অনাপেক্ষ বা ম্যাক্সওয়েল-বোলৎজম্যান পরিসংখ্যান/সংখ্যায়ন (Classical or Maxwell-Boltzmann Statistics) :-

গ্যাসের গতিতত্ত্ব থেকে ম্যাক্সওয়েল বিখ্যাত-বেগবণ্টন গ্যাসের অণুগুলির মধ্যে গতিবেগ বণ্টন সূত্র (velocity distribution law) নির্ণয় করেছিলেন, পরিসংখ্যানের ধারণা প্রয়োগ করে এবং এই সূত্রকে সাধারণীকরণ করে অণুগুলির মধ্যে শক্তির বণ্টন সূত্র নির্ণয় করেছিলেন লুডউইগ বোলৎজম্যান, তাই এই সূত্রকে ম্যাক্সওয়েল-বোলৎজম্যান পরিসংখ্যান/সংখ্যায়ন (Maxwell-Boltzmann Statistics) বলা হয়,

এই সংখ্যায়নের মৌলিক স্বতঃসিদ্ধগুলি হল -

(i) বস্তুকণা বা সিস্টেমের অন্তর্গত কণাগুলি অনাপেক্ষ বা চিরায়ত বলবিদ্যা (Classical Mechanics) মেনে চলে তাদের গতির সময়,

(ii) কণাগুলি সবাই একরূপ (identical) হলেও অনাপেক্ষ বলবিদ্যা মেনে চলার কারণে তাদের সবাইকে আলাদা ভাবে চিহ্নিতকরণ সম্ভব (Particles are distinguishable from each other),

(iii) কণাগুলি অনাপেক্ষ বলবিদ্যা মেনে চলার কারণে একটি নির্দিষ্ট ~~[illegible]~~ অবস্থায় বা সেলে যতগুলি কণা থাকবে তার উপরে কোনো বাধা নিষেধ নেই,

(iv) এখানে আলোচনার সুবিধার্থে কণাগুলিকে পারস্পরিক অন্যোন্য: ক্রিয়াহীন (আদর্শ গ্যাসের অণু) বলে ধরে নেব আমরা,

ধরা যাক, উপরোক্ত স্বতঃসিদ্ধগুলি মেনে চলা N সংখ্যক কণা V আয়তনের পাত্রে আবদ্ধ রয়েছে এবং কণাসমূহের মোট শক্তি E অর্থাৎ সিস্টেমের ম্যাক্রোস্টেটটি নির্দিষ্ট করা হয়েছে N, V, E দ্বারা, ঐ ম্যাক্রোস্টেটের জন্য সিস্টেমটির সম্ভাব্য মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা হবে $\Omega(N, V, E)$,

সিস্টেমের আয়তন V যেহেতু ম্যাক্রোস্কোপিক বা বড় তাই একক কণার শক্তিস্তরগুলি খুবই ঘনসন্নিবিষ্ট থাকে, তাই শক্তিস্তর-গুলিকে ~~[illegible]~~ প্রায় নিরবচ্ছিন্ন (continuous) বলে মনে হয়, আলোচনার সুবিধার্থে শক্তিস্তরসমূহকে অনেকগুলি group-এ বিভক্ত করা যেতে পারে যাদের আমরা বলব শক্তিকোষ (energy cells),

ধরা যাক, i তম শক্তিস্তরের মধ্যে শক্তির স্তরের সংখ্যা g_i এবং তাদের সব শক্তি E_i ; আমরা ধরে নিচ্ছি $g_i >> 1$

প্রশ্নটা হল কণাগুলিকে বিভিন্ন শক্তিকোষের মধ্যে কতরকম ভাবে বন্টন করা সম্ভব?

