

Rozważmy układ zamknięty, dla którego całkowita liczba cząstek N , objętość V oraz temperatura T są wielkościami stałymi. Układ zamknięty nie może wymieniać materii z otoczeniem: może jednak wymieniać energię E . Przyjmijmy że cząstki, które znajdują się w układzie mogą przyjmować jedynie dyskretne (skokowe) wartości energii (obsadzać poziomy energetyczne o zadanej energii).

Energia całkowita E układu stanowi sumę:

$$E = N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + N_3\varepsilon_3 + \dots = \sum_{i=1} N_i\varepsilon_i$$

gdzie N_i to liczba cząstek, które obsadzają i -ty poziom energetyczny o energii ε_i . Średnia energia $\langle \varepsilon \rangle$, która przypada na pojedynczą cząstkę w układzie wynosi:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + N_3\varepsilon_3 + \dots}{N} = \varepsilon_1 \left(\frac{N_1}{N} \right) + \varepsilon_2 \left(\frac{N_2}{N} \right) + \varepsilon_3 \left(\frac{N_3}{N} \right) + \dots = \sum_{i=1} \varepsilon_i \left(\frac{N_i}{N} \right)$$

Prawdopodobieństwo p_i obsadzenia i -tego poziomu energetycznego wynosi

$$p_i = \frac{N_i}{N}$$

gdzie N_i to liczba cząstek, które obsadzają poziom energetyczny o energii ε_i . A więc:

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_{i=1} \varepsilon_i p_i$$

Teraz korzystamy z definicji entropii wg **Gibbsa**. Możemy założyć, że dostępnych poziomów energetycznych jest nieskończenie wiele.

$$S = -k_B N \sum_{i=1}^{\infty} p_i \ln p_i$$

$$S = -k_B N \sum_{i=1}^{\infty} p_i \ln p_i = -k_B N (p_1 \ln p_1 + p_2 \ln p_2 + p_3 \ln p_3 + \dots)$$

↓

$$S = -k_B N p_1 \ln p_1 - k_B N p_2 \ln p_2 - k_B N p_3 \ln p_3 - \dots$$

Na podstawie powyższego wzoru widzimy, że entropia S jest funkcją, która zależy od wielu zmiennych: $S = f(p_1, p_2, p_3, \dots)$. Wiemy już, że w stanie równowagi termodynamicznej (makrostan, któremu odpowiada największa liczba mikrostanów) entropia S osiąga ekstremum (maksimum). W celu wyznaczenia wartości tego ekstremu posłużymy się **metodą współczynników nieoznaczonych Lagrange'a**. Wiemy, że:

$$\sum_{i=1} p_i = 1 \quad \wedge \quad \langle \varepsilon \rangle = \sum_{i=1} p_i \varepsilon_i$$

Mając funkcję wielu zmiennych (S) oraz dwa warunki dodatkowe, na ich podstawie tworzymy funkcje pomocnicze g_1 oraz g_2

$$\sum_{i=1} p_i = 1 \quad \rightarrow \quad \sum_{i=1} p_i - 1 = 0$$

$$g_1 = \sum_{i=1} p_i - 1$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_{i=1} p_i \varepsilon_i \quad \rightarrow \quad \langle \varepsilon \rangle - \sum_{i=1} p_i \varepsilon_i = 0$$

$$g_2 = \langle \varepsilon \rangle - \sum_{i=1} p_i \varepsilon_i$$

Tworzymy **funkcję Lagrange'a** $L(p_1, p_2, p_3, \dots, \lambda_1, \lambda_2) \equiv L$, która ma postać:

$$L = S \pm \lambda_1 g_1 \pm \lambda_2 g_2$$

Wiemy, że

$$S = -k_B N p_1 \ln p_1 - k_B N p_2 \ln p_2 - k_B N p_3 \ln p_3 - \dots$$

A więc

$$L(p_1, p_2, p_3, \dots, \lambda_1, \lambda_2) = -k_B N p_1 \ln p_1 - k_B N p_2 \ln p_2 - k_B N p_3 \ln p_3 - \dots \pm \lambda_1 g_1 \pm \lambda_2 g_2$$

$$L(p_1, p_2, p_3, \dots, \lambda_1, \lambda_2) = -k_B N \sum_{i=1} p_i \ln p_i + \lambda_1 \left(\sum_{i=1} p_i - 1 \right) + \lambda_2 \left(\langle \varepsilon \rangle - \sum_{i=1} p_i \varepsilon_i \right)$$

$$L(p_1, p_2, p_3, \dots, \lambda_1, \lambda_2) = -k_B N \sum_{i=1} p_i \ln p_i + \lambda_1 \sum_{i=1} p_i - \lambda_1 + \lambda_2 \langle \varepsilon \rangle - \lambda_2 \sum_{i=1} p_i \varepsilon_i$$

