$

Możemy więc zdefiniować prawdopodobieństwo liczby obsadzeń stanów Q ,

$$\boxed{p_Q = \frac{1}{\Xi_Q} e^{-\beta N_Q (E_Q - \mu)}} \quad (6.17)$$

dla których spełniony jest warunek unormowania do jedynki

$$\sum_{N_Q} p_Q = 1 \quad (6.18)$$

Prawdopodobieństwo Botzmana (5.16) jest iloczynem tych prawdopodobieństw

$$\boxed{p_q = \prod_Q p_Q} \quad (6.19)$$

6.3 Funkcje termodynamiczne gazu doskonałego

Z relacji (6.15)

$$\Xi = \prod_Q \Xi_Q \quad (6.20)$$

wynika związek

$$\ln \Xi = \sum_Q \ln \Xi_Q \quad (6.21)$$

gdzie

$$\Xi_Q = \sum_{N_Q} e^{-\beta N_Q (E_Q - \mu)} \quad (6.22)$$

1. Stąd dla **średniej liczby cząstek** w układzie zespołu Gibbsa (5.23) dostajemy

$$\bar{N} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = \sum_Q \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_Q}{\partial \mu} \quad (6.23)$$

co możemy zapisać w formie

$$\bar{N} = \sum_Q \bar{N}_Q \quad (6.24)$$

gdzie

$$\boxed{\bar{N}_Q = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_Q}{\partial \mu}} \quad (6.25)$$

to średnia liczba cząstek w stanie jednocząstkowym. Po podstawieniu (6.22) do powyższego wzoru, otrzymujemy bowiem

$$\bar{N}_Q = \frac{1}{\Xi} \sum_{N_Q} N_Q e^{-\beta N_Q (E_Q - \mu)} = \sum_{N_Q} p_Q N_Q \quad (6.26)$$

2. Podobnie, dla **średniej energii** układu zespołu Gibbsa (5.24) zachodzi

$$U = -\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} + \mu \bar{N} = \sum_Q \left(-\frac{\partial \ln \Xi_Q}{\partial \beta} + \mu \bar{N}_Q \right) \quad (6.27)$$

i stąd

$$U = \sum_Q U_Q \quad (6.28)$$

gdzie U_Q to średnia energia cząstek w stanie jednocząstkowym

$$\boxed{U_Q = -\frac{\partial \ln \Xi_Q}{\partial \beta} + \mu \bar{N}_Q} \quad (6.29)$$

Po podstawieniu (6.22) zachodzi

$$U_Q = \sum_{N_Q} p_Q N_Q (E_Q - \mu) + \mu \sum_{N_Q} p_Q N_Q = \sum_{N_Q} p_Q (N_Q E_Q) \quad (6.30)$$

co po wyciągnięciu E_Q przed sumę daje

$$U_Q = \bar{N}_Q E_Q \quad (6.31)$$

3. Natomiast licząc **średnia entropię** układu zespołu Gibbsa (5.30) znajdujemy

$$S = \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta}\right) \ln \Xi = \sum_Q \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta}\right) \ln \Xi_Q = \sum_Q S_Q \quad (6.32)$$

gdzie S_Q entropia stanu jednocząstkowego

$$\boxed{S_Q = \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta}\right) \ln \Xi_Q} \quad (6.33)$$

Pokażemy, że

$$S_Q = - \sum_{N_Q} p_Q \ln p_Q \quad (6.34)$$

W dowodzie wychodzimy z definicji średniej entropii układu zespołu Gibbsa

$$S = - \sum_q p_q \ln p_q = - \sum_{(N_Q)} \left(\prod_Q p_Q \right) \ln \left(\prod_Q p_Q \right) \quad (6.35)$$

i wykonujemy sumowania zakładając dla uproszczenia notacji, że $Q = 1, 2$,

$$\begin{aligned} S &= - \sum_{N_1} \sum_{N_2} (p_1 p_2) \ln(p_1 p_2) \\ &= - \sum_{N_1} \sum_{N_2} (p_1 p_2) (\ln p_1 + \ln p_2) \\ &= - \left(\sum_{N_1} p_1 \ln p_1 \right) \left(\sum_{N_2} p_2 \right) - \left(\sum_{N_1} p_1 \right) \left(\sum_{N_2} p_2 \ln p_2 \right) \\ &= - \left(\sum_{N_1} p_1 \ln p_1 \right) - \left(\sum_{N_2} p_2 \ln p_2 \right) \\ &= S_1 + S_2 \end{aligned} \quad (6.36)$$

gdzie wykorzystaliśmy unormowanie $p_{1,2}$ do jedynki.

