

二、热力学量与公理由系综导出

1.微正则系综 (microcanonical ensemble)

I. 系统的构造与概率分布

系统自身构成一个孤立系统，满足宏观约束 (E, V, N)
根据 **等概率假设**，系统自身已经符合等概率假设，因此

$$p(s) = \frac{\Omega(s)}{\Omega(E, V, N)} = \frac{1}{\Omega(E, V, N)}$$

其中 $\Omega(E, V, N)$ 表示满足宏观约束 (E, V, N) 的微观态总数

II. 配分函数

由于配分函数被定义为 **概率分布的归一化系数**，它直接等于满足宏观约束 (E, V, N) 的系统微观态的总数，即

$$\Omega(E, V, N)$$

本身

III. 热力学势

任意系综下，**大数定理** 要求 **系综的平衡态对应最大的概然**，大数定理赋予平衡态的这种性质对应于热力学第二定律。平衡态概然的最大化最终体现为某个可以由配分函数表出的物理量的极大化/极小化，我们称这个物理量为该系综的 **热力学势**。

特别地，在微正则系综语境下，我们可以证明大数定理对平衡态的要求最终体现为使 $\Omega(E, V, N)$ 最大。

但我们不想讲 $\Omega(E, V, N)$ 作为热力学势，因为它并非在仍以系综下都能良定义；因此我们寻找一个在任意系综下良定义，且在微正则系综中满足“当 $\Omega(E, V, N)$ 极大化时它也极大化”的物理量；具体而言，这个物理量就是 **吉布斯熵 (Gibbs entropy)**，在任意系综下都被定义为：

$$S := -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

特别地，在正则系综下，吉布斯熵退化到 **波尔兹曼熵 (Boltzmann entropy)**，可以证明：

$$S = k_B \ln \Omega(E, V, N), \quad \text{in microcanonical ensemble}$$

热力学第二定律在微正则系综中就体现为：当微正则系综处于平衡态时，其吉布斯熵最大化

IV. 热力学量由热力学势或配分函数定义/表出

由于 $S = S(E, V, N)$ ，我们可以将热力学量定义为其全微分项：

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

也就是说，热力学量在微正则系综下可以由 **微正则系综的热力学势（波尔兹曼熵）** 定义等价地，由于孤立系统的波尔兹曼熵可以由微正则系综的配分函数 $\Omega(E, V, N)$ 表出，热力学量 T, P, μ 在微正则系综下自然也可以由 **微正则配分函数** $\Omega(E, V, N)$ 表出

热力学第一定律在微正则系综下的表现形式也被称为 **热力学基本关系**

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

V. 热力学定律的表现形式

- 热力学第二定律在微正则系综下表现为： $S := -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ 在平衡态被最大化
- 热力学第一定律在微正则系综下表现为： $dE = TdS - PdV + \mu dN$

2. 正则系综（canonical ensemble）

I. 系统的构造与概率分布

对象系统 S 与热库 R 构成一个孤立系统

由等概率假设，总系统处在“使对象系统处于态 i ”的微观态的概率为

$$p_i \propto \Omega_R(E_{\text{tot}} - E_i)$$

由于热库相比对象系统大得多，可以证明热库的吉布斯熵具有波尔兹曼熵形式，因此

$$S_R = k_B \ln(\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_i))$$

故而上述概率密度 p_i 可以写为熵的指数形式

$$p_i \propto \exp\left[\frac{1}{k_B} S_R(E_{\text{tot}} - E_i)\right]$$

对 S_R 关于 E_{tot} 展开，并将偏导数表为热力学量，可以得到 **正则系综的概率分布**

$$p(s) \propto \exp\left[-\frac{E_s}{k_B T}\right] =: \exp[-\beta E_s]$$

II. 配分函数

配分函数定义为上述概率分布的归一化系数

$$Z(T, V, N) = \int ds \exp(-\beta E_s)$$

III. 热力学势

在正则系综语境下，我们可以证明大数定理对平衡态的要求最终体现为使 $E - TS =: F$ 最大，我们将正则系综的热力学势称为亥姆霍兹自由能 (Hemholtz free energy)：

$$F := E - TS$$

热力学第二定律在正则系综下就体现为：当正则系综处于平衡态时，其亥姆霍兹自由能极小化

另外，可以说明，上述定义的亥姆霍兹自由能可以用配分函数表出为：

$$F := -k_B T \ln Z$$

IV. 热力学量由热力学势或配分函数表出

由热力学基本关系 $dE = TdS - PdV + \mu dN$ 和 Hemholtz 自由能的定义 $F = E - TS$ ，容易得到：

$$dF = dE - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu dN$$

由此可得热力学量 S, P, μ 作为 $F(T, V, N)$ 的偏导表出

又由于 $F(T, V, N)$ 本身可以由正则配分函数 $Z = \int ds \exp[-\beta E_s]$ 表出，因此热力学量也可以直接由正则配分函数表出

