

Теорминимум.

Содержание

1 Уравнения состояния и второе начало термодинамики.	2
1.1 Математическая формулировка второго начала. Энтропия как термодинамический потенциал равновесной системы.	2
1.2 Термодинамические потенциалы в простых системах.	2
1.3 Экстенсивные и интенсивные параметры. Максимальный произвол в зависимости термодинамических потенциалов от своих аргументов.	4
2 Равновесие в изолированной системе.	4
2.1 Микроканоническое распределение и уравнения состояния.	4
2.2 Распределение вероятностей по энергиям подсистем, находящихся в тепловом контакте.	4
3 Равновесие системы в термостате.	5
3.1 Распределение Гиббса в классической статистической физике.	5
3.2 Распределение вероятности по энергии системы в термостате.	6
3.3 Квантовое каноническое распределение.	6
3.4 Плотность квантовых состояний в квазиклассическом пределе.	6
3.5 Большое каноническое распределение.	6
3.6 Расширенное каноническое распределение.	7
4 Идеальный газ.	7
4.1 Уравнения состояния идеального газа и условия их применимости.	7
4.2 Идеальный газ тождественных частиц.	8
4.3 Термодинамика фотонного газа.	9
4.4 Излучение черного тела.	10
5 Термодинамика диэлектриков и магнетиков	10
5.1 Плотность свободной энергии в диэлектрической среде, выраженная через макроскопические поля	10
5.2 Свободная энергия диэлектрического тела в однородном внешнем поле.	11
5.3 Плотность свободной энергии в магнитной среде, выраженная через макроскопические поля.	11
5.4 Свободная энергия куска магнетика в однородном внешнем поле.	12
6 Теория флюктуаций.	12
6.1 Независимо флюкутирующие термодинамические параметры в системах с фиксированным объемом.	12
6.2 Независимо флюкутирующие термодинамические параметры в системах с фиксированным числом частиц.	12

1. Уравнения состояния и второе начало термодинамики.

1.1. Математическая формулировка второго начала. Энтропия как термодинамический потенциал равновесной системы.

Второе начало термодинамики в общем случае формулируется следующим образом

$$T \cdot dS = dE - \mathbf{L} \cdot d\boldsymbol{\lambda}. \quad (1)$$

Для простых систем (1) запишется в следующем виде

$$T \cdot dS = dE + p \cdot dV - \mu \cdot dN. \quad (2)$$

Любая макроскопическая система характеризуется одним-единственным уравнением состояния:

$$S = S(E, \boldsymbol{\lambda}),$$

где S — энтропия системы. Все остальные уравнения состояния могут быть выражены через производные от энтропии по различным аргументам. В частности, термические и калорические уравнения состояния системы могут быть переписаны в виде

$$\mathbf{L}(E, \boldsymbol{\lambda}) = -\frac{\partial S / \partial \boldsymbol{\lambda}}{\partial S / \partial E}, \quad T(E, \boldsymbol{\lambda}) = \frac{1}{\partial S / \partial E}.$$

1.2. Термодинамические потенциалы в простых системах.

1.2.1. Переменные N, T, V .

Термодинамический потенциал в переменных N, T, V называется «Свободная энергия». Обозначение: F . По определению

$$F = E - T \cdot S.$$

Выражение для полного дифференциала свободной энергии (получается с помощью преобразования Лежандра из уравнения (2))

$$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV + \mu \cdot dN.$$

Равенство вторых смешанных производных приводит к следующим соотношениям

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,N}.$$

1.2.2. Переменные μ, T, V .

Термодинамический потенциал в переменных μ, T, V называется «Большой термодинамический потенциал». Обозначение: Ω . По определению

$$\Omega = E - T \cdot S - \mu \cdot N = -V \cdot p(\mu, T).$$

Выражение для полного дифференциала большого термодинамического потенциала (получается с помощью преобразования Лежандра из уравнения (2))

$$d\Omega = -S \cdot dT - p \cdot dV - N \cdot d\mu.$$

Равенство вторых смешанных производных приводит к следующим соотношениям

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,\mu}; \quad \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{V,\mu} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mu} \right)_{T,V}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_{T,\mu}.$$

1.2.3. Переменные N, T, P .

