

## B CLASSICAL GASES

Mục đích của mục này là dùng các kỹ thuật của cơ học thống kê để mô tả động học của hệ đơn giản nhất: chất khí. Tức là một chùm hạt, bay trong cái hộp. Mặc dù hầu hết mục trước được phát biểu theo ngôn ngữ của cơ học lượng tử, ở đây ta sẽ trở lại với cơ học cổ điển. Tuy nhiên, một điều lặp đi lặp lại là thế giới lượng tử không bao giờ quá xa: ta sẽ thấy nhiều câu đố, cả lý thuyết và thực nghiệm, mà chỉ có thể được giải quyết thực sự bằng cách bật  $\hbar$ .

### B.1 From QM to classical

#### Tổng thống kê cổ điển

Đối với hầu hết mục này ta sẽ làm việc trong tập hợp chính tắc. Ta bắt đầu bằng cách phát biểu ý tưởng của tổng thống kê trong cơ học cổ điển. Ta sẽ xét một hệ đơn giản – một hạt có khối lượng  $m$  di chuyển trong ba chiều trong thể  $V(\vec{q})$ .

Hamiltonian cổ điển của hệ là tổng của động năng và thế năng,

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{q})$$

Trước đây ta định nghĩa tổng thống kê (1.21) là tổng tất cả các trạng thái lượng tử của hệ. Ở đây ta muốn làm tương tự. Trong cơ học cổ điển, trạng thái của hệ được xác định bằng một điểm trong *không gian pha*. Ta phải xác định cả vị trí và động lượng của mỗi hạt – chỉ khi đó ta mới có đủ thông tin để biết được hệ sẽ làm gì cho mọi thời điểm trong tương lai. Điều này tạo động lực định nghĩa tổng thống kê cho một hạt cổ điển như tích phân trên không gian pha,

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int d^3q d^3p e^{-\beta H(p,q)} \quad (2.1)$$

Cái hơi lạ duy nhất là thừa số  $\frac{1}{h^3}$  đứng trước. Đây là đại lượng cần có để thỏa thứ nguyên:  $Z$  phải không có thứ nguyên nên  $h$  phải có thứ nguyên (độ dài  $\times$  động lượng) hay tương đương, Joule-giây (Js). Giá trị thực sự của  $h$  không quan trọng với bất cứ đại lượng vật lý nào, như nhiệt dung, vì ta luôn lấy  $\ln Z$  và sau đó lấy đạo hàm. Tuy vậy, thực sự có một giá trị đúng cho  $h$ : nó là hằng số Planck,  $h = 2\pi\hbar \approx 6.6 \times 10^{-34}$  Js.

Lưu ý: Pt (2.1) dùng cho mọi tọa độ suy rộng và động lượng suy rộng tương ứng được định nghĩa trong cơ học Hamilton là

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$$

Rất lạ khi thấy hằng số Planck trong công thức được cho là cổ điển. Nó làm gì ở đó? Nó dư thừa, phục vụ chỉ như nhắc ta đến từ đâu. Và thế giới cổ điển đến từ thế giới lượng tử.

Có thể dẫn ra tổng thống kê cổ điển (2.1) trực tiếp từ tổng thống kê lượng tử (1.21) không khó khăn gì. Nó cũng chứng tỏ tại sao thừa số  $1/h$  nằm ngoài tổng thống kê. Sự dẫn ra này hơi chán, nhưng đáng xem (Kỹ thuật tương tự sẽ có ích khi bạn gặp tích phân lộ trình). Để dễ hơn, hãy xét một hạt chuyển động trong một chiều không gian. Nó có toán tử vị trí  $\hat{q}$ , toán tử động lượng  $\hat{p}$  và Hamiltonian,

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q})$$

Nếu  $|n\rangle$  là trạng thái riêng năng lượng có năng lượng  $E_n$ , thì tổng thống kê lượng tử là

$$Z_1 = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | n \rangle = \text{Tr } e^{-\beta \hat{H}} \quad (2.2)$$

CM:

$$\begin{aligned} \hat{H}|n\rangle &= E_n|n\rangle; \langle m|n\rangle = \delta_{m,n} \\ Z_1 &= \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n \langle n | \underbrace{e^{-\beta E_n}}_{e^{-\beta \hat{H}}|n\rangle} | n \rangle = \sum_n \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | n \rangle = \text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}}) \\ \langle n | \hat{A} | m \rangle &= A_{nm} \rightarrow A_{nn} \text{ là phần tử đường chéo} \\ \hat{H}^2|n\rangle &= E_n^2|n\rangle; \hat{H}^k|n\rangle = E_n^k|n\rangle \\ e^{-\beta \hat{H}} &= \sum_{k=0} \frac{(-\beta \hat{H})^k}{k!} = \mathbf{1} + \frac{-\beta \hat{H}}{1!} + \frac{(-\beta \hat{H})^2}{2!} + \dots \\ e^{-\beta \hat{H}}|n\rangle &= \underbrace{\left( 1 + \frac{-\beta E_n}{1!} + \frac{(-\beta E_n)^2}{2!} + \dots \right)}_{e^{-\beta E_n}} |n\rangle \end{aligned}$$

