جلسه سیزدهم

مکانیک آماری

محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه
دانشگاه قم
اسفند ۹۸

آنسامبل کانونیک بزرگ

* در اینجا قصد داریم سیستمهایی را بررسی کنیم که توانایی مبادله ذره با محیط پیرامون خود دارند. این ویژگی منجر به مفهوم جدیدی در مکانیک آماری می‌شود که با **پتانسیل شیمیایی** شناخته می‌شود.

* اختلاف پتانسیل شیمیایی منجر به شارش ذرات از یک مکان به مکان دیگر می‌شود. در تشابه با اختلاف پتانسیل که باعث انتقال یا برقرار جریان الکتریکی در مدار می‌شود و یا اختلاف دما که باعث انتقال گرما می‌شود.

* پتانسیل شیمیایی در واکنش‌های شیمیایی ظاهر می‌شود. برای مثال در واکنشی مانند

$$2\mathrm{H}_2 + \mathrm{O}_2 \to 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

تعداد مولکولها در سمت چپ ۳ و تعداد مولکولها در سمت راست ۲ است.

آنسامبل کانونیک بزرگ

* با این حال ، همانطور که خواهیم دید ، پتانسیل شیمیایی بیشتر از سیستمهای شیمیایی کاربرد دارد.

* پتانسیل شیمیایی به قوانین بقاء ذرات ارتباط دارد. به گونه‌ای که برای ذراتی مانند الکترون‌ها (که بقاء تعداد ذرات داریم) و فوتون‌ها (که بقاء تعداد ذرات نداریم) پتانسیل های شیمیایی متفاوت است. این تفاوت دلیلی برای رفتار متفاوت آنها می باشد.

* اگر ذره‌ای را به سیستم اضافه کنیم، انرژی داخلی آن بوسیله مقداری که آنرا پتانسیل شیمیایی می‌نامیم، μ، تغییر خواهد کرد.

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \longrightarrow \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \longrightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

تابع هلمهولتز

* تغییر پتانسیل‌های ترمودینامیکی در حضور پتانسیل شیمیایی،

$$F = U - TS$$

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}F = \overbrace{\cancel{T\mathrm{d}S} - p\mathrm{d}V + {\color{red}\mu\mathrm{d}N}} - \cancel{T\mathrm{d}S} - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}F = -p\mathrm{d}V + {\color{red}\mu\mathrm{d}N} - S\mathrm{d}T$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,{\color{red}N}}, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,{\color{red}N}}, \quad {\color{red}\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

* تغییر پتانسیل‌های ترمودینامیکی در حضور پتانسیل شیمیایی،

تابع گیبس

$$G = U + pV - TS$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}G = \overbrace{\cancel{T\mathrm{d}S} - \cancel{p\mathrm{d}V} + \mu\mathrm{d}N}^{\mathrm{d}U} + \cancel{p\mathrm{d}V} + V\mathrm{d}p - \cancel{T\mathrm{d}S} - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}G = \mu\mathrm{d}N + V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

* چه چیزی سیستم را برای ایجاد یک حالت تعادل خاص سوق می‌دهد؟

* قانون دوم ترمودینامیک بیان می‌کند که آنتروپی در حال افزایش است.

آنتروپی

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}N$$

$$T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V - \mu\mathrm{d}N$$

$$\xRightarrow{\div T} \quad \mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p\mathrm{d}V}{T} - \frac{\mu\mathrm{d}N}{T}$$

اگر $\quad S = S(U, V, N)$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} \mathrm{d}U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} \mathrm{d}N$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

* چه چیزی سیستم را برای ایجاد یک حالت تعادل خاص سوق می‌دهد؟

* قانون دوم ترمودینامیک بیان می‌کند که آنتروپی در حال افزایش است.

آنتروپی

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p\mathrm{d}V}{T} - \frac{\mu\mathrm{d}N}{T}$$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} \mathrm{d}U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} \mathrm{d}N$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

$\Delta S \geq 0$: (۱) شارش گرما و (۲) شارش ذرات

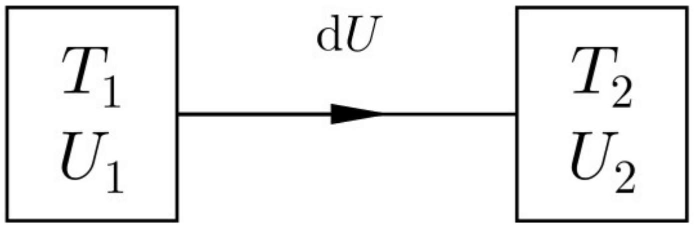
آنسامبل کانونیک بزرگ

آنتروپی

* چه چیزی سیستم را برای ایجاد یک حالت تعادل خاص سوق می‌دهد؟

* قانون دوم ترمودینامیک بیان می‌کند که آنتروپی در حال افزایش است.

