

## Vật lý thống kê

1. Tong, lectures on Statistical Physics, 2012
2. [NNK] Nguyễn Nhật Khanh, Vật lý thống kê, tủ sách trường ĐHKHTN, 1999.
3. [B&B] Blundell & Blundell, Concepts on Thermal physics, Oxford, 2013
4. Reif, Fundamentals of statistical and thermal physics, MGH, 1965
5. Schroeder D.V. An introduction to thermal physics, AW, 2000, ứng dụng trong nhiều lĩnh vực đa dạng, phần 2 về nhiệt động lực học, phần 3 về cơ học thống kê,
6. Hermann C. Statistical physics. including applications to condensed matter (with solutions), Springer, 2005. Ngắn gọn, nội dung tương đương Tong
7. Goodstein, States of Matter, Dover, 2002
8. Ngo, Physique statistique, 3ed, Dunod, 2008
9. Texier, Roux, Physique statistique. Des processus elementaires aux phenomenes collectifs, Dunod, 2017
10. Lim Yung-Kuo (ed.) Problems and Solutions on Thermodynamics and Statistical Mechanics, WS, 1990
11. Kardar, Statistical Physics of Particles, CUP, 2007, Landau hiện đại
12. Landau, Lifschitz. Vol 5. Statistical physics part 1, 3ed, Pergamon, 1980
13. McQuarrie, Statistical Mechanics, HP, 1976, cho cao học, nhiều ứng dụng trong hóa học.
14. Diu et al, Éléments de Physique Statistique-Hermann (2001)
15. Atkins, Four Laws That Drive the Universe, 2007
- 16.

## Mục lục

MIT, 2013	Cambridge, 2014	KHTN, 2000
<b>1 Probability:</b> 1 Random Variable <b>2 Probability:</b> 2 or More Random Variables <b>3 Probability:</b> Functions of a Random Variable <b>4 Probability:</b> Sums of RVs and Central Limit Theorem <b>5 Thermodynamic</b> Variables and State Functions <b>6 The First Law</b> and Paths <b>7 Statistical Mechanics</b> and the <b>Microcanonical Ensemble</b> <b>8 Entropy, Temperature,</b> and the Second Law <b>9 Entropy</b> as a Thermodynamic Variable <b>10 Maxwell Relations</b> and Thermodynamic Potentials <b>11 Heat Engines</b> and Carnot	<b>A THE FUNDAMENTALS OF STATISTICAL PHYSICS</b> <b>A.1 Introduction</b> <b>A.2 The microcanonical ensemble</b> A.2.1 Entropy and the 2nd law of thermodynamics A.2.2 Temperature A.2.3 The Two-State system A.2.4 Pressure, Volume, 1st law of thermodynamics <b>A.3 The canonical ensemble</b> A.3.1 The partition function A.3.2 Entropy A.3.3 Free energy <b>A.4 The grand canonical ensemble</b> A.4.1 The chemical potential A.4.2 The grand canonical ensemble	<b>BÀI 1: NHỮNG NGUYÊN LÝ CƠ BẢN CỦA VẬT LÝ THỐNG KÊ</b> 1. Mô tả cơ học hệ nhiều hạt 1a. Hình thức luận Lagrange 1b Hình thức luận Hamilton 2. Không gian pha 3. Nguyên lý xác suất thống kê 4. Nguyên lý về sự tiến tới trạng thái cân bằng 5. Nguyên lý ergodic 6. Nguyên lý độc lập thống kê 7. Định lý Liouville và vai trò của năng lượng trong VLTK 8. Nguyên lý về sự phân

