1. Grandkanonický soubor

Ne vždy zůstává v souboru konstantní počet částic. Molekuly ulpívají na stěnách nádoby a zase z nich odpadávají, těsnění netěsní, ventily ventilují až příliš, látka je ve více fázích a tak podobně. Systém s proměnnými počty částic můžeme reprezentovat množinou kanonických souborů s různými počty částic $N_1, \ldots, N_k$ jednotlivých komponent a jejich fází. Tyto systémy potom tvoří *grandkanonický soubor.*

Počet částic v grandkanonickém souboru se tedy s časem mění. Pohybují se vždy kolem nějaké střední hodnoty:

$$U = \sum_\gamma w_\gamma H_\gamma \qquad \ldots \text{Střední hodnota energie}$$

$$N_k = \sum_\gamma w_\gamma N_{k\gamma} \quad \ldots \text{Střední počet částic } k\text{-té komponenty systému}$$

Naším cílem bude nalézt pravděpodobnost $w_{nN} = w(E_{nN})$, že náhodně vybraný systém bude mít $N \equiv (N_1, \ldots, N_k)$ částic a bude v n-tém energetické stavu. Normovací podmínka má tvar

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_n w_{nN} = 1$$

Pro zjednodušení následujících úvah budeme pracovat pouze s jednokomponentovými systémy. Partiční funkci pak lze zapsat jako[1]

$$Z_G = \sum_\gamma \exp(-\beta H_\gamma - \alpha N_\gamma) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n g_{nN} \exp(-\beta H_{nN}) \exp(-\alpha N) =$$

$$= \sum_N \left[\exp(-\alpha N) \sum_n g_{nN} \exp(-\beta H_{nN}) \right] = \sum_N \exp(-\alpha N) Z_C(\beta, N)$$

Kde γ probíhá přes všechny stavy, n přes energetické stavy (g_{nN} je opět případná degenerace dané energetické hladiny) a N přes počty částic systému. Celý sáhodlouhý zápis říká, že je možné na grandkanonický soubor pohlížet jako na množství kanonických s různými počty částic. V kanonické partiční funkci Z_C tedy vystupuje jako parametr počet částic N.

Veličiny grandkanonického souboru	
$Z_G = \sum_\gamma \exp(-\beta H_\gamma - \alpha N_\gamma) = \sum_N \exp(-\alpha N) Z_C(\beta, N)$	Grandkanonická partiční funkce
$w_\gamma = \frac{1}{Z_G} \exp(-\beta H_\gamma - \alpha N_\gamma)$	Nejpravděpodobnější rozdělení
$U = -\frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial \beta}$	Vnitřní energie
$N = -\frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial \alpha}$	Střední počet částic
$S(U, N) = k_B(\ln Z_G + \beta U + \alpha N)$	Entropie
$\langle (N - N_\gamma)^2 \rangle = \frac{\partial^2(\ln Z_G)}{\partial \alpha^2}$	Fluktuace stř. h. částic
$\langle (U - H_\gamma)^2 \rangle = \frac{\partial^2(\ln Z_G)}{\partial \beta^2}$	Fluktuace stř. h. energie

[1] Setkáme se (mimo jiné na přednášce) i s konvencí, že Lagrangeovu multiplikátoru se přiřazuje opačné znaménko. To samozřejmě můžeme udělat, ale za cenu souvisejících znaménkových oprav v části následujících vzorců.