(۱) شارش گرما



$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p\mathrm{d}V}{T} - \frac{\mu \mathrm{d}N}{T}$$

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V,N} \mathrm{d}U_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V,N} \mathrm{d}U_2 = \frac{(-\mathrm{d}U)}{T_1} + \frac{\mathrm{d}U}{T_2}$$

$$\mathrm{d}S = \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right)\mathrm{d}U \geq 0 \quad \xRightarrow{\mathrm{d}U \geq 0} \quad -\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \geq 0 \Rightarrow T_1 \geq T_2$$

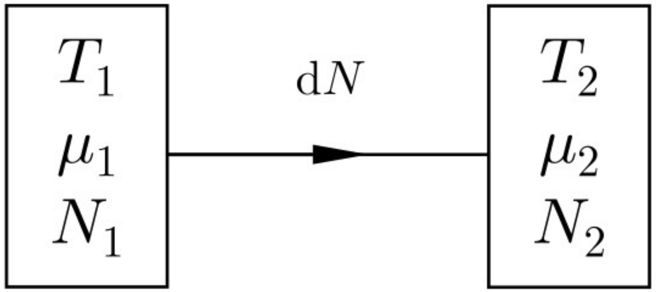
آنسامبل کانونیک بزرگ

* چه چیزی سیستم را برای ایجاد یک حالت تعادل خاص سوق می‌دهد؟

* قانون دوم ترمودینامیک بیان می‌کند که آنتروپی در حال افزایش است.

آنتروپی

(۲) شارش ذرات



$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p\mathrm{d}V}{T} - \frac{\mu \mathrm{d}N}{T}$$

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{V,U} \mathrm{d}N_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{V,U} \mathrm{d}N_2 = -\frac{\mu_1(-\mathrm{d}N)}{T_1} - \frac{\mu_2 \mathrm{d}N}{T_2}$$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) \mathrm{d}N \geq 0$$

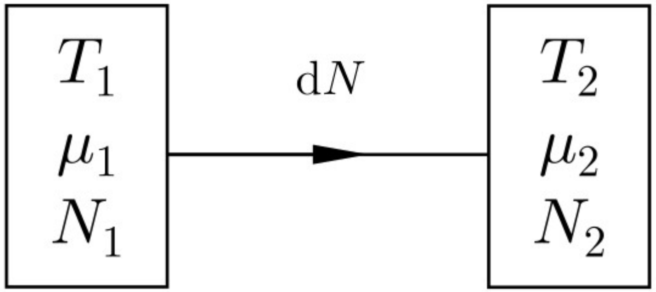
آنسامبل کانونیک بزرگ

آنتروپی

* چه چیزی سیستم را برای ایجاد یک حالت تعادل خاص سوق می‌دهد؟

* قانون دوم ترمودینامیک بیان می‌کند که آنتروپی در حال افزایش است.

(۲) شارش ذرات



$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)\mathrm{d}N \geq 0$$

$$\xrightarrow[T_1 = T_2]{\mathrm{d}N \geq 0} \quad \mu_1 \geq \mu_2 \qquad\qquad \xrightarrow[T_1 = T_2]{\mathrm{d}N \leq 0} \quad \mu_1 \leq \mu_2$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

پتانسیل شیمیایی گاز ایده‌آل

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_{\rm th}^3}\right)^N, \quad \lambda_{\rm th} = \frac{h}{\sqrt{2m\pi k_B T}}$$

$$F = -k_BT\ln Z_N = -k_BT[-\ln N! + N\ln V - N\ln\lambda_{\rm th}^3]$$

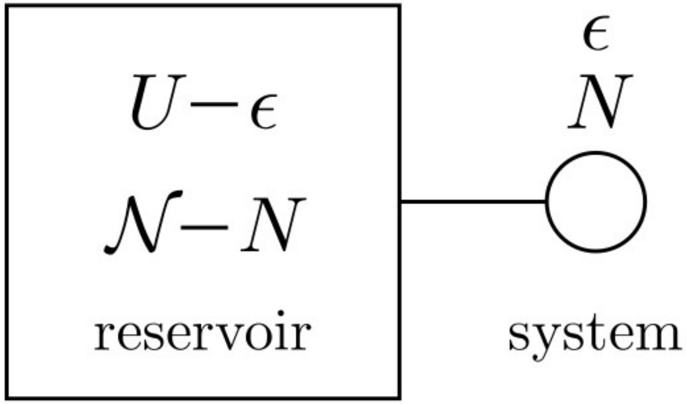
$$F = -k_BT[-N\ln N + N + N\ln V - N\ln\lambda_{\rm th}^3]$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

$$\mu = -k_BT[-\ln N - \cancel{1} + \cancel{1} + \ln V - \ln\lambda_{\rm th}^3] = k_BT\ln\left(\frac{N\lambda_{\rm th}^3}{V}\right)$$

$$\mu = k_BT\ln(n\lambda_{\rm th}^3), \quad n = N/V$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