6.4 Potencjał Ω

Potencjał Ω układu zespołu Gibbsa to

$$\Omega = U - TS - \mu \bar{N} = \sum_Q \left(U_Q - TS_Q - \mu \bar{N}_Q \right) \equiv \sum_Q \Omega_Q \quad (6.37)$$

gdzie

$$\Omega_Q = U_Q - TS_Q - \mu \bar{N}_Q \quad (6.38)$$

to potencjał stanu jednocząstkowego. Podstawiając (6.29) do (6.33) otrzymujemy

$$S_Q = \ln \Xi_Q + \beta(U_Q - \mu \bar{N}_Q) \quad (6.39)$$

Stąd postać potencjału Ω_Q dla stanu jednocząstkowego

$$\boxed{\Omega_Q = -T \ln \Xi_Q} \quad (6.40)$$

Znajomość potencjału Ω pozwala obliczyć ze wzorów (5.46) entropię, ciśnienie i średnią liczbę cząstek w zespole Gibbsa

$$\boxed{S = - \sum_Q \frac{\partial \Omega_Q}{\partial T}, \quad P = - \sum_Q \frac{\partial \Omega_Q}{\partial V}, \quad \bar{N} = - \sum_Q \frac{\partial \Omega_Q}{\partial \mu}} \quad (6.41)$$

Stąd otrzymujemy

$$S = \sum_Q S_Q, \quad P = \sum_Q P_Q, \quad \bar{N} = \sum_Q \bar{N}_Q \quad (6.42)$$

gdzie

$$S_Q = - \frac{\partial \Omega_Q}{\partial T}, \quad P_Q = - \frac{\partial \Omega_Q}{\partial V}, \quad \bar{N}_Q = - \frac{\partial \Omega_Q}{\partial \mu} \quad (6.43)$$

to wartości średnie entropii, ciśnienia i liczby cząstek w stanie jednocząstkowym.

Podsumowując, termodynamika gazu doskonałego sprowadza się do policzenia jednocząstkowej funkcji rozdziału

$$\Xi_Q = \sum_{N_Q} e^{-\beta N_Q (E_Q - \mu)} \quad (6.44)$$

skąd otrzymamy potencjał Ω_Q i pozostałe funkcje oraz wielkości termodynamiczne.

Rozdział 7

Statystyki kwantowe

7.1 Fermiony i bozony

Wartości N_Q w stanach Q są ograniczone założeniem co do statystyki cząstek nierozróżnialnych.

1. Dla fermionów mamy

$$N_Q = 0, 1 \quad (7.1)$$

i funkcja rozdziału (6.16) to

$$\Xi_Q = \sum_{N_Q=0}^1 e^{-\beta N_Q (E_Q - \mu)} = 1 + e^{-\beta (E_Q - \mu)} \quad (7.2)$$

2. Dla bozonów

$$N_Q = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (7.3)$$

a funkcja rozdziału, zdefiniowana dla $E_Q > \mu$ to

$$\Xi_Q = \sum_{N_Q=0}^{\infty} e^{-\beta N_Q (E_Q - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta (E_Q - \mu)}} \quad (7.4)$$

Oba wyniki możemy zapisać w postaci

$$\boxed{\Xi_Q = \left(1 + \chi e^{-\beta (E_Q - \mu)}\right)^\chi} \quad (7.5)$$

gdzie $\chi = +1$ dla fermionów, a $\chi = -1$ dla bozonów.

