

Большой канонический ансамбль Гиббса классических систем

Общая характеристика микроканонического и канонического ансамблей Гиббса классических систем

Микроканонический ансамбль Гиббса классических систем

В микроканоническом ансамбле Гиббса теплообмен между частицами в полости каждого термостата и стенками термостата отсутствует. Как следствие этого энергия частиц в полости каждого термостата сохраняется. Все частицы в полости каждого термостата подчиняются законам классической физики. В каждом элементе ансамбля в полости каждого термостата находится одинаковое число частиц, а полная энергия частиц в полости термостата не изменяется при переходе от одного элемента ансамбля к другому элементу микроканонического ансамбля Гиббса. Это обуславливает возможность применения микроканонического ансамбля Гиббса только к некоторым системам. Микроканонический ансамбль Гиббса применяется только к таким системам, где отсутствуют флуктуации энергии частиц в полости термостата и флуктуации числа частиц в полости термостата. Частицы в полости каждого термостата описываются одним гамильтонианом.

Канонический ансамбль Гиббса классических систем

В каноническом ансамбле Гиббса возможен спонтанный обмен теплом между стенками термостата и веществом в полости термостата при неизменной температуре стенок термостата. Это возможно, когда число частиц в полости термостата N много меньше числа частиц в стенках термостата N_T ($N \ll N_T$). Такой спонтанный обмен теплом между стенками термостата и веществом в полости термостата приводит к флуктуациям энергии частиц в полости термостата. Следует отметить, что обмен теплом между стенками термостата и внешней средой отсутствует в каноническом ансамбле Гиббса. Кроме того, полная энергия частиц в стенках и полости каждого элемента ансамбля Гиббса не изменяется при переходе от одного элемента ансамбля Гиббса к другому. Число частиц N в полости каждого термостата и число частиц N_T в стенках каждого термостата не изменяется при переходе от одного элемента ансамбля к другому. Все частицы в полости каждого термостата подчиняются законам классической физики. Частицы в полости каждого термостата описываются одним гамильтонианом.

Это обуславливает возможность применения канонического ансамбля Гиббса только к некоторым системам. Канонический ансамбль Гиббса применяется только к таким системам, где возможны флуктуации энергии частиц в полости термостата и отсутствуют флуктуации числа частиц в полости термостата.

Большой канонический ансамбль Гиббса классических систем

В большом каноническом ансамбле Гиббса классических систем возможен как спонтанный обмен теплом, так и обмен атомами между стенками термостата и веществом в полости термостата при неизменной температуре стенок термостата. Это возможно, когда число частиц в полости термостата N много меньше числа частиц в стенках термостата N_T ($N \ll N_T$), а энергия частиц в полости термостата много меньше, чем энергия атомов в стенках термостата. Такой спонтанный обмен теплом и атомами между стенками термостата и веществом в полости термостата приводит к флуктуации энергии частиц и к флуктуации числа частиц в полости термостата. Следует отметить, что обмен теплом и атомами между стенками термостата и внешней средой отсутствует в большом каноническом ансамбле Гиббса. Кроме того, полная энергия частиц и число частиц в стенках и полости каждого элемента ансамбля Гиббса не изменяется при переходе от одного элемента ансамбля Гиббса к другому. Все частицы в полости каждого термостата подчиняются законам классической физики. Частицы в полости каждого термостата описываются одним гамильтонианом.

Это обуславливает возможность применения большого канонического ансамбля Гиббса к большому числу систем в сравнении с применением канонического и микроканонического ансамблей

Гиббса. Большой канонический ансамбль Гиббса классических систем применяется к таким системам, где возможны флуктуации, как энергии частиц, так и числа частиц в полости термостата.

Характеристики большого канонического ансамбля Гиббса и выбор обозначений

N_i – число частиц в полости i элемента большого канонического ансамбля Гиббса,

N_{Ti} – число частиц в стенках термостата i элемента (БКАГ),

$N_{0i} = N_{Ti} + N_i$ – общее число частиц в полости и стенках термостата i элемента (БКАГ),

$N_{0i} = N_0$ – не зависит от i ,

E_i – энергия частиц в полости i элемента (БКАГ),

E_{Ti} – энергия частиц в стенках термостата i элемента (БКАГ),

$E_{0i} = E_i + E_{Ti}$ – полная энергия частиц в стенках и полости i элемента (БКАГ),

$E \leq E_{0i} \leq E + \Delta E$ ($\Delta E \ll E$) (условия, накладываемые на E_{0i}),

δQ_i – тепло, отдаваемое стенками i термостата во внешнюю среду,

$\delta Q_i = 0$ (условия, накладываемые на δQ_i),

δN_{Ti} – число частиц, отдаваемое стенками i термостата во внешнюю среду,

$\delta N_{Ti} = 0$ (условия, накладываемые на δN_{Ti}).

