

## A.4 The grand canonical ensemble

### A.4.1 The chemical potential

Có những tình huống ở đó có đại lượng bảo toàn khác hạn chế các trạng thái khả dĩ của hệ. Ví dụ thông thường nhất là số hạt  $N$  trong hệ. Một ví dụ khác là điện tích  $Q$ . Ta sẽ nói về số hạt dưới đây nhưng tất cả bình luận áp dụng cho bất cứ đại lượng bảo toàn nào.

Trong cả tập hợp vi chính tắc và chính tắc, ta chỉ cần xét các trạng thái có giá trị  $N$  cố định. Ta đã làm điều này khi ta bàn hệ hai trạng thái – chẳng hạn biểu thức cho entropy (1.12) phụ thuộc tường minh vào số hạt  $N$ . Bây giờ ta sẽ làm sự phụ thuộc này trở nên tường minh và viết

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

Entropy cho ta nhiệt độ là  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$  và áp suất là  $p = T \frac{\partial S}{\partial V}$ . Nhưng bây giờ ta có một lựa chọn khác : ta có thể đạo hàm theo số hạt  $N$ . Đại lượng thu được được gọi là *hóa thế*,

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N}$$

Dùng định nghĩa này, ta có thể làm lại các lập luận được cho trong mục A.2.2 cho hệ được phép trao đổi hạt. Những hệ như vậy cân bằng chỉ khi chúng có cùng hóa thế  $\mu$ . Điều kiện này thường được gọi là *cân bằng hóa học*.

CM:

$$E_{total} = E_1 + E_2; \dots$$

$$\begin{aligned} \Omega(E_{total}, V_{total}, N_{total}) &= \sum_{\{E_i, V_i\}} \Omega_1(E_i, V_i, N_i) \Omega_2(E_{total} - E_i, V_{total} - V_i, N_{total} - N_i) \\ &= \sum_{\{E_i, V_i\}} \exp \left( \frac{S_1(E_i, V_i, N_i)}{k_B} + \frac{S_2(E_{total} - E_i, V_{total} - V_i, N_{total} - N_i)}{k_B} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S(E_{total}, V_{total}, N_{total}) &\equiv k_B \ln \Omega(E_{total}, V_{total}, N_{total}) \\ &\geq S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} S(E_{total}, V_{total}, N_{total}) &\approx S_1(E_*, V_*, N_*) + S_2(E_{total} - E_*, V_{total} - V_*, N_{total} - N_*) \\ &\geq S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) \end{aligned}$$

Do chiếm ưu thế trong tổng là giá trị cực đại, xuất hiện ở  $E = E_*$  và  $V = V_*$  thỏa

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_1(E_*, V_*, N_*)}{\partial E} + \frac{\partial S_2(E_{total} - E_*, V_{total} - V_*, N_{total} - N_*)}{\partial E} &= 0 \rightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \rightarrow T_1 \\ &= T_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_1(E_*, V_*, N_*)}{\partial V} + \frac{\partial S_2(E_{total} - E_*, V_{total} - V_*, N_{total} - N_*)}{\partial V} &= 0 \rightarrow \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0 \rightarrow p_1 \\ &= p_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_1(E_*, V_*, N_*)}{\partial N} + \frac{\partial S_2(E_{total} - E_*, V_{total} - V_*, N_{total} - N_*)}{\partial N} &= 0 \rightarrow \frac{-\mu_1}{T_1} - \frac{-\mu_2}{T_2} = 0 \\ &\rightarrow \mu_1 = \mu_2 \end{aligned}$$

Để có cảm giác về ý nghĩa của hóa thế, ta có thể nhìn lại định luật thứ nhất nhiệt động lực học (1.16), bây giờ cũng cho phép thay đổi số hạt :

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (1.38)$$

CM :

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \rightarrow dE = TdS - pdV + \mu dN$$

Cái này nói cho ta ý nghĩa của hóa thế : phải mất năng lượng để đưa thêm một hạt vào hệ trong khi giữ  $S$  và  $V$  cố định. Nếu bạn quan tâm đến điện tích  $Q$ , thay vì số hạt, hóa thế cũng giống như thế tĩnh điện của hệ.