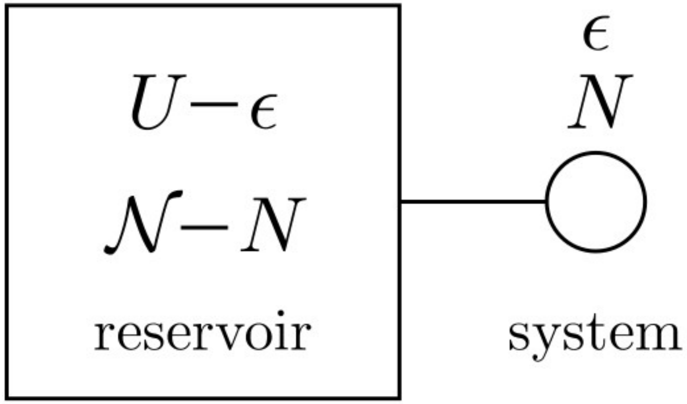


$$S(U-\epsilon,\mathcal{N}-N)=S(U,\mathcal{N})-\epsilon\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,\mathcal{N}}-N\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{N}}\right)_{V,U}$$

$$S(U-\epsilon,\mathcal{N}-N)=S(U,\mathcal{N})-\frac{\epsilon}{T}+\frac{\mu N}{T}$$

$$S(U-\epsilon,\mathcal{N}-N)=S(U,\mathcal{N})-\frac{1}{T}(\epsilon-\mu N)$$

آنسامبل کانونیک بزرگ



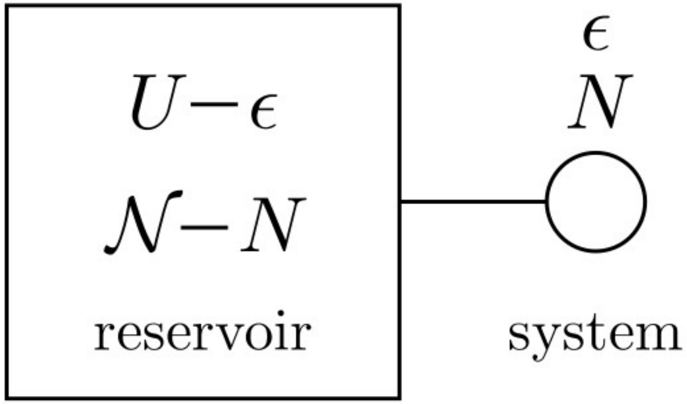
$$S(U-\epsilon,\mathcal{N}-N)=S(U,\mathcal{N})-\frac{1}{T}(\epsilon-\mu N)$$

$$S(U-\epsilon,\mathcal{N}-N)=k_B\ln\Omega(U-\epsilon,\mathcal{N}-N),\quad S(U,\mathcal{N})=k_B\ln\Omega(U,\mathcal{N})$$

$$k_B\ln\Omega(U-\epsilon,\mathcal{N}-N)=k_B\ln\Omega(U,\mathcal{N})-\frac{1}{T}(\epsilon-\mu N)$$

$$\ln\Omega(U-\epsilon,\mathcal{N}-N)-\ln\Omega(U,\mathcal{N})-\frac{1}{k_BT}(\epsilon-\mu N)$$

آنسامبل کانونیک بزرگ



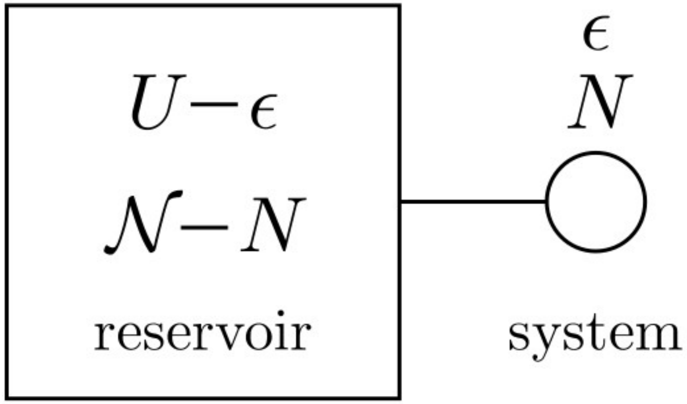
$$\ln\Omega(U-\epsilon,\mathcal{N}-N)-\ln\Omega(U,\mathcal{N})-\frac{1}{k_BT}(\epsilon-\mu N)$$