Từ giờ, ta sẽ tự do thêm vào toán tử đơn vị mọi nơi. Toán tử đơn vị có thể được xây dựng bằng cách lấy tổng theo tất cả cơ sở trạng thái đầy đủ. Ta sẽ cần hai cấu trúc như vậy, dùng vectơ riêng vị trí  $|q\rangle$  và vectơ riêng động lượng  $|p\rangle$ ,

$$1 = \int dq |q\rangle \langle q|, \quad 1 = \int dp |p\rangle \langle p|$$

Nhắc lại:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_n c_n |n\rangle \rightarrow \langle m | \psi \rangle = \sum_n c_n \underbrace{\langle m | n \rangle}_{\delta_{m,n}} = c_m \\ |\psi\rangle &= \sum_n c_n |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \psi \rangle = \underbrace{\left( \sum_n |n\rangle \langle n| \right)}_{\mathbf{1}} |\psi\rangle \end{aligned}$$

Lưu ý : Phần chứng minh này là tổng quát cho các biến tọa độ suy rộng và động lượng suy rộng.

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{q}}|\mathbf{q}\rangle &= \mathbf{q}|\mathbf{q}\rangle \rightarrow \begin{cases} \hat{x}|\mathbf{q}\rangle = x|\mathbf{q}\rangle \\ \hat{y}|\mathbf{q}\rangle = y|\mathbf{q}\rangle \\ \hat{z}|\mathbf{q}\rangle = z|\mathbf{q}\rangle \end{cases}; \langle q | q' \rangle = \delta(q - q'); \int dq |q\rangle \langle q| = \mathbf{1} \\ \hat{\mathbf{p}}|\mathbf{p}\rangle &= \mathbf{p}|\mathbf{p}\rangle; \langle p | p' \rangle = \delta(p - p'); \int dp |p\rangle \langle p| = \mathbf{1} \end{aligned}$$

Ta bắt đầu bằng cách thêm vào hai bản copy của toán tử đơn vị từ các trạng thái riêng vị trí,

$$Z_1 = \sum_n \langle n | \int dq |q\rangle \langle q| e^{-\beta \hat{H}} \int dq' |q'\rangle \langle q'| n \rangle = \int dq dq' \langle q | e^{-\beta \hat{H}} | q' \rangle \sum_n \langle q' | n \rangle \langle n | q \rangle$$

Nhưng bây giờ ta có thể thay  $\sum_n |n\rangle \langle n|$  bằng ma trận đơn vị và dùng  $\langle q' | q \rangle = \delta(q' - q)$  để thu được

$$Z_1 = \int dq \langle q | e^{-\beta \hat{H}} | q \rangle = \text{Tr } e^{-\beta \hat{H}} \quad (2.3)$$

Ta thấy rằng kết quả là thay tổng theo các trạng thái riêng năng lượng trong (2.2) bằng tổng (hay tích phân) theo các trạng thái riêng vị trí trong (2.3). Nếu bạn muốn bạn có thể làm giống vậy và thu được tổng theo cơ sở đầy đủ của các trạng thái riêng mà bạn muốn. Ngoài ra, điều này nghĩa là ta có thể viết tổng thống kê theo cách không phụ thuộc cơ sở là

$$Z_1 = \text{Tr } e^{-\beta \hat{H}}$$

Đến giờ, tính toán của ta có thể được làm với mọi hệ lượng tử. Bây giờ ta muốn dùng việc ta đang lấy giới hạn cổ điển. Điều này đến từ việc ta cố thừa số hóa  $e^{-\beta \hat{H}}$  thành số hạng động lượng và số hạng vị trí. Rắc rối là điều này không phải lúc nào cũng làm được khi có ma trận (hay toán tử) trong hàm mũ. Nhớ lại rằng,

$$e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{A} + \hat{B} + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] + \dots}$$

Ta biết  $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$ . Điều này nghĩa là nếu ta sẵn sàng bỏ những số hạng bậc  $\hbar$  - tức là lấy giới hạn cổ điển - thì ta có thể viết

$$e^{-\beta \hat{H}} = e^{-\beta \hat{p}^2/2m} e^{-\beta V(\hat{q})} + O(\hbar)$$

Ví dụ :  $V(\hat{q}) = a\hat{q}^2$

$$\begin{aligned} e^{\frac{\hat{p}^2}{2m}} e^{V(\hat{q})} &= e^{\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}) + \frac{1}{2} \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m}, V(\hat{q}) \right] + \dots} \\ \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m}, a\hat{q}^2 \right] &= \frac{a}{2m} [p^2, q^2] = \frac{a}{2m} (p[p, q^2] + [p, q^2]p) \\ &= \frac{a}{2m} (pq[p, q] + p[p, q]q + q[p, q]p + [p, q]qp) = \frac{a}{2m} ( ) i\hbar \end{aligned}$$

Khi chuyển qua cổ điển thì  $\hbar \rightarrow 0$  :

$$e^{-\beta \frac{\hat{p}^2}{2m}} e^{-\beta V(\hat{q})} = e^{-\beta \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}) \right)} = e^{-\beta \hat{H}}$$

Bây giờ ta có thể bắt đầu thay các toán tử trong hàm mũ, như  $V(\hat{q})$ , bằng hàm  $V(q)$ .