V. 热力学定律的表现形式

- 热力学第二定律在正则系综下表现为： $F := E - TS = -k_B T \ln Z$ 在平衡态被最小化
- 热力学第一定律在正则系综下表现为： $dF = -SdT - PdV + \mu dN$

3. 巨正则系综 (grandcanonical ensemble)

I. 系统的构造与概率分布

对象系统 S 与一个热库 R 构成一个孤立系统，且对象系统和热库间可交换粒子
由等概率假设，系统处在“使对象系统处在态 $s = (N, i)$ ”的微观态的概率为

$$p_{i,N} \propto \Omega_R(E_{\text{tot}} - E_i, N_{\text{tot}} - N)$$

热库的吉布斯熵具有波尔兹曼熵形式，因此

$$S_R = k_B \ln(\Omega_R(E_{\text{tot}} - E_i, N_{\text{tot}} - N))$$

故而上述概率密度 p_i 可以写为熵的指数形式

$$p_i \propto \exp\left[\frac{1}{k_B} S_R(E_{\text{tot}} - E_i, N_{\text{tot}} - N)\right]$$

对 S_R 关于 E_{tot} 展开，并将偏导项表为热力学量，可以得到 正则系综的概率分布

$$p(s) \propto \exp\left[-\frac{E_s}{k_B T} + \frac{\mu N}{k_B T}\right] =: \exp[-\beta E_s + \beta \mu N]$$

II. 配分函数

配分函数定义为上述概率分布的归一化系数

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \int ds \exp[-\beta(E_s - \mu N)]$$

III. 热力学势

在 巨正则系综 语境下，我们可以证明大数定理对平衡态的要求最终体现为使 $E - TS - \mu N = F - \mu N =: \Phi_G$ 最大，我们将 正则系综的热力学势 称为 巨势 (grand potential)：

$$\Phi_G := E - TS - \mu N = F - \mu N$$

热力学第二定律在正则系综下就体现为：当巨正则系综处于平衡态时，其巨势极小化

另外，可以说明，上述定义的亥姆霍兹自由能可以用 配分函数表出 为：

$$\Phi_G := -k_B T \ln \mathcal{Z}$$

IV. 热力学量由热力学势或配分函数表出

由 热力学基本关系 $dE = TdS - PdV + \mu dN$ 和 巨势的定义 $\Phi_G = E - TS - \mu N$ ，容易得到：

$$d\Phi_G = dE - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu = -SdT - PdV - Nd\mu$$

由此可得热力学量 S, P, μ 作为 $\Phi_G(T, V, \mu)$ 的偏导表出

又由于 $\Phi_G(T, V, \mu)$ 本身可以由 巨正则配分函数 $\mathcal{Z} = \int ds \exp[-\beta(E_s - \mu N)]$ 表出，因此热力学量也可以直接由巨正则配分函数表出

V. 热力学定律的表现形式

- 热力学第二定律在巨正则系综下表现为： $\Phi_G := E - TS - \mu N = -k_B T \ln \mathcal{Z}$ 在平衡态被最小化
- 热力学第一定律在巨正则系综下表现为： $d\Phi_G = -SdT - PdV - Nd\mu$

4. 三种系综下热力学量由热力学势表出的一致性

I. 热力学基本关系 $dE = TdS - PdV + \mu dN$ （可以视作热力学量的定义式）

II. 微正则系综的热力学势就是 S ，大数定理保证“微正则系综的平衡态使 S 极大化”， S 在正则系综中的极大化体现了热力学第二定律

III. 定义 Helmholtz 自由能 $F := E - TS$ ，我们称 F 是正则系综的热力学势，因为大数定理保证“正则系综的平衡态使 F 极小化”， F 在正则系综中的极小化体现了热力学第二定律

IV. 定义巨势 $\Phi_G := F - \mu N$ ，我们称 Φ_G 是巨正则系综的热力学势，因为大数定理保证“巨正则系综的平衡态使 Φ_G 极大化”， Φ_G 在巨正则系综中的极大化体现了热力学第二定律

V. 三种热力学势在三种系综中分别可以用配分函数表述；又其定义和热力学基本关系表明它们互为勒让德变换，因此热力学量可以用三种热力学势分别等价定义/表出；因此三种系综中的热力学量都可以用配分函数表出