উদাহরণস্বরূপ, ধরা যাক একটি বন্টনের ক্ষেত্রে প্রথম শক্তি-কোষে N_1 সংখ্যক কণা, দ্বিতীয় শক্তিকোষে N_2 সংখ্যক কণা, তৃতীয় শক্তিকোষে N_3 সংখ্যক কণা, ইত্যাদি এইভাবে থাকতে পারে এমনভাবে যাতে মোট কণার সংখ্যা N এবং মোট শক্তি E অপরিবর্তিত থাকে অর্থাৎ

$$\sum_i N_i = N_1 + N_2 + N_3 + \cdots = N \text{ (ধ্রুবক)} \longrightarrow (1)$$

$$\sum_i N_i E_i = N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 + \cdots = E \text{ (ধ্রুবক)} \longrightarrow (2)$$

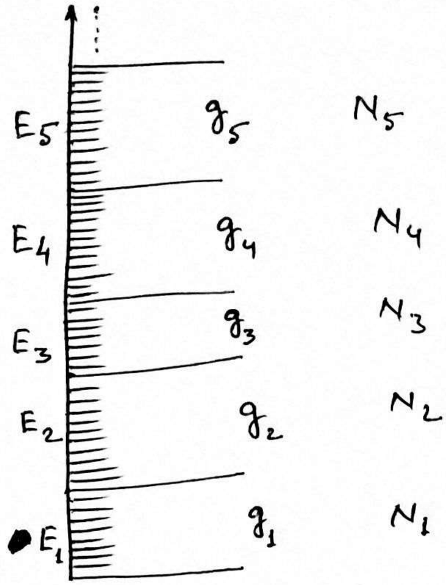
এই বন্টনটিকে আমরা $\{N_i\}$ চিহ্ন দিয়ে প্রকাশ করব. এবং এই বন্টন $\{N_i\}$ এর জন্য স্বতন্ত্র মাইক্রোস্টেটের সংখ্যাকে প্রকাশ করা হবে $W\{N_i\}$ চিহ্ন দিয়ে, এইরূপ সম্ভাব্য সকল স্বতন্ত্র বন্টন $\{N_i\}$ সমূহের জন্য $W\{N_i\}$ গুলিকে যোগ করলে আমরা পেয়ে যাব একটি নির্দিষ্ট ম্যাক্রোস্টেট (N,V,E) এর জন্য মোট স্বতন্ত্র মাইক্রোস্টেটের সংখ্যাকে

অর্থাৎ $$\Omega(N,V,E) = \sum_{\{N_i\}}{}' W\{N_i\} \longrightarrow (3)$$

সমীকরণ (3) এ সমষ্টিকরণ (summation) চিহ্নের উপর প্রাইম (') নির্দেশ করছে যে মোট সমস্ত বন্টন $\{N_i\}$ কেই সমীকরণ (1) ও (2) এ প্রদত্ত শর্তগুলোর মধ্যে আবদ্ধ থাকতে হবে। সুবিধের জন্য মনে রাখতে, $W\{N_i\}$ কে বলা হয় multiplicity function.

এখন আমরা $W\{N_i\}$ কে নির্ধারণ করব — এর দুটি অংশ রয়েছে। যেমন

(i) N সংখ্যক সদৃশ কিন্তু আলাদাভাবে চিহ্নিতকরণযোগ্য কণা সমষ্টি থেকে প্রথম শক্তিকোষের জন্য N_1 সংখ্যক কণা, দ্বিতীয় শক্তিকোষের জন্য N_2 সংখ্যক কণা, ... এভাবে বেছে নেওয়ার মোট উপায়ের সংখ্যা হল $$\frac{N!}{N_1!\,N_2!\,N_3!\cdots} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \longrightarrow (4)$$



চিত্র: একক কণার শক্তিস্তরসমূহকে শক্তিকোষে বিভাজনীকরণ

(iii) আবার, এইভাবে i তম শক্তিকোষের জন্য বোল্ড দেওয়া N_i সংখ্যক কণাকে ঐ শক্তিকোষের g_i সংখ্যক স্তরে বন্টন করার উপায়ের সংখ্যা $= g_i^{N_i}$