Термодинамический потенциал в переменных N, T, P называется «Потенциал Гиббса». Обозначение: G . По определению

$$G = E - T \cdot S + p \cdot V = N \cdot \mu(T, p).$$

Выражение для полного дифференциала потенциала Гиббса (получается с помощью преобразования Лежандра из уравнения (2))

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \mu \cdot dN.$$

Равенство вторых смешанных производных приводит к следующим соотношениям

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N}; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,N} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,p}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,N}.$$

1.2.4. Переменные N, S, P .

Термодинамический потенциал в переменных N, S, P называется «Энталпия». Обозначение: H . По определению

$$H = E + p \cdot V.$$

Выражение для полного дифференциала энталпии (получается с помощью преобразования Лежандра из уравнения (2))

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp + \mu \cdot dN.$$

Равенство вторых смешанных производных приводит к следующим соотношениям

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,N}; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{p,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,p}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{S,N}.$$

1.2.5. Переменные N, S, V .

Термодинамический потенциал в переменных N, S, V называется «Внутренняя энергия». Обозначение: E .

Выражение для полного дифференциала внутренней энергии (получается из уравнения (2))

$$dE = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dN.$$

Равенство вторых смешанных производных приводит к следующим соотношениям

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N}; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,V}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{S,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{S,N}.$$

1.2.6. Переменные N, E, V .

Термодинамический потенциал в переменных N, E, V называется «Энтропия». Обозначение: S . Выражение для полного дифференциала энтропии (получается из уравнения (2))

$$dS = \frac{1}{T} \cdot dE + \frac{p}{T} \cdot dV - \frac{\mu}{T} \cdot dN.$$

Равенство вторых смешанных производных приводит к следующим соотношениям

$$\left(\frac{\partial(p/T)}{\partial E} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial V} \right)_{E,N}; \quad \left(\frac{\partial(\mu/T)}{\partial E} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial N} \right)_{E,V}; \\ \left(\frac{\partial(p/T)}{\partial N} \right)_{E,V} = - \left(\frac{\partial(\mu/T)}{\partial V} \right)_{E,N}.$$

1.3. Экстенсивные и интенсивные параметры. Максимальный произвол в зависимости термодинамических потенциалов от своих аргументов.

$$F(N, T, V) = N \cdot f(T, V/N) = V \cdot \tilde{f}(T, N/V).$$

$$P(N, T, V) = \varphi(T, N/V).$$

$$\mu(N, T, V) = \tilde{\varphi}(T, N/V).$$

$$S(N, T, V) = N \cdot s(T, V/N) = V \cdot \tilde{s}(T, N/V).$$

$$E(N, T, V) = N \cdot \varepsilon(T, V/N) = V \cdot \tilde{\varepsilon}(T, N/V).$$

$$W(\mu, T, V) = -V \cdot P(\mu, T).$$

$$P(\mu, T, V) = \varphi(\mu, T).$$

$$N(\mu, T, V) = V \cdot n(\mu, T).$$

$$S(\mu, T, V) = V \cdot s(\mu, T).$$

$$E(\mu, T, V) = V \cdot \varepsilon(\mu, T).$$

$$G(N, T, P) = N \cdot \mu(T, P).$$

$$V(N, T, P) = N \cdot v(T, P).$$

$$\mu(N, T, P) = \varphi(T, P).$$

$$S(N, T, P) = N \cdot s(T, P).$$

$$E(N, T, P) = N \cdot \varepsilon(T, P).$$

2. Равновесие в изолированной системе.

2.1. Микроканоническое распределение и уравнения состояния.

Микроканоническое распределение вероятностей определяется следующим образом:

$$f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\delta(H - E)}{\Omega(E, \boldsymbol{\lambda})}, \quad \Omega(E, \boldsymbol{\lambda}) = \int \delta(H - E) d\mathbf{p} d\mathbf{q}.$$

Нормировочный множитель Ω удобнее вычислять по-другому

$$\Omega(E, \boldsymbol{\lambda}) = \frac{\partial \Gamma}{\partial E}, \quad \Gamma = \int_{H < E} d\mathbf{p} d\mathbf{q}.$$

Уравнение состояния в данном случае есть

$$\mathbf{L} \approx -\frac{\partial \Omega / \partial \boldsymbol{\lambda}}{\partial \Omega / \partial E}.$$

2.2. Распределение вероятностей по энергиям подсистем, находящихся в тепловом контакте.