Thật ra có một điểm tinh tế cần nói rõ. Bạn phải thận trọng xem biến nào được giữ cố định. Ta định nghĩa hóa thế là  $\mu = -T \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V}$ . Nhưng định luật thứ nhất nói rằng ta cũng có thể xem hóa thế là  $\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V}$ . Tại sao chúng giống nhau ? Điều này có được từ công thức tổng quát cho đạo hàm riêng. Nếu bạn có ba biến  $x, y$  và  $z$ , có một ràng buộc giữa chúng, thì

$$\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y = -1$$

Áp dụng công thức tổng quát này cho  $E, S$  và  $N$  cho ta kết quả mong muốn :

$$\left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} \underbrace{\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{N,V}}_T = \mu$$

Nếu ta làm việc ở nhiệt độ không đổi thay vì năng lượng không đổi, hàm thích hợp là năng lượng tự do  $F(T, V, N) = E - TS$ . Sự thay đổi nhỏ cho bởi

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

Từ đó ta thấy hóa thế cũng có thể được định nghĩa là

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

BL [Boas]: Ôn tập về đạo hàm riêng

The symbol  $(\partial z / \partial r)_x$  is usually read “the partial of  $z$  with respect to  $r$ , with  $x$  held constant.” However, the important point to understand is that the notation means that  $z$  has been written as a function of the variables  $r$  and  $x$  *only*, and then differentiated with respect to  $r$ .

This is a general rule:  $\partial u / \partial v$  and  $\partial v / \partial u$  are *not* usually reciprocals; they *are* reciprocals if the other independent variables (besides  $u$  or  $v$ ) are the same in both cases.

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = p dx + q dy$$

$$p = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y ; q = \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x$$

Biến đổi Legendre :  $g = f - qy$

$$dg = p dx - y dq$$

$$p = \left( \frac{\partial g}{\partial x} \right)_q ; -y = \left( \frac{\partial g}{\partial q} \right)_x \rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial q} \right)_x = \frac{\partial^2 g}{\partial x \partial q} = - \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_q$$

Đặt  $f = z$

$$p = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y ; q = \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

$$dx = \frac{dz}{p} - \frac{q}{p} dy \rightarrow \frac{1}{p} = \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = \frac{1}{\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y} ; -\frac{q}{p} = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z$$

$$\rightarrow -\frac{\left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}{\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y} = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \rightarrow \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

#### A.4.2 The grand canonical ensemble

Khi ta chuyển từ tập hợp vi chính tắc sang chính tắc, ta không còn cứ khẳng định rằng hệ có năng lượng cố định. Thay vì vậy nó có thể trao đổi năng lượng với bể nhiệt xung quanh, khi bể nhiệt được giữ ở nhiệt độ cố định. Bây giờ ta cũng có thể hình dung kịch bản như vậy cho bất kỳ đại lượng bảo toàn nào khác. Chẳng hạn, nếu hạt tự do di chuyển giữa hệ và bể nhiệt, thì  $N$  không còn cố định. Trong tình huống đó, ta sẽ cần rằng bể nhiệt nằm ở hóa thế  $\mu$  cố định cũng như nhiệt độ  $T$  cố định.