<p>Cycles</p> <p>12 Derivation of the <b>Canonical Ensemble</b></p> <p>13 Examples Using the Canonical Ensemble</p> <p>14 Polyatomic Gases</p> <p>15 Black Body Radiation</p> <p>16 Paramagnets</p> <p>17 Quantum States of Many-particle Systems</p> <p>18 Chemical Potential and <b>Grand Canonical Ensemble</b></p> <p>19 Density of States and Free Fermi Gas</p> <p>20 Stellar Configurations and White Dwarfs</p> <p>21 Interesting and Counter-Intuitive Examples</p> <p>22 Bose-Einstein Condensation</p> <p>MIT 2020</p> <p>Introduction to probability, statistical mechanics, and thermodynamics.</p> <p>Random variables, joint and conditional probability densities, and functions of a random variable.</p> <p>Concepts of macroscopic variables and thermodynamic equilibrium,</p> <p>Fundamental assumption of statistical mechanics, microcanonical and canonical ensembles.</p> <p>First, second, and third laws of thermodynamics.</p> <p>Numerous examples illustrating a wide variety of physical phenomena such as magnetism, polyatomic gases, thermal radiation, electrons in solids, and noise in electronic devices.</p>	<p>A.4.3 The grand canonical potential</p> <p><b>B CLASSICAL GASES</b></p> <p><b>B.1 From QM to classical</b></p> <p><b>B.2 Ideal gas</b></p> <p>B.2.1 Equipartition of energy</p> <p>B.2.2 Entropy</p> <p>B.2.3 The ideal gas in the GrCE</p> <p><b>B.3 Maxwell distribution</b></p> <p><b>B.4 Diatomic gas</b></p> <p><b>B.5 Interacting gas</b></p> <p>B.5.1 Mayer f function and <math>B_2</math></p> <p>B.5.2 Van der Waals equation of state</p> <p><b>C QUANTUM GASES</b></p> <p><b>C.1 Density of states</b></p> <p>C.1.1 Relativistic systems</p> <p><b>C.2 Photons: Blackbody Radiation</b></p> <p>C.2.1 Planck distribution</p> <p>C.2.2 Cosmic Microwave Background (CMB)</p> <p>C.2.3 The birth of QM</p> <p><b>C.3 Phonons</b></p> <p><b>C.4 The diatomic gas revisited</b></p> <p><b>C.5 Bosons</b></p> <p>C.5.1 Bose-Einstein (BE) distribution</p> <p>C.5.2 QM gas at high temperature</p> <p>C.5.3 Bose Einstein condensation</p> <p>C.5.4 Heat capacity: A first look at phase transitions</p> <p><b>C.6 Fermions</b></p> <p>C.6.1 Ideal Fermi gas</p> <p>C.6.2 Degenerate Fermi gas and the Fermi surface</p> <p>C.6.3 Fermi gas at low T</p> <p>C.6.4 White Dwarfs and the Chandrasekhar limit</p> <p>C.6.5 Pauli paramagnetism (not</p>	<p>bổ đều xác suất cho hệ cô lập (hệ vi chính tắc)</p> <p>9. Hàm entropy thống kê, nguyên lý tăng entropy</p> <p><b>BÀI 2: CÁC ĐIỀU KIỆN CÂN BẰNG</b></p> <p>1. Cân bằng nhiệt</p> <p>2. Cân bằng cơ học</p> <p>3. Cân bằng nồng độ</p> <p>4. Các hàm nhiệt động</p> <p>4a. Nội năng, công và nhiệt lượng</p> <p>4b. Hàm entanpi</p> <p>4c. Năng lượng tự do</p> <p>4d. Thế nhiệt động</p> <p>5. Các hệ thức nhiệt động</p> <p><b>BÀI 3: PHÂN BỐ CHÍNH TẮC CỎ ĐIỆN (GIBBS)</b></p> <p>1. Hàm phân bố chính tắc cỏ điện</p> <p>2. Hàm nhiệt động cho hệ chính tắc</p> <p>3. Phân bố Maxwell-Boltzmann</p> <p>4. Phân bố chính tắc suy rộng cỏ điện</p> <p><b>BÀI 4: CÁC PHÂN BỐ THỐNG KÊ LƯỢNG TỬ</b></p> <p>1. Một số khái niệm: toán tử thống kê</p> <p>2. Phân bố chính tắc lượng tử</p> <p>3. Phân bố chính tắc suy rộng lượng tử</p> <p>4. Phân bố Maxwell-Boltzmann lượng tử</p> <p>5. Phân bố Fermi-Dirac và phân bố Bose-Einstein</p> <p><b>BÀI 5 : CÁC THĂNG GIÁNG</b></p> <p>1. Định nghĩa</p> <p>2. Phân bố Gauss cho thăng giáng nhỏ</p> <p>3. Thăng giáng năng lượng</p>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Textbook F Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics	<p>lectured)</p> <p><b>D CLASSICAL THERMODYNAMICS</b></p> <p><b>D.1 Temperature and the 0th law</b></p> <p><b>D.2 The 1st law</b></p> <p><b>D.3 The 2nd law</b></p> <p>D.3.1 The Carnot cycle</p> <p>D.3.2 Thermodynamic temperature scale and ideal gas</p> <p>D.3.3 Entropy</p> <p><b>D.4 Thermodynamic potentials: Free Energy, Enthalpy</b></p> <p>D.4.1 Maxwell's relations</p> <p><b>D.5 The 3rd law</b></p> <p><b>E PHASE TRANSITIONS</b></p> <p><b>E.1 Liquid-gas transition</b></p> <p>E.1.1 Phase equilibrium</p> <p>E.1.2 The Clausius-Clapeyron Equation</p> <p>E.1.3 The critical point</p> <p><b>E.2 The Ising model</b></p> <p>E.2.1 Mean-field theory</p> <p>E.2.2 Critical exponents</p> <p><b>E.3 Landau Theory</b></p> <p>E.3.1 Second order phase transitions</p> <p>E.3.2 First order phase transitions</p> <p><b>Suggested Books</b></p> <p>E Mandl, Statistical Physics</p> <p>L D Landau, E M Lifshitz, Statistical Physics</p> <p>F Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics</p> <p>M Kardar, Statistical Physics of Particles</p> <p>A Pippard, The Elements of Classical Thermodynamics</p>	<p>của hệ chính tắc</p> <p>4. Thăng giáng của các đại lượng nhiệt động</p> <p>4a. Cơ chế thăng giáng</p> <p>4b. Hàm phân bố thăng giáng</p> <p><b>BÀI 6 : CÁC ỨNG DỤNG CỦA PHÂN BỐ THỐNG KÊ</b></p> <p>1. Tính thuận từ của chất rắn</p> <p>1a. Lý thuyết cổ điển</p> <p>1b. Lý thuyết lượng tử</p> <p>2. Bức xạ của vật đen tuyệt đối</p> <p>3. Nhiệt dung của tinh thể</p> <p>3a. Lý thuyết cổ điển</p> <p>3b. Lý thuyết Einstein</p> <p>3c. Lý thuyết Debye</p> <p>4. Nhiệt dung của kim loại</p> <p>5. Hệ các quay tử</p> <p>6. Nhiệt độ tuyệt đối âm</p> <p>7. Khí thực</p>
---------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



# A THE FUNDAMENTALS OF STATISTICAL PHYSICS

## A.1 Introduction

Cơ học thống kê là nghệ thuật chuyển các định luật vật lý vi mô thành mô tả Tự nhiên ở cấp độ vĩ mô. Giả sử bạn biết hết các định luật cơ bản của Tự nhiên, làm sao bạn chuyển kiến thức đó thành sự hiểu biết thế giới quanh ta?

Có một phương án nhưng chắc chắn không thực hiện được: viết ra phương trình Schrödinger cho  $10^{23}$  hạt và giải nó. 23 hạt còn không được chứ đừng nói đến  $10^{23}$  hạt. Ngay cả khi bạn có thể tìm được hàm sóng của hệ, rồi bạn làm gì với nó? Không ai quan tâm vị trí của các hạt đơn lẻ, ta muốn trả lời cho những câu hỏi cơ bản hơn nhiều về cái hộp chứa  $10^{23}$  hạt. Nó ướt không, nóng không, nó có màu gì. Làm sao ta có thể trả lời những loại câu hỏi như vậy bắt nguồn từ các định luật cơ bản của vật lý?

Mục đích của môn học này là giới thiệu từ điển cho phép bạn dịch từ thế giới vi mô nơi các định luật của tự nhiên được viết ra thành thế giới vĩ mô hàng ngày mà ta quen thuộc. Điều này sẽ cho phép ta bắt đầu tiếp cận những câu hỏi rất cơ bản về các tính chất của vật chất.