7.2 Funkcje termodynamiczne

Potencjał Ω_Q dla stanu jednocząstkowego to

$$\Omega_Q = -T \ln \Xi_Q = -\frac{\chi}{\beta} \ln \left(1 + \chi e^{-\beta(E_Q - \mu)} \right) \quad (7.6)$$

Średnią liczbę cząstek w stanie Q wyliczymy z trzeciego ze wzorów (6.43)

$$\bar{N}_Q = -\frac{\partial \Omega_Q}{\partial \mu} \quad (7.7)$$

Podstawiając (7.11) znajdujemy

$$\bar{N}_Q = \frac{\chi}{\beta} \frac{\chi \beta e^{-\beta(E_Q - \mu)}}{1 + \chi e^{-\beta(E_Q - \mu)}} \quad (7.8)$$

skąd otrzymujemy ostateczny wynik

$$\boxed{\bar{N}_Q = \frac{1}{e^{\beta(E_Q - \mu)} + \chi}} \quad (7.9)$$

gdzie $\chi = 1$ dla fermionów, a $\chi = -1$ dla bozonów.

Obliczając z powyższego wzoru

$$e^{\beta(E_Q - \mu)} = \frac{1 - \chi \bar{N}_Q}{\bar{N}_Q} \quad (7.10)$$

i podstawiając do (7.11) znajdujemy

$$\boxed{\Omega_Q = \frac{\chi}{\beta} \ln(1 - \chi \bar{N}_Q)} \quad (7.11)$$

Ze wzoru (6.31), średnia energia cząstek w stanie Q to

$$\boxed{U_Q = \bar{N}_Q E_Q} \quad (7.12)$$

Ze wzoru (7.13) wynika relacja

$$S_Q = \beta (U_Q - \Omega_Q - \mu \bar{N}_Q) \quad (7.13)$$

Podstawiając wyrażenia (7.10)-(7.12) dostajemy

$$\boxed{S_Q = -\bar{N}_Q \ln \bar{N}_Q - \chi(1 - \chi \bar{N}_Q) \ln(1 - \chi \bar{N}_Q)} \quad (7.14)$$

7.3 Rozkład Fermiego-Diraca

Dla fermionów, $\chi = 1$, otrzymujemy **rozkład Fermiego-Diraca**

$$\bar{N}_Q = \frac{1}{e^{\beta(E_Q - \mu)} + 1} \quad (7.15)$$

który spełnia warunek

$$0 \leq \bar{N}_Q \leq 1 \quad (7.16)$$

Dla $T = 0$ czyli $\beta \rightarrow \infty$ mamy

$$\bar{N}_Q = \begin{cases} 1 & \text{if } E_Q \leq \mu \\ 0 & \text{if } E_Q > \mu \end{cases} \quad (7.17)$$

W tym przypadku potencjał μ jest nazywany **energiją Fermiego**. W zerowej temperaturze wszystkie stany o energii poniżej energii Fermiego są zajęte, natomiast stany powyżej tej energii są wolne. W granicy $T \rightarrow 0$ dla potencjału Gibbsa mamy

$$\Omega_Q = T \ln(1 - \bar{N}_Q) \rightarrow 0 \quad (7.18)$$

Podobnie dla entropi

$$S_Q = -\bar{N}_Q \ln \bar{N}_Q - (1 - \bar{N}_Q) \ln(1 - \bar{N}_Q) \rightarrow 0 \quad (7.19)$$

W niezerowej temperaturze część fermionów przechodzi ze stanów poniżej energii Fermiego do stanów powyżej tej energii. Istotna zmiana średniej liczby obsadzeń następuje dla stanów o energii

$$|E_Q - \mu| \approx T \quad (7.20)$$

7.4 Rozkład Bosego-Einsteina

Dla bozonów, $\chi = -1$, otrzymujemy **rozkład Bosego-Einsteina**

$$\bar{N}_Q = \frac{1}{e^{\beta(E_Q - \mu)} - 1}, \quad E_Q > \mu \quad (7.21)$$

z dowolnie dużym zakresem zmienności

$$0 \leq \bar{N}_Q < \infty \quad (7.22)$$

W granicy $T \rightarrow 0$, dla stanów o energii $E_Q > \mu$ średnia liczba cząstek