$$\ln\left(\frac{\Omega(U-\epsilon,\mathcal{N}-N)}{\Omega(U,\mathcal{N})}\right)=-\beta(\epsilon-\mu N),\quad \beta=\frac{1}{k_BT}$$

توزیع گیبس

$$P(\epsilon,N)\propto\frac{\Omega(U-\epsilon,\mathcal{N}-N)}{\Omega(U,\mathcal{N})}\Rightarrow P(\epsilon,N)\propto e^{-\beta(\epsilon-\mu N)}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ



$$P(\epsilon, N) \propto e^{-\beta(\epsilon-\mu N)}$$

ϵ	N
ϵ_1	N_1
ϵ_2	N_2
ϵ_3	N_3
$\vdots$	$\vdots$
ϵ_i	N_i
$\vdots$	$\vdots$

$$P(\epsilon_1, N_1) \propto e^{-\beta(\epsilon_1-\mu N_1)}$$

$$P(\epsilon_2, N_2) \propto e^{-\beta(\epsilon_2-\mu N_2)}$$

$$P(\epsilon_3, N_3) \propto e^{-\beta(\epsilon_3-\mu N_3)}$$

$$\vdots$$

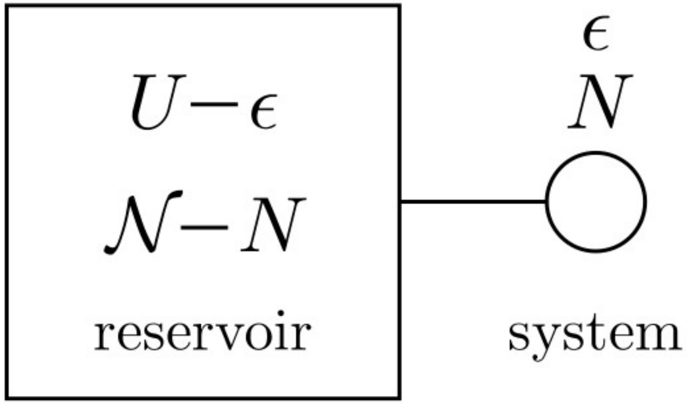
$$P(\epsilon_i, N_i) \propto e^{-\beta(\epsilon_i-\mu N_i)}$$

$$\vdots$$

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(\epsilon-\mu N_i)}$$

تابع پارش بزرگ

آنسامبل کانونیک بزرگ



$$P(\epsilon, N) \propto e^{-\beta(\epsilon-\mu N)}$$

ϵ	N
ϵ_1	N_1
ϵ_2	N_2
ϵ_3	N_3
$\vdots$	$\vdots$
ϵ_i	N_i
$\vdots$	$\vdots$

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(\epsilon-\mu N_i)}$$

بهنجار کردن توزیع گیبس

$$P(\epsilon_1, N_1) = e^{-\beta(\epsilon_1-\mu N_1)}/\mathcal{Z}$$
$$P(\epsilon_2, N_2) = e^{-\beta(\epsilon_2-\mu N_2)}/\mathcal{Z}$$
$$P(\epsilon_3, N_3) = e^{-\beta(\epsilon_3-\mu N_3)}/\mathcal{Z}$$
$$\vdots$$
$$P(\epsilon_i, N_i) = e^{-\beta(\epsilon_i-\mu N_i)}/\mathcal{Z}$$
$$\vdots$$

محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

آنسامبل کانونیک بزرگ

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(\epsilon - \mu N_i)} \qquad P(\epsilon_i, N_i) = e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}/\mathcal{Z}$$

$$N = \sum_i N_i P(\epsilon_i, N_i)$$

$$N = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i N_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{Z} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{Z}$$

$$N = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)_T$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(\epsilon - \mu N_i)} \qquad P(\epsilon_i, N_i) = e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}/\mathcal{Z}$$

$$U = \sum_i \epsilon_i P(\epsilon_i, N_i)$$

$$U = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i \epsilon_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} = -(\epsilon_i - \mu N_i) e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

$$= -\epsilon_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} + \mu N_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