Ta sẽ thấy nhiều ví dụ. Trong nhiều thế kỷ - từ những năm 1600 đến 1900 – các nhà khoa học đã khám phá ra các “định luật vật lý” chi phối nhiều chất khác nhau. Có hàng trăm định luật như vậy, được đặt tên theo nhà phát minh. Định luật Boyle, định luật Charles, định luật Gay-Lussac liên hệ áp suất, thể tích và nhiệt độ của chất khí (chúng thường được kết hợp lại thành định luật khí lý tưởng); định luật Stefan-Boltzmann cho bạn biết một vật nóng phát ra bao nhiêu năng lượng; định luật dịch chuyển Wien cho bạn biết màu sắc của vật nóng đỏ; định luật Dulong-Petit cho bạn biết cần bao nhiêu năng lượng để làm nóng một vật; định luật Curie (Pierre) cho bạn biết một nam châm mất tính chất ma thuật của nó như thế nào nếu bạn đặt nó trên ngọn lửa; và còn nhiều nữa. Nhưng ngày nay chúng ta biết rằng những định luật này không phải cơ bản. Trong một số trường hợp chúng được suy ra từ cơ học Newton và một loạt tư duy thống kê. Trong những trường hợp khác, ta cũng cần cơ học lượng tử vào hỗn hợp đó. Nhưng trong mọi trường hợp, ta sẽ thấy cách dẫn ra chúng từ những nguyên lý đầu tiên.

Phần lớn môn học sẽ dành để chỉ ra những điều thú vị khi bạn đưa  $10^{23}$  hạt lại với nhau. Một trong số các chủ đề lặp đi lặp lại sẽ là  $10^{23} \neq 1$ . Hơn nữa, có những khái niệm cơ bản không thấy được trong các định luật vật lý nền tảng nhưng chỉ xuất hiện khi ta xét một tập hợp hạt lớn. Một ví dụ rất đơn giản là nhiệt độ. Đây không phải là một khái niệm cơ bản: chả có nghĩa gì khi nói nhiệt độ của một electron duy nhất. Nhưng ta không thể nói về vật lý hàng ngày mà không đề cập đến nhiệt độ. Điều này minh họa rằng ngôn ngữ cần để mô tả vật lý trong thang đo này sẽ rất khác với trên thang đo khác. Hiện tượng chuyển pha cũng tương tự vậy, các định luật vật lý liên tục tron tru sẽ cho sự thay đổi gián đoạn, đột ngột trong cấu trúc vật chất.

Về mặt lịch sử, các kỹ thuật của cơ học thống kê chứng tỏ là một công cụ quan trọng để hiểu các định luật vật lý sâu hơn. Sự phát triển của ngành học không chỉ gắn chặt với bằng chứng đầu tiên cho sự tồn tại của nguyên tử, mà bản thân cơ học lượng tử được phát minh ra bằng cách áp dụng những phương pháp thống kê để giải mã phổ ánh sáng phát ra từ vật nóng (mục C). Tuy nhiên vẫn còn nhiều hệ quan trọng trong Tự nhiên – từ chất siêu dẫn nhiệt độ cao đến lỗ đen – vốn không được hiểu ở cấp độ cơ bản.

## A.2 The microcanonical ensemble

Ta sẽ bắt đầu bằng việc xét một *hệ cô lập* (isolated system) có năng lượng cố định  $E$ . Ta sẽ dùng ngôn ngữ cơ học lượng tử, mặc dù gần như mọi cái cũng áp dụng tốt cho các hệ cổ điển.

Hệ có một vài bậc tự do được mô tả bằng một Hamiltonian  $\hat{H}$ , và mục tiêu là giải phương trình Schrödinger độc lập thời gian

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Do Hamiltonian có rất nhiều bậc tự do, chẳng hạn  $N \sim 10^{23}$ , các trạng thái riêng năng lượng  $|\psi\rangle$  rất phức tạp vì chúng chứa thông tin về việc mỗi hạt đang làm gì. Chúng được gọi là các *trạng thái vi mô* (microstate).

[Đọc NNK, mục 1.3 Nguyên lý thống kê]

Trong thực tế, thường cực kỳ khó viết ra trạng thái vi mô mô tả tất cả các hạt. Nhưng quan trọng hơn, hàm sóng cho một hệ vĩ mô rất ít khi chứa vật lý thú vị vì các hệ vĩ mô thực không được mô tả bằng một trạng thái lượng tử thuần duy nhất (pure state). Chúng tiếp xúc với môi trường, thường xuyên bị tác động bên ngoài. Mỗi lần hệ nhích một chút, nó chịu sự nhiễu loạn nhỏ và có xác suất để nó chuyển sang trạng thái khác. Nếu nhiễu loạn là rất nhỏ, thì sự chuyển dời sẽ chỉ xảy ra với những trạng thái có năng lượng bằng nhau (hoặc rất gần nhau). Nhưng với  $10^{23}$  hạt, có thể có rất rất nhiều trạng thái vi mô đều có cùng năng lượng  $E$ . Ta không cần biết quá chi tiết bất cứ trạng thái nào, ta cần biết chi tiết thô của tất cả các trạng thái.

Gần như không thể dò theo động học đưa đến các chuyển dời giữa các trạng thái vi mô khác nhau. Thay vào đó ta sẽ viện đến các phương pháp thống kê. Ta sẽ mô tả hệ theo một phân bố xác suất trên các hệ lượng tử. Nói cách khác, hệ nằm trong một *trạng thái trộn* (mixed state) thay vì một trạng thái thuần. Xác suất mà hệ nằm trong trạng thái  $|n\rangle$  là  $p(n)$ . Trong phân bố xác suất này, trị trung bình của toán tử  $\hat{O}$  là

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_n p(n) \langle n | \hat{O} | n \rangle$$

Mục tiêu bây giờ là hiểu phân bố xác suất  $p(n)$  nào phù hợp cho những hệ lớn.

[Đọc thêm NNK, mục 1.4 Nguyên lý tiến tới trạng thái cân bằng, 1.5 Nguyên lý ergodic]

Đầu tiên ta sẽ giới hạn loại tình huống mà ta có thể nói đến. Ta sẽ chỉ bàn những hệ bị bỏ một mình một thời gian. Điều này đảm bảo rằng năng lượng và động lượng trong hệ được tái phân bố giữa các hạt và bất cứ ghi nhớ về những điều kiện ban đầu đặc biệt nào mà hệ đã bắt đầu đều mất hết. Điều này nghĩa là hàm phân bố độc lập thời gian và đảm bảo rằng trị trung bình của các đại lượng vĩ mô cũng độc lập thời gian. Trong trường hợp này ta nói rằng hệ nằm trong trạng thái *cân bằng*.

BL: Trong Reif, trị trung bình của các đại lượng vĩ mô được gọi là *tham số vĩ mô*.