এইভাবে সবকটি শক্তিকোষের জন্য আলাদা বোল্ড দেওয়া কণাসমূহকে শক্তিকোষগুলির অন্তর্গত শক্তিস্তরগুলির মধ্যে বন্টন করার মোট উপায়ের সংখ্যা $= \prod_i g_i^{N_i} \longrightarrow (5)$

সুতরাং, $\{N_i\}$ সেটের জন্য total multiplicity function $W\{N_i\}$ হবে অর্থাৎ (1) ও (2) দ্বারা প্রযোজ্য শর্তগুলি মেনে N সংখ্যক কণা থেকে $N_1, N_2, N_3, \ldots$ এইরকম কণা বাছাই করে বিভিন্ন শক্তিকোষের অন্তর্গত শক্তিস্তর সমূহের মধ্যে বন্টন করার মোট উপায়ের সংখ্যা:

$$W\{N_i\} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i g_i^{N_i} \longrightarrow (6)$$

অতএব একটি নির্দিষ্ট ম্যাক্রোস্টেট (N,V,E) এর জন্য সম্ভাব্য মোট মাইক্রোস্টেটের মোট সংখ্যা হল $\Omega(N,V,E) = \sum'_{\{N_i\}} W\{N_i\} = \sum'_{\{N_i\}} \frac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i g_i^{N_i} \longrightarrow (7)$

সুতরাং বস্তুকণা বা সিস্টেমটির এন্ট্রপির অভিব্যক্তি হবে

$$S(N,V,E) = k \ln \Omega(N,V,E) = k \ln \left[\sum'_{\{N_i\}} W\{N_i\} \right] \longrightarrow (8)$$

সমীকরণ (8) থেকে পাই

$$\ln W\{N_i\} = \ln N! + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i \ln N_i! \rightarrow (9)$$

স্টার্লিং এর অনুমান সূত্র (Stirling's approximation) অনুসারে

$$\ln x! \approx x \ln x - x \quad \text{যদি } x >> 1 \text{ হয়}, \rightarrow (10)$$

আমাদের সিস্টেমটির ক্ষেত্রে বস্তু N (মোট কণার সংখ্যা) বড়, বিভিন্ন শক্তি লেভেলে থাকা কণার সংখ্যাগুলিও বড় অর্থাৎ $N_i >> 1$ ক্ষেত্রে সমীকরণ (10) ব্যবহার করে, সমীকরণ (9) থেকে পাই

$$\ln W\{N_i\} = N \ln N - N + \sum_i N_i \ln g_i - \left(\sum_i N_i \ln N_i - \sum_i N_i\right)$$

$$= N \ln N - N + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i \rightarrow (11)$$

সর্বাধিক সম্ভাব্য বণ্টনের ~~[illegible]~~ (Most probable distribution) ক্ষেত্রে $\delta \ln W\{N_i\} = 0$

$$(11) \Rightarrow \sum_i \delta N_i \ln g_i - \sum_i \delta N_i \ln N_i - \sum_i N_i \frac{1}{N_i}\delta N_i + \sum_i \delta N_i = 0$$

$$(\because g_i \text{ ধ্রুবক} \Rightarrow \delta g_i = 0)$$

$$\Rightarrow \sum_i \delta N_i \ln \frac{g_i}{N_i} = 0 \rightarrow (12)$$

অনুরূপভাবে সমীকরণ (1) ও (2) এর অবকলন করে পাই

$$\sum_i \delta N_i = 0 \rightarrow (13)$$

এবং $\sum_i E_i \delta N_i = 0 \rightarrow (14) \quad (\because E_i \text{ ধ্রুবক} \Rightarrow \delta E_i = 0)$

ল্যাগ্রাঞ্জের অনির্ণীত গুণক (Lagrange's undetermined multipliers) এর ব্যবহার করে পাই