Данное распределение описывается формулой:

$$\frac{dP}{dE_1 dE_2} = \frac{\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2)}{\Omega(E)} \cdot \delta(E_1 + E_2 - E). \quad (3)$$

Дополнительный вопрос. А если требуется написать распределение вероятности для одной какой-то подсистемы?

Ответ. Если требуется распределение вероятности для одной какой-то подсистемы, например для подсистемы 1, то необходимо проинтегрировать (3) по dE_2 . Проделав это, получим

$$\frac{dP}{dE_1} = \int \frac{\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2)}{\Omega(E)} \cdot \delta(E_1 + E_2 - E) dE_2 = \frac{\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1)}{\Omega(E)}.$$

Дополнительный вопрос. Пусть $\frac{dP}{dE_1} = f(E_1)$. Какой вид у функции $f(E_1)$?

Ответ. Данная функция выглядит так, как показано на рисунке 1. То есть хорошо локализованная функция с острым максимумом, которому соответствует энергия E нашей термодинамической системы.

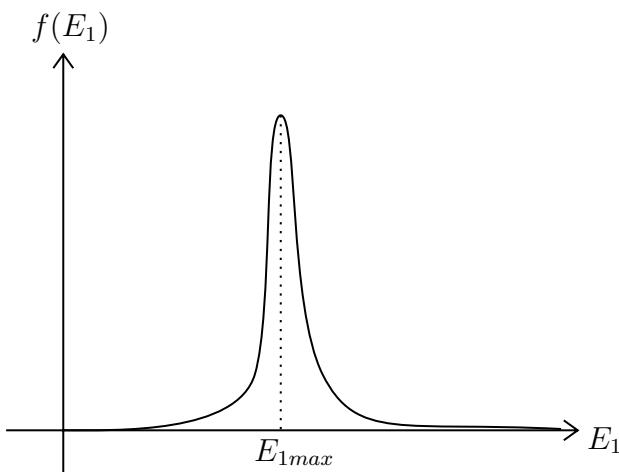


Рис. 1. Вид функции $f(E_1)$.

3. Равновесие системы в термостате.

3.1. Распределение Гиббса в классической статистической физике.

Для системы находящейся в термостате с фиксированными T (температура термостата) и λ (зависимость от них сидит в гамильтониане) справедливо следующее распределение вероятностей:

$$dP = \frac{1}{\tilde{Z}} \exp\left(-\frac{H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda})}{T}\right) \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2 \cdot p \cdot \hbar)^s \cdot \prod_{\alpha} N_{\alpha}!},$$

где

$$\tilde{Z} = \int \exp\left(-\frac{H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda})}{T}\right) \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2 \cdot p \cdot \hbar)^s \cdot \prod_{\alpha} N_{\alpha}!}. \quad (4)$$

\tilde{Z} определённая формулой (4) называется квазиклассическим статистическим интегралом. Термодинамическим потенциалом распределения Гиббса является свободная энергия F .

$$F = -T \cdot \ln \tilde{Z}.$$

Дополнительный вопрос. Какое выражение для полного дифференциала свободной энергии

Ответ. Выражение для полного дифференциала свободной энергии (получается из (1) с помощью преобразования Лежандра)

$$dF = -S \cdot dT + \mathbf{L} \cdot d\boldsymbol{\lambda}.$$

Дополнительный вопрос. Как можно найти обобщённые силы \mathbf{L} из данного выражения для полного дифференциала?

Ответ. Обобщённые силы \mathbf{L} получаются путём взятия градиента от свободной энергии по параметрам $\boldsymbol{\lambda}$

$$\mathbf{L} = \frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\lambda}}.$$

3.2. Распределение вероятности по энергии системы в термостате.

Распределение по энергии описывается следующей формулой

$$dP = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(-\frac{E}{T}\right) \cdot \frac{\Omega(E) \cdot dE}{(2 \cdot p \cdot \hbar)^s \cdot \prod_{\alpha} N_{\alpha}!}.$$

3.3. Квантовое каноническое распределение.