Lưu ý rằng hệ cân bằng không có nghĩa rằng tất cả các thành phần của hệ ngừng chuyển động; một ly nước để đó sẽ mau đạt cân bằng nhưng các nguyên tử bên trong vẫn bay qua lại (chuyển động Brown).

[Đọc thêm NNK, mục 1.8 Phân bố vi chính tắc]

Bây giờ là lúc phát biểu **giả thiết cơ bản của cơ học thống kê**. Ý tưởng là ta dùng cách tiếp cận đơn giản nhất có thể và xét các trạng thái như nhau. Hay, chính xác hơn:

*Đối với một hệ cô lập cân bằng, tất cả các trạng thái vi mô đạt được (accessible states) đều có xác suất bằng nhau.*

Vì ta không biết gì khác về hệ, nên một cách tiếp cận dân chủ như vậy có vẻ là vô cùng hợp lý. Lưu ý rằng ta vẫn còn để lại một sự linh hoạt nhỏ khi thêm vào từ “đạt được”. Nó chỉ bất cứ trạng thái nào có thể đạt được do những nhiễu loạn nhỏ mà hệ cảm nhận được. Hiện tại ta sẽ xem nó là các trạng thái có cùng năng lượng. Sau này, ta sẽ thấy những tình huống ở đó ta thêm các ràng buộc khác lên cái mà ta xem là một trạng thái đạt được.

BL: Trong Reif, các trạng thái đạt được là các trạng thái thỏa các thông tin có được về hệ. Tùy hệ mà thông tin đó có thể nhiều hay ít. Còn giả thiết cơ bản trên cho kết quả phù hợp rất tốt với thực nghiệm.

Bây giờ ta giới thiệu một số kí hiệu. Ta định nghĩa

$$\Omega(E) = \text{số trạng thái có năng lượng } E$$

Theo giả thiết cơ bản trên, xác suất mà hệ có năng lượng  $E$  cố định nằm trong trạng thái  $|n\rangle$  là

$$p(n) = \frac{1}{\Omega(E)}$$

Xác suất mà hệ nằm trong trạng thái có năng lượng  $E' \neq E$  bằng không. Phân bố xác suất này, phù hợp với hệ có năng lượng cố định, được gọi là **tập hợp vi chính tắc**.

Một số bình luận:

- $\Omega(E)$  thường là một số cực kỳ lớn. Chẳng hạn ta có cỡ  $10^{23}$  hạt, mỗi hạt chỉ có thể nằm trong hai trạng thái lượng tử - up và down. Khi đó số trạng thái vi mô của hệ là  $2^{10^{23}}$ . Theo một nghĩa nào đó, những con số lớn như vậy thường không có ý nghĩa vật lý.
- Trong hệ lượng tử, các mức năng lượng sẽ gián đoạn. Tuy nhiên khi có nhiều hạt, các mức năng lượng sẽ nằm rất gần nhau và có thể được xem là liên tục. Khi ta nói rằng  $\Omega(E)$  đếm số trạng thái có năng lượng  $E$  thì ta ngầm định rằng nó đếm số trạng thái có năng lượng giữa  $E$  và  $E + \delta E$  trong đó  $\delta E$  nhỏ so với độ chính xác của thiết bị đo nhưng lớn so với khoảng cách giữa các mức.
- Các xác suất  $p(n)$  không liên quan gì đến độ bất định lượng tử. Chúng hoàn toàn do sự thiếu hiểu biết của ta về hệ.

### A.2.1 Entropy and the 2nd law of thermodynamics

[Đọc NNK, mục 1.9 Entropy thống kê]

Ta định nghĩa **entropy** của hệ là

$$S(E) = k_B \ln \Omega(E)$$

Ở đây  $k_B$  là *hằng số Boltzmann*, bằng  $1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ .

Hàm  $\ln$  làm cho con số giảm đáng kể, nếu số trạng thái cỡ,  $\Omega \sim e^N$ , thì entropy tỉ lệ với số hạt trong hệ  $S \sim N$ . Điều này sẽ có hệ quả thú vị là entropy là *đại lượng cộng được*. Để thấy điều này, xét hai hệ không tương tác có năng lượng lần lượt là  $E_1$  và  $E_2$ . Khi đó tổng số trạng thái của cả hai hệ là

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

Còn entropy cho cả hai hệ bằng

$$S(E_1, E_2) = S_1(E_1) + S_2(E_2)$$

[Đọc NNK, mục 1.9, 2.1 ; Reif, mục 3.3]

## Định luật hai

Giả sử ta lấy hai hệ, không tương tác, được đề cập ở trên và mang chúng lại. Ta sẽ giả sử rằng chúng có thể trao đổi năng lượng, nhưng các mức năng lượng của mỗi hệ riêng biệt vẫn không đổi (Điều này thực ra là một giả thiết mâu thuẫn ! Nếu các hệ có thể trao đổi năng lượng thì phải có một số hạng tương tác trong Hamiltonian. Nhưng một số hạng như vậy sẽ dịch chuyển các mức năng lượng của mỗi hệ. Vậy nên ý của ta là những dịch chuyển này là vô cùng nhỏ và hiệu ứng đáng kể duy nhất của tương tác là cho phép năng lượng di chuyển giữa các hệ).

Năng lượng của hệ kết hợp sẽ vẫn là  $E_{total} = E_1 + E_2$ . Nhưng hệ đầu tiên có thể có bất cứ năng lượng  $E \leq E_{total}$  còn hệ thứ hai phải có năng lượng còn lại  $E_{total} - E$ . Thật ra có một cảnh báo nhỏ cho phát biểu này : trong hệ lượng tử ta không thể có bất cứ năng lượng nào : chỉ có thể là những năng lượng rời rạc  $E_i$  là trị riêng của Hamiltonian. Nên số trạng thái khả dĩ của hệ kết hợp là

$$\Omega(E_{total}) = \sum_{\{E_i\}} \Omega_1(E_i) \Omega_2(E_{total} - E_i) = \sum_{\{E_i\}} \exp\left(\frac{S_1(E_i)}{k_B} + \frac{S_2(E_{total} - E_i)}{k_B}\right) \quad (1.4)$$

Lưu ý ta có thể xem năng lượng của hệ thứ nhất là biến liên tục và thay tổng bằng tích phân vì các mức rất gần nhau.