$(12) - \alpha \times (13) - \beta \times (14) \Rightarrow$ (যেখানে α ও β হল ল্যাগ্রাঞ্জের অনির্ণীত গুণক)

$$\sum_i \delta N_i \ln \frac{g_i}{N_i} - \alpha \sum_i \delta N_i - \beta \sum_i E_i \delta N_i = 0$$

$$\Rightarrow \sum_i \left(\ln \frac{g_i}{N_i} - \alpha - \beta E_i\right) \delta N_i = 0$$

এর যেকোনো মানসমূহের জন্যই সত্য, যদি
এই সমীকরণটি $\{\delta N_i\}$ এর যেকোনো মানের
হতে হলে প্রথম বন্ধনীর মধ্যে থাকা পদগুলিকে i এর যেকোনো মানের
জন্যই শূন্য হতে হবে,

অর্থাৎ $\ln \frac{g_i}{N_i} - \alpha - \beta E_i = 0$

$$\Rightarrow \ln \frac{g_i}{N_i} = \alpha + \beta E_i$$

$$\Rightarrow \frac{g_i}{N_i} = e^{\alpha + \beta E_i}$$

$$\Rightarrow N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta E_i}} = e^{-\alpha} g_i e^{-\beta E_i} \rightarrow (15)$$

এখন E_i হল i তম শক্তিস্তরের গড় শক্তি এবং ঐ শক্তিস্তরের মোট শক্তিস্তরের সংখ্যা = g_i; অন্যভাবে বললে E_i শক্তি নিয়ে থাকা কণার অবস্থা বা state এর সংখ্যা g_i।

যেহেতু $f(E_i) = \frac{N_i}{g_i}$ হল E_i শক্তির প্রতিটি স্টেটে থাকা কণার গড় সংখ্যা,

$$\Rightarrow f(E_i) = e^{-\alpha - \beta E_i} \rightarrow (16)$$

একে ম্যাক্সওয়েল বোলৎজম্যান শক্তি বন্টন অপেক্ষক (Maxwell-Boltzmann energy distribution function) বলে।

সমীকরণ (15) কে ম্যাক্সওয়েল-বোলৎজম্যান শক্তি বন্টন সূত্র বলে। অনির্ণীত গুণক α এবং β কে জানলে তবেই সমীকরণের সূত্রটি জানা যায়। শর্ত সমীকরণ (1) ও (2) ব্যবহার করে α ও β নির্ণয় করা হয়, তবে এরা N এবং E এর অপেক্ষক হবে, এছাড়া সিস্টেমটি V আয়তনে আবদ্ধ আছে, তাই গুণকদুটি V এর অপেক্ষকও হবে। তাপগতিবিজ্ঞানের আলোচনায় সাধারণত N এর পরিবর্তন বিবেচনা করা হয় না, তাই সাধারণভাবে α এবং β কে V এবং E এর অপেক্ষক ধরা হয়।

অনির্ণীত গুণকদ্বয়ের মান নির্ণয়:

(i) α যেহেতু $e^{-\alpha}$ হিসেবে ম্যাক্সওয়েল বোলৎজম্যান শক্তি বন্টন সূত্রে এবং অপেক্ষকে আছে তাই আমরা $e^{-\alpha}$ এর মানই নির্ণয় করব, এখন শর্ত সমীকরণ (1) থেকে পাই $\sum_i N_i = N$ (মোট কণার সংখ্যা),

সমীকরণ (15) অর্থাৎ ম্যাক্সওয়েল-বোলৎজম্যান শক্তি বন্টন সূত্র অনুসারে $N_i = e^{-\alpha} g_i e^{-\beta E_i}$

$$\therefore N = \sum_i N_i = \sum_i e^{-\alpha} g_i e^{-\beta E_i} = e^{-\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$$

$$\Rightarrow e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}} = \frac{N}{Z} \rightarrow (17)$$

যেখানে $Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i} \rightarrow (18)$

একে একক কণার বিভাজন অপেক্ষক বা পার্টিশন ফাংশন (Partition function) বলা হয়। β এর মান যেহেতু N, V, E এর উপর নির্ভর করে Z, শক্তি স্তর সমূহে বিভিন্ন শক্তি লেভেলগুলোর আনুপাতিক প্রাধান্য নির্ণয়ে আছে Z এর মান্য।

