

Metoda mnożników nieoznaczonych Lagrange'a

- Metoda mnożników nieoznaczonych Lagrange'a pozwala na wyznaczenie ekstremu warunkowego funkcji wielu zmiennych. Jak ta metoda działa w praktyce?
- Znajdźmy minimum warunkowe funkcji $f(x, y) = x^2 + y^2$, gdy spełniony jest następujący warunek: $x + y = 2$.

Korzystając z warunku $x + y = 2$, tworzymy **funkcję pomocniczą** $g(x, y)$

$$x + y - 2 = 0 \rightarrow g(x, y) = x + y - 2$$

Funkcja Lagrange'a (lagranżjan) $L(x, y, \lambda)$ stanowi sumę/różnicę funkcji $f(x, y)$ oraz funkcji pomocniczej $g(x, y)$ pomnożonej przez stałą λ (**mnożnik nieoznaczony**):

$$L(x, y, \lambda) = f(x, y) \pm \lambda g(x, y)$$

Znak \pm znajdujący się przy mnożniku nieoznaczonym λ nie jest istotny. W celu uproszczenia obliczeń zalecam wybór znaku $+$ (plus).

$$L(x, y, \lambda) = x^2 + y^2 + \lambda(y - 2 + x)$$

$$L(x, y, \lambda) = x^2 + y^2 + \lambda y - 2\lambda + \lambda x$$

W następnym kroku wyznaczamy pochodne funkcji Lagrange'a $L(x, y, \lambda)$:

$$\frac{\partial L(x, y, \lambda)}{\partial x} = 2x + \lambda$$

$$\frac{\partial L(x, y, \lambda)}{\partial y} = 2y + \lambda$$

$$\frac{\partial L(x, y, \lambda)}{\partial \lambda} = y + x - 2$$

$$2x + \lambda = 0 \quad \text{I}$$

... i przyrównujemy je do zera $2y + \lambda = 0 \quad \text{II}$

$$y + x - 2 = 0 \quad \text{III}$$

$$x = -\frac{1}{2}\lambda, \quad y = -\frac{1}{2}\lambda$$

Wyznaczone wartości zmiennych x i y wstawiamy do równania nr III

$$y + x - 2 = 0$$

$$-\frac{1}{2}\lambda - \frac{1}{2}\lambda - 2 = 0$$

$$\lambda = -2$$

Ostatecznie, minimum warunkowe funkcji $f(x, y) = x^2 + y^2$ znajduje się w punkcie

$$(x = 1, y = 1)$$

- Znajdźmy minimum warunkowe funkcji $f(x, y, z) = x^2 + y^2 + z^2$, gdy spełnione są następujące warunki: $xy = 6$ i $7x + 24z = 0$.

Korzystając z warunków $xy = 6$ i $7x + 24z = 0$ tworzymy dwie (!) funkcje pomocnicze

$$g_1(x, y) = xy - 6$$

$$g_2(x, z) = 7x + 24z$$

Funkcja Lagrange'a (lagranżjan) $L(x, y, z, \lambda_1, \lambda_2)$ stanowi sumę/różnicę funkcji $f(x, y, z)$ oraz funkcji pomocniczych $g_1(x, y)$ i $g_2(x, z)$, z których każda jest pomnożonych przez mnożnik nieoznaczony (odpowiednio λ_1 i λ_2).

$$L(x, y, z, \lambda_1, \lambda_2) = f(x, y, z) \pm \lambda_1 g_1(x, y) \pm \lambda_2 g_2(x, z)$$

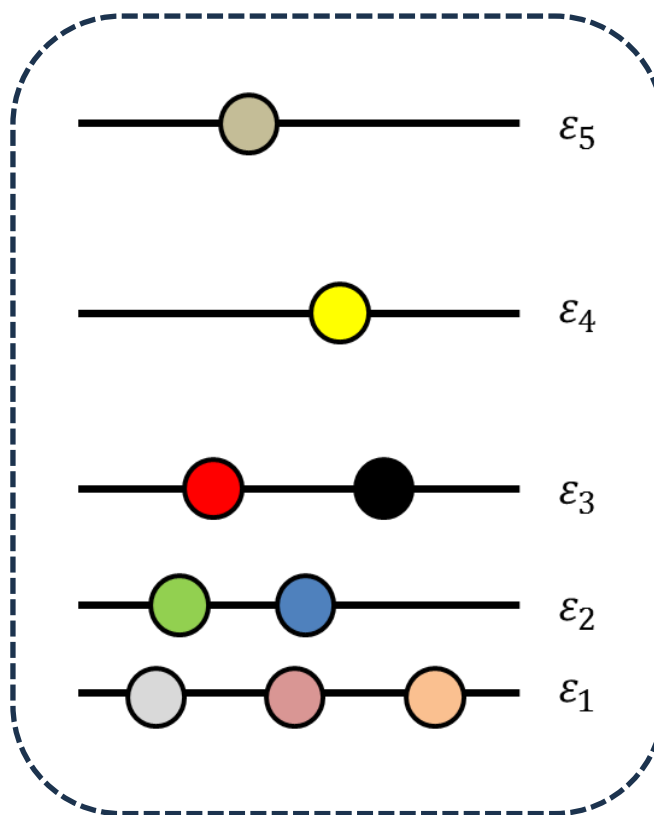
$$L(x, y, z, \lambda_1, \lambda_2) = x^2 + y^2 + z^2 + \lambda_1 xy - 6\lambda_1 + 7\lambda_2 x + 24\lambda_2 z$$

W następnym kroku wyznaczamy pochodne cząstkowe funkcji Lagrange'a, przyrównujemy je do zera i rozwiązujemy otrzymany układ równań.