Bây giờ quay lại giả thiết cơ bản – tất cả trạng thái có xác suất như nhau – nhưng bây giờ áp dụng cho hệ kết hợp. Hệ này có năng lượng  $E_{total}$  cố định nên có thể được xem là nằm trong tập hợp vi chính tắc, nghĩa là hệ có xác suất  $p = \frac{1}{\Omega(E_{total})}$  trong mỗi trạng thái. Rõ ràng entropy của hệ kết hợp lớn hơn hoặc bằng tổng entropy của các hệ ban đầu :

$$S(E_{total}) \equiv k_B \ln \Omega(E_{total}) \geq S_1(E_1) + S_2(E_2) \quad (1.5)$$

Điều này đúng bởi vì các trạng thái của hai hệ ban đầu là một tập con của tổng số trạng thái khả dĩ.

[Đọc Reif, phần Remark của mục 3.3 và mục 3.4 ; Schroeder, mục 2.4]

Trong khi (1.5) đúng cho hai hệ bất kỳ, có một gần đúng hữu ích mà ta có thể thực hiện để xác định  $S(E_{total})$  và đúng khi số hạt,  $N$ , là rất lớn. Ta đã thấy rằng entropy tăng giảm theo  $S \sim N$ . Điều này nghĩa là biểu thức (1.4) là tổng của hàm mũ của  $N$ , cũng là một số lớn theo hàm mũ. Những tổng như vậy bị chiếm ưu thế hoàn toàn bởi giá trị cực đại. Tất cả các số hạng trừ cực đại đều có thể bỏ qua. (Phát biểu tương đương cho tích phân là phương pháp điểm yên ngựa, xem bài tập 1.1 Tong).

Ví dụ đơn giản : Tính  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2+bx+c} dx$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} e^{-ax^2+bx+c} &= e^{-ax^2+bx+c} (-2ax + b) = 0 \rightarrow x = \frac{b}{2a} \\ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2+bx+c} dx &\sim e^{-ax^2+bx+c} \Big|_{x=\frac{b}{2a}} \sim e^{-a(\frac{b}{2a})^2 + b\frac{b}{2a} + c} \sim e^{\frac{b^2}{4a} + c} \end{aligned}$$

Trong trường hợp này, giá trị cực đại,  $E = E_*$  xuất hiện khi

$$\frac{\partial S_1(E_*)}{\partial E} + \frac{\partial S_2(E_{total} - E_*)}{\partial E} = 0 \quad (1.6)$$

Entropy toàn phần của hệ kết hợp có thể được gần đúng rất tốt bằng

$$S(E_{total}) \approx S_1(E_*) + S_2(E_{total} - E_*) \geq S_1(E_1) + S_2(E_2)$$



Cần nhấn mạnh rằng không có lý do tiên nghiệm tại sao hệ thứ nhất phải có năng lượng cố định khi tiếp xúc với hệ thứ hai. Nhưng số hạt lớn liên quan nghĩa là nó có nhiều khả năng nhất được thấy có năng lượng  $E_*$  làm cực đại số trạng thái của hệ kết hợp. Ngược lại, một khi trong tập hợp trạng thái lớn hơn này, nó không có khả năng hệ sẽ trở về trạng thái có năng lượng  $E_1$  hay, bất cứ năng lượng nào khác  $E_*$ .

Chính phát biểu đơn giản này gây ra mọi sự bất khả nghịch mà ta thấy trong thế giới quanh ta. Đây là *định luật hai nhiệt động lực học*. Entropy tăng. Khi hai hệ được mang lại với nhau – hay một cách tương đương, khi những điều kiện ràng buộc lên một hệ bị bỏ đi – tổng số trạng thái khả dĩ sẽ được tăng lên rất nhiều.

Như ta đã thấy, định luật hai dựa trên lập luận xác suất. Ta đã nói rằng không có khả năng cao rằng hệ sẽ trở lại cấu hình ban đầu. Vậy ta có thể may mắn và tìm ra phản ví dụ không? Không hề. Số trạng thái rất lớn trong hệ vĩ mô đồng nghĩa với việc sự vi phạm chỉ xảy ra ở thang thời gian lũy thừa của lũy thừa. Đây là định nghĩa thực tế của từ « không bao giờ ».

## A.2.2 Temperature

[Đọc NNK, mục 2.1; Reif mục 3.5]

Kể đến ta chuyển sang một đại lượng rất quen thuộc, nhưng được nhìn theo cách rất khác lạ. Nhiệt độ  $T$  của hệ được định nghĩa là

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (1.7)$$

Đây là một phương trình tuyệt vời. Tại sao nó lại định nghĩa nhiệt độ mà ta đã quen từ lâu. Đầu tiên lưu ý rằng  $T$  có đơn vị đúng. Nhưng ta phải xét các tính chất của nó. Ta sẽ mô tả chi tiết hơn trong mục D. Bây giờ chỉ cần mô tả tính chất then chốt của nhiệt độ: giả sử ta lấy hai hệ, mỗi hệ cân bằng và đều ở cùng nhiệt độ  $T$ , và đặt chúng tiếp xúc để chúng có thể trao đổi năng lượng. Không có gì xảy ra.

Thật đơn giản để thấy rằng điều này bắt nguồn từ định nghĩa (1.7). Ta thấy rằng hai hệ được mang tiếp xúc sẽ cực đại entropy. Điều này đạt được khi hệ thứ nhất có năng lượng  $E_*$  và hệ thứ hai có năng lượng  $E_{total} - E_*$ , với  $E_*$  được xác định bằng Pt (1.6). Nếu ta muốn không có gì xảy ra khi hai hệ được mang lại với nhau, thì phải xảy ra trường hợp năng lượng của hệ thứ nhất đã là  $E_1 = E_*$ . Nói cách khác Pt (1.6) đã thỏa trước khi hai hệ được mang lại với nhau,

$$\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E} = \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E} \quad (1.8)$$

Từ định nghĩa (1.7) điều này giống đòi hỏi rằng nhiệt độ ban đầu của hai hệ bằng nhau:  $T_1 = T_2$ .

Giả sử bây giờ ta mang hai hệ lại ở những nhiệt độ hơi khác nhau. Chúng sẽ trao đổi năng lượng, nhưng bảo toàn năng lượng đảm bảo cái mà hệ thứ nhất cho đi bằng cái hệ thứ hai nhận và ngược lại. Do đó  $\delta E_1 = -\delta E_2$ . Nếu sự thay đổi entropy là nhỏ, ta gần đúng

$$\delta S = \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E} \delta E_1 + \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E} \delta E_2 = \left( \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E} - \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E} \right) \delta E_1 = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta E_1$$

Định luật hai nói rằng entropy phải tăng:  $\delta S > 0$ . Điều này nghĩa là nếu  $T_1 > T_2$ , thì ta phải có  $\delta E_1 < 0$ . Nói cách khác năng lượng chảy từ hệ nóng sang hệ lạnh.