Основные особенности большого канонического ансамбля Гиббса (следствие определения)

$$\{\delta Q_i = 0\} \Rightarrow \{E_{0i} = \text{const}\},$$

1) E_{0i} полная энергия частиц в стенках и полости i элемента (БКАГ) есть константа.

2) $N_{0i} = N_0$ общее число частиц в полости и стенках термостата i элемента (БКАГ) есть константа.

3) $E \leq E_{0i} \leq E + \Delta E$ ($\Delta E \ll E$)

Вывод: из $\{1, 2, 3\}$ следует, что i термостат и содержимое его полости есть элемент микроканонического ансамбля Гиббса (исходная точка для расчёта плотности точек большого канонического ансамбля Гиббса).

Плотность точек в фазовом пространстве для большого канонического ансамбля Гиббса

И так, атомы в полости i термостата и атомы в стенках i термостата есть элемент микроканонического ансамбля Гиббса. Динамические переменные этих атомов есть:

$$\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_0}. \quad (1)$$

Эти динамические переменные (1) задают точки в фазовом пространстве $6N_0$ измерений.

Плотность точек в этом фазовом пространстве для микроканонического ансамбля Гиббса известна

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_0}) = \begin{cases} w, & E \leq E_{0i} \leq E + \Delta E \quad (\Delta E \ll E) \\ 0. & \end{cases} \quad (2)$$

Плотность точек $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_0})$ – известная функция.

Динамические переменные для частиц в полости термостата есть

$$\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N, \text{ где } N \ll N_0. \quad (3)$$

Эти динамические переменные задают точки в фазовом пространстве $6N$ измерений.

Плотность точек $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ в этом фазовом пространстве есть неизвестная функция.

Подход Гиббса для расчёта функции $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$

Искомую функцию $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ Гиббс представил, как результат усреднения известной функции $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_0})$ по возможным координатам $\mathbf{q}_{iT}$ и импульсам $\mathbf{p}_{iT}$ атомов в стенках термостата

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = \int \rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_0}) d\Gamma_T, \quad (4)$$

где $d\Gamma_T = \prod d^3\mathbf{q}_{iT} d^3\mathbf{p}_{iT}$. Подстановка функции $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N_0}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_0})$

(2) в (4) позволяет представить функцию $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ в виде

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = w \Delta\Gamma_T, \quad (5)$$

где $\Delta\Gamma_T$ — объём фазового пространства, где содержатся состояния всех возможных конфигураций термостата. Объём фазового пространства $\Delta\Gamma_T$ можно представить как

$$\Delta\Gamma_T = e^{\frac{S_T}{k_B}}. \quad (6)$$

Энтропия термостата S_T зависит от числа частиц N_T в термостате и энергии атомов E_T в термостате. Причём $N_T = N_0 - N$, $E_T = E_0 - E$, где N_0 — полное число частиц в полости термостата и в стенках термостата, N — число частиц в полости термостата, E_0 — полная энергия частиц в полости термостата и в стенках термостата, E — полная энергия частиц в полости термостата. Таким образом,

$$S_T = S(N_0 - N, E_0 - E). \quad (7)$$

Если $N \ll N_0$, $E \ll E_0$, то функцию $S(N_0 - N, E_0 - E)$ можно разложить в степенной ряд

$$S(N_0 - N, E_0 - E) = S(N_0, E_0) - \frac{\partial S}{\partial N} N - \frac{\partial S}{\partial E} E, \quad (8)$$

где

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}. \quad (9)$$

Теперь объём фазового пространства $\Delta\Gamma_T$ (6) можно представить в виде

$$\Delta\Gamma_T = \exp\left(\frac{S(N_0, E_0)}{k_B} + \frac{\mu N}{k_B T} - \frac{E}{k_B T}\right). \quad (10)$$