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int dq \langle q | e^{-\beta \hat{H}} | q \rangle = \int dq \langle q | e^{-\beta \frac{\hat{p}^2}{2m}} \underbrace{e^{-\beta V(\hat{q})} | q \rangle}_{e^{-\beta V(q)} | q \rangle} = \int dq e^{-\beta V(q)} \langle q | e^{-\beta \frac{\hat{p}^2}{2m}} \mathbf{1} | q \rangle \\ &= \int dq e^{-\beta V(q)} \langle q | e^{-\beta \frac{\hat{p}^2}{2m}} \left( \int dp | p \rangle \langle p | \right) | q \rangle \\ &= \int dq dp e^{-\beta V(q)} \langle q | \underbrace{e^{-\beta \frac{\hat{p}^2}{2m}} | p \rangle}_{e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} | p \rangle} \langle p | q \rangle \\ &= \int dq dp e^{-\beta V(q)} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \langle q | p \rangle \langle p | q \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dq dp e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2m} + V(q) \right)} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dq dp e^{-\beta H(p, q)} \end{aligned}$$

Ở dòng cuối ta đã dùng đồng nhất thức

$$\begin{aligned} \langle q | p \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipq/\hbar} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ikx} \\ \langle p | q \rangle &= \langle q | p \rangle^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipq/\hbar} \end{aligned}$$

Điều này đã kết thúc phần dẫn ra.

Trong ba chiều :

$$Z_1 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{q} d^3\vec{p} e^{-\beta (\vec{p}, \vec{q})}$$

Lưu ý: Dẫn giải ở trên có thể áp dụng cho mọi tọa độ suy rộng và động lượng suy rộng tương ứng, bởi vì hệ thức giao hoán giữa chúng có dạng

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar \rightarrow \hat{p}_q f = -i\hbar g^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q} \left( g^{\frac{1}{2}} f \right)$$

trong đó  $g$  là Jacobian  $|\partial x_i / \partial q_i|$ . Hệ tọa độ Descartes có  $g = 1$ , hệ tọa độ cầu có  $g = r^2 \sin \theta$ , hệ tọa độ cực có  $g = r$ . Xem phần CM ở môn CHLT2.

Tuy nhiên hàm sóng vẫn có dạng không đổi, tức là :

$$\langle q | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipq/\hbar}$$

## B.2 Ideal gas

Khí cổ điển đầu tiên mà ta sẽ xét gồm  $N$  hạt chứa trong một cái hộp có thể tích  $V$ . Khí là “lý tưởng”. Điều này nghĩa là các hạt không tương tác với nhau. Từ giờ ta cũng sẽ giả định rằng các hạt không có cấu trúc nội tại, nên không có bậc tự do quay hay dao động. Tình huống này thường được gọi là khí lý tưởng đơn nguyên tử. Hamiltonian cho mỗi hạt chỉ là động năng

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

Và tổng thống kê cho một hạt là

$$Z_1(V, T) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3q d^3p e^{-\frac{\beta \vec{p}^2}{2m}} \quad (2.4)$$

Tích phân theo vị trí thì dễ và cho  $\int d^3q = V$ , thể tích của hộp. Tích phân theo động lượng cũng dễ vì nó thừa số hóa thành các tích phân riêng biệt theo  $p_x, p_y$  và  $p_z$ , mỗi tích phân có dạng Gauss,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Nên ta có

$$Z_1 = V \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

CM:

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\vec{p} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \underbrace{\int d^3\vec{q}}_V = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z e^{-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left( \frac{\pi 2m}{\beta} \right)^{3/2} = V \left( \frac{2\pi m k_B T}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} = V \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3} \end{aligned}$$

Ta sẽ gộp tổ hợp thừa số trong ngoặc rất nhiều về nhau, nên sẽ có ích nếu ta cho nó cái tên. Ta sẽ viết

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3} \quad (2.5)$$

Đại lượng  $\lambda$  có tên là *bước sóng nhiệt de Broglie*,

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad (2.6)$$

$\lambda$  có thứ nguyên độ dài. Ta sẽ thấy sau này rằng bạn có thể xem  $\lambda$  như bước sóng de Broglie trung bình của một hạt ở nhiệt độ  $T$  (sai khác một con số). Lưu ý rằng nó là một đối tượng lượng tử - nó có  $\hbar$  trong nó - nên ta trông chờ rằng nó sẽ không có mặt trong bất cứ đại lượng nào thật sự cổ điển mà ta tính. Bản thân tổng thống kê (2.5) đang đếm số bước sóng nhiệt mà ta có thể khớp vào thể tích  $V$ .

