# Tóm tắt chương 4, 5, 6

VÕ QUỐC PHONG

Bộ môn Vật lý Lý thuyết
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG TP.HCM

## Môn Vật lý thống kê

Học kỳ I 2024-2025

# Nội dung

1. **Chương 4: Các hệ thức và hàm nhiệt động.**
   - Tóm tắt lý thuyết
2. **Chương 5: Các hàm phân bố thống kê cổ điển.**
   - Tóm tắt lý thuyết
3. **Chương 6: Các hàm phân bố thống kê lượng tử.**
   - Tóm tắt lý thuyết

# Chương 4: Các hệ thức và hàm nhiệt động.

# Tóm tắt lý thuyết

1. Các đại lượng Vật lý đặc trưng cho trạng thái vĩ mô của một vật gọi là các đại lượng nhiệt động của vật đó (hoặc các thông số nhiệt động).
2. Những hệ thức giữa các đại lượng nhiệt động, giữa các đạo hàm của những đại lượng nhiệt động được gọi là những hệ thức nhiệt động.
3. Có nhiều cách để thiết lập hoặc chứng minh các hệ thức nhiệt động nhưng phổ biến và đơn giản nhất là dựa vào tính chất vi phân toàn phần của hàm hai biến và cách dựa vào định thức Jacobi.
4. **Cho f là hàm hai biến x,y, ta có**:

$$df = P(x,y)dx + Q(x,y)dy; \tag{1.1}$$

$$P(x,y) = \frac{\partial f}{\partial x} \quad ; \quad Q(x,y) = \frac{\partial f}{\partial y} \quad ; \quad \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}. \tag{1.2}$$

# Tóm tắt lý thuyết

1. Cân bằng nhiệt, định nghĩa nhiệt độ: $1/T = \frac{\partial S}{\partial U}$.
2. Cân bằng áp suất, định nghĩa $P/T = \frac{\partial S}{\partial V}$.
3. Cân bằng nồng độ, định nghĩa thế hóa học: $\mu/T = \frac{\partial S}{\partial N}$.

# Tóm tắt lý thuyết

4.a *Nội năng của hệ vĩ mô* $U = U(S, V)$

$$dU = TdS - PdV; \tag{1.3}$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad ; \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V . \tag{1.4}$$

4.b *Hàm nhiệt (enthalpy)* $W = W(S, P)$

$$W = U + PV; \tag{1.5}$$

$$dW = TdS + VdP; \tag{1.6}$$

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P \quad ; \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S \quad ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P . \tag{1.7}$$

# Tóm tắt lý thuyết

4.c *Năng lượng tự do (Helmholtz)* $F = F(T, V)$

$$F = U - TS; \tag{1.8}$$

$$dF = -SdT - PdV; \tag{1.9}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad ; \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V . \tag{1.10}$$

4.d *Thế nhiệt động (năng lượng tự do Gibbs)* $\Phi = \Phi(T, P)$

$$\Phi = U + PV - TS \tag{1.11}$$

$$d\Phi = -SdT + VdP \tag{1.12}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P \quad ; \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T \quad ; \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P . \tag{1.13}$$

# Tóm tắt lý thuyết

1. Hàm nội năng khi xét đến số hạt: $dU = TdS - PdV + \mu dN$.
2. Hàm Enthalpy khi xét đến số hạt: $dW = TdS + VdP + \mu dN$.
3. Hàm năng lượng tự do Helmholtz $dF = -SdT - PdV + \mu dN$.
4. Hàm năng lượng tự do Gibbs $d\Phi = -SdT + VdP + \mu dN$.

# Tóm tắt lý thuyết

5. **Định thức Jacobi (hoặc Jacobian) của hai hàm u,v đối với biến số x,y là định thức**

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial u}{\partial x} & \dfrac{\partial u}{\partial y} \\ \dfrac{\partial v}{\partial x} & \dfrac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}. \tag{1.14}$$

Định thức Jacobi có các tính chất sau:

$$\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \quad ; \quad \frac{\partial(x,v)}{\partial(x,y)} = \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_x; \tag{1.15}$$

$$\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} \quad ; \quad \frac{\partial(u,v)}{\partial(y,x)} = -\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}; \tag{1.16}$$

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(t,s)}.\frac{\partial(t,s)}{\partial(x,y)} \quad ; \quad \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(t,s)}\Big/\frac{\partial(x,y)}{\partial(t,s)}; \tag{1.17}$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(du/dt,v)}{\partial x,y} + \frac{\partial(u,dv/dt)}{\partial x,y}. \tag{1.18}$$

# Tóm tắt lý thuyết

6. **Thay biến số:**
Cho $Y$ là hàm nhiệt động của nhiệt độ $T$ và thể tích $V$.