Также как и распределение Гиббса в классической статистической физике определяется для фиксированных T (температура термостата) и $\boldsymbol{\lambda}$.

$$P_{\mathbf{n}} = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\mathbf{n}}}{T}\right),$$

где

$$Z = \sum_{\mathbf{n}} \exp\left(-\frac{E_{\mathbf{n}}}{T}\right). \quad (5)$$

Z определённая формулой (5) называется статистической суммой. Термодинамическим потенциалом квантового канонического распределения является по-прежнему свободная энергия F .

$$F = -T \cdot \ln Z.$$

3.4. Плотность квантовых состояний в квазиклассическом пределе.

$$G(E) = \frac{\Omega(E)}{(2 \cdot \pi \cdot \hbar)^s}.$$

3.5. Большое каноническое распределение.

Для системы находящейся в термостате с фиксированными T, μ (параметры термостата) которая может обмениваться частицами справедливо следующее распределение вероятностей:

$$\frac{dP}{dN} = \frac{1}{\tilde{Y}} \exp\left(\frac{\mu \cdot N - H}{T}\right) \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2 \cdot p \cdot \hbar)^s \cdot \prod_{\alpha} N_{\alpha}!},$$

где

$$\tilde{Y} = \sum_N \int \exp\left(\frac{\mu \cdot N - H}{T}\right) \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2 \cdot p \cdot \hbar)^s \cdot \prod_{\alpha} N_{\alpha}!}. \quad (6)$$

\tilde{Y} определённая формулой (6) называется большая статистическая сумма. Термодинамическим потенциалом большого канонического распределения является большой термодинамический потенциал Ω .

$$\Omega = -T \cdot \ln \tilde{Y}.$$

Дополнительный вопрос. Как из большого канонического распределения найти число частиц, зная все распределения и большой термодинамический потенциал?

Ответ. Из выражения для полного дифференциала большого термодинамического потенциала следует

$$d\Omega = -S \cdot dT - p \cdot dV - N \cdot d\mu \quad \Rightarrow \quad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}.$$

С другой стороны мы знаем, что

$$\Omega = -V \cdot p(\mu, T),$$

а значит получаем, что

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -V \cdot \frac{\partial p(\mu, T)}{\partial \mu}.$$

3.6. Расширенное каноническое распределение.

Для системы находящейся в термостате с фиксированными T, p (параметры термостата) которая не имеет фиксированного объёма справедливо следующее распределение вероятностей:

$$\frac{dP}{dV} = \frac{1}{\tilde{X}} \exp\left(\frac{-p \cdot V - H}{T}\right) \frac{dpdq}{(2 \cdot p \cdot \hbar)^s \cdot \prod_{\alpha} N_{\alpha}! \cdot \langle V \rangle},$$

где

$$\tilde{X} = \int \exp\left(\frac{-p \cdot V - H}{T}\right) \frac{dpdq dV}{(2 \cdot p \cdot \hbar)^s \cdot \prod_{\alpha} N_{\alpha}! \cdot \langle V \rangle}. \quad (7)$$

\tilde{X} определённая формулой (7) называется расширенная статистическая сумма. Термодинамическим потенциалом расширенного канонического распределения является потенциал Гиббса G .

$$G = -T \cdot \ln \tilde{X}.$$

4. Идеальный газ.

4.1. Уравнения состояния идеального газа и условия их применимости.

$$p \cdot V = N \cdot T. \quad (8)$$

Уравнение (8) применимо только для невырожденного идеального газа, как релятивистского, так и нерелятивистского.

Дополнительный вопрос. Зависит ли уравнение (8) от внутренней структуры газа

Ответ. Данное уравнение не зависит от внутренней структуры газа. Это можно увидеть из распределения Гиббса. Действительно мы знаем, что термодинамическим потенциалом, который соответствует распределению Гиббса является свободная энергия

$$F = -T \cdot \ln Z.$$

Из выражения для полного дифференциала свободной энергии получим следующее

$$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV + \mu \cdot dN \Rightarrow p = -\frac{\partial F}{\partial V}.$$