CM:

Giả thuyết de Broglie :

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \sqrt{\frac{h^2}{2mE}} = \sqrt{\frac{h^2}{2m\left(\frac{3}{2}k_B T\right)}} = \sqrt{\frac{(2\pi\hbar)^2}{3mk_B T}} = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$$

$Z_1$  là tổng thống kê cho một hạt. Ta có  $N$  hạt không tương tác trong hộp nên tổng thống kê của toàn bộ hệ là

$$Z(N, V, T) = Z_1^N = \frac{V^N}{\lambda^{3N}} \quad (2.7)$$

(Tiết lộ luôn: có một điểm hơi tinh tế mà ta đang giấu ở đây và phương trình này không đúng lắm. Điều này không ảnh hưởng phần bản luận dưới đây và ta sẽ giải thích vấn đề này chi tiết hơn trong mục B.2.3)

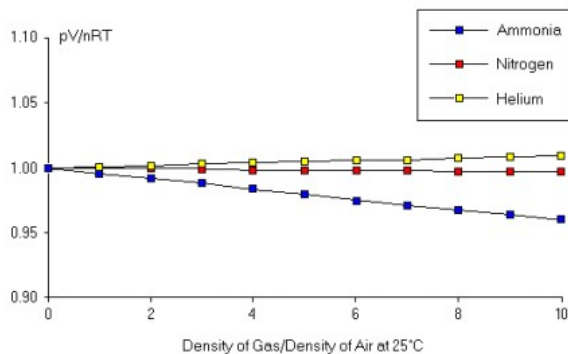
Được trang bị tổng thống kê  $Z$ , ta có thể tính dễ dàng cái gì ta thích. Hãy bắt đầu bằng áp suất, mà ta có thể suy ra từ tổng thống kê bằng cách tính đầu tiên năng lượng tự do (1.36) và sau đó dùng (1.35). Ta có

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} (k_B T \ln Z) = \frac{Nk_B T}{V} \quad (2.8)$$

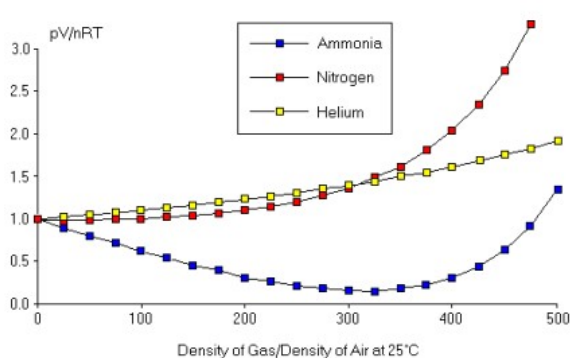
CM:

$$p = \left(-\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{\partial(k_B T \ln Z)}{\partial V} = \frac{\partial(k_B T(N \ln V - 3N \ln \lambda))}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V} \rightarrow pV = Nk_B T \\ = nN_A k_B T = nRT$$

Phương trình này là người bạn cũ - nó là định luật khí lý tưởng,  $pV = Nk_B T$ , mà ta đã gặp hồi bé. Lưu ý rằng bước sóng nhiệt  $\lambda$  thật sự biến mất khỏi bản luận như mong đợi. Phương trình dạng này, liên kết áp suất, thể tích và nhiệt độ, được gọi là *phương trình trạng thái*. Ta sẽ gặp nhiều phương trình như vậy trong môn học này.



**Figure 8:** Deviations from ideal gas law at sensible densities



**Figure 9:** Deviations from ideal gas law at extreme densities

Như các đồ thị cho thấy, định luật khí lý tưởng là một mô tả cực kỳ tốt của các khí ở mật độ thấp. Chất khí lệch khỏi trạng thái lý tưởng khi mật độ tăng và tương tác giữa các nguyên tử trở nên lớn. Ta sẽ thấy tại sao lại có điều này từ quan điểm của lực vi mô ở mục B.5.

Cần chỉ ra rằng sự lệch này không nên gây ra sợ hãi về định nghĩa nhiệt độ cho trong (1.7). Đối tượng mà ta gọi là  $T$  thực sự trùng với quan niệm quen thuộc về nhiệt độ áp dụng cho chất khí. Nhưng tính chất then chốt của nhiệt độ là nếu hai hệ cân bằng thì chúng có cùng  $T$ . Điều đó là đủ để đảm bảo rằng Pt (1.7) là định nghĩa đúng của nhiệt độ cho các hệ vì ta luôn có thể đặt bất cứ hệ nào cân bằng với khí lý tưởng.