$$\epsilon_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} + \mu N_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(\epsilon - \mu N_i)} \qquad P(\epsilon_i, N_i) = e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}/\mathcal{Z}$$

$$U = \sum_i \epsilon_i P(\epsilon_i, N_i)$$

$$U = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i \epsilon_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

$$\epsilon_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} + \mu N_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

$$U = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} + \mu N_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} \right)$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(\epsilon - \mu N_i)} \qquad P(\epsilon_i, N_i) = e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}/\mathcal{Z}$$

$$U = \sum_i \epsilon_i P(\epsilon_i, N_i)$$

$$U = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} + \mu N_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} \right)$$

$$U = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} + \mu \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i N_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

$$U = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \beta} \mathcal{Z} + \mu N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} + \mu N = -\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_\mu + \mu N$$

محمدرضا مظفری

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

آنسامبل کانونیک بزرگ

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(\epsilon - \mu N_i)} \qquad P(\epsilon_i, N_i) = e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}/\mathcal{Z}$$

$$S = -k_B \sum_i P(\epsilon_i, N_i) \ln P(\epsilon_i, N_i)$$

$$P(\epsilon_i, N_i) \ln P(\epsilon_i, N_i) = P(\epsilon_i, N_i)[\ln e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i))} - \ln \mathcal{Z}]$$

$$= -\beta P(\epsilon_i, N_i)(\epsilon_i - \mu N_i) - P(\epsilon_i, N_i) \ln \mathcal{Z}]$$

$$S = \frac{1}{T} \sum_i P(\epsilon_i, N_i)(\epsilon_i - \mu N_i) + k_B \ln \mathcal{Z} \sum_i P(\epsilon_i, N_i)$$

$$S = \frac{1}{T} \sum_i P(\epsilon_i, N_i)(\epsilon_i - \mu N_i) + k_B \ln \mathcal{Z}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\mathcal{Z}=\sum_i e^{-\beta(\epsilon-\mu N_i)} \qquad P(\epsilon_i, N_i)=e^{-\beta(\epsilon_i-\mu N_i)}/\mathcal{Z}$$

$$S=-k_B\sum_i P(\epsilon_i,N_i)\ln P(\epsilon_i,N_i)$$

$$S=\frac{1}{T}\sum_i P(\epsilon_i,N_i)(\epsilon_i-\mu N_i)+k_B\ln\mathcal{Z}$$

$$S=\frac{1}{T}\sum_i \epsilon_i P(\epsilon_i,N_i)-\mu\frac{1}{T}\sum_i N_i P(\epsilon_i,N_i)+k_B\ln\mathcal{Z}$$

$$S=\frac{U}{T}-\frac{\mu N}{T}+k_B\ln\mathcal{Z}=\frac{U-\mu N+k_B T\ln\mathcal{Z}}{T}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(\epsilon - \mu N_i)} \qquad P(\epsilon_i, N_i) = e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}/\mathcal{Z}$$

$$N = \sum_i N_i P(\epsilon_i, N_i) = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu}\right)_T$$

$$U = \sum_i \epsilon_i P(\epsilon_i, N_i) = -\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right)_\mu + \mu N$$

$$S = -k_B \sum_i P(\epsilon_i, N_i) \ln P(\epsilon_i, N_i) = \frac{U - \mu N + k_B T \ln \mathcal{Z}}{T}$$

$$S = \frac{U - \mu N + k_B T \ln \mathcal{Z}}{T} \Rightarrow -k_B T \ln \mathcal{Z} = U - TS - \mu N = F - \mu N$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(\epsilon - \mu N_i)} \qquad P(\epsilon_i, N_i) = e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}/\mathcal{Z}$$

$$-k_B T \ln \mathcal{Z} = F - \mu N$$

یادآوری از آنسامبل کانونیک

$$-k_B T \ln Z = F \Rightarrow Z = e^{-\beta F}$$

Φ_{G} پتانسیل کانونیک بزرگ (Grand Potential) $\qquad -k_B T \ln \mathcal{Z} = F - \mu N$

$$\boxed{F - \mu N = \Phi_{\mathrm{G}}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mathcal{Z} = e^{-\beta \Phi_G}}$$