Tóm lại, lập luận cân bằng cho ta biết rằng  $\partial S/\partial E$  nên có diễn giải là hàm nào đó của nhiệt độ; lập luận dòng chảy nhiệt cho ta biết rằng nó phải là hàm giảm đơn điệu. Nhưng tại sao lại là  $1/T$  mà không phải là  $1/T^2$ ? Để thấy được điều này, ta cần tính  $T$  cho một hệ mà ta quen thuộc và thấy rằng nó cho câu trả lời đúng. Việc đầu tiên trong mục B là sẽ tính nhiệt độ  $T$  cho khí lý tưởng và khẳng định rằng (1.7) thật sự là định nghĩa chính xác.

## Nhiệt dung

[Đọc Reif, mục 4.4]

Nhiệt dung,  $C$ , được định nghĩa

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} \quad (1.9)$$

Sau này ta sẽ đưa ra những phiên bản kỹ hơn của nhiệt dung (tham số ngoài được giữ không đổi hay được phép thay đổi và ta cẩn thận hơn về cách truyền năng lượng vào hệ). Tầm quan trọng của nhiệt dung là nó được định nghĩa theo những thứ ta có thể đo được! Mặc dù khái niệm lý thuyết then chốt là entropy, bạn không thể đo entropy trực tiếp bằng cách đếm số trạng thái vi mô khả dĩ nếu bạn gặp một hệ có  $10^{23}$  hạt. Nhưng bạn có thể đo nhiệt dung: bạn thêm vào hệ một lượng năng lượng đã biết và đo sự tăng nhiệt độ.

Có một biểu thức khác hữu ích cho nhiệt dung. Entropy là hàm của năng lượng,  $S = S(E)$ . Nhưng ta có thể đảo ngược công thức (1.7) để xem năng lượng là hàm của nhiệt độ,  $E = E(T)$ . Khi đó ta sẽ có

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{C}{T}$$

Đây là một công thức rất tiện. Nếu bạn có thể đo nhiệt dung của hệ cho những nhiệt độ khác nhau, bạn có thể thu được hàm  $C(T)$ . Từ đó bạn có thể xác định entropy của hệ. Độ biến thiên entropy là

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C(T)}{T} dT \quad (1.10)$$

Do đó nhiệt dung là sự gắn kết gần nhất giữa thực nghiệm và lý thuyết.

Nhiệt dung luôn tỉ lệ với  $N$ , số hạt trong hệ. Ta thường định nghĩa *nhiệt dung riêng*, là nhiệt dung chia cho khối lượng của hệ và độc lập với  $N$ .

Cần nói cái cuối về nhiệt dung. Lấy đạo hàm (1.7) một lần nữa, ta có

$$\frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T} \right) = \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{T^2 C}$$

Gần như mọi hệ ta gặp đều có  $C > 0$ . (Có một ngoại lệ quan trọng: lỗ đen có nhiệt dung âm!). Bất cứ khi nào  $C > 0$ , ta nói hệ *bền nhiệt động*. Lý do là khi xét hai hệ có thể trao đổi năng lượng cho nhau, ta muốn cực đại entropy và kiểm tra rằng ta có một điểm cực trị (1.6), nhưng ta quên kiểm tra liệu đó là cực đại hay cực tiểu. Entropy sẽ đảm bảo là cực đại nếu  $\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} < 0$  tức là nhiệt dung của cả hai hệ là dương.

### A.2.3 The Two-State system

[Đọc NNK, mục 8.7, dùng phân bố chính tắc]

Xét hệ có  $N$  hạt không tương tác. Mỗi hạt cố định vị trí và có thể nằm ở một trong hai trạng thái khả dĩ, mà ta sẽ gọi spin up  $|\uparrow\rangle$  và spin down  $|\downarrow\rangle$ . Ta lấy năng lượng của những trạng thái này là

$$E_{\downarrow} = 0, E_{\uparrow} = \epsilon$$

Nếu hệ có  $N_{\uparrow}$  hạt có spin up và  $N_{\downarrow} = N - N_{\uparrow}$  hạt có spin down, thì năng lượng của hệ là

$$E = N_{\uparrow}\epsilon$$

Ta có thể dễ dàng đếm số trạng thái  $\Omega(E)$  của toàn hệ có năng lượng  $E$ . Nó là số cách để lấy  $N_{\uparrow}$  hạt từ tổng số  $N$  hạt, có thứ tự và đồng nhất:

$$\Omega(E) = \frac{N!}{N_{\uparrow}!(N - N_{\uparrow})!}$$

Và entropy cho bởi

$$S(E) = k_B \ln \left( \frac{N!}{N_{\uparrow}!(N - N_{\uparrow})!} \right)$$

Nói riêng: Công thức Stirling

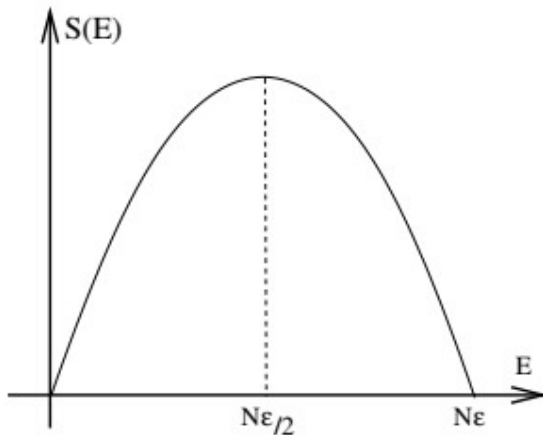
Đối với  $N$  lớn, có một gần đúng chính xác tốt cho giai thừa xuất hiện trong biểu thức của entropy. Nó là công thức Stirling

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi N + O(1/N)$$

Sử dụng công thức Stirling, ta có thể viết entropy là

$$\begin{aligned} S(E) &= k_B [N \ln N - N - N_{\uparrow} \ln N_{\uparrow} + N_{\uparrow} - (N - N_{\uparrow}) \ln(N - N_{\uparrow}) + (N - N_{\uparrow})] \\ &= -k_B \left[ (N - N_{\uparrow}) \ln \left( \frac{N - N_{\uparrow}}{N} \right) + N_{\uparrow} \ln \left( \frac{N_{\uparrow}}{N} \right) \right] \\ &= -k_B N \left[ \left( 1 - \frac{E}{N\epsilon} \right) \ln \left( 1 - \frac{E}{N\epsilon} \right) + \frac{E}{N\epsilon} \ln \left( \frac{E}{N\epsilon} \right) \right] \end{aligned}$$

Entropy triệt tiêu khi  $E = 0$  (tất cả spin down) hoặc  $E = N\epsilon$  (tất cả spin up) vì chỉ có một trạng thái có năng lượng như vậy. Entropy cực đại khi  $E = \frac{N\epsilon}{2}$  ở đó ta có  $S = Nk_B \ln 2$ .



