Каким образом распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака превращаются в распределение Больцмана?

На первый взгляд кажется, что это невозможно. Три выражения для термодинамической вероятности, W, заметно отличаются друг от друга:

$$W_Б = \frac{N!}{n_1!n_2!...n_r!}\prod_{i=1}^{r} z_i^{n_i} = N!\times\prod_{i=1}^{r}\frac{z_i^{n_i}}{n_i!} \tag{1}$$

$$W_{Б-Э} = \prod_{i=1}^{r}\frac{(z_i+n_i-1)!}{n_i!\left(z_i-1\right)!} \tag{2}$$

$$W_{Ф-Д} = \prod_{i=1}^{r}\frac{z_i!}{n_i!\left(z_i-n_i\right)!} \tag{3}$$

Эти формулы мы получили в Лекции 16, Б – формула Больцмана, Б-Э – Бозе - Эйнштейна, Ф-Д – Ферми-Дирака.

Формулу Больцмана нужно подправить, чтобы устранить очевидный недостаток, связанный с различимостью частиц (см. лекцию 16). На самом деле, частицы одного и того же вещества в идеальном газе неразличимы. Если это учесть, $W_Б$ станет меньше. Выражение (1) делят на N! и получают

$$W_Б^* = \prod_{i=1}^{r}\frac{z_i^{n_i}}{n_i!} \tag{4}$$

Преобразуем немного и уравнения (2) и (3)

$$W_{Б-Э} = \prod_{i=1}^{r}\frac{(z_i+n_i-1)(z_i+n_i-2)......z_i}{n_i!} \tag{5}$$

$$W_{Ф-Д} = \prod_{i=1}^{r}\frac{z_i(z_i-1)......(z_i-n_i+1)}{n_i!} \tag{6}$$

В числителях выражений (5) и (6) – по n_i сомножителей.

Вырожденности уровней z_i значительно больше величин n_i, количеств частиц на уровне i.

$$z_i \gg n_i \geq 1 \tag{7}$$

Неравенство (7) объясняет суть дела. С его помощью можно преобразовать формулы (5,6). В числителях этих формул, в скобках, мы пренебрегаем всем, кроме z_i. Тогда произведения n_i сомножителей равны

$$(z_i + n_i - 1)(z_i + n_i - 2)......z_i \approx z_i^{n_i} \qquad (8)$$

и

$$z_i(z_i - 1)......(z_i - n_i + 1) \approx z_i^{n_i}$$

В результате, во всех трех случаях получается выражение (4) для исправленного больцмановского распределения.

Неравенство (7) выполняется для всех идеальных газов, состоящих из атомов и молекул, при любых представляющих практический интерес температурах и давлениях. Гелий при нормальном давлении кипит при температуре 4.2K. Соотношение (7) в этом случае для пара гелия выполняется. Модель классического идеального газа из атомов и молекул начинает давать сбой при температурах ниже 1 градуса Кельвина.
Неравенство (7) имеет ясный смысл, однако, оно не годится для практических расчетов. Ниже мы получим другое условие применимости классической статистики Больцмана (см. уравнение 11).

Теперь попробуем получить значения n_i в статистиках Б-Э и Ф-Д.
Для этого нам нужно найти максимумы lnW по n_i для распределений (2-4). Процедура такого поиска описана в Лекции 16.
Заметим, что для больцмановского (1) и исправленного больцмановского (4) распределений в максимуме получатся одинаковые формулы для n_i

$$n_i = \frac{z_i}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_i}} = z_i e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i} \qquad (9)$$

В этих двух случаях lnW различаются на $lnN!$, а эта величина не зависит от n_i и исчезнет после дифференцирования.

Теперь мы отказываемся от ограничения (7) (вблизи абсолютного нуля они могут не выполняться) и ищем максимумы lnW для распределений Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака. Действуем так же, как и при выводе формулы (8-20) в тексте лекции 16.

Для примера отыщем максимум $lnW_{Б\text{-}Э}$.

$$\ln W_{Б-Э} = \sum_i^r (z_i + n_i - 1)\ln(z_i + n_i - 1) - (z_i + n_i - 1) - n_i \ln n_i + n_i - \left(z_i - 1\right)\ln\left(z_i - 1\right) + \left(z_i - 1\right) =$$

$$\sum_i^r (z_i + n_i - 1)\ln(z_i + n_i - 1) - n_i \ln n_i - \left(z_i - 1\right)\ln\left(z_i - 1\right)$$

$$d\ln W_{Б-Э} = \sum_i^r \left(\ln(z_i + n_i - 1) + 1 - \ln n_i - 1\right) dn_i = \sum_i^r \left(\ln(z_i + n_i - 1) - \ln n_i\right) dn_i = 0$$

Мы ищем условный экстремум $lnW_{Б\text{-}Э}$. Дополнительными условиями являются постоянство числа частиц и постоянство суммарной энергии частиц в системе

$$\sum_i^r n_i = N, \quad \sum_i^r \varepsilon_i n_i = E, \quad \sum_i^r dn_i = N, \quad \sum_i^r \varepsilon_i dn_i = 0$$

Применяем метод неопределенных множителей Лагранжа. Для любого i выполняется условие

$\ln(z_i + n_i - 1) - \ln n_i + \alpha + \beta\varepsilon_i = 0$, где α и β – неопределенные множители.

Считаем, что

$$(z_i + n_i - 1) \approx z_i + n_i$$

Тогда

$$\ln(z_i + n_i) - \ln n_i = -\alpha - \beta\varepsilon_i; \quad \frac{z_i}{n_i} + 1 = e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i} \qquad (10)$$

$$n_i = \frac{z_i}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_i} - 1}$$

Поскольку $\beta\varepsilon_i > 0$, выражение (10) превратиться в больцмановское (9) при

$$e^{\alpha} \gg 1 \qquad (11)$$

Соотношение (11) используется на практике для установления границ применимости классической больцмановской статистики.