### B.2.1 Equipartition of energy

Tổng thống kê (2.7) có nhiều cái hơn cho ta. Ta có thể tính năng lượng trung bình của khí lý tưởng.

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.9)$$

CM:

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( N \ln V - 3N \ln \left( \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m}} \beta^{\frac{1}{2}} \right) \right) = 3N \frac{\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m}} \frac{1}{2} \beta^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m}} \beta^{\frac{1}{2}}} = \frac{3}{2} N k_B T$$

Có một bài học tổng quát, quan trọng trong công thức này. Để nhấn mạnh điều này, cần lặp lại phân tích cho chất khí trong số chiều không gian bất kỳ,  $D$ . Sự tổng quát hóa đơn giản của các tính toán ở trên cho ta

$$Z = \frac{V^N}{\lambda^{DN}} \rightarrow E = \frac{D}{2} N k_B T$$

Mỗi hạt có  $D$  bậc tự do (vì chúng có thể di chuyển trong một trong  $D$  hướng không gian). Và mỗi hạt đóng góp  $\frac{1}{2} D k_B T$  cho năng lượng trung bình. Đây là một quy tắc nằm lòng tổng quát, đúng cho mọi hệ cổ điển: năng lượng trung bình của mỗi bậc tự do trong hệ ở nhiệt độ  $T$  là  $\frac{1}{2} k_B T$ . Đây được gọi là *sự phân bố đều năng lượng*. Như đã nói, điều này chỉ đúng cho bậc tự do khi không có thế. (Có một phiên bản bổ chính nếu bạn thêm vào thế). Hơn nữa, nó chỉ đúng cho hệ cổ điển hay hệ lượng tử ở nhiệt độ cao thích hợp.

Ta có thể dùng kết quả trên để thấy tại sao bước sóng nhiệt de Broglie (2.6) có thể được xem là bằng bước sóng de Broglie trung bình của một hạt. Cho năng lượng trung bình (2.9) bằng động năng  $E = p^2/2m$  cho ta động lượng trung bình (căn quân phương) mà mỗi hạt mang là  $p \sim \sqrt{mk_B T}$ . Trong cơ học lượng tử, bước sóng de Broglie của một hạt là  $\lambda_{dB} = h/p$ , phù hợp với công thức (2.6).

Cuối cùng quay lại  $D = 3$  chiều thực tế, ta có thể tính nhiệt dung cho khí lý tưởng đơn nguyên tử. Nó bằng

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \frac{3}{2} N k_B \quad (2.10)$$

## B.2.2 Entropy và nghịch lý Gibbs

$$\begin{aligned} S &= \left( -\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{\partial (k_B T \ln Z)}{\partial T} = \frac{\partial \left( k_B T \left( N \ln V - 3N \ln \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B}} T^{-1/2} \right) \right)}{\partial T} \\ &= k_B (N \ln V - 3N \ln \lambda) + k_B T \left( -3N \frac{-\frac{1}{2} T^{-3/2}}{T^{-1/2}} \right) \\ &= k_B N \left( \ln V - \ln \lambda^3 + \frac{3}{2} \right) = k_B N \left( \ln \frac{V}{\lambda^3} + \frac{3}{2} \right) \end{aligned}$$

Nhận xét : entropy không tăng tỉ lệ với kích thước của hệ, kết quả trên sai.

Ta đã nói rằng công thức cho tổng thống kê (2.7) không đúng lắm. Ta bỏ mất gì à? Ta thực sự bỏ qua một điểm tinh tế từ cơ học lượng tử : các hạt lượng tử là không phân biệt được. Nếu ta lấy hai nguyên tử đồng nhất và đổi vị trí của chúng, thì điều này không cho ta một trạng thái mới của hệ - nó là trạng thái giống như ta có trước đây (Có thêm dấu phụ thuộc vào việc các nguyên tử là boson hay fermion – ta sẽ bàn khía cạnh này chi tiết hơn trong mục C.5 và C.6). Tuy nhiên, ta đã không tính đến điều này – ta viết biểu thức  $Z = Z_1^N$  sẽ đúng nếu  $N$  hạt trong hộp là phân biệt được. Nhưng tổng thống kê ngây thơ này đã đếm dư số trạng thái trong hệ khi ta đang xét các hạt không phân biệt được.