**Figure 3:** Entropy of the two-state system

Nếu hệ có năng lượng  $E$ , nhiệt độ của nó là

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B}{\epsilon} \ln \left( \frac{N\epsilon}{E} - 1 \right)$$

Ta cũng có thể đảo ngược biểu thức trên. Nếu hệ có nhiệt độ  $T$ , tỉ lệ hạt có spin up là

$$\frac{N_{\uparrow}}{N} = \frac{E}{N\epsilon} = \frac{1}{e^{\epsilon/k_B T} + 1}$$

Lưu ý rằng khi  $T \rightarrow \infty$ , tỉ lệ spin  $\frac{N_{\uparrow}}{N} \rightarrow \frac{1}{2}$ , entropy cực đại.

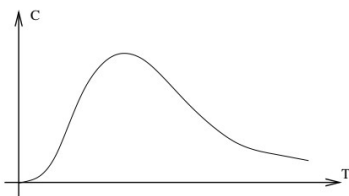
Điều gì xảy ra cho năng lượng  $E > \frac{N\epsilon}{2}$ , ở đó  $\frac{N_{\uparrow}}{N} > \frac{1}{2}$ ? Từ định nghĩa nhiệt độ là  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ , rõ ràng ta đi vào lãnh địa của *nhiệt độ âm*. Cái này nên được xem là nóng hơn vô cực (xét biến  $1/T$  sẽ đơn giản vì tiến tới không và sau đó tiếp tục đi đến giá trị âm). Hệ có nhiệt độ âm có đặc điểm rằng số trạng thái vi mô giảm khi ta thêm năng lượng. Nó có thể được thực hiện trong phòng thí nghiệm, ít ra là tạm thời, bằng cách đảo tức thì tất cả spin trong hệ.

### Nhiệt dung và Bất thường Schottky (Schottky Anomaly)

Cuối cùng ta có thể tính nhiệt dung, ta chọn biểu diễn theo nhiệt độ (thay vì theo năng lượng) vì dễ so với thực nghiệm.

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{N\epsilon^2}{k_B T^2} \frac{e^{\frac{\epsilon}{k_B T}}}{(e^{\epsilon/k_B T} + 1)^2} \quad (1.14)$$

Lưu ý rằng  $C$  cỡ  $N$ , số hạt trong hệ. Tính chất này mở rộng cho tất cả các ví dụ khác mà ta sẽ học. Đồ thị của  $C$  theo  $T$  cho trong hình. Nó bắt đầu từ 0, tăng lên cực đại, sau đó rút xuống lại.



Ta sẽ thấy nhiều đồ thị ít nhiều giống vậy. Hãy xét một số đặc điểm chính. Đầu tiên cực đại quanh  $T \sim \epsilon/k_B$ . Nói cách khác, điểm cực đại nằm ở thang năng lượng đặc trưng của hệ.

Khi  $T \rightarrow 0$ , nhiệt dung giảm xuống 0 rất nhanh theo hàm mũ. Lý do cho sự giảm nhanh này là do sự tồn tại của *khe năng lượng*, nghĩa là trạng thái kích thích thứ nhất là năng lượng hữu hạn trên trạng thái cơ bản. Nhiệt dung cũng giảm khi  $T \rightarrow \infty$ , nhưng lúc này giảm với tốc độ theo hàm lũy thừa chậm hơn nhiều. Sự giảm này là do việc tất cả các trạng thái lúc này đã bị chiếm hết.

Đóng góp cho nhiệt dung từ spin không phải là đóng góp chiếm ưu thế trong hầu hết vật liệu. Nó thường bị lấn áp bởi đóng góp từ phonon và, trong kim loại, từ các electron dẫn (cả hai sẽ được tính sau). Tuy nhiên trong một số lớp vật liệu – chẳng hạn, muối thuận từ - đóng góp spin có dạng (1.14) có thể được thấy ở nhiệt độ thấp ở đó xuất hiện một u nhỏ trong đồ thị và được gọi là *bất thường Schottky* (Nó bất thường bởi vì hầu hết vật liệu có nhiệt dung giảm đơn điệu khi nhiệt độ giảm).

Hệ hai trạng thái cũng có thể được dùng như mô hình cho sai hỏng trong mạng tinh thể. Trong trường hợp này, trạng thái spin down ứng với nguyên tử nằm trong mạng ở đó nó không tốn năng lượng. Trạng thái spin up lúc này ứng với một nguyên tử bị mất, bị buộc rời vị trí của nó và tốn năng lượng  $\epsilon$ .

#### A.2.4 Pressure, Volume, 1st law of thermodynamics

[Đọc NNK, mục 2.2]

Bây giờ ta sẽ bắt đầu xét các tham số ngoài khác có thể ảnh hưởng những hệ khác nhau. Ta sẽ thấy một vài tham số như vậy, nhưng cái quan trọng nhất có lẽ là hiển nhiên nhất – thể tích  $V$  của một hệ. Tham số này không đóng vai trò trong ví dụ hai trạng thái vì các hạt cố định. Nhưng chừng nào các hạt tự do di chuyển, thì sẽ quan trọng để hiểu chúng có thể đi bao xa.