В нашем случае (газ в ящике) статистический интеграл $Z \sim V^N$, где N — число частиц в системе, а V — её объём. Таким образом статистический интеграл можно представить в виде

$$Z = \varphi(T) \cdot V^N,$$

видим, что вся зависимость от внутренней структуры и от температуры сидит в функции $\varphi(T)$. Свободная энергия будет равна

$$F = -T \cdot \ln Z = -T \cdot \ln (\varphi(T) \cdot V^N) = -T \cdot \ln (\varphi(T)) - N \cdot T \cdot \ln V.$$

Видим, что при дифференцировании F по V функция $\varphi(T)$ полностью уходит, таким образом

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N \cdot T}{V} \Rightarrow p \cdot V = N \cdot T$$

не зависимо от внутренней структуры.

$$E = \frac{3}{2} \cdot N \cdot T. \quad (9)$$

Уравнение (9) применимо только для невырожденного нерелятивистского идеального газа.

$$E = 3 \cdot N \cdot T. \quad (10)$$

Уравнение (10) применимо только для невырожденного релятивистского идеального газа.

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{E}{V}. \quad (11)$$

Уравнение (11) применимо для нерелятивистского идеального газа бесструктурных частиц, в том числе и вырожденного.

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{E}{V}. \quad (12)$$

Уравнение (12) применимо для релятивистского идеального газа бесструктурных частиц, в том числе и вырожденного.

4.2. Идеальный газ тождественных частиц.

Для средних чисел заполнения справедливы следующие распределения

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_k - \mu}{T}\right) \pm 1},$$

где знак «+» отвечает распределению Ферми–Дирака, а знак «–» отвечает распределению Бозе–Эйнштейна, ε_k — энергии одиночественных квантовых состояний. Для среднего числа частиц и средней энергии получим, что

$$\begin{aligned} N &= \sum_k \langle n_k \rangle, \\ E &= \sum_k \varepsilon_k \cdot \langle n_k \rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

Причём формулу (13) следует воспринимать как неявную зависимость химического потенциала от числа частиц.

Термодинамический потенциал в переменных T, V, N можно записать в виде

$$F(T, V, N) = -\frac{2}{3} \cdot E + \mu \cdot N.$$

Условием применимости данной формулы является нерелятивистский газ без внутренней структуры.

В квазиклассическом пределе можно перейти к интегралу, то есть

$$\sum_k \cong g_s \cdot \int \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2 \cdot \pi \cdot \hbar)^3} \cong \frac{g_s \cdot V}{(2 \cdot \pi \cdot \hbar)^3} \int D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (14)$$

Дополнительный вопрос. В каком случае верен последний переход в формуле (14)?

Ответ. Последний переход верен только когда газ находится в «ящике» объёмом V .

Дополнительный вопрос. Что такое g_s в (14)?

Ответ. g_s — кратность спинового вырождения.

Дополнительный вопрос. Каким может быть g_s для фермионов и бозонов?

Ответ. Для бозонов (спин целый) $g_s = 2 \cdot S + 1$ — нечётное число, а для фермионов (спин полуцелый) — чётное. Например, для фермионов со спином $S = \frac{1}{2}$ $g_s = 2$.

4.3. Термодинамика фотонного газа.

Фотонный газ это Бозе газ с $\mu = 0$ и с $g_s = 2$. То есть

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \cdot \omega_k}{T}\right) - 1}. \quad (15)$$

Формула (15) называется формулой Планка.

$$N = \sum_k \langle n_k \rangle,$$

$$E = \sum_k \varepsilon_k \cdot \langle n_k \rangle.$$

Термодинамический потенциал можно записать в виде

$$\Omega = -\frac{1}{3} \cdot E.$$

В квазиклассическом пределе можно перейти к интегралу, то есть

$$\sum_k \cong 2 \cdot \int \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2 \cdot \pi \cdot \hbar)^3} \cong \frac{2 \cdot V}{(2 \cdot \pi \cdot \hbar)^3} \int D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (16)$$

Дополнительный вопрос. В каком случае верен последний переход в формуле (16)?

Ответ. Последний переход верен только когда газ находится в «ящике» объёмом V .

4.4. Излучение черного тела.

Излучение чёрного тела в единицу телесного угла есть

$$J_\Omega = \int J_{\omega\Omega} d\omega = \frac{\sigma \cdot T^4}{\pi},$$

где

$$J_{\omega\Omega} = c \cdot \frac{\omega^2}{4 \cdot \pi^3 \cdot c^3} \cdot \frac{\hbar \cdot \omega}{\exp(\hbar \cdot \omega/T) - 1},$$

σ — постоянная Стефана–Больцмана.