$$\bar{N}_Q \rightarrow 0 \quad (7.23)$$

Jedynie w granicy $E_Q \rightarrow \mu$ oraz $T \rightarrow 0$ takiej, że

$$\frac{E_Q - \mu}{T} \rightarrow C = \text{const} > 0 \quad (7.24)$$

otrzymujemy niezerową wartość średniej liczby cząstek dla stanu Q o najniższej energii

$$\bar{N}_Q = \frac{1}{e^C - 1} \quad (7.25)$$

Zjawisko to nazywa się **kondensacją Bosego-Einsteina**. Polega ono na zajęciu przez bozony stanu o najniższej energii dla $T \rightarrow 0$. Prowadzi to do potencjału Gibbsa

$$\Omega_Q = -T \ln(1 + \bar{N}_Q) \rightarrow 0 \quad (7.26)$$

oraz niezerowej entropii dla takiego stanu

$$S_Q = -\bar{N}_Q \ln \bar{N}_Q + (1 + \bar{N}_Q) \ln(1 + \bar{N}_Q) \quad (7.27)$$

7.5 Fluktuacja liczby cząstek

Chcemy policzyć fluktuację liczby cząstek w danym stanie Q wyrażoną przez wariancję

$$\sigma^2(N_Q) = \overline{N_Q^2} - (\bar{N}_Q)^2 \quad (7.28)$$

gdzie wartość średnia kwadratu liczby cząstek to

$$\overline{N_Q^2} = \sum_{N_Q} p_Q N_Q^2 = \frac{1}{\Xi_Q} \sum_{N_Q} N_Q^2 e^{-\beta N_Q (E_Q - \mu)} \quad (7.29)$$

natomiast średnia liczba cząstek jest dana wzorem

$$\bar{N}_Q = \sum_{N_Q} p_Q N_Q = \frac{1}{\Xi_Q} \sum_{N_Q} N_Q e^{-\beta N_Q (E_Q - \mu)} \quad (7.30)$$

Różniczkując ostatnie równanie po μ dostaniemy

$$\frac{\partial \bar{N}_Q}{\partial \mu} = -\frac{1}{\Xi_Q^2} \frac{\partial \Xi_Q}{\partial \mu} \sum_{N_Q} N_Q e^{-\beta N_Q (E_Q - \mu)} + \frac{\beta}{\Xi_Q} \sum_{N_Q} N_Q^2 e^{-\beta N_Q (E_Q - \mu)} \quad (7.31)$$

Wyrażenie to możemy zapisać w postaci

$$\frac{\partial \bar{N}_Q}{\partial \mu} = -\beta \frac{\partial \Omega_Q}{\partial \mu} \bar{N}_Q + \beta \overline{N_Q^2} = \beta (\overline{N_Q^2} - (\bar{N}_Q)^2) \quad (7.32)$$

gdzie skorzystaliśmy z definicji

$$\Omega_Q = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi_Q, \quad \bar{N}_Q = -\frac{\partial \Omega_Q}{\partial \mu} \quad (7.33)$$

Stąd otrzymujemy wzór na wariancję liczby cząstek

$$\overline{N_Q^2} - (\bar{N}_Q)^2 = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{N}_Q}{\partial \mu} \quad (7.34)$$

Wykorzystując wzór na wartość średnią dla liczby fermionów/bozonów

$$\bar{N}_Q = \frac{1}{e^{\beta(E_Q - \mu)} + \chi} \quad (7.35)$$

dostajemy

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial \bar{N}_Q}{\partial \mu} = \frac{e^{\beta(E_Q - \mu)}}{(e^{\beta(E_Q - \mu)} + \chi)^2} = \bar{N}_Q - \chi(\bar{N}_Q)^2 \quad (7.36)$$

i po podstawieniu do (7.34) otrzymujemy

$$\boxed{\overline{N_Q^2} - (\bar{N}_Q)^2 = \bar{N}_Q - \chi(\bar{N}_Q)^2} \quad (7.37)$$