Bây giờ số trạng thái và entropy của hệ sẽ là hàm của cả năng lượng và thể tích

$$S(E, V) = k_B \ln \Omega(E, V)$$

Nhiệt độ lúc này vẫn là  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ , trong đó đạo hàm riêng hàm ý rằng ta giữ  $V$  cố định khi lấy đạo hàm. Nhưng bây giờ có một đại lượng mới mà ta có thể xét – đạo hàm theo  $V$ . Cái này cũng cho một đại lượng mà bạn rất quen – *áp suất*,  $p$ . Định nghĩa là

$$p = T \frac{\partial S}{\partial V} \quad (1.15)$$

Để thấy đây là một định nghĩa nhạy cảm, ta có thể lặp lại lập luận của mục A.2.2. Hình dung hai hệ tiếp xúc thông qua vách ngăn di chuyển được, sao cho thể tích toàn phần vẫn không đổi, nhưng hệ 1 có thể tăng thể tích còn hệ 2 thì giảm. Lập luận cân bằng tương tự đưa đến (1.8) bây giờ cho ta biết rằng các thể tích của hệ không đổi chừng nào  $\frac{\partial S}{\partial V}$  là như nhau cho cả hai hệ. Hay nói cách khác, chừng nào áp suất bằng nhau.

[Đọc NNK, mục 3.1]

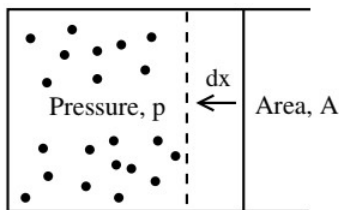
Mặc cho vẻ bề ngoài, định nghĩa áp suất thực sự không liên quan đến entropy. Nói chặt chẽ,  $S$  trong đạo hàm triệt tiêu thừa số  $S$  nằm trong  $T$ . Để chính xác về toán học, xét hệ có entropy  $S(E, V)$  chịu sự thay đổi nhỏ của năng lượng và thể tích. Sự thay đổi entropy là

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV$$

Sắp xếp lại, và dùng các định nghĩa (1.7) và (1.15), ta có thể viết

$$dE = TdS - pdV \quad (1.16)$$

Vế trái là sự thay đổi năng lượng của hệ. Để diễn giải số hạng thứ hai ở vế phải: nó là công thực hiện lên hệ. Để thấy điều này, xét giản đồ bên dưới.



Nhớ rằng áp suất là lực trên diện tích. Sự thay đổi thể tích trong hình là  $dV = A dx$ . Nên công thực hiện lên hệ bằng lực  $\times dx = (pA)dx = pdV$ . Để đảm bảo rằng ta có dấu trừ đúng, nhớ rằng nếu  $dV < 0$ , thì ta đang tác dụng lực để nén hệ, làm tăng năng lượng của nó. Ngược lại nếu  $dV > 0$ , bản thân hệ sinh công và do đó mất năng lượng.

Đây là diễn giải cho số hạng thứ nhất ở vế phải của (1.16)? Nó phải có dạng năng lượng truyền cho hệ. Diễn giải đúng của  $TdS$  là lượng *nhiệt* hệ hấp thụ từ môi trường. Chờ đến mục D để hiểu tại sao.

Pt (1.16) biểu diễn bảo toàn năng lượng cho hệ ở nhiệt độ hữu hạn. Nó được gọi là *Định luật thứ nhất Nhiệt động lực học*. (Ta sẽ trình bày các định luật này theo trật tự trong mục D).

Như phần bình luận cuối, bây giờ ta có thể đưa ra một định nghĩa chính chu hơn một chút của nhiệt dung (1.9). Ta sẽ quan tâm nhiệt dung ở thể tích không đổi, kí hiệu  $C_V$

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \quad (1.17)$$

Dùng định luật thứ nhất nhiệt động lực học (1.16), ta thấy rằng cái gì đó đặc biệt xảy ra khi ta giữ thể tích không đổi: số hạng công thực hiện biến mất và ta có

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad (1.18)$$

Dạng này nhấn mạnh rằng, nhiệt dung đo khả năng của hệ hấp thụ *nhiệt*  $TdS$  chứ không phải là những dạng năng lượng khác (Mặc dù, thành thực, ta vẫn chưa thực sự định nghĩa nhiệt là gì. Như đã nói, phải chờ đến mục D).

Sự tương đương của (1.17) và (1.18) chỉ đến khi ta giữ thể tích cố định. Nhiệt dung bằng bao nhiêu nếu ta giữ đại lượng khác, chẳng hạn áp suất, cố định? Trong trường hợp này, định nghĩa đúng của nhiệt dung là biểu thức tương tự như (1.18). Nhiệt dung ở áp suất không đổi  $C_P$  được định nghĩa là

$$C_P = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P$$

Ở những mục sau, ta sẽ chỉ xét  $C_V$ . Nhưng ta sẽ quay lại một chút hệ thức giữa  $C_V$  và  $C_P$  trong mục D.4.

### Bài tập :

Xem trong Schroeder, chương 2-3

### A.3 The canonical ensemble

[Đọc NNK, mục 4.1; B&B, mục 4.6]

Tập hợp vi chính tắc mô tả những hệ có năng lượng  $E$  cố định. Từ đó ta suy ra nhiệt độ cân bằng  $T$ . Tuy nhiên, thường thì đây không phải là cách tốt nhất để nghĩ về một hệ. Chẳng hạn, một ly nước nằm trên bàn có năng lượng trung bình được định nghĩa tốt. Nhưng năng lượng thăng giáng thường xuyên vì nó tương tác với môi trường. Đối với những hệ như vậy, thường thì sẽ phù hợp hơn nếu xem chúng nằm ở nhiệt độ cố định  $T$ , từ đó ta suy ra năng lượng trung bình.

Để mô hình hóa điều này, ta sẽ xét một hệ – gọi là  $S$  – tiếp xúc với một hệ thứ hai là một *bể nhiệt* lớn – gọi là  $R$ . Bể nhiệt này được cho ở nhiệt độ cân bằng  $T$  nào đó.

Thuật ngữ “bể nhiệt” nghĩa là năng lượng của  $S$  là không đáng kể so với của  $R$ . Đặc biệt,  $S$  có thể hấp thụ hay cho thoát máng năng lượng từ hay tới bể nhiệt mà không làm thay đổi nhiệt độ  $T$  xung quanh.

Các mức năng lượng của  $S$  phân bố thế nào trong trường hợp này? Ta kí hiệu các trạng thái của  $S$  là  $|n\rangle$ , mỗi trạng thái có năng lượng  $E_n$ . Số trạng thái vi mô của các hệ  $S$  và  $R$  kết hợp được cho bởi tổng theo tất cả các trạng thái của  $S$ ,