Phân bố xác suất mà ta cần dùng trong trường hợp này được gọi *tập hợp chính tắc lớn*. Xác suất tìm thấy hệ trong trạng thái  $|n\rangle$  phụ thuộc vào cả năng lượng  $E_n$  và số hạt  $N_n$  (Lưu ý rằng bởi vì  $N$  bảo toàn, toán tử cơ học lượng tử cần giao hoán với Hamiltonian nên không có khó khăn gì khi gán cả năng lượng và số hạt cho mỗi trạng thái). Ta đưa ra *tổng thống kê chính tắc lớn*

$$\mathcal{Z}(T, \mu, V) = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \quad (1.39)$$

Chạy lại lập luận mà ta đã dùng cho tập hợp chính tắc, ta thấy xác suất mà hệ nằm trong trạng thái  $|n\rangle$  là

$$p(n) = \frac{e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{\mathcal{Z}}$$

CM :

$$\begin{aligned} \Omega(E_{total}, N_{total}) &= \sum_n \Omega_R(E_{total} - E_n, N_{total} - N_n) \\ &\equiv \sum_n \exp \left( \frac{S_R(E_{total} - E_n, N_{total} - N_n)}{k_B} \right) \end{aligned}$$

Việc  $R$  là một bể nhiệt nghĩa là  $E_n \ll E_{total} = E_n + E_R \approx E_R, N_n \ll N_{total}$ . Điều này cho phép khai triển chuỗi Taylor hàm entropy, chỉ giữ lại hai số hạng đầu,

$$\begin{aligned}\Omega(E_{total}) &\approx \sum_n \exp \left( \frac{S_R(E_{total}, N_{total})}{k_B} - \underbrace{\frac{\partial S_R}{\partial E}(E_{total})}_{\frac{1}{T}} \frac{E_n}{k_B} - \frac{N_n}{k_B} \underbrace{\frac{\partial S_R}{\partial N}(N_{total})}_{-\frac{\mu}{T}} \right) \\ &= e^{\frac{S_R(E_{total}, N_{total})}{k_B}} \sum_n \exp \left( -\frac{E_n}{k_B T} + \frac{\mu N_n}{k_B T} \right). \text{ĐPCM}\end{aligned}$$

Trong tập hợp chính tắc, toàn bộ thông tin ta cần chứa trong tổng thống kê  $Z$ . Trong tập hợp chính tắc lớn nó chứa trong  $\mathcal{Z}$ . Entropy (1.30) một lần nữa được cho bởi

$$S = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \quad (1.40)$$

CM:

$$\begin{aligned}S &= -k_B \sum_n p(n) \ln p(n) = -k_B \sum_n \frac{e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{Z} \ln \frac{e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{Z} \\ &= -\frac{k_B}{Z} \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} [-\beta(E_n - \mu N_n) - \ln Z] \\ &= k_B \ln Z + \underbrace{\frac{k_B}{Z} \sum_n \beta(E_n - \mu N_n) e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}_{T \frac{\partial Z}{\partial T}} = k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \\ &= k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z). \text{ĐPCM}\end{aligned}$$

Số hạt trung bình  $\langle N \rangle$  trong hệ có thể được lấy riêng ra

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z \quad (1.42)$$

CM:

$$\langle N \rangle = \sum_n N_n p(n) = \sum_n N_n \frac{e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{Z} = \frac{1}{Z\beta} \frac{\partial Z}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}$$

Còn đạo hàm theo  $\beta$  cho

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (1.41)$$

CM:

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \sum_n E_n p(n) = \sum_n E_n \frac{e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{Z} \\ \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle &= \sum_n (E_n - \mu N_n) \frac{e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{Z} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\end{aligned}$$

Và thăng giáng của nó

$$\Delta N^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (1.43)$$

CM:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{Z\beta} \frac{\partial Z}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{Z'}{Z}$$

$$\langle N^2 \rangle = \sum_n N_n^2 p(n) = \sum_n N_n^2 \frac{e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}{Z} = \frac{1}{Z\beta^2} \frac{\partial^2 Z}{\partial \mu^2} = \frac{1}{\beta^2} \frac{Z''}{Z}$$

$$\Delta N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{Z''}{Z} - \frac{1}{\beta^2} \left( \frac{Z'}{Z} \right)^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{Z''Z - Z'^2}{Z^2} = \frac{1}{\beta^2} \left( \frac{Z'}{Z} \right)' = \frac{1}{\beta^2} (\ln Z)''$$

Cũng như năng lượng trung bình được xác định bằng nhiệt độ trong tập hợp chính tắc, ở đây số hạt trung bình được xác định bằng hóa thế. Tập hợp chính tắc lớn sẽ đơn giản nhiều tính toán sau này, đặc biệt khi ta bàn đến khí Bose và Fermi trong mục C.