1. Dla statystyki Fermiego z $\chi = 1$ mamy relację

$$\overline{N_Q^2} = \bar{N}_Q \quad (7.38)$$

Dzieląc obie strony przez $(\bar{N}_Q)^2$ dostajemy

$$\frac{\overline{N_Q^2} - (\bar{N}_Q)^2}{(\bar{N}_Q)^2} = \frac{1}{\bar{N}_Q} - 1 \quad (7.39)$$

Stąd stosunek dyspersji liczby bozonów, $\sigma_Q = \sqrt{\sigma_Q^2}$, do wartości średniej

$$\frac{\sigma_Q}{\bar{N}_Q} = \sqrt{\frac{1}{\bar{N}_Q} - 1} \in [0, \infty) \quad (7.40)$$

gdzie skorzystaliśmy z nierówności (7.16) dla określenia zakresu zmienności tego stosunku. Dla stanów z $\bar{N}_Q \approx 1$ mamy bardzo małe względne fluktuacje średniej liczby fermionów, natomiast dla $\bar{N}_Q \rightarrow 0$ są one dowolnie duże.

2. Dla statystyki Bosego z $\chi = -1$ otrzymujemy

$$\frac{\overline{N_Q^2} - (\overline{N_Q})^2}{(\overline{N_Q})^2} = 1 + \frac{1}{\overline{N_Q}} \quad (7.41)$$

Stąd stosunek dyspersji liczby bozonów do wartości średniej dla danego stanu Q jest zawsze większy od jedynki

$$\frac{\sigma_Q}{\overline{N_Q}} = \sqrt{1 + \frac{1}{\overline{N_Q}}} > 1 \quad (7.42)$$

Efekt ten był zaobserwowany eksperymentalnie dla monochromatycznych fotonów ze źródła termicznego przez Hanburego-Browna i Twissa w 1957 roku.

7.6 Równanie stanu

Druga z relacji (6.43) pozwala obliczyć ciśnienie stanu jednocząstkowego przy założeniu, że $E_Q = E_Q(V)$

$$P_Q = -\frac{\partial \Omega_Q}{\partial V} = -\frac{\partial \Omega_Q}{\partial E_Q} \frac{dE_Q}{dV} \quad (7.43)$$

co daje

$$P_Q = -\frac{1}{e^{\beta(E_Q - \mu)} + \chi} \frac{dE_Q}{dV} = -\overline{N_Q} \frac{dE_Q}{dQ} \quad (7.44)$$

Stąd ciśnienie całkowite w układzie

$$P = \sum_Q P_Q = -\sum_Q \overline{N_Q} \frac{dE_Q}{dV} \quad (7.45)$$

Policzmy iloczyn

$$PV = -\sum_Q \overline{N_Q} \frac{dE_Q}{dV} V \quad (7.46)$$

dla dwóch przypadków.

1. W mechanice kwantowej energie nierelatywistycznych masowych cząstek swobodnych są proporcjonalne do

$$E_Q \sim p^2 \sim \frac{\hbar^2}{a^2} \sim \frac{1}{(V^{1/3})^2} = V^{-2/3} \quad (7.47)$$

gdzie $a = V^{1/3}$ to charakterystyczny wymiar układu. Stąd

$$\frac{dE_Q}{dV} V = -\frac{2}{3} E_Q \quad (7.48)$$

i ostatecznie po podstawieniu do (7.46) otrzymujemy

$$PV = \frac{2}{3} \sum_Q \bar{N}_Q E_Q \quad (7.49)$$

Wyrażenie po prawej stronie to średnia energia układu. Stąd równanie stanu

$$\boxed{PV = \frac{2}{3}U} \quad (7.50)$$

gdzie

$$U = \sum_Q \frac{E_Q}{e^{\beta(E_Q - \mu)} + \chi} \quad (7.51)$$

to średnia energia bozonów lub fermionów.