Vấn đề đơn giản là viết ra tổng thống kê cho  $N$  hạt không phân biệt được. Ta chỉ cần chia cho số cách để hoán vị các hạt. Nói cách khác, tổng thống kê cho khí lý tưởng là

$$Z_{ideal}(N, V, T) = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \quad (2.12)$$

Thừa số thêm vào  $N!$  không thay đổi các tính toán của áp suất hay năng lượng vì, ta phải lấy đạo hàm  $\ln Z$  và các thừa số đều mất. Tuy nhiên nó thay đổi entropy vì nó cho

$$S = \frac{\partial}{\partial T} (k_B T \ln Z_{ideal})$$

bao gồm thừa số  $\ln Z$  mà không có đạo hàm. Dĩ nhiên, vì entropy đếm số trạng thái vi mô, ta muốn nó biết liệu các hạt là phân biệt được hay không phân biệt được. Dùng tổng thống kê đúng (2.12) và công thức Stirling, entropy của khí lý tưởng được cho bởi,

$$S = N k_B \left[ \ln \left( \frac{V}{N \lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (2.13)$$

CM :



$$Z(T, V, N) = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} \rightarrow \ln Z = N \ln V - 3N \ln \lambda - \ln N!$$

Công thức này cho ra cùng áp suất, năng lượng, nhiệt dung

$$\begin{aligned} S &= \left( -\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{\partial(k_B T \ln Z)}{\partial T} = \frac{\partial \left( k_B T \left( N \ln V - 3N \ln \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B}} T^{-\frac{1}{2}} - \ln N! \right) \right)}{\partial T} \\ &= k_B (N \ln V - 3N \ln \lambda - \ln N!) + \frac{3}{2} k_B N \\ &= k_B (N \ln V - 3N \ln \lambda - (N \ln N - N)) + \frac{3}{2} k_B N \\ &= k_B N \left( \ln V - \ln \lambda^3 - \ln N + \frac{5}{2} \right) = k_B N \left( \ln \frac{V}{N \lambda^3} + \frac{5}{2} \right) \end{aligned}$$

Kết quả này gọi là *phương trình Sackur-Tetrode*. Lưu ý rằng entropy không chỉ nhạy với tính không phân biệt được của hạt, nó còn phụ thuộc vào  $\lambda$ . Tuy nhiên, entropy không thể đo được trực tiếp một cách cổ điển. Ta chỉ có thể đo sự thay đổi entropy bằng cách lấy tích phân nhiệt dung như trong (1.10).

Sự cần thiết phải thêm vào thừa số  $N!$  được Gibbs chú ý trước khi xuất hiện cơ học lượng tử. Ông để ý đến sự thay đổi entropy khi trộn hai chất khí. Giả sử ta có hai khí khác nhau, chẳng hạn đỏ và xanh. Mỗi khí có cùng số hạt  $N$  và nằm trong thể tích  $V$ , cách bởi vách ngăn. Khi vách ngăn bị bỏ đi các khí trộn lẫn và ta trông chờ entropy tăng lên. Nhưng nếu các khí là cùng loại, di chuyển vách ngăn không làm thay đổi trạng thái vĩ mô của chất khí. Nên tại sao entropy phải tăng? Điều này được gọi là *nghịch lý Gibbs*. Bổ sung thừa số  $N!$  trong tổng thống kê đảm bảo rằng entropy không tăng khi các nguyên tử đồng nhất được trộn lẫn.

Câu hỏi: Để tính  $C_p$  cho khí lí tưởng thì sao?

$$\begin{aligned} C_p &= \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \\ pV &= Nk_B T \rightarrow V = \frac{Nk_B T}{p} \\ S &= k_B N \left( \ln \frac{V}{\lambda^3} + \frac{3}{2} \right) = k_B N \left( \ln \frac{\frac{Nk_B T}{p}}{\left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{\frac{3}{2}}} + \frac{3}{2} \right) \\ &= k_B N \left( \frac{5}{2} \ln T + \ln \left[ \frac{Nk_B}{p} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{-\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} \right) \\ &\rightarrow C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = k_B N \frac{5}{2} \end{aligned}$$

Việc dùng công thức nào cho entropy không quan trọng (có hoặc không có  $N!$ ). Từ đó ta suy ra

$$C_p - C_V = k_B N$$



### B.2.3 The ideal gas in the Grand Canonical Ensemble

Đáng xem sơ qua khí lý tưởng trong tập hợp chính tắc lớn. Nhớ lại rằng trong một tập hợp như vậy, khí tự do trao đổi cả năng lượng lẫn hạt với bể nhiệt bên ngoài. Nếu không có vách để xác định thể tích con này thì khi đó các hạt, và năng lượng, sẽ dễ dàng di chuyển ra vô. Ta có thể hỏi bao nhiêu hạt sẽ, tính trung bình, nằm trong thể tích và thẳng giăng bao nhiêu số hạt sẽ xuất hiện. Quan trọng hơn, ta cũng có thể bắt đầu có chút trực giác về đại lượng kỳ lạ được gọi là hóa thế  $\mu$ .