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_T dV. \tag{1.19}$$

Trong quá trình đẳng áp $P = \text{const}$, ta có đạo hàm của $Y$ theo $T$

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{1.20}$$

Trong quá trình $Y = \text{const}$, ta có

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_Y = 0; \tag{1.21}$$

$$\text{hoặc} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_Y = -\frac{(\partial Y/\partial T)_V}{(\partial Y/\partial V)_T}; \tag{1.22}$$

$$\text{hoặc} \left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_T . \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_Y . \left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_V = -1. \tag{1.23}$$

# Chương 5: Các hàm phân bố thống kê cổ điển.

# Tóm tắt lý thuyết

1. **Phân bố chính tắc (hay phân bố Gibbs) cổ điển.**
   - *Hàm phân bố chính tắc cổ điển:*

$$\rho(q,p) = A.e^{-\frac{E(q,p)}{k_B T}}, \tag{2.1}$$

trong đó $E(q,p)$ là năng lượng của vật (hệ) xem như là hàm của tọa độ $q$ và xung lượng $p$ của vật đó. Hệ số chuẩn hóa $A$ được xác định bằng điều kiện chuẩn hóa cho hàm phân bố thống kê

$$\int \rho(q,p)d\Gamma = 1 \quad \left( d\Gamma = \frac{1}{h^f}\prod_{i=1}^{f} dq_i dp_i,\ f \text{ là số bậc tự do} \right). \tag{2.2}$$

   - *Dạng khác của hàm phân bố:*

$$\rho(q,p) = \frac{1}{Q}.e^{-\frac{E(q,p)}{k_B T}}, \tag{2.3}$$

trong đó $Q$ là tích phân (hoặc tổng) thống kê của hệ:

$$Q = \int e^{-\frac{E(q,p)}{k_B T}} d\Gamma. \tag{2.4}$$

# Tóm tắt lý thuyết

- *Năng lượng tự do của một hệ chính tắc cổ điển:*

$$F = -k_B T \ln Q. \tag{2.5}$$

Hàm phân bố chính tắc cổ điển còn có thể được viết dưới dạng:

$$\rho(q,p) = A.e^{(F-E(q,p))/k_B T}. \tag{2.6}$$

2. **Phân bố Maxwell-Boltzmann cổ điển.**

- Xét một hệ chính tắc cổ điển (tuân theo phân bố chính tắc cổ điển) gồm các hạt không tương tác, nằm trong trường ngoài. Năng lượng của hệ bằng tổng năng lượng của các hạt cấu thành hệ, xác suất cho hệ tách ra thành các thừa số. Xác suất cho một hạt có năng lượng $\epsilon(\vec{r},\vec{p})$ ($\vec{r}$ và $\vec{p}$ là tọa độ và xung lượng của hạt):

$$\rho(\vec{r},\vec{p}) = A.e^{-\dfrac{\varepsilon(\vec{r},\vec{p})}{k_B T}}, \tag{2.7}$$

được gọi là hàm phân bố Maxwell-Boltzmann cổ điển, $A$ là thừa số chuẩn hóa.

# Tóm tắt lý thuyết

- Ký hiệu động năng của hạt là $K(\vec{p})$ và thế năng của hạt trong trường ngoài là $u(\vec{r})$, trong thống kê cổ điển, $\varepsilon(\vec{r},\vec{p}) = K(\vec{r}) + u(\vec{r})$ và xác suất $d\omega$ được tách thành hai thừa số:

$$d\omega = d\omega_r . d\omega_p, \tag{2.8}$$

$$d\omega_p = a.e^{-\dfrac{K(\vec{p})}{k_B T}} d^3\vec{p} = a.e^{-\dfrac{K(\vec{p})}{k_B T}} dp_x dp_y dp_z, \tag{2.9}$$

$$d\omega_r = b.e^{-\dfrac{u(\vec{r})}{k_B T}} dV = b.e^{-\dfrac{u(\vec{r})}{k_B T}} dxdydz. \tag{2.10}$$

Hàm $\rho(\vec{p}) = a.e^{-\frac{K(\vec{p})}{k_B T}}$ là hàm phân bố Maxwell cổ điển, hàm $\rho(\vec{r}) = b.e^{-\frac{u(\vec{r})}{k_B T}}$ là hàm phân bố Boltzmann cổ điển. Các thừa số $a, b$ được xác định từ điều kiện chuẩn hóa cho các hàm phân bố tương ứng (tích phân của chúng theo tất cả các giá trị có thể có của xung lượng và tọa độ của hạt phải bằng 1).