Z এর মাধ্যমে সমগ্র ম্যাক্সওয়েল-বোলজম্যান শক্তি বন্টন সূত্রকে প্রকাশ করা যায়

$$N_i = e^{-\alpha} g_i e^{-\beta E_i}$$

$$\Rightarrow N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i} \rightarrow (19)$$

(iii) <u>β এর মান নির্ণয়</u>:

আমরা জানি তাপগতীয় সম্ভাব্যতা $W\{N_i\}$ হল $\{N_i\}$ বন্টন এর multiplicity function বা মোট মাইক্রোস্টেটের সংখ্যা, সুতরাং, ঐ বন্টনের জন্য সিস্টেমের এনট্রপি হবে

$$S = k \ln W\{N_i\}$$

আমরা ইতোপূর্বেই দেখেছি

$$\ln W\{N_i\} = N \ln N - N + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i \quad (\text{সমীকরণ } 11)$$

$$= N \ln N + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i \quad \left(\because \sum_i N_i = N\right)$$

$$= N \ln N + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \left(\ln N - \ln Z + \ln g_i - \beta E_i\right)$$

$$\left[\because \ln N_i = \ln\left(\frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i}\right) \text{ সমীকরণ 19 থেকে}\right]$$

$$= N \ln N + \sum_i N_i \ln g_i - \ln N \sum_i N_i + \ln Z \sum_i N_i - \sum_i N_i \ln g_i + \beta \sum_i N_i E_i$$

$$= N \ln Z + \beta E \quad \left[\because \sum_i N_i = N \text{ এবং } \sum_i N_i E_i = E \text{ (মোট শক্তি)}\right]$$

$$\therefore S = k \ln W\{N_i\} = kN \ln Z + k\beta E \rightarrow (20)$$

এখন তাপগতিবিদ্যার অনুসারে,

তাপমাত্রার $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \rightarrow (21)$

সমীকরণ (20) থেকে পাই

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{Nk}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial E}\right)_V + k\beta + kE\left(\frac{\partial \beta}{\partial E}\right)_V$$

$$= \frac{Nk}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_V\left(\frac{\partial \beta}{\partial E}\right)_V + k\beta + kE\left(\frac{\partial \beta}{\partial E}\right)_V \rightarrow (22)$$

এখন $Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_V = -\sum_i g_i E_i e^{-\beta E_i}$$

$$= -\frac{Z}{N}\sum_i N_i E_i$$

$$= -\frac{ZE}{N} \rightarrow (23)$$

$\left[\because N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i} \Rightarrow g_i e^{-\beta E_i} = \frac{Z}{N} N_i\right]$

সমীকরণ (22) এ সমীকরণ (23) বসিয়ে পাই

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = -kE\left(\frac{\partial \beta}{\partial E}\right)_V + k\beta + kE\left(\frac{\partial \beta}{\partial E}\right)_V = k\beta$$

সমীকরণ (21) এর সাথে তুলনা করে পাই

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = \frac{1}{k\beta}$$

$$\Rightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{kT}} \rightarrow (24)$$

অতএব ম্যাক্সওয়েল-বোল্টজম্যান শক্তি বন্টন সূত্র (Maxwell-Boltzmann Energy distribution law) এর চূড়ান্ত রূপ হল

$$\boxed{N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i}} \rightarrow (25)$$

যেখানে $\beta = \frac{1}{kT}$ এবং $Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$

আর ম্যাক্সওয়েল-বোল্টজম্যান শক্তি বন্টন অপেক্ষক (Maxwell-Boltzmann energy distribution function) এর চূড়ান্ত রাশিটি হল

$$f(E_i) = \frac{N_i}{g_i} = \frac{N}{Z} e^{-\beta E_i} = \frac{N}{Z} e^{-E_i/kT} \rightarrow (26)$$