Độ lớn tương đối của những thang thăng giáng này giống như thang giáng năng lượng,  $\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}$ , và trong giới hạn nhiệt động  $N \rightarrow \infty$  thì các kết quả từ cả ba tập hợp trùng nhau. Vì lý do này, ta sẽ bỏ ngoặc trung bình khỏi kí hiệu và chỉ đề cập đến số hạt trung bình là  $N$ .

### A.4.3 The grand canonical potential

Thế chính tắc lớn  $\Phi$  được định nghĩa bằng

$$\Phi = F - \mu N$$

$\Phi$  là biến đổi Legendre của  $F$ , từ biến  $N$  sang  $\mu$ . Điều này dễ thấy nếu ta xét biến phân nhỏ

$$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (1.44)$$

Cho ta biết rằng  $\Phi$  phải được xem là hàm của nhiệt độ, thể tích và hóa thế,  $\Phi = \Phi(T, V, \mu)$ .

Ta có thể thực hiện những phép tính đại số giống như ta làm với  $F$  theo tổng thống kê chính tắc  $Z$ , lần này dùng định nghĩa (1.40) và (1.41) để viết  $\Phi$  là

$$\Phi = -k_B T \ln Z$$

CM:

$$\begin{aligned} \Phi = F - \mu N &= E - TS - \mu N = (E - \mu N) - TS = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z - k_B T \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z - k_B T \ln Z - \underbrace{k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z}_{\frac{\partial}{\partial \beta}} = -k_B T \ln Z \end{aligned}$$

(dùng  $\frac{\partial}{\partial \beta} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}$ )

### A.4.4 Extensive and Intensive Quantities

Có một tính chất khá đặc biệt của  $\Phi$  và, thoát nhìn, có chút ngạc nhiên. Tính chất này đến từ việc xem xét đơn giản các biến khác nhau thay đổi như thế nào khi ta nhìn hệ ngày càng lớn.

Giả sử ta có một hệ và ta tăng gấp đôi nó. Nghĩa là ta tăng gấp đôi thể tích  $V$ , tăng gấp đôi số hạt  $N$  và tăng gấp đôi năng lượng  $E$ . Điều gì xảy ra với tất cả các biến khác? Ta

đã thấy trong mục A.2.1 rằng entropy có tính cộng được, nên  $S$  cũng tăng gấp đôi. Tổng quát, nếu ta tăng  $V, N$  và  $E$  một lượng  $\lambda$ , thì entropy phải tăng

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N)$$

Những đại lượng như  $E, V, N$  và  $S$  tăng theo cách này được gọi là *quảng tính* (extensive). Ngược lại, các biến có được bằng cách lấy đạo hàm entropy, như nhiệt độ  $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$  và áp suất  $p = T \frac{\partial S}{\partial V}$  và hóa thế  $\mu = T \frac{\partial S}{\partial N}$  liên quan tỉ số của hai đại lượng quảng tính và do đó không đổi khi ta tăng hệ: chúng được gọi là những đại lượng *cường tính* (intensive).