# Tóm tắt lý thuyết

Đối với hạt có khối lượng $m$, ta có

$$K(\vec{p}) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}, \tag{2.11}$$

$$d\omega_p = a.e^{-\dfrac{1}{2m.k_B T}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)} dp_x dp_y dp_z. \tag{2.12}$$

Từ điều kiện chuẩn hóa có thể xác định được

$$a = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}}. \tag{2.13}$$

Chuyển từ xung lượng của hạt sang vận tốc của hạt ($\vec{p} = m\vec{v}$), phân bố Maxwell theo vận tốc có dạng

$$d\omega_{\vec{v}} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} .e^{-\dfrac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z. \tag{2.14}$$

Chuyển từ tọa độ Descartes sang tọa độ cầu, ta có

$$d\omega_{v,\varphi,\theta} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} .e^{-\dfrac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv \sin\theta d\theta d\varphi. \tag{2.15}$$

Phân bố Maxwell theo giá trị tuyệt đối của vận tốc là

$$d\omega_v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} .e^{-\dfrac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv. \tag{2.16}$$

3. Phân bố chính tắc suy rộng (hoặc chính tắc lớn) cổ điển.
   - *Hàm phân bố chính tắc suy rộng cổ điển:*

$$\rho_N(q,p) = A.e^{\dfrac{\mu N - E_N(q,p)}{k_B T}}. \tag{2.17}$$

Trong đó, $E_N(q,p)$ là năng lượng của hệ, $N$ là số hạt của hệ, $\mu$ là thế hóa học của hệ. Thừa số chuẩn hóa $A$ được xác định từ điều kiện chuẩn hóa:

$$\sum_N \int \rho_N(q,p) d\Gamma = 1. \tag{2.18}$$

# Tóm tắt lý thuyết

- *Dạng khác của hàm phân bố:*

$$\rho_N(a,p) = \frac{1}{Z}.e^{\dfrac{\mu N - E_N(q,p)}{k_B T}}, \tag{2.19}$$

trong đó $Z$ là tích phân (hoặc tổng) thống kê của hệ:

$$Z = \sum_N \int e^{\dfrac{\mu N - E_N(q,p)}{k_B T}} d\Gamma. \tag{2.20}$$

- *Thế nhiệt động $\Omega$ của hệ chính tắc suy rộng cổ điển:*

$$\Omega = -k_B T \ln Z. \tag{2.21}$$

Hàm phân bố chính tắc suy rộng cổ điển còn có thể viết dưới dạng

$$\rho_N(q,p) = e^{\dfrac{\Omega + \mu N - E_N(q,p)}{k_B T}}. \tag{2.22}$$

# Chương 6: Các hàm phân bố thống kê lượng tử.

# Tóm tắt lý thuyết

## 1 Phân bố chính tắc lượng tử

- *Hàm phân bố chính tắc lượng tử:*

$$\rho_n = A.e^{-E_n/k_B T}. \tag{3.1}$$

Trong đó, $E_n$ là năng lượng của hệ ở trạng thái lượng tử $n$. Thừa số chuẩn hóa $A$ được xác định từ điều kiện chuẩn hóa:

$$\sum_n \rho_n = 1. \tag{3.2}$$

- *Dạng khác của hàm phân bố:*

$$\rho_n = \frac{1}{Q}.e^{-E_n/k_B T}, \tag{3.3}$$

trong đó $Q$ là tổng thống kê của hệ

$$Q = \sum_n e^{-E_n/k_B T}. \tag{3.4}$$

# Tóm tắt lý thuyết

- *Năng lượng tự do của hệ chính tắc lượng tử:*

$$F = -k_B T \ln Q. \tag{3.5}$$

Hàm phân bố chính tắc lượng tử còn có thể được viết dưới dạng:

$$\rho_n = e^{(F-E)/k_B T} \tag{3.6}$$

## 2. Phân bố Maxwell-Boltzmann lượng tử

Xét một hệ chính tắc lượng tử (tuân theo phân bố chính tắc lượng tử) gồm các hạt không tương tác (có thể nằm trong trường ngoài hoặc không). Năng lượng của hệ sẽ là:

$$E_n = \sum_k \varepsilon_k. \tag{3.7}$$

Trong đó, $\varepsilon_k$ là năng lượng của hạt ở trạng thái lượng tử (một hạt) $k$. Số lượng tử $n$ gồm tất cả các giá trị có thể có của $k$.