Wyprowadzenie rozkładu Boltzmann

Rozważmy układ zamknięty, w którym liczba rozróżnialnych cząstek N jest stała. Układ zamknięty nie może wymieniać materii z otoczeniem – może jednak wymieniać energię E . Przyjmijmy, że energia każdej cząstki jest skwantowana, tzn. pojedyncza cząstka może posiadać energię $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$, itd.

Układ zamknięty



$T = \text{constans}$

Energia całkowita E układu wynosi

$$E = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + N_3 \varepsilon_3 + \dots$$

gdzie N_i oznacza liczbę cząstek obsadzających i -ty poziom energetyczny. Całkowita liczba cząstek N w układzie jest stała

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots = \sum_{i=1} N_i$$

Prawdopodobieństwo p_i znalezienia w układzie cząstki o energii ε_i wynosi

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

Średnia energia $\langle \varepsilon \rangle$ przypadająca na cząstkę

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

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

↓

↑

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

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

Korzystamy teraz z definicji **entropii wg Gibbsa**

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

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

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

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

Entropia rozważanego układu jest funkcją wielu zmiennych: $S(p_1, p_2, p_3, \dots)$. Wiemy, że w stanie równowagi termodynamicznej entropia osiąga maksimum. W celu wyznaczenia tego maksimum zastosujemy **metodę współczynników nieoznaczonych Lagrange'a**. Wiemy, że

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

Na podstawie tych warunków tworzymy dwie **funkcje pomocnicze**: g_1 i g_2

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

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

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

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

Teraz zapisujemy **funkcję Lagrange'a** $L(p_1, p_2, p_3, \dots, \lambda_1, \lambda_2)$, gdzie λ_1 i λ_2 stanowią **mnożniki nieoznaczone**

$$L(p_1, p_2, p_3, \dots, \lambda_1, \lambda_2) = S(p_1, p_2, p_3, \dots) \pm \lambda_1 g_1 \pm \lambda_2 g_2$$

$$L(p_1, p_2, p_3, \dots, \lambda_1, \lambda_2) = S(p_1, p_2, p_3, \dots) + \lambda_1 g_1 + \lambda_2 g_2$$

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

Ostatecznie otrzymujemy

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

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

Następnie obliczamy pochodne cząstkowe funkcji Lagrange'a względem p_i

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

W kolejnym kroku każdą z pochodnych przyrównujemy do zera

$$-k_B N \ln p_i - k_B N + \lambda_1 - \lambda_2 \varepsilon_i = 0$$

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

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

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

W celu uproszczenia obliczeń wprowadzamy dwie stałe: α i β

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

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

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

Wiemy, że prawdopodobieństwo jest zawsze unormowane do jedności. A więc

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

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

Widzimy teraz, że prawdopodobieństwo p_i znalezienia w układzie cząstki o energii ε_i w stanie równowagi termodynamicznej wynosi

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

Suma, która występuje w powyższym równaniu to **cząsteczkowa suma statystyczna q**

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

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

$$\mathbf{RB} \quad \boxed{p_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q}} \quad \text{gdzie} \quad q = \sum_{i=1} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

W ten sposób wyprowadziliśmy **rozkład Boltzmann** (**RB**) oraz wprowadziliśmy definicję **cząsteczkowej sumy statystycznej** q , która stanowi fundamentalne pojęcie termodynamiki statystycznej. Cząsteczkowa suma statystyczna q stanowi termodynamiczny odpowiednik funkcji falowej stosowanej w chemii kwantowej - z tego powodu jest nazywana również **termodynamiczną funkcją falową**. W definicji q sumowanie przebiega po wszystkich dostępnych poziomach energetycznych dostępnych dla pojedynczej cząstki. Cząsteczkowa suma statystyczna q ($q \gg 1$) jest wielkością bezwymiarową (liczbą rzeczywistą) i zawiera wszystkie informacje o układzie. W oparciu o q (i jej pochodne cząstkowe względem temperatury) możemy z łatwością wyznaczyć **energię całkowitą** E układu, **pojemność cieplną** C , **energię swobodną** F , i wiele innych funkcji termodynamicznych.

$$\text{ponieważ} \quad \boxed{p_i = \frac{N_i}{N}} \quad \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} \quad \rightarrow \quad N_i = \frac{N e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} \quad \mathbf{RB}$$

Wiemy już, że **rozkład Boltzmann (RB)** ma postać

$$\text{RB} \quad \boxed{p_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q}} \quad \text{gdzie} \quad q = \sum_{i=1} e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Na podstawie definicji **entropii wg Gibbsa**

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

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

A więc entropia wg Gibbsa może być zapisana w następującej postaci

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

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

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

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

Średnia energia $\langle \varepsilon \rangle$ przypadająca na 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 (parametry makroskopowe zaznaczono **kolorem niebieskim**). Jakiego parametru makroskopowego brakuje w otrzymanym równaniu?

$$S = k_B \beta E + k_B N \ln q$$

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 (parametry makroskopowe zaznaczono **kolorem niebieskim**). Jakiego parametru makroskopowego brakuje w otrzymanym równaniu?

$$S = k_B \beta E + k_B N \ln q$$

W równaniu występuje stała β : odwrotność iloczynu stałej Boltzmann'a k_B i temperatury T

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

Po uwzględnieniu związku stałej β z temperaturą, entropia wg Gibbsa przyjmuje postać

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

↓

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

↓

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

Iloczyn $-k_B T N \ln q$ nazwijmy **energją swobodną F (energją swobodną Helmholtza)**. Uwaga!

W literaturze przedmiotu energia swobodna jest oznaczana również za pomocą majuskuły A : od niemieckiego słowa *arbeit* (praca).

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

Wielkość $Q = q^N$ nazywamy **kanoniczną sumą statystyczną**.