Если проинтегрируем по телесному углу $2 \cdot \pi$, то получим, что

$$J = \sigma \cdot T^4.$$

5. Термодинамика диэлектриков и магнетиков

5.1. Плотность свободной энергии в диэлектрической среде, выраженная через макроскопические поля

Плотность свободной энергии в переменных T, n, \mathbf{D} выражается следующим образом

$$f(T, n, \mathbf{D}) = f_0 + \frac{1}{4 \cdot \pi} \int \mathbf{E}(\mathbf{D}) d\mathbf{D}.$$

В частном случае линейной, изотропной среды $\mathbf{D} = \varepsilon \cdot \mathbf{E}$ получим, что

$$f(T, n, \mathbf{D}) = f_0 + \frac{\mathbf{D}^2}{8 \cdot \pi \cdot \varepsilon}.$$

Плотность свободной энергии в переменных T, n, \mathbf{E} выражается следующим образом

$$\tilde{f}(T, n, \mathbf{E}) = f_0 - \frac{1}{4 \cdot \pi} \int \mathbf{D}(\mathbf{E}) d\mathbf{E}.$$

В частном случае линейной, изотропной среды $\mathbf{D} = \varepsilon \cdot \mathbf{E}$ получим, что

$$\tilde{f}(T, n, \mathbf{E}) = f_0 - \frac{\varepsilon \cdot \mathbf{E}^2}{8 \cdot \pi}.$$

Плотность свободной энергии в переменных T, n, \mathbf{P} выражается следующим образом

$$\tilde{\tilde{f}}(T, n, \mathbf{P}) = f_0 + \int \mathbf{E}(\mathbf{P}) d\mathbf{P}, \quad \mathbf{D} = \mathbf{E} + 4 \cdot \pi \cdot \mathbf{P}$$

В частном случае линейной, изотропной среды $\mathbf{D} = \varepsilon \cdot \mathbf{E}$ получим, что $\mathbf{E} = 4 \cdot \pi \cdot \mathbf{P}/(\varepsilon - 1)$

$$\tilde{\tilde{f}}(T, n, \mathbf{P}) = f_0 + \frac{2 \cdot \pi \cdot \mathbf{P}^2}{\varepsilon - 1}.$$

Плотность свободной энергии в переменных T, n, \mathbf{E}_0 выражается следующим образом

$$f_{\text{соб}}(T, n, \mathbf{E}_0) = f_0 - \int \mathbf{P}(\mathbf{E}_0) d\mathbf{E}_0.$$

В частном случае линейной, изотропной среды $\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E}_0$ получим, что

$$f_{\text{соб}}(T, n, \mathbf{E}_0) = f_0 - \frac{\alpha \cdot \mathbf{E}_0^2}{2}.$$

5.2. Свободная энергия диэлектрического тела в однородном внешнем поле.

Если поле однородно, то интегрирование по объёму можно заменить просто умножением на объём, тогда получим (далее будем писать для линейной среды), что

$$F(T, n, \mathbf{D}) = F_0 + \frac{\mathbf{D}^2 \cdot V}{8 \cdot \pi \cdot \varepsilon}.$$

Если диэлектрик, прямоугольный параллелепипед и он помещён в конденсатор с зарядом на положительной обкладке q , то $V = d \cdot A$, где A — площадь сечения поперёк поля, а d — длина диэлектрика вдоль поля, то $\varphi = E \cdot d$, $q = C \cdot \varphi$, $C = \varepsilon \cdot A / (4 \cdot \pi \cdot d)$ и тогда

$$F(T, n, q) = F_0 + \frac{q^2}{2 \cdot C}.$$

Аналогично можно определить и $\tilde{F}(T, n, \varphi)$

$$\tilde{F}(T, n, \varphi) = F_0 - \frac{C \cdot \varphi^2}{2}.$$

5.3. Плотность свободной энергии в магнитной среде, выраженная через макроскопические поля.