محمدرضا مظفری
گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم

آنسامبل کانونیک بزرگ

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(\epsilon-\mu N_i)} \qquad P(\epsilon_i, N_i) = e^{-\beta(\epsilon_i-\mu N_i)}/\mathcal{Z}$$

$$N = \sum_i N_i P(\epsilon_i, N_i) = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu}\right)_T$$

$$U = \sum_i \epsilon_i P(\epsilon_i, N_i) = -\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right)_\mu + \mu N$$

$$S = -k_B \sum_i P(\epsilon_i, N_i) \ln P(\epsilon_i, N_i) = \frac{U - \mu N + k_B T \ln \mathcal{Z}}{T}$$

$$F - \mu N = \Phi_{\mathrm{G}} \qquad \Rightarrow \qquad \mathcal{Z} = e^{-\beta \Phi_G}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\Phi_{\mathrm{G}} = F - \mu N$$

$$\mathrm{d}\Phi_{\mathrm{G}} = \mathrm{d}F - \mu\mathrm{d}N - N\mathrm{d}\mu$$

$$\mathrm{d}\Phi_{\mathrm{G}} = \overbrace{\mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T} - \mu\mathrm{d}N - N\mathrm{d}\mu$$

$$\mathrm{d}\Phi_{\mathrm{G}} = \overbrace{\cancel{T\mathrm{d}S} - p\mathrm{d}V + \cancel{\mu\mathrm{d}N}} - \cancel{T\mathrm{d}S} - S\mathrm{d}T - \cancel{\mu\mathrm{d}N} - N\mathrm{d}\mu$$

$$\mathrm{d}\Phi_{\mathrm{G}} = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T - N\mathrm{d}\mu : \quad \Phi_{\mathrm{G}} = \Phi_{\mathrm{G}}(T, V, \mu)$$

$$S = -\left(\frac{\partial\Phi_{\mathrm{G}}}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad p = -\left(\frac{\partial\Phi_{\mathrm{G}}}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial\Phi_{\mathrm{G}}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$\langle N \rangle = \sum_i N_i P(\epsilon_i, N_i) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i N_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

$$= k_B T \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} = k_B T \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{Z}$$

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z}$$

افت و خیز ذرات

آنسامبل کانونیک بزرگ

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$\langle N^2 \rangle = \sum_i N_i P(\epsilon_i, N_i) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i N_i^2 e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

$$= (k_B T)^2 \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} = (k_B T)^2 \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \mathcal{Z}$$

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

آنسامبل کانونیک بزرگ

افت و خیز ذرات

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z}, \quad \langle N^2 \rangle = (k_B T)^2 \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \mathcal{Z}$$

$$\sigma_N^2 = (k_B T)^2 \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \mathcal{Z} - \left(k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z} \right)^2$$

$$\sigma_N^2 = (k_B T)^2 \left[\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \mathcal{Z} - \left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{Z} \right)^2 \right]$$

از طرفی برای بدست آوردن یک رابطه بسته قصد داریم رابطه زیر را بررسی کنیم

$$\frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \mathcal{Z}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

افت و خیز ذرات

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$\sigma_N^2 = (k_B T)^2 \left[\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \mathcal{Z} - \left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{Z} \right)^2 \right]$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \mathcal{Z} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)$$

$$= -\frac{1}{\mathcal{Z}^2} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)^2 + \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} = \left[\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \mathcal{Z} - \left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial}{\partial \mu} \mathcal{Z} \right)^2 \right]$$

$$\boxed{\sigma_N^2 = (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \mathcal{Z}}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} e^{\beta\mu N_i} = \sum_i z^{N_i} e^{-\beta\epsilon_i}$$

تعریف مفید $\Longleftarrow$ $z = e^{\beta\mu}$ فوگاسیته (fugacity)

افت و خیز انرژی

$$U = \langle E \rangle = \sum_i \epsilon_i P(\epsilon_i, N_i) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i \epsilon_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

$$-\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\mathcal{Z}\right)_z = \sum_i \epsilon_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)} \xRightarrow{\div \mathcal{Z}} -\frac{1}{\mathcal{Z}}\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\mathcal{Z}\right)_z = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i \epsilon_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

$$-\left(\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\mathcal{Z}\right)_z = \langle E \rangle$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

بررسی کمیتهای قابل اندازه گیری

افت و خیز انرژی

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$\langle E \rangle = -\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} \right)_z$$

$$\langle E^2 \rangle = \sum_i \epsilon_i^2 P(\epsilon_i, N_i) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i \epsilon_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$$

$$\langle E^2 \rangle = \left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} \right)_z$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \mathcal{Z} \right)_z = -\left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_z^2 + \left(\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} \right)_z = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \Rightarrow \sigma_E^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \mathcal{Z} \right)_z$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