В качестве энергии частиц E в полости термостата полагается гамильтониан частиц в полости термостата

$$E = H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_2). \quad (11)$$

Это позволяет плотность точек в фазовом пространстве (5) записать как

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) = w \exp\left(\frac{S(N_0, E_0)}{k_B} + \frac{\mu N}{k_B T} - \frac{H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right). \quad (12)$$

Плотность точек $\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ в дальнейшем будем обозначать как $\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$. Теперь плотность точек (12) можно записать как

$$\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = A \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T} - \frac{H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right). \quad (13)$$

Здесь A – нормировочная константа ($A > 0$). Это позволяет представить функцию $\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ в виде

$$\rho(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \rho_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right). \quad (14)$$

Здесь Ω играет роль нормировочной константы.

Условие нормировки

Условие нормировки в случае большого канонического ансамбля Гиббса имеет вид

$$\sum_{N=0}^{N=\infty} \int \rho_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) d\Gamma_N = 1, \quad (15)$$

где $d\Gamma_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^{i=N} d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i$.

Подстановка $\rho_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ в условие нормировки (15) позволяет условие (15) записать в виде

$$\exp\left(\frac{\Omega}{k_B T}\right) \sum_{N=0}^{N=\infty} \int \exp\left(\frac{\mu N - H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) d\Gamma_N = 1. \quad (16)$$

Условие нормировки (16) позволяет ввести новое понятие

$$\xi = \sum_{N=0}^{N=\infty} \int \exp\left(\frac{\mu N - H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) d\Gamma_N. \quad (17)$$

Величину ξ называют большим статистическим интегралом. Теперь условие нормировки (16) можно записать так

$$\xi \exp\left(\frac{\Omega}{k_B T}\right) = 1. \quad (18)$$

Условие нормировки (18) позволяет выразить константу Ω через статистический интеграл ξ

$$\Omega = -k_B T \ln(\xi). \quad (19)$$

Среднее значение $\langle A \rangle$ величины $A_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ в большом каноническом ансамбле Гиббса

Среднее значение $\langle A \rangle$ величины $A_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ в большом каноническом ансамбле Гиббса находится по формуле

$$\langle A \rangle = \sum_{N=0}^{N=\infty} \int A_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \rho_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) d\Gamma_N. \quad (20)$$

Пример $A_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = N$.

В этом случае среднее число частиц $\langle N \rangle$ в полости термостата равно

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{N=\infty} \int N \rho_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) d\Gamma_N. \quad (21)$$

Доказательство того, что константа Ω есть Ω потенциал

Предположим, что константа Ω , входящая в выражение

$$\rho_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right)$$

есть Ω потенциал. Тогда

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}. \quad (22)$$

Поскольку согласно (19) $\Omega = -k_B T \ln(\xi)$, а ξ задаётся формулой (17), то

$$\Omega = -k_B T \ln\left(\sum_{N=0}^{N=\infty} \int \exp\left(\frac{\mu N - H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) d\Gamma_N\right). \quad (23)$$

Подстановка Ω (23) в (22) позволяет представить среднее число частиц $\langle N \rangle$ в термостате как

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{N=\infty} \int N \exp\left(\frac{\mu N - H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) d\Gamma_N}{\sum_{N=0}^{N=\infty} \int \exp\left(\frac{\mu N - H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) d\Gamma_N}. \quad (24)$$

Согласно (18) и (17)

$$\exp\left(\frac{\Omega}{k_B T}\right) = \frac{1}{\sum_{N=0}^{N=\infty} \int \exp\left(\frac{\mu N - H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) d\Gamma_N}. \quad (25)$$

Формула (25) позволяет представить среднее число частиц $\langle N \rangle$ в термостате как

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{N=\infty} \int N \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) d\Gamma_N. \quad (26)$$

Формула (26) совпадает с формулой (21) для $\langle N \rangle$, а это доказывает, что константа Ω есть Ω потенциал.