2. Dla bezmasowych bozonów, takich jak fotony, otrzymujemy

$$E_Q \sim p \sim \frac{\hbar}{a} \sim \frac{1}{V^{1/3}} = V^{-1/3} \quad (7.52)$$

skąd wynika równanie stanu

$$\boxed{PV = \frac{1}{3}U} \quad (7.53)$$

gdzie

$$U = \sum_Q \frac{E_Q}{e^{\beta E_Q} - 1} \quad (7.54)$$

gdyż $\mu = 0$ ze względu na niezachowanie liczby fotonów. Wprowadzając gęstość energii $\rho = U/V$ otrzymujemy znane równanie stanu dla bezmasowych bozonów

$$P = \frac{\rho}{3} \quad (7.55)$$

Dodatek A

Uwagi na temat entropii

A.1 Entropia rozkładu dyskretnego

Dla dyskretnego, unormowanego rozkładu prawdopodobieństwa $\{p_k\}_{k=1}^N$ zachodzi

$$\sum_{k=1}^N p_k = 1, \quad p_k > 0 \quad (\text{A.1})$$

Stąd $p_k \leq 1$ i entropia Gibbsa to

$$S = - \sum_{k=1}^N p_k \ln p_k \geq 0 \quad (\text{A.2})$$

Minus w tym wzorze jest konieczny do dodatniej określoności entropii, gdyż $\ln p_k < 0$ dla każdego k . Górny zakres sumowania może być równy nieskończoności, $N = \infty$, pod warunkiem zbieżności szeregu w warunkach normalizacyjnych

$$\sum_{k=1}^{\infty} p_k < \infty \quad (\text{A.3})$$

Dla jednorodnego rozkładu prawdopodobieństwa, $p_k = 1/N$, entropia przyjmuje maksymalną wartość

$$S_{max} = \sum_{k=1}^N \frac{1}{N} \ln N = \ln N \quad (\text{A.4})$$

Dla rozkładu $p_n = 1$ and $p_{k \neq n} = 0$ entropia wynosi zero, $S = 1 \cdot \ln 1 = 0$. Stąd

$$\boxed{0 \leq S \leq \ln N} \quad (\text{A.5})$$

A.2 Pewna nierówność

Udowodnijmy nierówność

$$y \ln(y/x) \geq (y - x), \quad x > 0, \quad y \geq 0 \quad (\text{A.6})$$

Rozważmy w tym celu funkcję

$$f(z) = z \ln z, \quad z \geq 0 \quad (\text{A.7})$$

Jest to funkcja wypukła, gdyż $f''(z) = 1/z > 0$ w całej dziedzinie. Stąd wykres funkcji znajduje się zawsze powyżej stycznej do funkcji w dowolnym punkcie. Styczna do funkcji w punkcie $z = 1$ to prosta $y = z - 1$, dla której zachodzi

$$f(z) = z \ln z \geq (z - 1) \quad (\text{A.8})$$

Podstawiając $z = y/x$ dostajemy nierówność (A.6).

A.3 Entropia rozkładu ciągłego

Inna sytuacja zachodzi dla ciągłego rozkładu gęstości prawdopodobieństwa, $\rho(x) \in [0, a]$, dla którego

$$\int_a^b dx \rho(x) = 1, \quad \rho(x) \geq 0 \quad (\text{A.9})$$

Pokażemy, że entropia

$$S = - \int_a^b dx \rho(x) \ln \rho(x) \quad (\text{A.10})$$

może przyjmować ujemne wartości.

Korzystając z nierówności (A.6) otrzymujemy

$$S = - \int_a^b dx \rho(x) \ln \rho(x) \leq - \int_a^b dx (\rho(x) - 1) = (b - a) - 1 \quad (\text{A.11})$$

Dla $0 < (b - a) \leq 1$ dostajemy $S \leq 0$. Entropia przyjmuje maksymalną wartość dla rozkładu jednorodnego $\rho(x) = 1/(b - a)$

$$S_{max} = - \int_a^b dx \left(\frac{1}{b - a} \right) \ln \left(\frac{1}{b - a} \right) = \ln(b - a) \quad (\text{A.12})$$

i stąd w ogólności

$$\boxed{-\infty < S \leq \ln(b - a)} \quad (\text{A.13})$$