Tổng thống kê lớn (1.39) cho khí lý tưởng là

$$Z_{ideal}(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_{ideal}(N, V, T) = \exp\left(\frac{e^{\beta\mu} V}{\lambda^3}\right)$$

CM :

$$\begin{aligned} Z_{ideal}(\mu, V, T) &= \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} = \sum_{N=0} \sum_{n(N)} e^{-\beta(E_n - \mu N)} = \sum_{N=0} e^{\beta\mu N} \underbrace{\sum_{n(N)} e^{-\beta E_n}}_{Z(N, V, T)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_{ideal}(N, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{e^{\beta\mu} V}{\lambda^3}\right)^N}{N!} = \\ &= \exp\left(\frac{e^{\beta\mu} V}{\lambda^3}\right) \end{aligned}$$

Từ đó ta có thể xác định số hạt trung bình,

$$N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z = \frac{e^{\beta\mu} V}{\lambda^3}$$

Sắp xếp lại ta thu được

$$\mu = k_B T \ln\left(\frac{\lambda^3 N}{V}\right)$$

Nếu  $\lambda^3 < V/N$  thì hóa thế âm. Nhớ rằng  $\lambda$  là bước sóng de Broglie trung bình của mỗi hạt, còn  $V/N$  là thể tích trung bình mà mỗi hạt chiếm. Nhưng bất cứ khi nào bước sóng de Broglie của hạt trở nên so được với khoảng cách liên hạt, thì các hiệu ứng lượng tử trở nên quan trọng. Nói cách khác, để tin tưởng kết quả cổ điển của khí lý tưởng, ta phải có  $\lambda^3 \ll V/N$  và, ứng với nó,  $\mu < 0$ .

Thoạt nhìn, hơi lạ khi  $\mu$  âm. Khi ta giới thiệu  $\mu$  trong mục A.4.1, ta nói rằng nó nên được xem là sự hao tổn năng lượng để thêm một hạt vào hệ. Chắc chắn năng lượng đó phải dương ! Để thấy tại sao điều này không đúng, ta cần xem kỹ hơn định nghĩa. Từ sự biến thiên năng lượng (1.38), ta có

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

Nên hóa thế nên được xem là sự hao tổn năng lượng để thêm một hạt ở entropy và thể tích cố định. Nhưng thêm một hạt sẽ cho nhiều cách hơn để chia sẻ năng lượng xung quanh và do đó làm tăng entropy. Nếu ta cứ khẳng định giữ entropy cố định, thì ta sẽ cần giảm năng lượng khi thêm một hạt vào. Đó là lý do tại sao ta có  $\mu < 0$  cho khí lý tưởng cổ điển.

Có những tình huống  $\mu > 0$ . Điều này có thể xuất hiện nếu ta có một tương tác đẩy đủ mạnh giữa các hạt để cho có sự hao phí năng lượng lớn liên quan đến việc ném thêm một hạt vào. Ta cũng có  $\mu > 0$  cho hệ fermion ở nhiệt độ thấp như ta sẽ thấy trong mục C.6 (do nguyên lý loại trừ Pauli).

Ta cũng có thể tính thăng giáng số hạt

$$\Delta N^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \mathcal{Z}_{ideal} = N$$

Như đã hứa trong mục A.4.1, thăng giáng tương đối  $\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}}$  vô cùng nhỏ trong giới hạn nhiệt độ  $N \rightarrow \infty$ .

Cuối cùng, rất dễ tính phương trình trạng thái trong tập hợp chính tắc lớn vì (1.45) và (1.48) cho ta biết

$$pV = k_B T \ln \mathcal{Z} = k_B T \frac{e^{\beta \mu} V}{\lambda^3} = k_B T N \quad (2.15)$$

Cho ta lại định luật khí lí tưởng.

CM :

$$\Phi = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -pV$$

### B.3 Maxwell distribution

Phân bản luận bên trên tập trung vào các tính chất vĩ mô của chất khí như áp suất hay nhiệt dung. Nhưng ta cũng dùng các phương pháp của cơ học thống kê để hiểu các tính chất vi mô của chất khí. Như mọi cái khác, thông tin được giấu trong tổng thống kê. Hãy quay lại dạng của tổng thống kê đơn hạt (2.4) trước khi ta lấy tích phân. Ta vẫn sẽ lấy tích phân không gian  $\int d^3q = V$ , nhưng ta sẽ giữ lại tích phân động lượng và đổi biến từ động lượng sang vận tốc,  $\vec{p} = m\vec{v}$ . Khi đó tổng thống kê đơn hạt là

$$Z_1 = \frac{m^3 V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3v e^{-\beta m \vec{v}^2/2} = \frac{4\pi m^3 V}{(2\pi\hbar)^3} \int dv v^2 e^{-\beta m v^2/2}$$

Ta có thể so sánh cái này với định nghĩa gốc của tổng thống kê: tổng theo các trạng thái của xác suất của trạng thái đó. Nhưng ở đây, tổng thống kê được viết là tổng, bây giờ theo tốc độ. Do đó hàm dưới dấu tích phân phải có diễn giải như phân bố xác suất theo tốc độ. Xác suất mà nguyên tử có tốc độ giữa  $v$  và  $v + dv$  là

$$f(v)dv = \mathcal{N} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv \quad (2.16)$$