ম্যাক্সওয়েল-বোলৎজম্যান শক্তি বন্টন সূত্র থেকে পাই-

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\beta E_i}}{Z} \quad \text{যেখানে } \beta = \frac{1}{kT} \text{ এবং } Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$$

এখন $\frac{N_i}{N}$ = মোট কণার ভগ্নাংশ যা E_i শক্তি স্তরে থাকে, অন্যভাবে বললে ইহা হল কোনো কণার E_i শক্তি স্তরে থাকার সম্ভাবনা (probability) P_i বা $P(E_i) = \frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-E_i/kT}}{Z}$ —(27)

<u>নিরবচ্ছিন্ন শক্তিস্তরের ক্ষেত্রে ম্যাক্সওয়েল-বোলৎজম্যান শক্তি বন্টন সূত্র</u>

(Maxwell-Boltzmann energy distribution law for continuous energy levels):-

এতক্ষণ আমরা ধরে নিয়েছি কণার শক্তিস্তরগুলি বিচ্ছিন্ন (discrete), চিরায়ত বলবিদ্যা (classical mechanics) অনুযায়ী আলোচনা করলে এই ম্যাক্সওয়েল-বোলৎজম্যান বন্টন সূত্র প্রয়োগের ক্ষেত্রে কণাগুলির শক্তির মান অবশ্যই নিরবচ্ছিন্ন (continuous) হয়,

শক্তির মান নিরবচ্ছিন্ন হলে শক্তির একেবারে নির্দিষ্ট কোনো মান নিয়ে থাকা কণার সংখ্যার বদলে শক্তির একটি ব্যবধান বা মান নিয়ে থাকা কণার সংখ্যার কথা বলা হয়, তাছাড়াও সুবিধার্থে, শক্তির ব্যবধান (range) এর কথা বিবেচনা করা হয়। তাহলে কণার শক্তিকে প্রকাশ করার জন্য আমরা, মান E_i এর বদলে চলরাশি ϵ নিয়ে একটি কণার শক্তিকে প্রকাশ করব আমরা, মান E_i এর বদলে চলরাশি ϵ শক্তি স্তরে থাকা ম্যাক্সওয়েল বোলৎজম্যান বন্টন সূত্র অনুযায়ী ঐ শক্তি স্তরে থাকা কণার সংখ্যা হবে

$$N(\epsilon) = \frac{N}{Z} g(\epsilon) e^{-\beta\epsilon} \rightarrow (1)$$

ϵ থেকে $\epsilon + d\epsilon$ শক্তির এই অতিক্ষুদ্র ব্যবধানে (infinitesimal range) এ থাকা কণার সংখ্যা হবে

$$N(\epsilon)\,d\epsilon = \frac{N}{Z} e^{-\beta\epsilon} g(\epsilon)\,d\epsilon \rightarrow (2)$$

যেখানে $g(\epsilon)d\epsilon$ হল ϵ থেকে $\epsilon + d\epsilon$ শক্তির অতিক্ষুদ্র ব্যবধানে থাকা কণার অবস্থা বা state এর সংখ্যা, সেক্ষেত্রে $g(\epsilon)$ কে বলা হয় ϵ শক্তি স্তরে থাকা অবস্থার ঘনত্ব (density of states with energy ϵ)। বিভাজন অপেক্ষক (partition function) হবে সেক্ষেত্রে থাকা কণার বিভাজন অপেক্ষক হবে

$$Z = \int_0^\infty g(\epsilon) e^{-\beta\epsilon}\,d\epsilon \rightarrow (3)$$

সনাতন বা চিরায়ত বলবিদ্যা (classical mechanics) অনুসারে যেহেতু কোনো কণার বেগ শূন্য থেকে অসীমের মধ্যে যে কোনো হতে পারে তাই কণার শক্তি (অন্তঃক্রিয়াহীন কণার ক্ষেত্রে আসলে শুধুই গতিশক্তি) ϵ এর মানও ধারাবাহিকভাবে শূন্য থেকে অসীমের মধ্যে যে কোনো হতে পারে, তাই সমাকলনে ϵ এর মান ঐরকম রাখতে হচ্ছে। তবে কোয়ান্টামে ϵ এর মানের বিচ্ছিন্নতা অনুযায়ী হবে সমাকলনের বিস্তারকে (integration range) কে সেইভাবে পরিবর্তিত করে নিতে হবে।