Дисперсия числа частиц в большом каноническом ансамбле Гиббса классических систем

Основные формулы и обозначения

$$\rho_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) - \text{плотность точек в фазовом пространстве, когда}$$

число частиц в полости термостата равно N ,

$$\langle A \rangle = \sum_{N=0}^{N=\infty} \int A_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \rho_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) d\Gamma_N - \text{среднее значение величины } A_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \text{ в}$$

большом каноническом ансамбле Гиббса,

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{N=\infty} \int N \rho_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) d\Gamma_N - \text{среднее число частиц в полости термостата,}$$

$$d\Gamma_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^N d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i - \text{элемент объёма в фазовом пространстве,}$$

$$D = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle - \text{дисперсия числа частиц в полости термостата,}$$

$$\sqrt{D} = \sqrt{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle} - \text{флуктуация числа частиц в полости термостата,}$$

$$\delta = \frac{\sqrt{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}}{\langle N \rangle} - \text{относительная флуктуация числа частиц в полости термостата.}$$

Вспомогательные формулы

Вспомогательная формула 1

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 - 2N \langle N \rangle + \langle N \rangle^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2. \quad (1)$$

Вспомогательная формула 2

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{1}{k_B T} (\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2) \quad (2)$$

Доказательство 2 вспомогательной формулы

Учтем, что

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{N=\infty} \int N \rho_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) d\Gamma_N, \quad (3)$$

или

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{N=\infty} \int N \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) d\Gamma_N. \quad (4)$$

Теперь

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \sum_{N=0}^{N=\infty} \int N \left(\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} + \frac{N}{k_B T} \right) \rho_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) d\Gamma_N. \quad (5)$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\langle N \rangle,$$

запишем формулу (5) как

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{1}{k_B T} \sum_{N=0}^{N=\infty} \int N (-\langle N \rangle + N) \rho_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) d\Gamma_N. \quad (6)$$

Формулу (6) можно представить как

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{1}{k_B T} \sum_{N=0}^{N=\infty} \int N^2 \rho_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) d\Gamma_N - \frac{\langle N \rangle}{k_B T} \int N \rho_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) d\Gamma_N. \quad (7)$$

Формула (7) совпадает с формулой (3)

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{1}{k_B T} \left(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \right)$$

Последняя формула позволяет представить дисперсию числа частиц в большом каноническом ансамбле Гиббса классических систем как

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}. \quad (8)$$

Идеальный газ в рамках большого канонического ансамбля Гиббса классических систем

1. Вспомним термодинамику

$$\left\{ F = U - TS, \quad \Omega = F - \mu \langle N \rangle \right\} \Rightarrow \Omega = U - TS - \mu \langle N \rangle \Rightarrow U = \Omega + TS + \mu \langle N \rangle, \quad (1)$$

Кроме того

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}, \quad \langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}. \quad (2)$$

Формула для расчёта внутренней энергии U в рамках большого канонического ансамбля Гиббса классических систем

$$U = \Omega - T \frac{\partial \Omega}{\partial T} - \mu \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}. \quad (3)$$

2. Вспомним формулу для расчёта большого статистического интеграла ξ и Ω потенциала

$$\xi = \sum_{N=0}^{N=\infty} \int \exp\left(\frac{\mu N - H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}\right) d\Gamma_N, \quad (4)$$

$$\Omega = -k_B T \ln(\xi). \quad (5)$$

Здесь $d\Gamma_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^{i=N} d^3 \mathbf{q}_i d^3 \mathbf{p}_i$.

Расчёт большого статистического интеграла для невзаимодействующих частиц
Выбор гамильтониана

$$H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2. \quad (6)$$

Большой статистический интеграл можно рассчитать по формуле (4)

$$\xi = \sum_{N=0}^{N=\infty} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \int e^{-\frac{H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}} d\Gamma_N. \quad (7)$$

В формуле (7) интеграл

$$\int e^{-\frac{H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}} d\Gamma_N \quad (8)$$

есть статистический интеграл невзаимодействующих частиц в рамках канонического ансамбля Гиббса классических систем, и он был взят ранее

$$\int e^{-\frac{H_N(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)}{k_B T}} d\Gamma_N = \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}N}, \quad (9)$$

где V – объём полости термостата. Теперь большой статистический интеграл ξ (7) можно представить в виде

$$\xi = \sum_{N=0}^{N=\infty} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \frac{V^N}{N! h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}N}. \quad (10)$$

Ряд (10) можно записать в форме

$$\xi = \sum_{N=0}^{N=\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \right)^N. \quad (11)$$