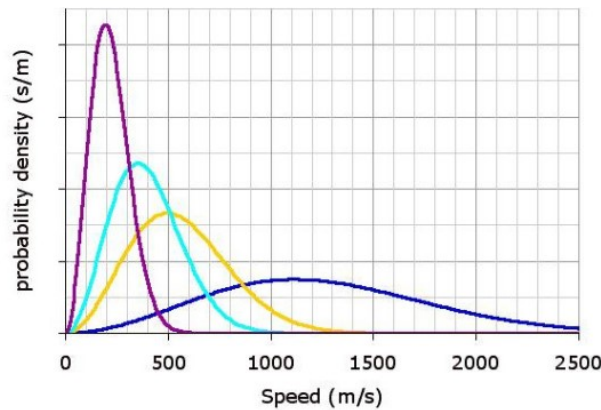
trong đó thừa số chuẩn hóa  $\mathcal{N}$  có thể được xác định bằng cách nhấn mạnh rằng các xác suất cộng lại bằng một,  $\int_0^\infty f(v)dv = 1$ , cho ta

$$\mathcal{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2}$$

CM: Dùng tích phân Gauss

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \rightarrow \int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da} \int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \\ \int_0^\infty f(v)dv &= \mathcal{N} \int_0^\infty v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv = \mathcal{N} \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{(m/2k_B T)^3}} = 1 \rightarrow \mathcal{N} \\ &= 4 \sqrt{\frac{1}{\pi} \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^3} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

Đây là *phân bố Maxwell*. Đôi khi nó được gọi là phân bố Maxwell-Boltzmann. Hình bên dưới cho phân bố này cho nhiều chất khí có khối lượng khác nhau ở cùng nhiệt độ, từ Xenon nặng chậm (tím) đến Helium nhẹ nhanh (xanh).



**Figure 10:** Maxwell distribution for Noble gases: *He*, *Ne*, *Ar* and *Xe*.

Ta có thể dùng nó để xác định nhiều tính chất trung bình của tốc độ các nguyên tử trong chất khí. Chẳng hạn, tốc độ bình phương trung bình là

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty dv v^2 f(v) = \frac{3k_B T}{m}$$

CM: Dùng tích phân Gauss

$$\begin{aligned} \int_0^\infty x^4 e^{-ax^2} dx &= -\frac{d}{da} \int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = -\frac{d}{da} \left( \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \right) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}} \\ \int_0^\infty dv v^2 f(v) &= \int_0^\infty dv v^2 \mathcal{N} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} = \mathcal{N} \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{m}{2k_B T}\right)^5}} \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^{5/2} = \frac{3k_B T}{m} \end{aligned}$$

Điều này phù hợp với sự phân chia đều năng lượng: động năng trung bình của chất khí là  $E = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ .

### Lập luận của Maxwell

Sự dẫn ra ở trên cho ta biết sự phân bố vận tốc trong chất khí không tương tác. Thật ấn tượng, phân bố Maxwell cũng đúng khi có mặt tương tác. Thật vậy, cách dẫn phân bố ban đầu của Maxwell không hề đề cập bất cứ tính chất nào của chất khí. Thật tài tình!

Đầu tiên hãy nghĩ về phân bố vận tốc theo trục  $x$ ; ta sẽ gọi phân bố này là  $\phi(v_x)$ . Đối xứng quay nghĩa là ta phải có cùng phân bố vận tốc theo cả trục  $y$  và  $z$ . Tuy nhiên sự bất biến quay cũng đòi hỏi rằng phân bố đầy đủ không phụ thuộc vào hướng của vận tốc; nó chỉ có thể phụ thuộc vào tốc độ  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ . Điều này nghĩa là ta cần tìm các hàm  $F(v)$  và  $\phi(v_x)$  sao cho

$$F(v) dv_x dv_y dv_z = \phi(v_x) \phi(v_y) \phi(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Nó không giống như thể ta có đủ thông tin để giải phương trình này cho cả  $F$  và  $\phi$ . Nhưng thật ngạc nhiên, chỉ có một nghiệm. Hàm duy nhất thỏa phương trình này là

$$\phi(v_x) = A e^{-B v_x^2}$$

Cho hằng số  $A$  và  $B$  nào đó. Do đó phân bố theo tốc độ phải là

$$F(v) dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 F(v) dv = 4\pi A^3 v^2 e^{-B v^2} dv$$

Ta thấy rằng dạng hàm của phân bố bắt nguồn từ một mình bất biến quay. Để xác định hệ số  $B = m/2k_B T$  ta cần thêm kỹ thuật phức tạp của cơ học thống kê mà ta đã thấy ở trên. (Thật ra, ta có thể dẫn ra nó từ sự phân chia đều năng lượng).