1. Ekvivalence statistických souborů

Předpovědi, které jsou činěny pomocí tří různých souborů — mikrokanonického (μk), kanonického (k) a grandkanonického (Gk) — se ve výsledku příliš neliší. V limitě $N \to \infty$ se rozdíly smazávají, fluktuace jdou k nule a rozdíly jsou čistě jen ve způsobu výpočtů. Ukažme například, že je-li grandkanonický soubor obklopen obrovským částicovým rezervoárem, jdou fluktuace částic k nule.

Příklad. Mějme vzduchotěsnou místnost velkého objemu V. V ní si označme nějaký jiný objem V_1 tak, že $V \gg V_1$, a sledujme v něm fluktuace částic (je nasnadě, že objem V_1 nám tvoří grandkanonický soubor a místnost onen částicový rezervoár). Pravděpodobnost, že nějaká určitá částice z místnosti se nachází v objemu V_1, je

$$p = \frac{V_1}{V}$$

Pravděpodobnost, že n částic z celkových N v místnosti je zrovna v objemu V_1, je

$$p_n(N) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n} \qquad \sum_{n=0}^{N} p_n(N) = 1$$

a tvoří normované binomické rozdělení. Využijme faktu, že

$$p \to 0$$

(velmi malý objem V_1) a převeďme jej na Poissonovo rozdělení:

$$P_n(N) \approx \binom{N}{n} p^n e^{-pN} = \frac{N.(N-1).\ldots.\overbrace{(N-n+1)}^{\text{zanedbáme } n,\ N \gg n})}{n!} p^n e^{-pN} \approx$$

$$\approx \frac{N^n}{n!} p^n e^{-pN} = \frac{(pN)^n}{n!} e^{-pN} = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \qquad \lambda = N\frac{V_1}{V} = pN$$

Nyní spočítáme kvadrát relativní fluktuace částic:

$$\frac{\left\langle (n - \langle n \rangle)^2 \right\rangle}{\langle n \rangle^2} = \frac{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2}{\langle n \rangle^2} = \frac{\langle n^2 \rangle}{\langle n \rangle^2} - 1 = ?$$

Budeme tedy potřebovat dosadit:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} e^{-\lambda} = \lambda \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = \lambda$$

$$\langle n^2 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{\lambda^n}{(n-1)!} e^{-\lambda} =$$

$$= e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} \quad + \quad e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-2)!} = \lambda + \lambda^2$$

Relativní fluktuace je tedy

$$\sqrt{\frac{\lambda + \lambda^2}{\lambda^2} - 1} = \sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \sqrt{\frac{V}{V_1}\frac{1}{N}} \approx \sqrt{konst.\frac{1}{n}}$$

S rostoucím počtem částic v objemu V_1 jde tedy fluktuace částic k nule a grandkanonický soubor se chová jako kanonický — dává stejné předpovědi. Obdobně by bylo možné postupovat při výpočtu relativních fluktuací energie kanonického souboru. Na závěr ještě krátký přehled:

	$\sum_\gamma w_\gamma = 1$	$\sum_\gamma E_\gamma w_\gamma = U$	$\sum_\gamma N_\gamma w_\gamma = N$
mikrokanonický soubor	ANO	NE, energie přesná	NE, počet částic přesný
kanonický soubor	ANO	ANO, energie fluktuuje	NE, počet částic přesný
grandkanonický soubor	ANO	ANO, energie fluktuuje	ANO, počet částic fluktuuje