Obliczamy pochodne cząstkowe funkcji Lagrange'a L względem p_i oraz mnożników nieoznaczonych λ_1 i λ_2 . Każda z pochodnych cząstkowych funkcji Lagrange'a względem p_i ma identyczną postać ogólną (pomijając wartości indeksu dolnego i).

$$\frac{\partial L}{\partial p_i} = -k_B N \left(1 \cdot \ln p_i + p_i \cdot \frac{1}{p_i} \right) + \lambda_1 - \lambda_2 \varepsilon_i = -k_B N (\ln p_i + 1) + \lambda_1 - \lambda_2 \varepsilon_i$$

↓

$$\frac{\partial L}{\partial p_i} = -k_B N \ln p_i - k_B N + \lambda_1 - \lambda_2 \varepsilon_i$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_1} = \sum_{i=1} p_i - 1$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_2} = \langle \varepsilon \rangle - \sum_{i=1} p_i \varepsilon_i$$

Obliczone pochodne cząstkowe funkcji Lagrange'a przyrównujemy do zera:

$$\frac{\partial L}{\partial p_i} = 0$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_1} = 0$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_2} = 0$$

W powyższym układzie równań użyteczne jest jedynie pierwsze z nich: dwa ostatnie równania prowadzą nas do założeń wyjściowych.

$$\frac{\partial L}{\partial p_i} = -k_B N \ln p_i - k_B N + \lambda_1 - \lambda_2 \varepsilon_i = 0$$

$$-k_B N \ln p_i = k_B N - \lambda_1 + \lambda_2 \varepsilon_i$$

$$\ln p_i = -\frac{k_B N}{k_B N} + \frac{\lambda_1}{k_B N} - \frac{\lambda_2 \varepsilon_i}{k_B N}$$

$$\ln p_i = -1 + \frac{\lambda_1}{k_B N} - \frac{\lambda_2 \varepsilon_i}{k_B N} = \left(\frac{\lambda_1}{k_B N} - 1 \right) - \frac{\lambda_2}{k_B N} \varepsilon_i$$

Wprowadźmy następujące oznaczenia:

$$\alpha = \frac{\lambda_1}{k_B N} - 1 \quad \wedge \quad \beta = \frac{\lambda_2}{k_B N}$$

Otrzymamy

$$\ln p_i = \alpha - \beta \varepsilon_i$$

Po zastosowaniu definicji logarytmu naturalnego

$$p_i = e^{\alpha - \beta \varepsilon_i} = e^\alpha e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Ponieważ suma prawdopodobieństw p_i jest zawsze unormowana do jedności

$$\sum_{i=1} p_i = 1$$

$$\sum_{i=1} p_i = \sum_{i=1} e^\alpha e^{-\beta \varepsilon_i} = e^\alpha \sum_{i=1} e^{-\beta \varepsilon_i} = 1 \rightarrow e^\alpha = \left(\sum_{i=1} e^{-\beta \varepsilon_i} \right)^{-1}$$

Ostatecznie otrzymujemy wyrażenie na prawdopodobieństwo obsadzenia i -tego poziomu energetycznego (o energii ε_i) dla naszego układu.

$$p_i = e^\alpha \cdot e^{-\beta \varepsilon_i} = \left(\sum_{i=1} e^{-\beta \varepsilon_i} \right)^{-1} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Oznaczmy sumę, która pojawia się w powyższym równaniu minuskułą q

$$q = \sum_{i=1} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Ostatecznie

$$p_i = q^{-1} e^{-\beta \varepsilon_i} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} = \frac{1}{q e^{\beta \varepsilon_i}}$$

W ten sposób wyprowadziliśmy **rozkład Boltzmann** oraz definicję **cząsteczkowej sumy statystycznej** q . Jest ona najważniejszą funkcją w termodynamice statystycznej i stanowi odpowiednik funkcji falowej ψ w mechanice kwantowej (z tego powodu cząsteczkowa suma statystyczna q nazywana jest również **termodynamiczną funkcją falową**). W przypadku cząsteczkowej sumy statystycznej q sumowanie przebiega po wszystkich poziomach energetycznych dostępnych dla cząsteczki w rozważanym układzie, gdzie ε_i to energia i -tego poziomu energetycznego. Cząsteczkowa suma statystyczna q jest **wielkością bezwymiarową** (liczbą rzeczywistą), która zawiera wszystkie informacje na temat badanego układu! Wielkość $e^{-\beta\varepsilon_i}$ nazywamy **czynnikiem Boltzmann**.

Wiemy już, że prawdopodobieństwo p_i obsadzenia przez cząstkę i -tego poziomu energetycznego (o energii ε_i) w układzie zamkniętym wynosi:

$$p_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q}$$

Z klasycznej definicji prawdopodobieństwa wg Kołmogorowa

$$p_i = \frac{N_i}{N}$$

A więc

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} \quad \rightarrow \quad N_i = \frac{N e^{-\beta\varepsilon_i}}{q}$$