Xác suất cho cả hệ được tách thành tích các thừa số là xác suất một hạt. Xác suất để một hạt của hệ ở vào trạng thái lượng tử $k$ ứng với năng lượng $\varepsilon_k$ là

$$\rho(\varepsilon_k) = a.e^{-\varepsilon_k/k_B T}, \tag{3.8}$$

được gọi là hàm phân bố Maxwell-Boltzmann lượng tử. Thừa số $a$ được xác định từ điều kiện chuẩn hóa

$$\sum_k \rho(\varepsilon_k) = 1. \tag{3.9}$$

3. **Phân bố chính tắc suy rộng (hoặc chính tắc lớn) lượng tử**
   - *Hàm phân bố chính tắc suy rộng lượng tử:*

$$\rho_{nN} = A.e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{k_B T}}. \tag{3.10}$$

Trong đó, $E_{nN}$ là năng lượng của hệ ở trạng thái lượng tử $n$, với số hạt $N$. Hệ số chuẩn hóa $A$ được xác định từ điều kiện chuẩn hóa:

$$\sum_{n,N} \rho_{nN} = 1. \tag{3.11}$$

# Tóm tắt lý thuyết

- *Dạng khác của hàm phân bố:*

$$\rho_{nN} = \frac{1}{Z} e^{\frac{\mu N - E_{nN}}{k_B T}}, \tag{3.12}$$

trong đó $Z$ là tổng thống kê của hệ:

$$Z = \sum_{n,N} e^{\frac{\mu N - E_{n,N}}{k_B T}}. \tag{3.13}$$

- *Thế nhiệt động $\Omega$ của hệ chính tắc suy rộng lượng tử*

$$\Omega = -k_B T \ln Z. \tag{3.14}$$

Hàm phân bố chính tắc suy rộng lượng tử còn có thể viết dưới dạng

$$\rho_{n,N} = e^{\frac{\Omega + \mu N - E_{n,N}}{k_B T}}. \tag{3.15}$$

## 4 Phân bố Bose-Einstein và phân bố Fermi-Dirac

- Xét khí lí tưởng lượng tử gồm các hạt đồng nhất có spin nguyên. Hàm sóng của hệ là hàm đối xứng đối với phép hoán vị mỗi cặp hạt bất kỳ, ở mỗi trạng thái lượng tử (một hạt) có thể tồn tại đồng thời bao nhiêu hạt cũng được. Số hạt trung bình $\bar{n}_k$ ở trạng thái lượng tử thứ $k$ ứng với năng lượng $\varepsilon_k$ được cho bởi công thức:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} - 1}, \tag{3.16}$$

được gọi là hàm phân bố Bose-Einstein (hoặc công thức Bose-Einstein). Các hạt có spin nguyên (số lượng tử spin $s = 0, 1, 2, \cdots$) được gọi là các hạt Bose hoặc các hạt boson. Phân bố Bose-Einstein được chuẩn hóa theo điều kiện

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} = N, \tag{3.17}$$

ở đây $N$ là toàn bộ số hạt trong chất khí.

# Tóm tắt lý thuyết

- Nếu khí lý tưởng lượng tử gồm các hạt đồng nhất có spin bán nguyên ($s = 1/2, 3/2, 5/3, \cdots$) thì hàm sóng của hệ là hàm phản đối xứng đối với phép hoán vị mỗi cặp hạt bất kỳ và ở trạng thái lượng tử (một hạt) có không quá một hạt (nguyên lý Pauli). Số hạt trung bình $\bar{n}_k$ ở trong trạng thái lượng tử thứ $k$ có năng lượng $\varepsilon_k$ được cho bởi hệ thức:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} + 1}, \tag{3.18}$$

  được gọi là hàm phân bố (hoặc công thức) Fermi-Dirac. Các hạt có spin bán nguyên được gọi là các hạt Fermi hoặc các fermion. Phân bố Fermi-Dirac được chuẩn hóa theo điều kiện:

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} + 1} = N. \tag{3.19}$$

"Để thấy Vũ trụ trong một Hạt cát
Và Bầu trời trong một Đóa hoa Rừng,
Hãy giữ Vô cùng trong lòng tay bạn
Và Thiên thu trong một khắc đồng hồ"
-William Blake-

# Chúc các bạn thi tốt!