

Zgodnie z rozkładem Boltzmana liczba cząstek N_i , które znajdują się na i -tym poziomie energetycznym o energii ε_i wynosi:

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

Podobnie, liczba cząstek N_j , które znajdują się na j -tym poziomie energetycznym o energii ε_j wynosi:

$$N_j = \frac{N e^{-\beta \varepsilon_j}}{q}$$

Podzielimy te dwa równania stronami

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{N e^{-\beta \varepsilon_i} q}{q N e^{-\beta \varepsilon_j}} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{e^{-\beta \varepsilon_j}} = e^{-\beta \varepsilon_i - (-\beta \varepsilon_j)} = e^{-\beta \varepsilon_i + \beta \varepsilon_j} = e^{\beta \varepsilon_j - \beta \varepsilon_i} = e^{\beta(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}$$

Ponieważ $\varepsilon_j - \varepsilon_i = \Delta\varepsilon$ to różnica energii pomiędzy j -tym oraz i -tym poziomem, możemy powiedzieć, że stosunek obsadzenia (przez cząstki) dwóch poziomów energetycznych zależy od dwóch czynników: $\Delta\varepsilon$ oraz wartości stałej β .

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{\beta \Delta\varepsilon}$$

Uwaga! Stała β jest powiązana z temperaturą T w następujący sposób: $\beta = (k_B T)^{-1}$, czyli:

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Zapamiętaj! Rozkład Boltzmana jest rozkładem, w którym prawdopodobieństwo p_i obsadzenia poziomu energetycznego maleje wykładniczo wraz z energią tego poziomu.

Zapamiętaj! W przypadku bardzo wysokiej temperatury $T \rightarrow \infty$ wartość liczbową czynnika

$$e^{-\beta\varepsilon_i} = e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}$$

dąży do jedności, a rozkład Boltzmana przechodzi w rozkład jednostajny:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} p_i = \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{q} \right) = \frac{1}{q} \lim_{T \rightarrow \infty} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} = \frac{1}{q} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}} = \frac{1}{q} = q^{-1}$$

Innymi słowy, w bardzo wysokiej temperaturze prawdopodobieństwo obsadzenia przez cząstkę dowolnego poziomu energetycznego jest stałe i wynosi q^{-1} ($q \geq 1$ ale zazwyczaj $q \gg 1$)!

Powracamy teraz do wyrażenia opisującego entropię wg Gibbsa:

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

↓

$$S = -k_B N \sum_{i=1} \left(\frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} \right) \ln \left(\frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} \right)$$

$$\ln \left(\frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} \right) = \ln e^{-\beta\varepsilon_i} - \ln q = -\beta\varepsilon_i \ln e - \ln q = -\beta\varepsilon_i - \ln q$$

$$\ln e = 1$$

A więc

$$S = -k_B N \sum_{i=1} \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} (-\beta\varepsilon_i - \ln q) = -k_B N \sum_{i=1} \left(-\frac{\beta\varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{q} - e^{-\beta\varepsilon_i} \frac{\ln q}{q} \right)$$

$$S = -k_B N \sum_{i=1} \left(\frac{\beta \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} + e^{-\beta \varepsilon_i} \frac{\ln q}{q} \right) = k_B N \sum_{i=1} \left(\frac{\beta \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} + e^{-\beta \varepsilon_i} \frac{\ln q}{q} \right)$$

$$S = k_B N \sum_{i=1} \frac{\beta \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} + k_B N \sum_{i=1} e^{-\beta \varepsilon_i} \frac{\ln q}{q}$$

$$S = \frac{k_B N \beta}{q} \sum_{i=1} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} + k_B N \frac{\ln q}{q} \sum_{i=1} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

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

$$S = \frac{k_B N \beta}{q} \sum_{i=1} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} + k_B N \frac{\ln q}{q} q = k_B N \beta \frac{1}{q} \sum_{i=1} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} + k_B N \ln q$$

Średnia energia $\langle \varepsilon \rangle$ przypadająca na pojedynczą cząstkę w układzie wynosi:

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_{i=1} \varepsilon_i p_i = \sum_{i=1} \varepsilon_i \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} = \frac{1}{q} \sum_{i=1} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

W ten sposób otrzymujemy bardzo ważny związek

$$S = k_B N \beta \langle \varepsilon \rangle + k_B N \ln q$$

Wiemy jednak, że:

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

A więc

$$S = \frac{k_B N \beta E}{N} + k_B N \ln q = k_B \beta E + k_B N \ln q$$

Widzimy, że entropia S układu zależy w sposób jawny od dwóch mierzalnych wielkości makroskopowych: energii całkowitej E układu, całkowitej liczby cząstek N znajdujących się w układzie oraz czynnika β :

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

W związku z tym

$$S = \frac{k_B E}{k_B T} + k_B N \ln q = \frac{E}{T} + k_B N \ln q$$

$$ST = E + k_B T N \ln q$$

$$-k_B T N \ln q = E - ST$$

Iloczyn $-k_B T N \ln q$ nazywamy **energiją swobodną** lub **energiją swobodną Helmholtza** i oznaczamy literą F (ang. *Free energy*). Energia swobodna F to część energii układu, która może być przekształcona w pracę użyteczną. Uwaga! Energia swobodna jest oznaczana również symbolem A (niem. *Arbeit* – praca).

$$F = -k_B T N \ln q = -k_B T \ln q^N$$

Związek pomiędzy energiją swobodną F , energiją całkowitą E , entropią S i temperaturą T jest prosty (mnemotechnicznie: ang. *FEST* – święto).

$$F = E - ST$$

Cząsteczkową sumę statystyczną q podniesioną do N -tej potęgi (gdzie N to całkowita liczba cząstek w układzie) nazywamy **kanoniczną sumą statystyczną** i oznaczamy majuskułą Q .

$$Q = q^N$$

$$F = -k_B T \ln q^N = -k_B T \ln Q$$

Wzór na energię swobodną F możemy zapisać również postaci skondensowanej korzystając ze związku:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \rightarrow k_B T = \frac{1}{\beta} = \beta^{-1}$$

A więc

$$F = -\beta^{-1} \ln Q = \beta^{-1} \ln \left(\frac{1}{Q} \right) = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{1}{Q} \right) = \beta^{-1} \ln Q^{-1}$$

Powracamy do równania $ST = E + k_B T N \ln q$. Z łatwością możemy wykazać, że $q \geq 1$. A więc $k_B T N \ln q \geq 0$. Dla $q = 1$ otrzymamy $ST = E$. A więc $ST \geq E$. Gdy $ST = E$ zachodzi $F = 0$. Im większa jest wartość (liczbowa) entropii, tym większą wartość (w stałej temperaturze) przyjmuje iloczyn ST , a więc maleje wartość energii swobodnej ($F \leq 0$). Ponieważ w stanie równowagi termodynamicznej wartość entropii jest największa to stan równowagi termodynamicznej charakteryzuje się najmniejszą wartością energii swobodnej F . Innymi słowy, układ dążąc do stanu równowagi termodynamicznej (czyli makrostanu realizowanego przez największą liczbę mikrostanów) maksymalizuje wartość entropii S i minimalizuje wartość energii swobodnej F !