گاز ایده‌آل

$$\Phi_{\mathrm{G}} = F - \mu N$$

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_{\mathrm{th}}^3}\right)^N, \quad \lambda_{\mathrm{th}} = \frac{h}{\sqrt{2m\pi k_B T}}$$

$$Z_N = e^{-\beta F} \Rightarrow F = -k_B T \ln Z_N$$

$$F = -k_B T[-N\ln N + N + N\ln V - N\ln\lambda_{\mathrm{th}}^3] = -Nk_BT + N\ln\left(\frac{N\lambda_{\mathrm{th}}^3}{V}\right)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = k_B T\ln\left(\frac{N\lambda_{\mathrm{th}}^3}{V}\right)$$

$$\Phi_{\mathrm{G}} = F - \mu N = -Nk_BT + \cancel{N\ln\left(\frac{N\lambda_{\mathrm{th}}^3}{V}\right)} - \cancel{Nk_BT\ln\left(\frac{N\lambda_{\mathrm{th}}^3}{V}\right)} = -Nk_BT$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

گاز ایده‌آل

$$\Phi_{\mathrm{G}} = -Nk_BT$$

معادله حالت گاز ایده‌آل $pV = -Nk_BT \Rightarrow \Phi_{\mathrm{G}} = -Nk_BT = -pV$

$$p = -\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial V}\right)_{T,\mu}\left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{T,\Phi_{\mathrm{G}}}\left(\frac{\partial \mu}{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}\right)_{T,V} = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,\Phi_{\mathrm{G}}}\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial \mu}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial N}{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}\right)_{T,V} = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial N}\right)_{T,V}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

گاز ایده‌آل

$$\Phi_{\mathrm{G}} = -Nk_BT = -pV$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial N}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial N}\right)_{T,V}\frac{1}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V}}$$

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial N}\right)_{T,V} = -k_BT \\ \text{اگر} \quad \mu = k_BT\ln\left(\dfrac{N\lambda_{\mathrm{th}}^3}{V}\right) \Rightarrow \left(\dfrac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \dfrac{k_BT}{N} \end{cases}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

گاز ایده‌آل

$$\Phi_{\mathrm{G}} = -Nk_BT = -pV$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial N}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial N}\right)_{T,V}\frac{1}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V}}$$

$$\left\{\begin{array}{l}\left(\dfrac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial N}\right)_{T,V} = -k_BT \\[2ex] \left(\dfrac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} = \dfrac{k_BT}{N}\end{array}\right. \Rightarrow \left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -k_BT\frac{N}{k_BT} = -N$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

گاز ایده‌آل

$$\Phi_{\mathrm{G}} = -Nk_BT = -pV$$

$$p = -\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,\Phi_{\mathrm{G}}}\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -N \\ \text{اگر} \quad \mu = k_BT\ln\left(\dfrac{N\lambda_{\mathrm{th}}^3}{V}\right) \Rightarrow \left(\dfrac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,\Phi_{\mathrm{G}}} = -\dfrac{k_BT}{V} \end{cases}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

گاز ایده‌آل

$$\Phi_{\mathrm{G}} = -Nk_BT = -pV$$

$$p = -\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

$$\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,\Phi_{\mathrm{G}}}\left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

$$\left\{\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial \mu}\right)_{T,V} &= -N \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,\Phi_{\mathrm{G}}} &= -\frac{k_BT}{V} \end{aligned}\right. \Rightarrow \left(\frac{\partial \Phi_{\mathrm{G}}}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\frac{Nk_BT}{V} = -p$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

گاز ایده‌آل $\quad \Phi_{\mathrm{G}} = -Nk_BT = -pV$

$$\Phi_{\mathrm{G}} = F - \mu N \Rightarrow \Phi_{\mathrm{G}} = -pV$$

Extensive کمیت $\quad S(\alpha N, \alpha V, \alpha U) = \alpha S(N, V, U)$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} S(\alpha N, \alpha V, \alpha U) = \frac{\partial}{\partial \alpha} (\alpha S(N, V, U))$$

$$\frac{\partial S}{\partial(\alpha N)} \frac{\partial(\alpha N)}{\partial \alpha} + \frac{\partial S}{\partial(\alpha V)} \frac{\partial(\alpha V)}{\partial \alpha} + \frac{\partial S}{\partial(\alpha U)} \frac{\partial(\alpha U)}{\partial \alpha} = S$$

$$\frac{\partial S}{\partial(\alpha N)} N + \frac{\partial S}{\partial(\alpha V)} V + \frac{\partial S}{\partial(\alpha U)} U = S$$

$$\alpha = 1: \qquad \frac{\partial S}{\partial N} N + \frac{\partial S}{\partial V} V + \frac{\partial S}{\partial U} U = S$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

$$\Phi_{\mathrm{G}} = -Nk_BT = -pV$$ گاز ایده‌آل

$$\frac{\partial S}{\partial N}N + \frac{\partial S}{\partial V}V + \frac{\partial S}{\partial U}U = S$$