Điều gì xảy ra khi ta thực hiện phép biến đổi Legendre liên tục? Năng lượng tự do  $F = E - TS$  cũng quảng tính (vì  $E$  và  $S$  là quảng tính còn  $T$  là cường tính). Nên nó phải được tăng theo

$$F(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda F(T, V, N) \quad (1.46)$$

Tương tự, thế lớn  $\Phi = F - \mu N$  là quảng tính và tăng theo

$$\Phi(T, \lambda V, \mu) = \lambda \Phi(T, V, \mu) \quad (1.47)$$

Nhưng có cái gì đó đặc biệt về phương trình cuối này, vì  $\Phi$  chỉ phụ thuộc vào một biến quảng tính duy nhất, là  $V$ . Trong khi có nhiều cách để xây dựng một năng lượng tự do  $F$  thỏa (1.46) (chẳng hạn, bất cứ hàm nào có dạng  $F \sim V^{n+1}/N^n$  sẽ thỏa), chỉ có một cách để thỏa (1.47):  $\Phi$  phải tỉ lệ với  $V$ . Nhưng ta đã có tên cho hằng số tỉ lệ này: nó là áp suất (Thực ra là trừ áp suất như bạn có thể thấy từ (1.44)). Nên ta có phương trình

$$\Phi(T, V, \mu) = -p(T, \mu)V \quad (1.48)$$

CM:

$$\Phi(T, \lambda V, \mu) = \lambda \Phi(T, V, \mu) \rightarrow \Phi = f(T, \mu) \times V$$

Do

$$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu$$

nên

$$-p(T, \mu) = \frac{\partial \Phi}{\partial V} \rightarrow \Phi = -p(T, \mu)V \rightarrow p = -\frac{\Phi}{V}$$

Trông như thể quá dễ dàng! Nếu  $F$  là một hàm phức tạp của  $V$ , thì những sự phức tạp này đi đâu sau phép biến đổi Legendre thành  $\Phi$ ? Câu trả lời là sự phức tạp đi vào áp suất  $p(T, \mu)$  khi được biểu diễn là hàm của  $T$  và  $\mu$ . Tuy nhiên, Pt (1.48) sẽ chứng tỏ là một cách cực kỳ tiết kiệm để tính áp suất của nhiều hệ.

Tổng kết:

<b>Hệ vi chính tắc S</b>	<b>Hệ chính tắc S</b>	<b>Hệ chính tắc lớn</b>
Xs để hệ S nằm trong tt $ n\rangle$ : $p(n) = \text{const}$	Xs để hệ S nằm trong tt $ n\rangle$ : $p(n) = \text{const} \times e^{-\frac{E_n}{k_B T}}$	Xs để hệ S nằm trong tt $ n\rangle$ : $p(n) = \text{const} \times e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}$
ĐK chuẩn hóa: $\sum_n p(n) = 1 \rightarrow \text{const} \times \Omega(E) = 1 \rightarrow \text{const} = \frac{1}{\Omega(E)}$	ĐK chuẩn hóa: $\sum_n p(n) = 1 \rightarrow \text{const} \underbrace{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}_Z = 1 \rightarrow \text{const} = \frac{1}{Z}$	ĐK chuẩn hóa: $\sum_n p(n) = 1 \rightarrow \text{const} \underbrace{\sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}}_Z = 1 \rightarrow \text{const} = \frac{1}{Z}$
Entropy: $S = k_B \ln \Omega(E)$	Entropy: $S = -k_B \sum_n p(n) \ln p(n) = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z)$	Entropy: $S = -k_B \sum_n p(n) \ln p(n) = k_B \frac{\partial (T \ln Z)}{\partial T}$
Năng lượng không đổi.	Năng lượng trung bình: $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$	Năng lượng trung bình: $\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \mu \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}$
Số hạt không đổi	Số hạt không đổi	Số hạt thay đổi: $\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}$
Entropy: $S = k_B \ln \Omega(E)$	Năng lượng tự do: $F = -k_B T \ln Z$	Thế chính tắc lớn $\Phi = -k_B T \ln Z$
$dE = TdS - pdV$	$dF = -SdT - pdV$	$d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu$
$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right _V; p = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right _E$	$S = -\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V;$ $p = -\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$	$p = -\frac{\Phi}{V}$