Для дальнейших расчётов вспомним разложение функции e^x в степенной ряд

$$e^x = \sum_{N=0}^{N=\infty} \frac{1}{N!} (x)^N.$$

Но ряд (11) есть представление функции e^x в виде степенного ряда, когда

$$x = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}}. \quad (12)$$

Таким образом, большой статистический интеграл ξ есть

$$\xi = \exp \left(V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \right). \quad (13)$$

Подстановка большого статистического интеграла ξ в формулу $\Omega = -k_B T \ln(\xi)$ позволяет найти Ω потенциал

$$\Omega = -k_B T V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}}. \quad (14)$$

Дисперсия числа частиц в большом каноническом ансамбле Гиббса для невзаимодействующих частиц

В предыдущем разделе была найдена формула для дисперсии числа частиц в большом каноническом ансамбле Гиббса

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}. \quad (15)$$

Среднее число частиц $\langle N \rangle$ задаётся формулой

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}. \quad (16)$$

Подстановка Ω потенциала (14) в формулу (16) позволяет найти среднее число частиц $\langle N \rangle$ в большом каноническом ансамбле Гиббса невзаимодействующих частиц

$$\langle N \rangle = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}}. \quad (17)$$

Подстановка $\langle N \rangle$ (17) в формулу (15) даёт возможность найти дисперсию числа частиц

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}}. \quad (18)$$

Сравнение формул (18) и (17) показывает, что в большом каноническом ансамбле Гиббса невзаимодействующих частиц дисперсия числа частиц $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ и среднее значение числа частиц $\langle N \rangle$ совпадают

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle. \quad (19)$$

Формулы (18) и (19) позволяют найти относительную флуктуацию числа частиц в большом каноническом ансамбле Гиббса невзаимодействующих частиц

$$\delta_N = \frac{\sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}. \quad (20)$$

Выводы. Если среднее число частиц $\langle N \rangle$ равно числу Авогадро ($\langle N \rangle = 6 \cdot 10^{23}$), то относительная флуктуация δ_N мала и описание газа в рамках микроканонического, канонического и большого канонического ансамблей Гиббса эквивалентны.

Энергия идеального газа U в большом каноническом ансамбле Гиббса невзаимодействующих частиц

Энергия частиц в большом каноническом ансамбле Гиббса находится по формуле

$$U = \Omega - T \frac{\partial \Omega}{\partial T} - \mu \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}. \quad (21)$$

Формулы (14) и (17)

$$\Omega = -k_B T V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}},$$

$$\langle N \rangle = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}}$$

позволяют представить Ω потенциал

$$\Omega = -k_B T \langle N \rangle. \quad (22)$$

Формула (16)

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}.$$

даёт возможность найти $\mu \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$

$$\mu \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\mu \langle N \rangle. \quad (23)$$

Для расчёта $T \frac{\partial \Omega}{\partial T}$ воспользуемся формулой (14) и представим Ω как

$$\Omega = -T^{\frac{5}{2}} N \frac{\mu}{k_B T} k_B V \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (24)$$

Последняя формула (24) даёт возможность найти

$$-\frac{\partial \Omega}{\partial T} = \left(\frac{5}{2} T^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}} - T^{\frac{5}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \left(\frac{\mu}{k_B T^2} \right) \right) k_B V \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (25)$$

Откуда

$$-T \frac{\partial \Omega}{\partial T} = \left(\frac{5}{2} T^{\frac{5}{2}} - T^{\frac{5}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right) k_B V \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \quad (26)$$

Или

$$-T \frac{\partial \Omega}{\partial T} = \left(\frac{5}{2} - \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right) k_B T V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}} = \left(\frac{5}{2} - \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) \right) k_B T \langle N \rangle. \quad (27)$$

Окончательно для величины $-T \frac{\partial \Omega}{\partial T}$ имеем

$$-T \frac{\partial \Omega}{\partial T} = \frac{5}{2} k_B T \langle N \rangle - \mu \langle N \rangle. \quad (28)$$

Теперь выражение для энергии идеального газа

$$U = \Omega - T \frac{\partial \Omega}{\partial T} - \mu \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (29)$$

Принимает вид

$$U = \frac{3}{2} k_B T \langle N \rangle. \quad (30)$$