ধরা যাক $P(\epsilon) = \frac{N(\epsilon)}{N}$

সমীকরণ (1) থেকে পাই

$$P(\epsilon)\,d\epsilon = \frac{N(\epsilon)\,d\epsilon}{N} = \frac{e^{-\beta\epsilon}\,g(\epsilon)\,d\epsilon}{Z}$$

যা হলো একটি কণার (কোনো কণার) ϵ থেকে $\epsilon + d\epsilon$ শক্তির মধ্যে থাকার সম্ভাবনা, $P(\epsilon)$ কে ϵ শক্তি বিন্দুতে থাকার সম্ভাবনা ঘনত্ব (probability density) বলা হয়।

এখন বিচ্ছিন্ন শক্তির ক্ষেত্রে আমরা লিখতে পারি $P(E_i) = \frac{g_i e^{-\beta E_i}}{Z}$

কোনো কণার i তম শক্তিস্তরে থাকার জন্য তার কোনো ধর্মরাশির মান যদি a_i হয়, তবে ঐ ধর্মরাশির গড় মান হবে

$$\bar{a} = \sum_i a_i P(E_i)$$

সমগ্র সিস্টেমটির মোট কণার সংখ্যা যেহেতু N তাই সমগ্র সিস্টেমের ক্ষেত্রে ঐ ধর্মরাশির মান হবে $N\bar{a}$ যা ম্যাক্রোস্কোপিক অর্থাৎ এটি একটি তাপগতীয় ধর্মরাশি হবে।

নিরবচ্ছিন্ন শক্তির ক্ষেত্রে $\bar{a} = \int a(\epsilon)P(\epsilon)\,d\epsilon$

উদাহরণস্বরূপ, কণার গড় শক্তি $\bar{\epsilon} = \sum_i E_i P(E_i)$

$$= \frac{\sum_i E_i g_i e^{-\beta E_i}}{Z}$$

যেখানে $\beta = \frac{1}{kT}$ এবং $Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i}$

$$= \frac{-\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\sum_i g_i e^{-\beta E_i}\right)}{Z}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\left(\sum_i g_i e^{-\beta E_i}\right)\right] = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z)$$

আবার প্রতি কণার গড় শক্তি $\bar{\epsilon} = \frac{E}{N} = \frac{\text{মোট শক্তি}}{\text{মোট কণার সংখ্যা}}$

$$\Rightarrow E = N\bar{\epsilon} = -N\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z)$$

আবার $\beta = \frac{1}{kT}$ এবং $\frac{\partial}{\partial\beta} = \frac{\partial T}{\partial\beta}\cdot\frac{\partial}{\partial T} = -kT^2\frac{\partial}{\partial T}$

বা $\frac{\partial\beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2}$

$$\Rightarrow E = -N\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z) = NkT^2\frac{\partial}{\partial T}(\ln Z)$$

ইতিপূর্বেই আমরা দেখেছি এন্ট্রপি $S = Nk\ln Z + k\beta E$

$= Nk\ln Z + \frac{E}{T}$ $\left(\because \beta = \frac{1}{kT}\right)$

হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি (Helmholtz free energy) অপেক্ষক $F = E - TS = E - NkT\ln Z + E = -NkT\ln Z$

আমরা দেখতে পাচ্ছি বিভাজন অপেক্ষক (partition function) জানা থাকলে সেখান থেকে সিস্টেমটির সমস্ত তাপগতীয় রাশি-গুলির মান নির্ণয় করা সম্ভব।