Плотность свободной энергии в переменных T, n, \mathbf{B} выражается следующим образом

$$f(T, n, \mathbf{B}) = f_0 + \frac{1}{4 \cdot \pi} \int \mathbf{H}(\mathbf{B}) d\mathbf{B}.$$

В частном случае линейной, изотропной среды $\mathbf{B} = \mu \cdot \mathbf{H}$ получим, что

$$f(T, n, \mathbf{B}) = f_0 + \frac{\mathbf{B}^2}{8 \cdot \pi \cdot \mu}.$$

Плотность свободной энергии в переменных T, n, \mathbf{H} выражается следующим образом

$$\tilde{f}(T, n, \mathbf{H}) = f_0 - \frac{1}{4 \cdot \pi} \int \mathbf{B}(\mathbf{H}) d\mathbf{H}.$$

В частном случае линейной, изотропной среды $\mathbf{B} = \mu \cdot \mathbf{H}$ получим, что

$$\tilde{f}(T, n, \mathbf{H}) = f_0 - \frac{\mu \cdot \mathbf{H}^2}{8 \cdot \pi}.$$

Плотность свободной энергии в переменных T, n, \mathbf{M} выражается следующим образом

$$\tilde{\tilde{f}}(T, n, \mathbf{M}) = f_0 + \int \mathbf{H}(\mathbf{M}) d\mathbf{M}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{H} + 4 \cdot \pi \cdot \mathbf{M}$$

В частном случае линейной, изотропной среды $\mathbf{B} = \mu \cdot \mathbf{H}$ получим, что $\mathbf{H} = 4 \cdot \pi \cdot \mathbf{M} / (\mu - 1)$

$$\tilde{\tilde{f}}(T, n, \mathbf{M}) = f_0 + \frac{2 \cdot \pi \cdot \mathbf{M}^2}{\mu - 1}.$$

Плотность свободной энергии в переменных T, n, \mathbf{B}_0 выражается следующим образом

$$f_{\text{соб}}(T, n, \mathbf{B}_0) = f_0 - \int \mathbf{M}(\mathbf{B}_0) d\mathbf{B}_0.$$

В частном случае линейной, изотропной среды $\mathbf{M} = \beta \cdot \mathbf{B}_0$ получим, что

$$f_{\text{соб}}(T, n, \mathbf{B}_0) = f_0 - \frac{\beta \cdot \mathbf{B}_0^2}{2}.$$

5.4. Свободная энергия куска магнетика в однородном внешнем поле.

Если поле однородно, то интегрирование по объёму можно заменить просто умножением на объём, тогда получим (далее будем писать для линейной среды), что

$$F(T, n, \mathbf{B}) = F_0 + \frac{\mathbf{B}^2 \cdot V}{8 \cdot \pi \cdot \mu}.$$

Аналогично получаем и $\tilde{F}(T, n, \mathbf{H})$

$$\tilde{F}(T, n, \mathbf{H}) = F_0 - \frac{\mu \cdot \mathbf{H}^2 \cdot V}{8 \cdot \pi}.$$

6. Теория флуктуаций.

6.1. Независимо флуктуирующие термодинамические параметры в системах с фиксированным объемом.

Когда $V = const$ (большое каноническое распределение), то флюктуируют у нас T, N

$$\begin{aligned} \langle (\Delta T)^2 \rangle &= \frac{T^2}{C_v} = \frac{T^2}{N \cdot c_v}; \\ \langle (\Delta N)^2 \rangle &= T \cdot \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} = |\text{идеальный газ}| = N. \end{aligned}$$

Дополнительный вопрос. Какая ещё пара переменных помимо T, N флюктуирует независимо?

Ответ. Помимо T, N независимо флюктуируют их сопряжённые переменные S, μ .

6.2. Независимо флуктуирующие термодинамические параметры в системах с фиксированным числом частиц.

Когда $N = const$ (расширенное каноническое распределение), то флюктуируют T, V

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -T \cdot \frac{\partial V}{\partial p} = |\text{идеальный газ}| = \frac{V^2}{N}.$$

Дополнительный вопрос. Какая ещё пара переменных помимо T, N флюктуирует независимо?

Ответ. Помимо T, V независимо флюктуируют их сопряжённые переменные S, p .

Справедливо следующее соотношение

$$\frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{\langle (\Delta N)^2 \rangle} = \frac{V^2}{N^2}.$$