جلسه هفتم $$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}, \quad \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E}$$

$$-\frac{\mu}{T}N + \frac{p}{T}V + \frac{1}{T}U = S \Rightarrow -\mu N + pV + U = TS$$

نتیجه اول

$$\Phi_{\mathrm{G}} = F - \mu N = U - TS - \mu N$$

$$\boxed{\Phi_{\mathrm{G}} = -pV}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

$$\Phi_G = -Nk_BT = -pV$$ گاز ایده‌آل

$$\frac{\partial S}{\partial N}N + \frac{\partial S}{\partial V}V + \frac{\partial S}{\partial U}U = S$$

جلسه هفتم
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}, \quad \frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E}$$

$$-\frac{\mu}{T}N + \frac{p}{T}V + \frac{1}{T}U = S \Rightarrow -\mu N + pV + U = TS$$

نتیجه دوم

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

$$\boxed{G = \mu N}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu \mathrm{d}N$$

$$F = U - TS \Rightarrow \mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}F = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T + \mu \mathrm{d}N$$

$$G = H - TS = U + pV - TS \Rightarrow \mathrm{d}G = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$$

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \mu \mathrm{d}N$$

یک نوع ذره در سیستم

$$\begin{cases} \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu \mathrm{d}N \\ \mathrm{d}F = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T + \mu \mathrm{d}N \\ \mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \mu \mathrm{d}N \end{cases}$$

چندین نوع ذره در سیستم

$$\begin{cases} \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i \\ \mathrm{d}F = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i \\ \mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i \end{cases}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

ماکزیمم کردن آنتروپی به روش ضرایب لاگرانژ

$$S = -k_B \sum_i P(\epsilon_i, N_i) \ln P(\epsilon_i, N_i) = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

قیدهای حاضر

$$\sum_i P_i = 1, \qquad \sum_i \epsilon_i P_i = U, \qquad \sum_i N_i P_i = N$$

$$\begin{aligned}\mathcal{L} = -k_B \sum_i P_i \ln P_i + \lambda_1 (\sum_i P_i - 1) \\ + \lambda_2 (\sum_i \epsilon_i P_i - U) \\ + \lambda_3 (\sum_i N_i P_i - N)\end{aligned}$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

ماکزیمم کردن آنتروپی به روش ضرایب لاگرانژ

$$\mathcal{L} = -k_B \sum_i P_i \ln P_i + \lambda_1 (1 - \sum_i P_i) + \lambda_2 (U - \sum_i \epsilon_i P_i) + \lambda_3 (N - \sum_i N_i P_i)$$

$$\frac{\partial P_i}{\partial P_j} = \delta_{ij}$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial P_j} = -\sum_i \delta_{ij} \ln P_i - \sum_i \delta_{ij} - \lambda_1 \sum_i \delta_{ij}$$

$$-\lambda_2 \sum_i \epsilon_i \delta_{ij} - \lambda_2 \sum_i N_i \delta_{ij} = 0$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial P_j} = -k_B (\ln P_j + 1) - \lambda_1 - \lambda_2 \epsilon_j - \lambda_3 N_j = 0$$

آنسامبل کانونیک بزرگ

ماکزیمم کردن آنتروپی به روش ضرایب لاگرانژ

$$\mathcal{L} = -k_B \sum_i P_i \ln P_i + \lambda_1 (1 - \sum_i P_i) + \lambda_2 (U - \sum_i \epsilon_i P_i) + \lambda_3 (N - \sum_i N_i P_i)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial P_j} = -k_B (\ln P_j + 1) - \lambda_1 - \lambda_2 \epsilon_j - \lambda_3 N_j = 0$$

$$\ln P_j = -1 - \frac{\lambda_1}{k_B} - \frac{\lambda_2 \epsilon_j}{k_B} - \frac{\lambda_3 N_j}{k_B}$$

$$P_j = \frac{e^{-\frac{\lambda_2 \epsilon_j}{k_B}} e^{-\frac{\lambda_3 N_j}{k_B}}}{e^{1+\frac{\lambda_1}{k_B}}} = \frac{e^{-\beta(\epsilon_j - \mu N_j)}}{\mathcal{Z}}, \quad \mathcal{Z} = e^{1+\frac{\lambda_1}{k_B}}, \quad \lambda_2 = \frac{1}{T}, \quad \lambda_3 = -\frac{\mu}{T}$$